TATIANE FERNANDES CAETANO SOUZA

**Estudo comparativo de processos de produção de triacetina a partir da
esterificação do glicerol**

São Paulo

2017

TATIANE FERNANDES CAETANO SOUZA

**Estudo comparativo de processos de produção de triacetina a partir da
esterificação do glicerol**

São Paulo

2017

TATIANE FERNANDES CAETANO SOUZA

**Estudo comparativo de processos de produção de triacetina a partir da
esterificação do glicerol**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção de título de Mestre
em Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Roberto Guardani

São Paulo
2017

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, ____ de _____ de ____.

Assinatura do autor: _____.

Assinatura do orientador: _____.

Catálogo-na-publicação

Souza, Tatiane Fernandes Caetano

Estudo comparativo de processos de produção de triacetina a partir da esterificação do glicerol / T. F. C. Souza – versão corr. -- São Paulo, 2017.

119 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Cinética química 2.Simulação de processo 3.Esterificação do glicerol
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

“O pensamento pode ter elevação sem ter elegância, e, na proporção em que não tiver elegância, perderá a ação sobre os outros. A força sem a destreza é uma simples massa.”

Bernardo Soares (Fernando Pessoa)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e luz durante a jornada que me trouxe até aqui.

Aos meus pais e irmã pelo apoio e amor constantes, e aos familiares e amigos pelo encorajamento de sempre.

Ao Professor Doutor Roberto Guardani pela confiança, disposição e orientação valiosa para a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Newton Libânio Ferreira pela colaboração, ensinamentos e sugestões essenciais para o desenvolvimento desse estudo.

A Professora Doutora Maristhela Marin pela disposição em contribuir no desenvolvimento do presente estudo.

Ao Felipe pelo companheirismo e paciência nos instantes finais de conclusão deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP pela oportunidade e por disponibilizar os recursos necessários para execução do curso de Mestrado.

RESUMO

SOUZA, Tatiane Fernandes Caetano. **Estudo comparativo de processos de produção de triacetina a partir da esterificação do glicerol**. 2017. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

Foi realizado um estudo de desenvolvimento de projeto conceitual de uma unidade produtora de triacetina a partir de glicerol, como forma de aumentar a viabilidade de produção de biodiesel. A esterificação de glicerol com ácido acético envolve três reações de acetilação reversíveis consecutivas. Em cada etapa, água é produzida, resultando em conversão limitada e baixa seletividade. Uma forma de aumentar a seletividade da triacetina consiste em remover continuamente a água do meio reacional, de modo a alterar o equilíbrio. Foram considerados dois processos baseados em cinéticas diferentes. O processo A proposto baseia-se no sistema reacional descrito por Mufrodi *et al.* (2012), que emprega ácido sulfúrico como catalisador e o processo B baseia-se no sistema descrito por Galan *et al.* (2009), que consiste na esterificação de glicerol utilizando ácido acético em excesso como catalisador. Os dois processos foram simulados usando uma coluna de destilação reativa com hexano como potencializador do arraste de água, e diferentes configurações foram estudadas usando o simulador Aspen Plus®. As especificações do processo conceitual de uma unidade industrial otimizada, capaz de processar o glicerol produzido em uma unidade típica produtora de biodiesel, foram estimadas para os dois processos em termos de mínimo consumo específico de energia e produção de triacetina de pureza molar de 99,9%, com conversão completa de glicerol. O processo A se mostrou mais eficiente em termos energéticos, requerendo cerca de 20% da carga térmica requerida no processo B, além de ser mais compacto na quantidade de operações unitárias necessárias.

Palavras-chave: Triacetina. Esterificação da glicerina. Destilação reativa. Cinética química, Simulação de processo.

ABSTRACT

SOUZA, Tatiane Fernandes Caetano. **Comparative study of triacetin production processes from glycerol esterification**. 2017. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

A conceptual process design study was carried out, aimed at the design of a triacetin production unit from glycerol, as a way to increase the feasibility of biodiesel production. Glycerol esterification with acetic acid involves three consecutive reversible acetylation reactions. In each step, water is produced, resulting in limited conversion and low selectivity. One way to increase the selectivity of triacetin is to continuously remove water from the reaction medium in order to shift the equilibrium. Two processes were considered, based on different kinetics. Process A is based on the reaction system described by Mufrodi *et al.* (2012), which employs sulfuric acid as catalyst, and process B is based on the system described by Galan *et al.* (2009), which consists of the esterification of glycerol using acetic acid in excess as catalyst. Both processes were simulated using a reactive distillation column and hexane as a water entrainment booster, and different configurations were studied by using the Aspen Plus® simulator. The conceptual process specifications of an optimized industrial plant capable of processing glycerol produced in a typical Brazilian biodiesel producer facility were estimated, for both processes, in order to minimize the specific energy consumption and produce triacetin with a molar purity of 99.9%, with complete conversion of glycerol. Process A showed to be more energy efficient, requiring about 20% of the heat duty required in process B, and being more compact in the necessary quantity of unit operations.

Keywords: Triacetin. Glycerol esterification. Reactive distillation. Chemical kinetic, Process Simulation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Produção anual de Biodiesel Acumulada	5
Figura 2. Capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil	5
Figura 3. Consumo anual de Biodiesel	6
Figura 4. Variação do número de mols ao longo do tempo obtido experimentalmente por Galan et. al. (2009) para as temperaturas de 120°C e 160°C.....	13
Figura 5. Consumo específico de combustível para diferentes motores	20
Figura 6. Estruturas moleculares dos compostos da reação de estudo	28
Figura 7. Curva de temperatura de ebulição versus pressão dos reagentes e produtos	30
Figura 8. Diagrama ternário de fases da mistura água-ácido acético-hexano	32
Figura 9. Diagrama de equilíbrio temperatura de ebulição <i>versus</i> pressão para água, ácido acético e hexano	33
Figura 10. Reator em batelada.....	39
Figura 11. Gráficos de ajuste dos parâmetros cinéticos para cada reação a partir dos dados de Mufrodi et al. (2012)	42
Figura 12. Seletividade de Triacetina obtida usando os parâmetros do Modelo A	44
Figura 13. Concentrações ao longo do tempo para as temperaturas de 120°C (a) e 160°C (b) para o reator com os parâmetros cinéticos de Galan et. al. (2009)	45
Figura 14. Composição molar ao longo do reator PFR para a Rota A	48
Figura 15. Temperatura ao longo do reator PFR para a Rota A.....	49
Figura 16. Composição molar ao longo do reator PFR para a Rota B	50
Figura 17. Temperatura ao longo do reator PFR para a Rota B.....	51
Figura 18. Esquema da coluna RD	53
Figura 19. Produção de triacetina e conversão de glicerol em função da pressão de topo da coluna	55
Figura 20. Remoção de água no decantador em função da temperatura (pressão de 1 bar) ...	56
Figura 21. Seletividade de triacetina na coluna RD sem reciclos em função da carga térmica do refeedor (Rota A).....	59
Figura 22. Vazão de água no produto de fundo da coluna RD em função da vazão mássica de hexano (Rota A)	60
Figura 23. Seletividade de triacetina na coluna RD com 1° reciclo em função da carga térmica do refeedor (Rota A).....	60
Figura 24. Fração molar de triacetina no produto de topo em função da pressão do topo da coluna de purificação de triacetina (Rota A)	61
Figura 25. Fração molar de triacetina no produto de topo em função da razão molar de refluxo da coluna de purificação de triacetina (Rota A)	62
Figura 26. Seletividade de triacetina na coluna RD com 2° reciclo em função da carga térmica do refeedor (Rota A).....	64
Figura 27. Esquemático da Rota A de produção de triacetina	65

Figura 28. Fração molar de triacetina no produto da coluna RD e porcentagem de remoção de água no decantador de topo da RD em função da vazão de hexano circulante (Rota B).....	67
Figura 29. Conversão de glicerol na coluna RD em função da carga térmica do refeedor (Rota B)	68
Figura 30. Fração molar de triacetina na corrente de topo e de ácido acético no produto intermediário da coluna de purificação de ácido acético em função da pressão de topo (Rota B)	69
Figura 31. Cargas térmica do condensador e refeedor, e fração molar de triacetina no produto em função da razão molar de refluxo da coluna de remoção de ácido acético (Rota B)	70
Figura 32. Efeito da razão molar de refluxo na fração molar de triacetina no produto (pureza)	71
Figura 33. Esquemático da Rota B de produção de triacetina	72
Figura 34. Fluxograma de processo - Processo A.....	75
Figura 35. Perfil de temperatura da coluna C1 (Processo A)	79
Figura 36. Perfil de composição da fase vapor da coluna C1 (Processo A)	80
Figura 37. Perfil de composição da fase líquida da coluna C1 (Processo A)	80
Figura 38. Perfil de temperatura da coluna C2 (Processo A)	81
Figura 39. Perfil de composição da fase vapor da coluna C2 (Processo A)	82
Figura 40. Perfil de composição da fase líquida da coluna C2 (Processo A)	82
Figura 41. Fluxograma de processo - Processo B.....	89
Figura 42. Perfil de temperatura da coluna C1 (Processo B)	94
Figura 43. Perfil de composição da fase vapor da coluna C1 (Processo B)	95
Figura 44. Perfil de composição da fase líquida da coluna C1 (Processo B)	95
Figura 45. Perfil de temperatura da coluna C2 (Processo B)	96
Figura 46. Perfil de composição da fase vapor da coluna C2 (Processo B)	97
Figura 47. Perfil de composição da fase líquida da coluna C2 (Processo B)	97
Figura 48. Perfil de temperatura da coluna C3 (Processo B)	98
Figura 49. Perfil de composição da fase vapor da coluna C3 (Processo B)	99
Figura 50. Perfil de composição da fase líquida da coluna C3 (Processo B)	99
Figura 51. Comparação do envelope de equilíbrio da Água.....	115
Figura 52. Comparação do envelope de equilíbrio do Ácido Acético	115
Figura 53. Comparação do envelope de equilíbrio do hexano	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito da temperatura na constante de velocidade obtido por Mufrodi <i>et al</i> (2012)..	11
Tabela 2 - Fatores pré-exponenciais e energias de ativação obtidos por Mufrodi <i>et al.</i> (2012).	11
Tabela 3. Efeito da temperatura na constante de velocidade, por Galan <i>et al.</i> (2009)	12
Tabela 4 - Fatores pré-exponenciais e energias de ativação obtidos por Galan <i>et al.</i> (2009) ...	12
Tabela 5 - Propriedades físicas dos reagentes.....	29
Tabela 6 - Propriedades físicas dos produtos.....	29
Tabela 7 - Propriedades físicas do hexano.....	31
Tabela 8 - Pontos azeótropos da mistura água-ácido acético-hexano.....	32
Tabela 9. Parâmetros de interação binária calculados pelo Aspen Plus (mesmos parâmetros adotados por Hung <i>et al.</i> , 2014).....	37
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos encontrados a partir dos dados do artigo de Mufrodi <i>et al.</i> (2012) (Modelo A).....	43
Tabela 11. Características principais das correntes - Processo A	76
Tabela 12. Características principais das correntes - Processo B	90
Tabela 13. Resultados de arraste de água nos Processos A e B	106
Tabela 14. Consumo energético específico nos Processos A e B	107
Tabela 15. Características das colunas dos Processos A e B	107
Tabela 16. Vantagens e desvantagens dos Processos A e B	108
Tabela 17. Produto obtido nos Processos A e B	108

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Contextualização	3
2.1.1. Combustíveis fósseis	3
2.1.2. Produção de biodiesel	4
2.2. Possibilidades de uso do glicerol	6
2.3. Estudos sobre a produção de triacetina	8
2.4. Adição da triacetina ao biodiesel	19
3. OBJETIVO DO TRABALHO	22
3.1. Objetivo Geral	22
3.2. Objetivos Específicos	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Introdução	24
4.2. Simulações	26
4.3. Critérios de projeto para a unidade industrial de produção de triacetina	27
5. RESULTADOS	28
5.1. Principais características físico-químicas dos componentes	28
5.2. Avaliação do desempenho do hexano como potencializador do arraste de água	31
5.3. Desenvolvimento das rotas de produção	34
5.3.1. Validação do modelo termodinâmico selecionado	34
5.3.1.1. Definição dos compostos envolvidos	34
5.3.1.2. Validação do modelo termodinâmico	35
5.3.2. Validação dos parâmetros cinéticos da Literatura	38
5.3.2.1. Balanço de massa do reator	38

5.3.2.2.	Avaliação dos parâmetros cinéticos do Modelo A	41
5.3.2.3.	Avaliação dos parâmetros cinéticos do Modelo B	45
5.3.3.	Reatores PFR	47
5.3.3.1.	Reator PFR usando o Modelo A	47
5.3.3.2.	Reator PFR usando o Modelo B	49
5.3.4.	Coluna de destilação reativa (RD)	51
5.3.4.1.	Características da coluna RD	51
5.3.4.2.	Decantador de água-hexano	55
5.3.5.	Estudo das rotas de produção	57
5.3.5.1.	Desenvolvimento da Rota A	57
5.3.5.2.	Desenvolvimento da Rota B	65
5.4.	Processos consolidados	73
5.4.1.	Processo A	73
5.4.1.1.	Descritivo do processo	73
5.4.1.2.	Fluxograma de processo e balanço de massa	74
5.4.1.3.	Avaliação das colunas	79
5.4.1.4.	Características principais dos equipamentos	82
5.4.1.5.	Índices gerais	86
5.4.2.	Processo B	86
5.4.2.1.	Descritivo do processo	87
5.4.2.2.	Fluxograma de processo e balanço de massa	88
5.4.2.3.	Avaliação das colunas	94
5.4.2.4.	Características principais dos equipamentos	100
5.4.2.5.	Índices gerais	104
5.5.	Comparação dos processos	105
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	110
6.1.	Conclusões	110

6.2. Sugestões para trabalhos futuros	111
REFERÊNCIAS ¹	112
APÊNDICE	115
APÊNDICE A - Validação do modelo termodinâmico do Aspen Plus ®	115
APÊNDICE B- Código do algoritmo desenvolvido no Scilab para a Rota A	117
APÊNDICE C -Código do algoritmo desenvolvido no Scilab para a Rota B.	

1. INTRODUÇÃO

A glicerina é um subproduto do processamento de óleos e gorduras para produção de biodiesel, e atualmente sua disponibilidade está aumentando de maneira significativa devido ao incentivo à produção deste combustível.

No Brasil, a produção de biodiesel é incentivada pela Lei 11.097 de janeiro de 2005, que estabelece como obrigatória a adição de biodiesel ao diesel. Esta medida visa “incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional” (BRASIL, 2005). O glicerol resultante como subproduto da produção do biodiesel é considerado um produto não refinado, e a maioria das aplicações industriais usa apenas o glicerol purificado como matéria prima. Consequentemente, o glicerol não purificado se tornou um poluente ambiental em potencial (Leoneti, Aragão-Leoneti, & Oliveira, 2012).

A produção de biodiesel resulta em uma produção de 10% em massa de glicerol (Galan, Bonet, Sire, Reneuame, & Plesu, 2009). Isto criou a necessidade de desenvolver aplicações para esta substância. Uma das possibilidades é a esterificação com ácido acético, que leva à produção da substância conhecida como triacetina (acrônimo de tri acetato de glicerina).

A triacetina é um substituto dos plastificantes convencionais (DMP e DOP), que não apresenta a toxicidade destes dois e pode, portanto ser usada na plastificação de embalagens alimentícias. Além disso, a triacetina pode ser usada como aditivo no biodiesel, já que foi reportado que a adição de triacetina ao biodiesel pode reduzir a emissão de monóxido de carbono (CO) (Lacerda, Carvalho, Ratton, Soares, & Borges, 2015) e melhorar o escoamento do biodiesel em temperaturas baixas (Liao, Zhu, Wang, & Li, 2009).

A esterificação do glicerol consiste em três reações de equilíbrio consecutivas, em que há a formação de água em cada etapa. As reações são feitas com uso de catalisador de natureza ácida, mas a presença da água limita a conversão do glicerol e a seletividade de triacetina, já que a reação ocorre em fase aquosa e o equilíbrio é totalmente desfavorável. Em alguns trabalhos chega-se a usar anidrido acético na terceira acetilação para inibir o efeito da água na baixa seletividade de triacetina (Liao, Zhu, Wang, Chen, & Li, 2010).

Muitos trabalhos da literatura estudam esse sistema de reações, variando as condições de entrada, catalisador, temperatura e pressão, mas pouco se estudou sobre a cinética da reação.

Mufrodi *et al.* (2012) estudaram a produção de triacetina em batelada, catalisada por ácido sulfúrico, e obtiveram 77,84% de seletividade de triacetina. Os parâmetros cinéticos, baseados no modelo de Arrhenius, foram obtidos para as seis reações (reações diretas e reversas de cada passo de acetilação). Seguindo este mesmo modelo, Galan *et al.* (2009) estudaram a cinética da reação para a esterificação do glicerol com excesso de ácido acético como catalisador, como forma de deslocar o equilíbrio para os produtos.

Uma forma de aumentar a seletividade da triacetina é fazer a retirada da água do meio reacional, o que pode ser conseguido através do uso de uma coluna de destilação reativa (RD).

Hung *et al.* (2014) projetaram uma coluna RD para produzir triacetina a partir de glicerol, e, para aumentar a remoção de água no topo da coluna RD, utilizaram acetato de isobutila e dicloreto de etileno como arrastadores de água. O efeito do arrastador foi avaliado para ambos os processos. Os autores concluíram que o processo usando arraste pode reduzir o custo total de produção anual em mais de 34%.

O presente trabalho se propõe a avaliar os parâmetros cinéticos obtidos por Galan *et al.* (2009) e por Mufrodi *et al.* (2012) e então utilizá-los na simulação de um processo industrial baseado na destilação reativa, adotando hexano como agente de arraste para promover a remoção de água no topo da coluna.

O hexano foi utilizado devido ao seu menor ponto de ebulição, menor toxicidade e maior disponibilidade em relação a outros arrastadores de água já usados em processos análogos, como o acetato de isobutila e o dicloreto de etileno. Além disso, o hexano forma com a água um azeótropo na temperatura de 60,9°C (1 bar), o que facilita a remoção da água sem a necessidade de grandes aportes de energia.

As condições do processo que conduzem a uma alta conversão de glicerol e triacetina de alta pureza foram estudadas por meio de simulações para diferentes configurações de processo, a fim de identificar as condições ótimas em termos de consumo mínimo de energia.

Finalmente, uma unidade de produção de triacetina que utiliza glicerol produzido em uma planta típica de produção de biodiesel é proposta para cada um dos processos considerados, e então as alternativas são comparadas.

Todas as simulações e estudos de ajuste de parâmetros foram realizados nas plataformas de simulação Scilab e Aspen Plus.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Contextualização

2.1.1. Combustíveis fósseis

Por muitos anos os combustíveis fósseis impulsionaram a sociedade mundial. Desde a Revolução Industrial e o uso do carvão nas máquinas a vapor, o papel dos combustíveis fósseis para o desenvolvimento industrial e tecnológico foi de extrema importância, impulsionando as nações a se desenvolverem. A ordem econômica mundial era ditada por aqueles que detinham o controle das reservas e o mercado de demanda e oferta impactava todo o cenário econômico global. Essa situação ainda é vigente atualmente. Os combustíveis fósseis continuam tendo papel de destaque nas relações de poder entre as potências mundiais. Entretanto, nos últimos anos a preocupação dos ambientalistas devido às emissões atmosféricas geradas pela queima dos combustíveis fósseis e o seu uso indiscriminado, ignorando o fato de sua disponibilidade ser limitada, tem preocupado a todos. Essa preocupação tem incentivado medidas de redução do uso de combustíveis fósseis e desenvolvimento de outras fontes de energia. Outro fator que vem impulsionando essa diversificação energética é a possível ocorrência de aquecimento global e mudanças climáticas devido ao alto teor de gás carbônico (CO₂) na atmosfera – principal gás emitido pela queima de combustíveis fósseis (U.S. Energy Information Administration, 2016).

Com os países fazendo acordos de corte de emissões de CO₂, inclusive os Estados Unidos e a China, que são os maiores emissores mundiais, as tecnologias de fontes de energia alternativas e captura de CO₂ vêm ganhando cada vez mais destaque. A Agência Internacional de Energia (IEA) previu em

seu relatório de 2014 que as tecnologias renováveis de energia se tornarão a fonte dominante de fornecimento de eletricidade em 2040 (Kahya, 2014).

Dentre as fontes alternativas de energia, os biocombustíveis alcançaram um desenvolvimento satisfatório e possuem uma relevância importante na matriz energética atual. Sua produção vem sendo incentivada por subsídios de redução de emissão de gases causadores do efeito estufa, de diversificação das fontes de combustível, de oferta de novas áreas agrícolas e outros. Um dos biocombustíveis amplamente utilizados recentemente é o biodiesel (Ministério de Minas Energia, 2011).

2.1.2. *Produção de biodiesel*

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácido graxo, normalmente obtido a partir de óleos vegetais ou animais por transesterificação com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, conforme a reação indicada na Equação 1 (Knothe, Krah, Gerpen, & Ramos, 2006).

Muitos países estão adotando medidas de incentivo para a produção de biodiesel devido a seus benefícios ambientais. No Brasil, por exemplo, desde janeiro de 2005 existe uma lei (Lei 11.097) que estabelece a adição de biodiesel ao diesel com o propósito de “incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional” (BRASIL, 2005). Essa lei estabelecia um plano de adição de biodiesel ao diesel, em que o teor máximo adicionado era de 5%. A partir de então, outra lei (Lei 13.033) alterou o percentual de mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Sendo assim, desde novembro 2014, todo o diesel passou a conter 7% de biodiesel, e essa porcentagem deve aumentar gradativamente até 2019, quando especula-se que chegue a 20% (Ministério de Minas e Energia, 2014).

Além do Brasil, somente os Estados Unidos da América (EUA) têm destaque no setor, tendo se tornado o maior consumidor de biocombustíveis em 2004, ultrapassando o Brasil. Esse maior consumo deve-se à promulgação de uma lei

para aumentar a parcela de biocombustíveis na matriz energética, a lei “Energy Independence and Security Act” de 2007, que prevê uma participação de até 20% de biocombustíveis no mercado americano até 2020. Além disso, outros países também possuem políticas agressivas de incentivo. A China e a Comunidade Econômica Europeia têm como meta uma participação de 10% de biocombustíveis até 2020 (Ministério de Minas Energia, 2011).

Este cenário de incentivos estimula a produção nacional de biodiesel, que vem crescendo ano a ano, conforme pode ser visto na Figura 1.

Figura 1. Produção anual de Biodiesel Acumulada

Fonte: (Ministério de Minas e Energia, 2016)

No Brasil, em novembro de 2016 havia 48 unidades produtoras de biodiesel aptas a operar comercialmente, totalizando uma capacidade de produção de 609 mil m³ de biodiesel por mês, com capacidade média instalada de 423 m³ de biodiesel por dia (Ministério de Minas e Energia, 2016), como mostra a Figura 2.

Figura 2. Capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil

Fonte: (Ministério de Minas e Energia, 2016)

Além disso, devido principalmente às ações governamentais, o consumo interno também vem evoluindo (Figura 3). Em 2015, o Brasil foi o segundo maior consumidor de biodiesel (3,9 milhões de m³), ficando atrás somente dos Estados Unidos (5,9 milhões de m³) (Ministério de Minas e Energia, 2016).

Figura 3. Consumo anual de Biodiesel

Fonte: (Ministério de Minas e Energia, 2016)

Esse cenário coloca o Brasil entre os países que mais produzem e mais consomem biodiesel no mundo.

Como visto na Equação 1, da produção de biodiesel resulta como subproduto o glicerol, que vem sendo objeto de estudo no mundo todo para que se encontrem alternativas viáveis de valorização.

2.2. Possibilidades de uso do glicerol

O glicerol é um composto incolor, quando purificado, inodoro, viscoso e de sabor adocicado (Wikipedia, 2017).

A produção de biodiesel gera aproximadamente 10% em massa de glicerol (Galan, Bonet, Sire, Reneaume, & Plesu, 2009). Estima-se que em 2030 o consumo mundial de biodiesel atingirá cerca de 36 milhões de m³ (Ministério de Minas Energia, 2011), o que corresponde à produção anual de aproximadamente três milhões de toneladas de glicerol bruto.

O crescimento da produção de biodiesel e essa perspectiva de excesso de produção de glicerol estão afetando o mercado do glicerol, que vem sofrendo

uma queda expressiva do seu valor comercial. Antes da expansão da produção de biodiesel, nos Estados Unidos o preço do glicerol refinado era de aproximadamente \$1,54/kg, enquanto que em 2007 ele estava sendo comercializado a \$0,66/kg (Yang, Hanna, & Sun, 2012). Essa queda expressiva do valor comercial do glicerol indica que a situação merece atenção, já que a introdução de grandes volumes de glicerol vindo da produção de biodiesel precisa encontrar novas alternativas de uso, caso contrário, a viabilidade econômica do biodiesel como um combustível renovável ficará prejudicada (Gonçalves, Pinto, Silva, & Mota, 2008).

O glicerol purificado possui uma grande variedade de aplicações na indústria química, alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, como emulsificante, agente amaciante, estabilizante, usada em sorvetes, loções e outros. Entretanto, a purificação do glicerol envolve um processo custoso que não é, atualmente, vantajoso do ponto de vista econômico. Devido a isso, muitas pesquisas para valorização do glicerol bruto estão sendo desenvolvidas.

Dentre as alternativas de uso do glicerol não purificado, *Leoneti et al.* (2012) fizeram um levantamento das mais estudadas atualmente, nacional e internacionalmente. A seguir são destacadas algumas delas:

Complementação de ração animal

De acordo com a FDA dos Estados Unidos (Food and Drug Administration), o glicerol pode ser adicionado em uma razão de 10% na ração animal, e o Governo Brasileiro definiu que desses 10%, 80% deve ser de origem do biodiesel, com exceção do glicerol proveniente de gordura animal, que representa 21% da produção de biodiesel total (Leoneti, Aragão-Leoneti, & Oliveira, 2012).

Produtos químicos

Vários produtos químicos podem ser produzidos a partir do glicerol, tais como: 1,2-propanodiol (usado na indústria química), 1,3-propanodiol (usado na indústria têxtil), ácido succínico (indústria microbiológica), poliésteres, ácido láctico, poligliceróis, entre outros, além de poder ser usado como fonte de carbono na indústria microbiológica (Leoneti, Aragão-Leoneti, & Oliveira, 2012).

Produção de hidrogênio

Existem estudos da produção de hidrogênio (H_2) a partir do glicerol não refinado por diferentes processos, como reforma a vapor, oxidação parcial, reforma com água supercrítica e outros (Leoneti, Aragão-Leoneti, & Oliveira, 2012).

Aditivos para combustível

Outra possibilidade de aplicação do glicerol é a preparação de compostos oxigenados através da esterificação do glicerol com álcoois, alcenos e ácidos. Esses produtos possuem características que os tornam passíveis de serem utilizados como solventes e aditivos para combustíveis (Leoneti, Aragão-Leoneti, & Oliveira, 2012). A triacetina é um exemplo de aditivo para combustível.

Produção de metanol e etanol

Alguns estudos apontam o uso do glicerol para produção de etanol e metanol usando bactérias (Leoneti, Aragão-Leoneti, & Oliveira, 2012).

Co-digestão e co-gaseificação

Há relatos do uso do glicerol como matéria-prima para co-digestão anaeróbia visando à produção de biogás (Leoneti, Aragão-Leoneti, & Oliveira, 2012).

Outras aplicações

Ainda existem estudos do uso do glicerol para o tratamento de águas poluídas, uso como solvente verde para a química orgânica, aditivo de concreto e produção de acetatos de glicerol (Leoneti, Aragão-Leoneti, & Oliveira, 2012).

2.3. Estudos sobre a produção de triacetina

Tendo em vista que o objetivo deste trabalho é o estudo da produção de triacetina por esterificação do glicerol com ácido acético, estudaram-se as características do produto desejado e as técnicas de obtenção citadas na Literatura. As considerações mais importantes deste levantamento são apresentadas a seguir.

A triacetina é um acetato de glicerol, que é um óleo transparente e combustível que ocorre naturalmente em algumas gorduras. É reportado seu uso como biocida cosmético, plastificante, solvente em formulações cosméticas, sabores e fragrâncias (Galan, Bonet, Sire, Reneuaume, & Plesu, 2009).

A produção sintética de triacetina a partir do glicerol vem sendo estudada no mundo todo, mas os processos atuais precisam ser desenvolvidos para que quantidades expressivas de triacetina sejam produzidas, em comparação com os outros produtos gerados durante a acetilação do glicerol, a monoacetina e a diacetina.

A sintetização da triacetina é feita através da esterificação do glicerol com ácido acético ou anidrido acético, usualmente em presença de um catalisador ácido, conforme as reações a seguir:

A reação também pode ser feita com anidrido acético, em que não há a formação de água. Dentre os produtos formados, a triacetina é a que apresenta o maior interesse econômico de produção, já que foi reportado o seu uso como aditivo do biodiesel, melhorando suas características de escoamento a frio e a redução da emissão de monóxido de carbono (Lacerda, Carvalho, Ratton, Soares, & Borges, 2015). Essa possibilidade de uso da triacetina é bastante interessante já que ela pode ser usada na própria cadeia do biodiesel (Silva, Gonçalves, & Mota, 2010).

Nas rotas tradicionais de acetilação do glicerol, a seletividade da triacetina é limitada. A presença de água produzida a cada etapa desloca o equilíbrio desfavoravelmente à formação de triacetina, além de enfraquecer o catalisador ácido, assim como a adição do grupo acetato sequencialmente fica dificultada em termos moleculares. Tais fatos explicam a baixa seletividade.

Muitos estudos foram feitos variando as proporções iniciais de reação (razão glicerol/ácido acético ou glicerol/anidrido acético), a temperatura, a pressão, o

catalisador ácido e outros fatores. Entretanto, pouco se estudou a respeito da cinética da reação.

A seguir são relatados os estudos publicados sobre cinética das reações de produção de triacetina, seus resultados e fatores limitantes.

Mufrodi *et al.* (2012) estudaram a produção de triacetina com ácido acético e catalisada por ácido sulfúrico. O ponto ótimo encontrado, ou seja, aquele que apresentou a maior seletividade de triacetina, corresponde às seguintes condições:

Razão molar glicerol/ácido acético: 1:3

Catalisador: H_2SO_4 (2,5% molar em relação ao glicerol)

Temperatura= 100-120°C

Tempo de reação = 90 min

Pressão atmosférica

A seletividade máxima obtida de triacetina foi de 77,84% (seletividade de triacetina definida como a razão entre triacetina obtida e os demais produtos – monoacetina e diacetina) para a reação feita a 115°C. Além disso, é recomendado que a temperatura da reação fique abaixo de 118°C, pois é o ponto em que o ácido acético evapora, consequentemente diminuindo a seletividade da triacetina. Outro ponto observado é que o aumento da concentração de ácido sulfúrico não é recomendado devido à formação de uma crosta (condição a ser evitada).

Este estudo obteve parâmetros cinéticos para as reações do processo de produção de triacetina e por isso foi um dos escolhidos para o desenvolvimento do presente trabalho (ver 5.3.2. Validação dos parâmetros cinéticos da Literatura).

As constantes de velocidade encontradas por Mufrodi *et al.* (2012), para diferentes temperaturas, foram:

Tabela 1 - Efeito da temperatura na constante de velocidade obtido por Mufrodi *et al* (2012).

Temp. (°C)	$k_1^{(1)}$	$k_2^{(1)}$	$k_3^{(1)}$	$k_4^{(1)}$	$k_5^{(1)}$	$k_6^{(1)}$
100	3,56E-07	1,08E-07	4,36E-05	2,17E-09	3,42E-08	1,23E-08
105	5,25E-07	1,22E-07	4,56E-05	3,67E-09	5,78E-08	3,05E-08
110	6,13E-07	1,87E-07	5,04E-05	5,67E-09	7,27E-08	3,87E-08
115	3,54E-07	1,96E-07	6,21E-05	6,17E-09	8,02E-08	4,68E-08
120	4,67E-07	2,14E-07	7,50E-05	6,50E-09	8,33E-08	4,05E-08

Fonte: (Mufrodi, Rochmadi, & Budiman, 2012)

⁽¹⁾ Valores de k_i em L/mol.s (valores convertidos da tabela do artigo, que está em mL/mol.min)

A partir dessas constantes de velocidade, o trabalho utilizou a equação de Arrhenius para obter os fatores pré-exponenciais (A_i) e as energias de ativação (E_{ai}), apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Fatores pré-exponenciais e energias de ativação obtidos por Mufrodi *et al* (2012)

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
A_i (L/mol.s) ⁽¹⁾	1,56E-06	0,227	2,216	5,517	0,725	10,891
E_{ai} (cal/mol)	942,94	10782,09	8078,7	15924,92	12372,84	15015,33

Fonte: (Mufrodi, Rochmadi, & Budiman, 2012)

⁽¹⁾ valores convertidos da tabela do artigo, que está em mL/mol.min

Galan *et al.* (2009) também fizeram um estudo de levantamento dos parâmetros cinéticos da reação de esterificação do glicerol, mas em condições diferentes das usadas por Mufrodi *et al.* (2012) Este estudo analisou a produção de triacetina sob as seguintes condições:

Razão molar de glicerol/ácido acético=1:12 (ácido acético 4 vezes em excesso em relação à estequiometria da reação)

Catalisador: Excesso de ácido acético

Temperatura= 120°C e 160°C

Tempo de reação = 8h

Reator a 1070kPa (10,7 bar) e agitação de 290 rpm

O uso de excesso de ácido acético como catalisador é justificado de acordo com o Princípio de Le Chatelier, que diz que a reação se desloca para o sentido dos produtos quando há excesso de reagentes. O artigo de Galan *et al.* (2009) definiu parâmetros cinéticos para a reação, que são apresentados na Tabela 3 e na Tabela 4.

Tabela 3. Efeito da temperatura na constante de velocidade, por Galan *et al.* (2009)

Temp. (°C)	$k_1^{(1)}$	$k_2^{(1)}$	$k_3^{(1)}$	$k_4^{(1)}$	$k_5^{(1)}$	$k_6^{(1)}$
120	2,38E-04	1,20E-01	6,30E-04	3,14E-03	1,09E-04	2,59E-03
160	2,56E-04	7,62E-02	5,30E-04	8,78E-03	1,96E-04	4,76E-03

Fonte: (Galan, Bonet, Sire, Reneuume, & Plesu, 2009)

⁽¹⁾ Valores de k_i em L/mol.s

Tabela 4 - Fatores pré-exponenciais e energias de ativação obtidos por Galan *et al.* (2009)

	A_i (L/mol.s)	E_{a_i} (cal/mol)
reação 1	5,24E-04	6,17E+02
reação 2	8,56E-04	-3,86E+03
reação 3	9,69E-05	-1,46E+03
reação 4	2,16E+02	8,70E+03
reação 5	6,26E-02	4,96E+03
reação 6	1,86	5,14E+03

Fonte: (Galan, Bonet, Sire, Reneuume, & Plesu, 2009)

A cinética obtida por este estudo também foi usada no desenvolvimento do presente trabalho (ver 5.3.2. Validação dos parâmetros cinéticos da Literatura). O perfil encontrado experimentalmente e apresentado pelo artigo pode ser observado na Figura 4.

Figura 4. Variação do número de mols ao longo do tempo obtido experimentalmente por Galan et. al. (2009) para as temperaturas de 120°C e 160°C

Fonte: (Galan, Bonet, Sire, Reneuaume, & Plesu, 2009)

Este estudo concluiu que uma alternativa adequada para esta reação seria usar um sistema de separação dos produtos por destilação reativa (remoção da água). Este sistema deslocaria o equilíbrio para a direção de formação dos produtos. Além disso, foi observado que a seletividade de triacetina aumentava com a elevação da temperatura (Galan, Bonet, Sire, Reneuaume, & Plesu, 2009), assim como Mufrodi *et al.* (2012) também observaram.

Liao *et al.* (2010) fizeram um estudo termodinâmico da reação de acetilação do glicerol com anidrido acético. A reação foi estudada sob as seguintes condições:

Razão molar de glicerol/anidrido acético=1:3

Catalisador: Resina *Amberlyst-15*

Tempo de reação = 4h (Equilíbrio atingido após 30 minutos)

Pressão ambiente

A análise dos resultados mostrou que as energias livres de Gibbs das três etapas de esterificação são positivas, demonstrando que as reações não são termodinamicamente favoráveis. Além disso, a etapa de produção de triacetina apresentou um valor maior de energia livre de Gibbs que as demais etapas, o que justifica a baixa seletividade da triacetina em comparação com a monoacetina e diacetina.

Além disso, estudou-se a acetilação usando anidrido de ácido acético no lugar do ácido acético. Nesse estudo obtiveram-se valores negativos de energia livre de Gibbs para as três etapas de reação, indicando que, do ponto de vista termodinâmico, a produção de triacetina com o uso deste reagente seria preferível.

Como conclusão, o estudo indica que termodinamicamente a forma mais favorável de produção da triacetina seria: esterificar o glicerol com ácido acético para produzir a monoacetina, e em seguida a esterificação da monoacetina em diacetina, e por último acetilação da diacetina em triacetina com anidrido de ácido acético (Liao, Zhu, Wang, Chen, & Li, 2010).

Apesar das recomendações, o estudo não tinha em seu escopo a avaliação econômica do uso de anidrido acético para produção de triacetina. Esse composto, em geral, é mais caro que o ácido acético, o que pode inviabilizar seu uso em termos econômicos.

O mesmo grupo, Liao *et al.* (2009), realizou outro estudo mais aprofundado da produção da triacetina em duas etapas: esterificação e acetilação. A primeira etapa consiste na completa esterificação do glicerol com ácido acético em monoacetina, diacetina e triacetina, sobre um catalisador, e a segunda etapa usa o anidrido de ácido acético para converter a monoacetina e a diacetina em triacetina. Os catalisadores estudados foram as resinas *Amberlyst-15* e *Amberlyst-35* da Rohm & Haas (França).

Para a primeira etapa de reação (esterificação do glicerol) as condições ótimas encontradas foram:

Razão molar de glicerol/ácido acético=1:9

Catalisador: 0,5g de resina *Amberlyst-35* (para cada 10g de glicerol)

Temperatura: 105°C

Tempo de reação = 4h

Com a primeira etapa, o maior valor de seletividade de triacetina encontrado foi de 34,8%. Para melhorar esse valor de seletividade, estudou-se a posterior adição de mais ácido acético e de anidrido acético. A partir dos experimentos, aproximadamente 100% de seletividade de triacetina foi obtida com a adição de 0,1 mol de anidrido de ácido acético.

Outra conclusão do estudo é que a resina Amberlyst-35 é um catalisador eficiente para esta reação e que temperaturas mais moderadas seriam indicadas (em torno de 105°C) para que o catalisador não seja prejudicado (Liao, Zhu, Wang, & Li, 2009).

Além dos estudos da reação de esterificação em si, outros estudos de análise do catalisador usado foram feitos. *Dosuna-Rodríguez et al.* (2012) analisaram o desempenho catalítico de diferentes resinas de troca iônica na esterificação do glicerol em presença de um grande excesso de ácido acético.

A resina de troca iônica pode ser definida como uma matriz polimérica insolúvel que contém íons capazes de serem trocados com íons do meio reacional, catalisando a reação. No trabalho de Dosuna-Rodríguez, foram estudados dois grupos de resinas: *Amberlyst* e *Dowex*.

As resinas *Amberlyst* são co-poliméricas consistindo principalmente de estireno e di-vinilbenzeno, produzidas exclusivamente pela Rohm & Haas. Para o estudo foram selecionadas as resinas *Amberlyst-15* e *Amberlyst-36*.

As resinas *Dowex* também são co-poliméricas constituídas de estireno e di-vinilbenzeno, mas possuem um grupo funcional sulfônico. São comercializadas pela Dow Chemical Co.

A reação foi estudada sob as seguintes condições:

Razão molar de ácido acético/glicerol=1:8

Catalisador: 0,25 g para 40 ml de glicerol

Temperatura= 105°C

Tempo de reação = 5 h

Reator à pressão atmosférica e sob agitação magnética

Com as resinas, o equilíbrio foi atingido em menos de 5 horas, e a conversão do ácido acético foi de aproximadamente 85% (Dosuna-Rodríguez & Gaigneaux,

2012). Devido ao grande excesso de glicerol utilizado, não foi observada a formação de triacetina, demonstrando a inviabilidade deste método de esterificação se o objetivo for obter triacetina.

As resinas usadas passaram por um pré-tratamento de secagem, o que favoreceu a reação de esterificação, pois a presença de água diminui a disponibilidade de sítios ácidos livres. Os dois grupos de resina apresentaram bons resultados quanto à acetilação do glicerol, com destaque para a *Amberlyst-36* e a *Dowex-2* (Dosuna-Rodríguez & Gaigneaux, 2012).

Na mesma linha de pesquisa de resinas ácidas como catalisador da esterificação do glicerol, Gonçalves *et al.* (2008) analisaram o desempenho dos seguintes catalisadores: *Amberlyst-15* (Rohm & Haas), K-10 (Fluka), Ácido nióbico (CBMM), *HZSM-5* e *HUSY* (Petrobras).

Conforme já mencionado anteriormente, a resina *Amberlyst-15* é co-polimérica consistindo principalmente de estireno e di-vinilbenzeno. A K-10 é constituída de montmorilonita, que é um grupo de argilominerais (silicatos de sódio, cálcio, alumínio e magnésio). As *HZSM-5* e *HSUY* são resinas à base de zeólitas.

As reações foram estudadas mantendo a acidez total em 2 mmol de sítios ativos (região onde ocorre a reação) e realizadas nas seguintes condições:

Razão molar de ácido acético/glicerol=3:1

Catalisador: acidez total de 2 mmol de sítios ativos

Temperatura ambiente

Tempo de reação = 30 min

Reator sob vácuo e agitação magnética

Observando os resultados, é possível constatar que a resina *Amberlyst-15* foi a que apresentou maior conversão de glicerol (97%) e maior seletividade de diacetina (54%) e triacetina (13%). O ácido nióbico apresentou somente 30% de conversão de glicerol no tempo de reação estudado e 83% de seletividade de monoacetina. A diacetina e a triacetina não foram detectadas nos produtos. Além da monoacetina, foi observado o acetol dentre os produtos. Esse resultado de baixo desempenho foi surpreendente, já que o ácido nióbico é um bom catalisador para esterificações, mas foi explicado pela alta temperatura usada na ativação do catalisador (300°C).

A formação de acetol foi observada em todas as reações. O acetol é formado pela desidratação do glicerol e pode ter sido formado devido à presença de sítios ácidos fortes na superfície do catalisador (Gonçalves, Pinto, Silva, & Mota, 2008). Outro estudo realizado por Silva *et al.* (2010) foi a acetilação do glicerol com anidrido acético usando diversas resinas. As resinas estudadas foram: H-Beta, K-10, *Amberlyst-15* e fosfato de nióbio.

A reação foi estudada sob as seguintes condições:

Razão molar de anidrido acético/glicerol=4:1

Catalisador: 2 mmol de sítios ácidos

Temperatura= 60°C e 120°C

Tempo de reação = 2 h

Reator à pressão atmosférica e sob agitação magnética

Em todos os casos, obteve-se 100% de conversão para o glicerol. A seletividade de triacetina atingiu 100% com o uso das resinas zeólitas H-Beta e K-10 após 20 minutos de reação a 60°C. A resina *Amberlyst-15* foi a que se mostrou menos reativa, apresentando 100% de seletividade de triacetina somente após 80 minutos de reação. O fosfato de nióbio foi o que apresentou menor atividade a 60°C, com apenas 47% de seletividade de triacetina após 2 horas de reação, entretanto a 120°C, a seletividade de triacetina atingiu 100% após 80 minutos de reação (Silva, Gonçalves, & Mota, 2010).

Este estudo mostrou a superioridade do anidrido acético em relação ao ácido acético em termos de seletividade de triacetina na esterificação do glicerol.

Outra linha de pesquisa é em relação ao tipo de reator usado para a esterificação do glicerol. Como a presença de água é um fator dificultador da seletividade de triacetina, estudos usam coluna de destilação reativa (RD) para retirar a água durante a reação.

Hasabnis e Mahajani (2010) estudaram os parâmetros determinantes na configuração de uma coluna RD para produção de triacetina. Os efeitos da temperatura, altura, estágio de alimentação, taxa de refluxo e carga térmica do refeedor foram avaliados para a proposição de uma coluna capaz de atingir 100% de seletividade de triacetina. Após a validação experimental de parâmetros cinéticos da literatura, os mesmos foram usados para um estudo de

simulação da coluna RD usando o software Aspen Plus. A Resina *Amberlyst* -15 foi usada como catalisador, dicloreto de etileno foi usado como arrastador de água e a alimentação dos reagentes foi feita na razão estequiométrica (1:3). Como resultado, foi possível conceber uma coluna RD de 45 estágios capaz de converter 1kg/h de glicerol e alcançar 100% de seletividade de triacetina.

Hung *et al.* (2014) também estudaram a configuração de uma coluna RD usando o software Aspen Plus. Primeiramente, os mesmos parâmetros cinéticos usados por Hasabnis e Mahajani (2010) foram avaliados e uma correção do modelo cinético foi feita para então ser usado no estudo de simulações. Para a predição do equilíbrio de fases do sistema, o modelo termodinâmico UNIQUAC-HOC foi utilizado e os parâmetros das interações binárias foram obtidos. Três configurações diferentes de coluna RD foram propostas e comparadas:

- Sem arrastador de água
- Com dicloreto de etileno como arrastador de água
- Com acetato de isobutila como arrastador de água

As configurações foram elaboradas de modo a minimizar o custo total anual, que leva em conta o custo operacional e a relação do custo de investimento com seu *payback*.

As correntes de alimentação de glicerol e ácido acético foram consideradas com presença de 5% (molar) de água, e foram alimentadas nas colunas em razão estequiométrica (1:3). A resina *Amberlyst* 15 também foi usada como catalisador.

As configurações ótimas obtidas foram:

- Coluna de 47 estágios, sem arrastador de água, capaz de converter 5 kmol/h de glicerol e obter triacetina com 99% de pureza.
- Coluna de 11 estágios, com dicloreto de etileno como arrastador de água, capaz de converter 5 kmol/h de glicerol e obter triacetina com 99% de pureza.
- Coluna de 11 estágios, com acetato de isobutila como arrastador de água, capaz de converter 5 kmol/h de glicerol e obter triacetina com 99% de pureza.

Além disso, estudou-se a sensibilidade do controle da coluna para a proposição da seleção dos pontos de controle de temperatura capazes de aumentar o

desempenho da coluna. Como conclusão, mostrou-se que o processo com arrastador de água pode economizar até 24,81% dos custos de vapor e 34,69% dos custos totais anuais.

2.4. Adição da triacetina ao biodiesel

Uma das aplicações da triacetina mais estudadas atualmente é a sua adição ao biodiesel. Alguns trabalhos estudam os benefícios e desvantagens de se usar a triacetina como aditivo. A diferença das ligações de oxigênio presentes na molécula do biodiesel e do diesel comum (originário do petróleo) é um dos fatores mais significativos de variação das propriedades dos dois combustíveis. Como a triacetina é um composto altamente oxigenado, seu uso como aditivo pode ser favorável e determinante para a alteração de certas propriedades destes combustíveis e na redução das emissões (Zare *et al.*, 2016).

Zare *et al.* (2016) estudaram a influência da adição de triacetina em diversas proporções (de 0% a 14,23% em massa) ao biodiesel, originário do óleo de cozinha, nas propriedades do mesmo e seu desempenho no motor. Lacerda *et al.* (2015) também estudaram a influência da adição de 5% e 10% de triacetina ao diesel e biodiesel. Uma das principais conclusões de ambos os estudos é que a adição da triacetina faz com que a viscosidade do combustível se altere. Essa propriedade é importante, já que afeta diretamente a operação de atomização do combustível nos *sprays* do motor. Os trabalhos divergiram quanto à influência da triacetina na viscosidade da mistura resultante. Enquanto Lacerda *et al.* (2015) reportaram uma leve diminuição da viscosidade, Zare *et al.* (2016) encontrou viscosidades maiores, o que implicou na redução da eficiência mecânica do motor, devido a maiores perdas por cisalhamento e atrito. Além da viscosidade, os dois trabalhos também verificaram que a densidade da mistura é maior. Isso é devido ao maior grau de insaturação do combustível resultante e pode afetar o desempenho do motor. Entretanto, apesar de maiores, os valores de densidade encontrados ficaram dentro da faixa delimitada para o biodiesel (0,86 a 0,9 g/cm³) pela norma Europeia EM 14214.

Essa diminuição na eficiência do motor com a adição de triacetina ao biodiesel é caracterizada pelo aumento do consumo específico de combustível por energia gerada, assim como foi reportado por Lacerda *et al.* (2015).

É possível observar na Figura 5, que o biodiesel puro tem poder energético maior que o biodiesel aditivado, sendo assim, a adição de triacetina não é benéfica para esse parâmetro. A adição de 5% de triacetina reduz para cerca de 70% o poder energético em relação ao biodiesel puro, e a adição de 10% de triacetina reduz para cerca de 80% o poder energético em relação ao biodiesel puro. Para conclusões mais definitivas é necessário fazer essa mesma avaliação em motores de maior potência, como é o caso de automóveis, grande consumidor do biodiesel.

Figura 5. Consumo específico de combustível para diferentes motores

Fonte: Adaptado de Lacerda *et al.* (2015)

Em relação às emissões atmosféricas, foi observada uma diminuição na emissão de CO, e um aumento da emissão de CO₂ devido ao maior grau de oxigenação do combustível, ocasionado pela adição de triacetina.

Em pesquisas anteriores, havia sido reportado que a triacetina previne a cristalização do biodiesel devido a alterações da temperatura (Smith, Ngothai, Nguyen, & O'Neil, 2010).

Devido a essas conclusões, a adição da triacetina se apresenta como um uso promissor deste produto, pois, além de alterar de maneira positiva algumas propriedades do combustível, torna a cadeia do biodiesel mais sustentável ao se

produzir um aditivo a partir de um subproduto da produção de biodiesel. Entretanto, mais estudos da influência da triacetina como aditivo ao biodiesel devem ser analisados e realizados para que estas conclusões sejam confirmadas.

3. OBJETIVO DO TRABALHO

3.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é conceber e comparar duas configurações de unidades em escala industrial para obtenção da triacetina.

As duas rotas desenvolvidas são:

Rota A: Usa o modelo cinético proposto por Mudrodi et al (2012) com ácido sulfúrico como catalisador.

Rota B: Usa o modelo cinético proposto por Galan et al (2009) com ácido acético em excesso como catalisador.

3.2. Objetivos Específicos

O estudo da viabilidade técnica, no nível de projeto conceitual, e a comparação das diferentes unidades de produção de triacetina a partir do glicerol seguiu um sequenciamento de desenvolvimento.

Primeiramente, realizou-se uma análise dos modelos cinéticos encontrados na literatura para o sistema de esterificação do glicerol para produzir triacetina.

Os modelos cinéticos selecionados para o estudo foram os seguintes:

- A. Modelo obtido para a esterificação do glicerol com ácido sulfúrico como catalisador e sob pressão atmosférica (Mufrodi, Rochmadi, & Budiman, 2012).
- B. Modelo obtido para a esterificação do glicerol catalisada com excesso de ácido acético e sob pressão de 1070 kPa (Galan, Bonet, Sire, Reneuaume, & Plesu, 2009).

Em posse dos modelos cinéticos para as reações catalisadas com ácido sulfúrico (Rota A) e com excesso de ácido acético (Rota B), o presente trabalho visou estudar a viabilidade de duas configurações de unidades em escala industrial para obtenção da triacetina. Essas duas configurações baseiam-se no conceito de destilação reativa para a remoção da água durante a reação, já que sua presença limita a seletividade do produto de interesse. Além disso, emprega-se hexano como arrastador de água na coluna de destilação reativa (RD), de forma

a potencializar a retirada da água e facilitar sua separação para que não retorne no refluxo da coluna.

Usando o *software* de simulação Aspen Plus, as condições operacionais para as duas rotas foram analisadas e otimizadas no sentido de minimizar o consumo específico de energia e obter um produto com alto grau de pureza (triacetina com pureza maior que 99,5% molar).

A capacidade das unidades de triacetina propostas foi definida visando processar a produção de glicerol de uma unidade brasileira típica de produção de biodiesel (17 kmol/h de glicerol, o que equivale a 1,5 t/h).

Por fim, os dois processos são comparados em termos técnicos, no nível de projeto conceitual de processos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Introdução

O desenvolvimento do projeto conceitual de uma unidade industrial envolve uma série de etapas de estudo dos componentes envolvidos e do sistema de reação. Partindo de dados obtidos em laboratório, são necessárias avaliações de parâmetros relevantes ao processo industrial para que sejam concebidas operações unitárias otimizadas, ou seja, que não sejam superdimensionadas e que sejam capazes de trabalhar em um ponto de consumo mínimo específico de energia. O trabalho de transposição das etapas concebidas em laboratório para a escala industrial deve ser feito de maneira criteriosa e obedecendo a uma série de etapas para que o processo resultante seja integrado e considere todas as interfaces de projeto.

Tendo em vista essa necessidade, o presente trabalho é desenvolvido seguindo as seguintes etapas de metodologia:

1) Definição dos modelos cinéticos de estudo

Após pesquisa bibliográfica do estado da arte e processual atual apresentada no item 2.3, dois modelos cinéticos desenvolvidos a partir de dados experimentais e que empregam condições operacionais distintas foram selecionados para o desenvolvimento do estudo de proposição de rotas tecnológicas de produção de triacetina.

Os modelos cinéticos selecionados foram:

Modelo A: Modelo cinético proposto por Mufrodi et al. (2012) a partir de experimentos da esterificação do glicerol com ácido sulfúrico como catalisador e sob pressão atmosférica.

Modelo B: Modelo cinético proposto por Galan et al. (2009) a partir da análise de dados experimentais da esterificação do glicerol catalisada com excesso de ácido acético e sob pressão de 1070kPa.

2) Caracterização físico-química dos compostos envolvidos

Nesta etapa, buscou-se na literatura informações sobre características pertinentes dos componentes envolvidos no processo: ácido acético, glicerol, monoacetina, diacetina, triacetina e hexano.

Essa caracterização auxilia na definição das operações unitárias que compõem o processo.

3) Validação dos parâmetros cinéticos da literatura

Em posse dos parâmetros cinéticos encontrados na literatura, foram feitas simulações de reprodução do reator proposto por cada um dos estudos, usando o *software* de computação numérica Scilab®. Através dessas simulações, foi possível validar o modelo proposto por cada um dos autores e reproduzir os dados experimentais encontrados por eles.

4) Desenvolvimento da rota tecnológica de produção

Adotando a capacidade média de uma unidade típica brasileira de produção de biodiesel, foram desenvolvidas rotas tecnológicas capazes de processar o glicerol produzido nessa unidade e produzir triacetina, um produto que pode ser incorporado como aditivo ao biodiesel. Esta etapa de desenvolvimento envolveu o estudo das operações unitárias necessárias ao processo produtivo da triacetina para cada uma das rotas de produção propostas, levando em conta os parâmetros cinéticos e as especificidades de cada rota. A concepção das rotas de produção foi baseada na cinética das reações químicas, nas propriedades das substâncias envolvidas e nos resultados das simulações realizadas para diferentes condições de cada etapa do processo, obtidos usando o simulador de processos Aspen Plus 2006.5®. Sendo assim, foi avaliado os parâmetros operacionais que resultam em configurações de mínimo consumo específico energético, alta conversão de glicerol e alta pureza de triacetina obtida.

As rotas estudadas baseiam-se nas condições e modelos cinéticos da literatura:

Rota A: Usa o modelo cinético proposto por Mudrodi et. al (2012) com ácido sulfúrico como catalisador.

Rota B: Usa o modelo cinético proposto por Galan et. al (2009) com ácido acético em excesso como catalisador.

5) Desenvolvimento do projeto conceitual das rotas de produção

Em posse das principais características dos compostos e das principais operações unitárias necessárias para os processos de produção da triacetina, os fluxogramas de processo e balanços de massa e de energia foram elaborados para cada uma das rotas.

6) Comparação das rotas de produção

As duas configurações de unidades industriais de produção de triacetina foram comparadas quantitativamente e qualitativamente, considerando as especificidades e características de cada uma. São analisados índices de cada um dos processos, tais como consumo de energia, consumo de hexano e outros.

São apresentadas as vantagens e desvantagens de cada uma das rotas e pontos de melhoria.

4.2. Simulações

O *software* Aspen Plus® foi utilizado nas simulações para as configurações de processo consideradas neste estudo.

O modelo termodinâmico usado para as simulações desenvolvidas neste trabalho foi o NRTL HOC.

Antes de iniciar o processo de simulação, foram validadas as previsões feitas pelo simulador de processos (ver item 5.3.1).

4.3. Critérios de projeto para a unidade industrial de produção de triacetina

Com base nas informações de literatura, o estudo considerou os seguintes critérios de projeto para os processos considerados:

- Alimentação de 17kmol/h de glicerol (equivalente a 1,5 th);
- Produção de triacetina com pureza molar maior que 99,5%;
- Conversão total do glicerol alimentado;
- Baseado em um processo de destilação reativa;
- Adição de hexano para o arraste de água.

No presente trabalho, a presença da água prejudica a seletividade de triacetina (produto de interesse). Por isso, a escolha de um processo baseado em destilação reativa se dá no âmbito de remover a água durante a reação, deslocando o equilíbrio para o sentido de formação dos produtos, favorecendo a conversão global de glicerol e a seletividade da triacetina.

Visando uma remoção mais eficiente da água na coluna de destilação reativa, hexano foi alimentado à mesma, de forma a arrastar a água para o topo.

Em processos análogos, usa-se acetato de isobutila ou dicloreto de etileno como arrastador de água. Entretanto, esses compostos formam azeótropos com a água em temperaturas mais altas (84,1°C para o acetato de isobutila e 71,2°C para o dicloreto de etileno). O hexano foi escolhido por ter menor ponto de ebulição e seu ponto de azeotropia com a água acontecer a 60,9°C (1 bar), além de ter maior disponibilidade, ser menos tóxico e ser pouco imiscível com a água, o que facilita sua recuperação e reaproveitamento no processo.

5. RESULTADOS

5.1. Principais características físico-químicas dos componentes

O sistema da reação em estudo é composto por ácido acético, glicerol, água, monoacetina, diacetina e triacetina. A Figura 6 mostra a representação da estrutura molecular desses compostos.

Figura 6. Estruturas moleculares dos compostos da reação de estudo

Ácido Acético

Glicerol

Monoacetina

Diacetina

Triacetina

Fonte imagens: Wikipédia, 2017

A Tabela 5 apresenta algumas das principais propriedades físicas dos reagentes.

Tabela 5 - Propriedades físicas dos reagentes

Componente	Fórmula	Peso molecular	Densidade relativa	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água
Ácido acético	CH ₃ CO ₂ H	60,05	1,049 ¹	118,1	∞
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	1,260 ²	290	∞

Fonte: (H. Perry & W. Green, 1997)

¹ Densidade à temperatura de 20°C e em referência à água a 4°C

² Densidade à temperatura de 50°C e em referência à água a 4°C

A Tabela 6 apresenta algumas das principais propriedades físicas dos produtos da reação de esterificação.

Tabela 6 - Propriedades físicas dos produtos

Componente	Fórmula	Peso molecular	Densidade relativa	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água
Monoacetina	C ₅ H ₁₀ O ₄	134,13	1,20 ¹	283 ²	Muito solúvel
Diacetina	C ₇ H ₁₂ O ₅	176,17	1,178 ³	279 ²	Solúvel
Triacetina	C ₉ H ₁₄ O ₆	218,20	1,161 ⁴	258 ²	7,17 ⁵

Fonte: (H. Perry & W. Green, 1997)

¹ Densidade à temperatura de 20°C e em referência à água a 4°C

² Pressão igual a 1 bar

³ Densidade à temperatura de 15°C e em referência à água a 15°C

⁴ Densidade à temperatura de 17°C e em referência à água a 4°C

⁵ Solubilidade em 100 partes a 15°C

O gráfico apresentado na Figura 7 compara as curvas de temperatura de ebulição versus pressão dos reagentes e produtos da reação. O gráfico foi obtido após análise das propriedades das substâncias obtidas com a ferramenta de “Análise” do software *Aspen Plus*®.

Figura 7. Curva de temperatura de ebulição versus pressão dos reagentes e produtos

Fonte: Aspen Plus ®

Dentre os produtos formados durante a reação (monoacetina, diacetina, triacetina e água), a água é o composto que apresenta menor temperatura de ebulição, reforçando a escolha da coluna de destilação reativa para o processo, já que a água será evaporada para o topo da coluna durante a reação e deslocará o equilíbrio na direção de formação dos produtos.

O hexano é o composto que possui a menor temperatura de ebulição, favorecendo o arraste da água para o topo da coluna. Observa-se também que o ácido acético possui temperatura de ebulição próxima à da água, indicando a possibilidade de perda do mesmo no topo da coluna, podendo limitar a conversão do glicerol pela falta de ácido acético no meio reacional. Sendo assim, a adição de ácido acético em excesso é recomendada.

5.2. Avaliação do desempenho do hexano como potencializador do arraste de água

O hexano é usado na reação como potencializador do arraste de água, sendo necessária a avaliação de suas características de forma que sua utilização não interfira negativamente na reação de interesse.

É preciso levar em consideração sua volatilidade, viscosidade, temperatura de ebulição, formação de azeótropos com os demais compostos e facilidade de recuperação após a reação, já que o hexano é um inerte na reação principal e deve ser reaproveitado e reinserido no processo continuamente.

Durante a reação, o hexano será evaporado com a água para o topo da coluna, e deve ser capturado, condensado, resfriado e separado da água para voltar ao processo. Dentre os compostos envolvidos, a água e o ácido acético são os que apresentam menores temperaturas de ebulição. Sendo assim, é preciso analisar a mistura hexano-ácido acético-água e verificar a existência de possíveis azeótropos que possam dificultar a posterior separação destes componentes e reciclo do agente arrastador de água.

A Tabela 7 resume as principais propriedades do hexano.

Tabela 7 - Propriedades físicas do hexano

Componente	Fórmula	Peso molecular	Densidade relativa	Ponto de ebulição a 760 mm Hg (°C)	Solubilidade em água
Hexano	C ₆ H ₁₄	86,18	0,659 ¹	69	0,014 ²

Fonte: (H. Perry & W. Green, 1997)

¹ Densidade à temperatura de 20°C e em referência à água a 4°C

² Solubilidade em 100 partes a 15°C

Usando a ferramenta de “Análise” do software Aspen Plus®, é possível obter o comportamento da mistura do hexano com a água e o ácido acético. A Figura 8 apresenta os azeótropos e o diagrama ternário à pressão de 1 bar.

Figura 8. Diagrama ternário de fases da mistura água-ácido acético-hexano

Fonte: Aspen Plus ®

As características dos azeótropos encontrados para a mistura são mostradas na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 - Pontos azeótropos da mistura água-ácido acético-hexano

FRAÇÃO MOLAR			TEMPERATURA (°C)
ÁGUA	ÁCIDO ACÉTICO	HEXANO	
0,17	0,83	-	118,6
-	0,09	0,91	67,9
0,2	-	0,8	60,9

Fonte: Aspen Plus ®

A Figura 9 mostra, com mais detalhes, a curva de equilíbrio da temperatura de ebulição *versus* pressão para os três componentes: água, ácido acético e hexano.

Figura 9. Diagrama de equilíbrio temperatura de ebulição *versus* pressão para água, ácido acético e hexano

Fonte: Aspen Plus ®

A presença de azeótropos pode limitar a separação entre os compostos em operações de destilação, já que para o ponto de azeotropia, que ocorre a uma determinada temperatura, as composições do vapor e líquido são idênticas.

Para o sistema em estudo no presente trabalho, os compostos mais leves formam azeótropos de mínimo (misturas água-hexano e ácido acético-hexano), ou seja, azeótropos com temperatura de ebulição menor que as temperaturas de ebulição dos compostos puros.

A presença do ponto de azeotropia do hexano com a água é o que garante que haverá arraste de água com hexano para o topo da coluna. A existência dos pontos de azeotropia do hexano com ácido acético e da água com o ácido acético indicam que haverá também arraste de ácido acético para o topo da

coluna, e para que esse arraste não limite a conversão da reação, é preciso adicionar excesso de ácido acético ao sistema.

5.3. Desenvolvimento das rotas de produção

Em posse das características principais dos compostos envolvidos na reação e dos requisitos mínimos para o processo, a etapa seguinte de trabalho é o desenvolvimento das rotas de produção.

Esse desenvolvimento se dá com auxílio do software de simulação de processos Aspen Plus®, em que o modelo termodinâmico precisa ser validado. Além disso, os modelos cinéticos da literatura são analisados, para que então o trabalho de otimização das operações unitárias seja feito.

5.3.1. Validação do modelo termodinâmico selecionado

O simulador de processos se baseia em modelos termodinâmicos para o cálculo das interações e comportamentos dos compostos. Sendo assim, uma correta definição do modelo é necessária para que a predição das interações seja a mais confiável possível.

5.3.1.1. Definição dos compostos envolvidos

No início das simulações, definem-se as substâncias para que o simulador calcule suas propriedades físico-químicas a partir das informações do seu banco de dados. Dentre os compostos do sistema reacional estudado no presente trabalho, a monoacetina e a diacetina não estavam presentes no banco de dados. Sendo assim, o usuário deve fornecer informações suficientes sobre as substâncias para os cálculos do simulador.

Para auxiliar nessa definição, o software apresenta uma ferramenta em que o usuário desenha a molécula estrutural dos compostos e fornece a temperatura de ebulição do composto, e ele estima as características e correlações de equilíbrio a partir das ligações entre os átomos e os grupos funcionais presentes na molécula, através da transformação da estrutura molecular em grupos do

método UNIFAC. A partir disso, o método é capaz de calcular o equilíbrio de fase das substâncias e os parâmetros binários do modelo NRTL.

A monoacetina apresenta os isômeros 1-monoacetina e 2-monoacetina. Devido à estrutura molecular, a formação do isômero 1-monoacetina é mais favorável (Liao, Zhu, Wang, Chen, & Li, 2010). Sendo assim, este foi o isômero escolhido para representar o composto monoacetina.

A diacetina apresenta os isômeros 1,2-diacetina e 1,3-diacetina. Também devido a questões estruturais, o isômero 1,3-diacetina é o mais favorável a ser formado durante a reação (Liao, Zhu, Wang, Chen, & Li, 2010) e foi o escolhido para representar o composto diacetina.

Depois de fornecer as moléculas estruturais, em duas dimensões, da monoacetina e diacetina, o Aspen Plus calculou os parâmetros das correlações de equilíbrio para todos os compostos envolvidos no sistema reacional.

5.3.1.2. Validação do modelo termodinâmico

Como já apresentado anteriormente, optou-se pelo modelo termodinâmico NRTL-HOC para representar o sistema estudado.

Como o sistema deste estudo é composto por reações sucessivas de substituição através de eletrólitos, o modelo escolhido é adequado, já que é um modelo versátil para o cálculo dos coeficientes de atividade e que usa parâmetros de pares binários e pode representar sistemas de eletrólitos aquosos, bem como sistemas de eletrólitos misturados em solventes em toda a gama de concentrações de eletrólitos, além de usar as equações de estado de Hayden-O'Connell para a fase vapor (AspenPlusHelp). Optou-se por essa variação do NRTL simples por se tratar de um sistema em que durante a reação há a possibilidade de desprendimento de gases que contêm componentes ácidos (ácido acético).

Sendo assim, este modelo fornece uma boa representação de sistemas eletrolíticos aquosos (AspenPlusHelp) e descreve de modo satisfatório o comportamento da fase vapor assim como já observado por Hung *et al.* (2014), já que durante a reação há o desprendimento de espécies gasosas, principalmente pela evaporação de água e ácido acético.

O modelo NRTL HOC usa o modelo UNIFAC para estimar os parâmetros de interações binárias baseado nas contribuições dos grupos presentes nos componentes do sistema. As constantes de equilíbrio das fases do equilíbrio termodinâmico de misturas binárias são calculadas pelas equações (5), (6), (7) e (8).

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \cdot \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j \cdot G_{ji}} \right)^2 + \frac{G_{ij} \tau_{ij}}{(x_j + x_i \cdot G_{ij})^2} \right] \quad (5)$$

$$\ln \gamma_j = x_i^2 \cdot \left[\tau_{ij} \left(\frac{G_{ij}}{x_i + x_j \cdot G_{ij}} \right)^2 + \frac{G_{ji} \tau_{ji}}{(x_i + x_j \cdot G_{ji})^2} \right] \quad (6)$$

$$G_{ij} = e^{-\alpha \tau_{ij}} \quad (7)$$

$$G_{ji} = e^{-\alpha \tau_{ji}} \quad (8)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\beta_{ij}}{R \cdot T} \quad (9)$$

$$\tau_{ji} = \frac{\beta_{ji}}{R \cdot T} \quad (10)$$

Em que,

γ_i é o coeficiente de atividade de um componente i

x_i é a fração molar de um componente i

τ_{ij} é um parâmetro de interação adimensional, e está relacionado com a energia de interação binária;

α é chamado de parâmetro não aleatório, para líquidos seu valor é igual a zero;

β_{ij} um parâmetro de interação binária, característico do par de espécies e independente da composição e temperatura.

Sendo assim, após a definição do modelo termodinâmico, o software calcula os parâmetros de interação binária. Para o sistema de reação do presente trabalho, os parâmetros de interação binária são apresentados na Tabela 9 e são os mesmos usados por Hung *et al.* (2009) em seu trabalho de modelagem de acetilação do glicerol (com exceção do hexano e ácido sulfúrico que não estavam presentes no sistema estudado) com coluna de destilação reativa.

Tabela 9. Parâmetros de interação binária calculados pelo Aspen Plus (mesmos parâmetros adotados por Hung *et al.*, 2014)

Comp. i	Glicerol	Glicerol	Glicerol	Glicerol	Glicerol
Comp. j	Ác. Acético	Monoacetina	Diacetina	Triacetina	Água
α_{ij}	0	0	0	0	0,2984
α_{ji}	0	0	0	0	0,8580
β_{ij}	-334,403218	35,9674555	29,7404849	-3,18364710	-52,6872
β_{ji}	233,351750	-93,1953955	-224,443542	-402,524796	-156,6248

Comp. i	Ác. Acético	Ác. Acético	Ác. Acético	Ác. Acético	Monoacetina
Comp. j	Monoacetina	Diacetina	Triacetina	Água	Diacetina
α_{ij}	0	0	0	0,7446	0
α_{ji}	0	0	0	0,0042	0
β_{ij}	24,3849880	304,825921	247,825921	-615,2641	37,2469188
β_{ji}	58,8955827	-493,961947	-498,527155	196,8993	-72,6515010

Comp. i	Monoacetina	Monoacetina	Diacetina	Diacetina	Triacetina
Comp. j	Triacetina	Água	Triacetina	Água	Água
α_{ij}	0	0	0	0	0
α_{ji}	0	0	0	0	0
β_{ij}	46,6225660	272,521613	38,8727873	46,9553087	-257,505002
β_{ji}	-176,111689	-476,783446	-65,6229642	-194,958254	-74,8811199

Comp. i	Ác. Acético	Água	Triacetina	Monoacetina	Diacetina
Comp. j	Hexano	Hexano	Hexano	Hexano	Hexano
α_{ij}	-0,80869966	0	0	0	0
α_{ji}	0,665063654	0	0	0	0
β_{ij}	910,757194	3040	309,070147	1189,04518	675,408822
β_{ji}	587,909298	1512	1131,26665	2641,01319	1730,94256

O ácido sulfúrico, usado como catalisador, está presente em pequena quantidade e não é transformado quimicamente. Por essa razão, admitiu-se que ele não interage com as demais substâncias e não foi preciso trabalhar com o

complemento NRTL Eletrolítico. O simulador *Aspen Plus*® usa este complemento, NRTL eletrolítico, para calcular os coeficientes de atividade, entalpias e energias livres de Gibbs para os sistemas com eletrólitos.

Este complemento é capaz de representar modelos eletrolíticos aquosos e de solventes, em uma ampla faixa de concentração de eletrólitos. Ele considera a solução aquosa à diluição infinita como estado de referência para íons. Sendo assim, a água deve estar presente no meio (Gitirana, 2007).

Após a análise da comparação dos comportamentos previstos pelo *software* e dados experimentais encontrados na literatura, foi possível concluir que o modelo termodinâmico escolhido descreve de maneira satisfatória os envelopes de equilíbrio dos compostos que poderão se desprender durante a reação (os resultados dessa comparação estão no APÊNDICE A).

5.3.2. Validação dos parâmetros cinéticos da Literatura

As unidades de produção de triacetina desenvolvidas no presente trabalho se baseiam nos dois modelos cinéticos diferentes encontrados na Literatura, e já citados anteriormente.

Para validar os parâmetros cinéticos reportados na literatura sobre os dois processos estudados, foi montado um modelo matemático de cada sistema reacional, composto pelo balanço de massa, o qual foi implementado em código do *software* de computação numérica Scilab® para as simulações.

No Scilab®, reproduziu-se o reator em batelada de cada um dos trabalhos e comparou-se com os comportamentos experimentais obtidos por cada um dos autores para verificar a reprodutibilidade dos modelos propostos.

5.3.2.1. Balanço de massa do reator

Os dois artigos trabalham com reator em batelada.

A seguir é apresentado o desenvolvimento do balanço de massa do reator em batelada.

Figura 10. Reator em batelada

Fonte: Elaborado pela autora

Tomando como base as três reações de equilíbrio de produção da triacetina Equações 2, 3 e 4, é possível descrever 6 reações com suas respectivas constantes de velocidade, conforme equações (11), (12), (13), (14), (15) e (16).

I - Reações

Em que,

A: Ácido acético

G: Glicerol

M: Monoacetina

D: Diacetina

T: Triacetina

W: Água

Considera-se sistema fechado. O ácido sulfúrico, usado como catalisador para o Modelo A, não aparece nas reações de balanço de massa, já que é catalisador,

presente em baixa concentração e não é transformado quimicamente no processo.

As taxas de reação de cada uma das 6 reações apresentadas acima são descritas a seguir. As reações são de segunda ordem, sendo de primeira ordem para cada um dos reagentes.

II- Taxas de reação

$$r'_1 = k_1.C_A.C_G \quad (17)$$

$$r'_2 = k_2.C_M.C_W \quad (18)$$

$$r'_3 = k_3.C_M.C_A \quad (19)$$

$$r'_4 = k_4.C_D.C_W \quad (20)$$

$$r'_5 = k_5.C_D.C_A \quad (21)$$

$$r'_6 = k_6.C_T.C_W \quad (22)$$

A taxa de reação para cada espécie pode ser obtida através da combinação das taxas de reação apresentadas acima.

III- Taxa de reação para cada espécie

$$A: R(A) = -r'_1 + r'_2 - r'_3 + r'_4 - r'_5 + r'_6 \quad (23)$$

$$G: R(G) = -r'_1 + r'_2 \quad (24)$$

$$M: R(M) = r'_1 - r'_2 - r'_3 + r'_4 \quad (25)$$

$$D: R(D) = r'_3 - r'_4 - r'_5 + r'_6 \quad (26)$$

$$T: R(T) = r'_5 - r'_6 \quad (27)$$

$$W: R(W) = r'_1 - r'_2 + r'_3 - r'_4 + r'_5 - r'_6 \quad (28)$$

Considerando a modelo de Arrhenius apresentado na Equação 29, que relaciona a constante de velocidade com a temperatura, é possível descrever todo o sistema.

$$k_i = A_i \cdot e^{\frac{-E_{a_i}}{RT}} \quad (29)$$

A_i : Fator pré-exponencial de cada reação ($i = 1$ a 6)

Ea_i : Energia de ativação de cada reação ($i = 1$ a 6)

Cada um dos dois artigos apresenta os fatores pré-exponenciais (A_i) e energias de ativação (Ea_i) para cada uma das seis reações para o processo proposto por eles. Com base nesses dados e com o algoritmo que reproduz o balanço de massa, foi possível reproduzir matematicamente cada um dos dois trabalhos.

5.3.2.2. Avaliação dos parâmetros cinéticos do Modelo A

O “Modelo A” corresponde à esterificação do glicerol com ácido sulfúrico como catalisador e sob pressão atmosférica, desenvolvido por *Mufrodi et. al.* (2012). As condições de desenvolvimento da reação já foram apresentadas anteriormente no Item 2.3, bem como as constantes de velocidade para diferentes temperaturas (Tabela 1) e os fatores pré-exponenciais (A_i) e as energias de ativação (Ea_i) (Tabela 2)

Ao observar os parâmetros cinéticos obtidos, é possível notar que a constante de velocidade de formação de diacetina (k_3) é maior que as demais (de 100 a 10.000 vezes maior). Além disso, a energia de ativação para formação de monoacetina é menor que as demais (A_1). Isso indica que a monoacetina formada é praticamente transformada em diacetina de forma instantânea, que é o produto de maior seletividade durante os experimentos.

Os resultados desse estudo indicam que a seletividade de triacetina aumenta com a elevação da temperatura (limitada em 118°C devido à possível evaporação do ácido acético) e, como a reação é exotérmica, em um sistema adiabático fechado, a temperatura aumentaria ao longo do tempo, fazendo com que o ácido acético seja evaporado, deslocando desfavoravelmente o equilíbrio no sentido dos reagentes. O estudo conclui que isto poderia ser evitado se o produto fosse retirado durante a reação (Mufrodi, Rochmadi, & Budiman, 2012). Essa recomendação de retirada dos produtos ao longo da reação sustenta a proposta deste trabalho de se trabalhar com arraste de água com hexano em uma coluna de destilação reativa, para que o equilíbrio se desloque no sentido de formação dos produtos.

Como o artigo de *Mufrodi et al* (2012) não apresenta seus dados experimentais, partindo das constantes de velocidade obtidas para cada temperatura, outro ajuste de parâmetros foi elaborado.

As simulações indicaram que os parâmetros cinéticos apresentados pelo artigo continham um equívoco de unidade. Sendo assim, adotou-se L/mol.s como unidade dos parâmetros ao invés de mL/mol.min.

Partindo da Equação 29, é possível encontrar a expressão linear de ajuste dos parâmetros cinéticos de cada uma das reações: Fatores pré-exponenciais (A_i) e Energias de ativação (E_{a_i}).

$$\ln k_i = \frac{E_{a_i}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A_i \quad (30)$$

Os gráficos de ajuste linear dos parâmetros são apresentados na Figura 11 (a), (b), (c), (d), (e) e (f).

Figura 11. Gráficos de ajuste dos parâmetros cinéticos para cada reação a partir dos dados de *Mufrodi et al.* (2012)

(e)

(f)

Fonte: (Mufrodi, Rochmadi, & Budiman, 2012)

Para o ajuste dos parâmetros da primeira reação (Reação direta de produção de monoacetina), foram descartados os pontos referentes às temperaturas 115°C e 120°C, por se apresentarem como *outliers* e não seguirem o comportamento das demais. No caso da sexta reação (Reação inversa de produção de triacetina), o ponto referente à temperatura de 120°C também foi descartado pelo mesmo motivo.

A Tabela 10 resume os parâmetros cinéticos da expressão de Arrhenius encontrados para cada reação.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos encontrados a partir dos dados do artigo de Mufrodi et al. (2012) (Modelo A)

	A_i (L/mol.s)	E_a (cal/mol)
reação 1	2,53E+07	1,55E+04
reação 2	1,37E+04	1,08E+04
reação 3	1,33E+05	8,08E+03
reação 4	3,31E+05	1,59E+04
reação 5	4,34E+04	1,24E+04
reação 6	2,03E+11	2,45E+04

Fonte: (Mufrodi, Rochmadi, & Budiman, 2012)

Com os parâmetros cinéticos levantados e com o auxílio das simulações do balanço de massa para um reator em batelada (ver APÊNDICE B), o comportamento da reação foi observado e comparado com o apresentado pelo artigo em questão

Conforme definido pelo artigo, é possível obter a seletividade da triacetina para cada instante, considerando que seletividade é a razão do produto desejado sobre os produtos indesejados, conforme a seguinte relação:

$$\text{Seletividade da Triacetina} = \frac{[T]}{[M]+[D]} \quad (31)$$

Em que,

[T]: Concentração de Triacetina

[M]: Concentração de Monoacetina

[D]: Concentração de Diacetina

A Figura 12, a seguir, apresenta os valores calculados através das simulações para a seletividade de triacetina nas temperaturas de 100°C, 110°C e 120°C.

Figura 12. Seletividade de Triacetina obtida usando os parâmetros do Modelo A

Fonte: Elaborado pela autora

O comportamento observado na Figura 12, em que o equilíbrio é alcançado nos instantes iniciais da reação, é o mesmo apresentado pelo artigo. Sendo assim, o modelo cinético proposto é válido e reproduzível e foi usado na simulação do processo como um todo e comparado com o outro modelo estudado.

5.3.2.3. Avaliação dos parâmetros cinéticos do Modelo B

A “Rota B” é a que faz a esterificação do glicerol catalisada com excesso de ácido acético, desenvolvida por *Galan et. al.* (2009). As condições de desenvolvimento da reação, e os parâmetros cinéticos (Tabela 3 e Tabela 4) também já foram apresentadas anteriormente no Item 2.3.

Com os dados de constantes de velocidade para as temperaturas 120°C e 160°C, é possível aplicar a regressão linear do modelo de Arrhenius (Equação 30) e obter os fatores pré-exponenciais (A_i) e Energias de ativação (E_{ai}) para as seis reações.

Como o artigo faz o ajuste de parâmetros com base somente em duas temperaturas diferentes, a regressão linear realizada não precisa ser verificada, como foi feito para o modelo A. Sendo assim, os valores da Tabela 4 foram usados para simular o balanço de massa do reator em batelada (ver APÊNDICE C).

Foi possível então obter a variação da concentração de monoacetina, de diacetina e de triacetina ao longo do tempo de reação para as temperaturas de 120°C e 160°C.

Figura 13. Concentrações ao longo do tempo para as temperaturas de 120°C (a) e 160°C (b) para o reator com os parâmetros cinéticos de Galan et. al. (2009)

(a)

(b)

Fonte: Elaborado pela autora

O perfil de concentrações encontrado para as duas temperaturas, 120°C e 160°C, foi semelhante ao encontrado pelo artigo. Em ambos os casos, os gráficos apresentados pelo artigo, de número de mols ao longo do tempo (Figura 4), mostram que há produção de mais triacetina do que monoacetina, o que foi constatado através da simulação do reator.

Sendo assim, apesar de se elevar a pressão para poder trabalhar em temperaturas mais altas, e sair da faixa de ebulição do ácido acético, a temperatura mais alta não favoreceu a conversão do glicerol (conversão na faixa dos 25%) e a formação de triacetina, indicando que o melhor é trabalhar em faixas de temperatura mais amenas e catalisadores mais eficientes.

A máxima conversão de glicerol para ambas as temperaturas é de aproximadamente 25%, e a seletividade de triacetina também é baixa. Essa é uma evidência do efeito limitador da presença de água no sistema, reforçando a necessidade de remoção de água, que pode ser obtida através da destilação reativa, como já sugerido pelo autor do artigo (Galan, Bonet, Sire, Reneuauume, & Plesu, 2009).

Sendo assim, o modelo cinético proposto pode ser considerado válido e reprodutível e será usado na simulação do processo como um todo e também comparado com o outro modelo estudado (modelo A).

5.3.3. *Reatores PFR*

Os modelos cinéticos foram então implementados nas simulações usando o software de simulação Aspen Plus e o bloco RPLUG, que utiliza os parâmetros cinéticos para simular um reator tipo PFR. Os resultados são apresentados na sequência.

5.3.3.1. Reator PFR usando o Modelo A

Simulou-se o reator usando os parâmetros cinéticos de Mufrodi *et al.*(2012) e apresentados no item 5.3.2.2, e as seguintes condições operacionais:

- Alimentação de 17 kmol/h de glicerol com 5% molar de água
- Alimentação de 68 kmol/h de ácido acético (proporção de 1:4 em relação ao glicerol) com 5% molar de água
- Alimentação de 2,5% de ácido sulfúrico como catalisador
- Temperatura das correntes de alimentação: 80°C
- Pressão: 1 bar

Figura 14. Composição molar ao longo do reator PFR para a Rota A

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Assim como para o reator em batelada, a conversão do glicerol se dá nos primeiros instantes de reação e o equilíbrio é alcançado com mais formação de diacetina do que triacetina. No processo fechado de destilação reativa, o objetivo é dar continuidade na reação de diacetina com ácido acético e aumentar a seletividade da triacetina.

Figura 15. Temperatura ao longo do reator PFR para a Rota A

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

A temperatura dentro do reator aumenta no início da reação já que a reação de esterificação do glicerol com ácido acético é exotérmica (Atkins, 2006).

Conclui-se que o software Aspen Plus reproduz de maneira satisfatória o modelo cinético para a Rota A.

5.3.3.2. Reator PFR usando o Modelo B

Analogamente ao exposto no item anterior (item 5.3.3.1), utilizou-se o Aspen Plus® para simular a reação do ácido acético e o glicerol usando os parâmetros cinéticos do artigo de *Galan et al.* (2009) e apresentados no item 2.35.3.2.3, sob as seguintes condições operacionais:

- Alimentação de 17 kmol/h de glicerol com 5% molar de água
- Alimentação de 204 kmol/h de ácido acético (proporção de 1:12 em relação ao glicerol) com 5% molar de água
- Ácido acético em excesso como catalisador

- Temperatura das correntes de alimentação: 80°C
- Pressão: 1 bar

Figura 16. Composição molar ao longo do reator PFR para a Rota B

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

O comportamento obtido foi o mesmo observado através do reator simulado no Scilab® (ver item 5.3.2.2). A reação atinge equilíbrio com baixa conversão do glicerol e baixa seletividade de triacetina.

Figura 17. Temperatura ao longo do reator PFR para a Rota B

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

A temperatura dentro do reator aumenta pouco se comparado com o reator da Rota A, devido à baixa conversão de glicerol apresentada por esse método de esterificação do glicerol. Já é possível concluir, que o ácido sulfúrico como catalisador é mais eficiente na conversão de glicerol do que o uso de ácido acético em excesso.

Conclui-se que o software Aspen Plus reproduz de maneira satisfatória o modelo cinético para a Rota B.

5.3.4. Coluna de destilação reativa (RD)

5.3.4.1. Características da coluna RD

A coluna RD proposta é estudada variando suas condições operacionais e dimensionais, de forma a aumentar a conversão de glicerol e a seletividade de triacetina, e minimizando o consumo específico de energia.

Além disso, é adicionado hexano à coluna para potencializar o arraste de água para o topo da mesma. O hexano circula na coluna em um ciclo fechado, em que as perdas de hexano são repostas por uma corrente de *make-up*.

A coluna é estudada com o auxílio do simulador Aspen Plus®, usando o bloco “RADFRAC”.

O bloco RADFRAC do simulador Aspen Plus modela uma coluna de destilação multiestágios, sendo adequada para operações de três fases, com uma fase vapor e duas líquidas, já que ele é capaz de detectar a segunda fase líquida em qualquer parte da coluna.

Além disso, este bloco é capaz de prever o comportamento de reações químicas baseado nos parâmetros cinéticos ou de equilíbrio do sistema reacional de estudo definidos pelo usuário.

Devido a estas características, o bloco RADFRAC é o bloco indicado na modelagem de sistemas de destilação reativa.

A coluna é simulada com refeedor integrado e sem condensador. O condensador é simulado como uma operação unitária adicional à coluna, pois a corrente condensada precisa passar por um decantador para remoção da água antes de entrar na coluna novamente. O decantador é necessário para separar a água do hexano, dessa forma somente o hexano retorna à coluna na forma de refluxo (1º reciclo, que é realimentado no 1º estágio da coluna). Como já visto anteriormente, além da água, ácido acético é arrastado para o topo da coluna, e a maior parte dele fica na corrente de água decantada, sendo possível sua posterior recuperação e purificação para retirada da água e reutilização no processo.

Como o produto de fundo da coluna não atinge a pureza requerida de triacetina, essa corrente é encaminhada para outras operações unitárias de purificação. Os produtos não reagidos (glicerol, monoacetina e diacetina) recuperados das operações unitárias de purificação são realimentados à coluna RD para continuarem a reagir (2º reciclo), de forma a aumentar a conversão global do glicerol.

Um esquema ilustrativo da coluna RD é mostrado na Figura 18.

Figura 18. Esquema da coluna RD

Fonte: Elaborado pela autora

Legenda: C1: Coluna de destilação reativa; R1: Condensador de topo; D1: Decantador de água; M3: Misturador de hexano.

A determinação da configuração ótima da coluna RD passa por uma série de etapas de fechamento de ciclos para aumentar a conversão global de glicerol. Existem dois ciclos:

- Reciclo de hexano
- Reciclo de produtos não reagidos

A configuração ótima da RD é função dos seguintes fatores:

- Vazão de hexano para arraste de água. A vazão ótima equivale à mínima vazão necessária para retirar a água no topo da coluna.
- Carga térmica do condensador e do reator. As cargas térmicas ótimas são as mínimas necessárias para garantir maior seletividade de triacetina na RD.

- Número de estágios. A quantidade ótima de estágios de separação corresponde ao número mínimo necessário para garantir a separação eficiente dos produtos.
- Estágio de alimentação dos reagentes. O estágio de alimentação dos reagentes está diretamente relacionado ao tempo de residência de reação, já que a zona reativa compreende os estágios abaixo do estágio de alimentação. A definição do estágio ótimo de alimentação corresponde ao mínimo necessário para que o equilíbrio seja atingido.

A coluna RD pode ser dividida em duas zonas:

- Zona reativa: Porção da coluna onde a reação ocorre, é composta pelos estágios abaixo do estágio de alimentação até o fundo da coluna.
- Zona de separação: Porção da coluna onde há a separação dos produtos leves (hexano, água e ácido acético) que saem no topo da coluna. É composta pelos estágios acima do estágio de alimentação.

A pressão da coluna influencia a composição e a temperatura do equilíbrio gás-líquido, afetando a máxima conversão de glicerol possível e a seletividade de triacetina no fundo da coluna, como pode ser visto na Figura 19.

Figura 19. Produção de triacetina e conversão de glicerol em função da pressão de topo da coluna

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

OBS.: Resultado obtido para o Modelo B, mas o comportamento é reproduzido pelo Modelo A.

A seletividade de triacetina e a conversão de glicerol são favorecidas por pressões mais altas, sendo assim, a pressão de topo da coluna RD foi ajustada para 1 bar.

Não se optou por trabalhar com pressões mais elevadas já que o aumento da pressão acarretaria na necessidade de uso de materiais e componentes mais resistentes, o que implicaria em maiores custos de instalação e operação.

As demais condições operacionais e dimensionais da coluna RD, para cada uma das rotas de produção, são estudadas de forma a maximizar a conversão de glicerol e seletividade de triacetina, e minimizar o consumo específico de energia.

5.3.4.2. Decantador de água-hexano

Como já explicado, a corrente de topo da coluna é composta principalmente de hexano, água e ácido acético. A água é uma substância polar e o hexano é um

hidrocarboneto apolar. Devido à diferença de solubilidade e densidade entre ambos, é possível separá-los em um decantador.

A água é retirada no fundo do decantador, junto com o ácido acético também arrastado para o topo. A corrente de hexano é misturada com uma corrente de *make-up* para suprir eventuais perdas no ciclo, e é realimentada à coluna.

Essa retirada da água é favorável à seletividade de triacetina e conversão de glicerol.

De forma a maximizar a retirada da água, estudou-se a temperatura mais adequada de operação do decantador.

Figura 20. Remoção de água no decantador em função da temperatura (pressão de 1 bar)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

OBS.: Resultado obtido para o Modelo B, mas o comportamento é reproduzido pelo Modelo A.

É possível observar na Figura 20 que quanto maior a temperatura, menor é a remoção de água no decantador, significando que essa água volta para o processo.

Sendo assim, optou-se por trabalhar com uma temperatura de 5°C no decantador (remoção de 97,1% de água). Temperaturas muito mais baixas exigiriam sistemas complexos de resfriamento e por isso foram descartadas.

É possível notar também que caso optasse por trabalhar com a temperatura de 30°C, isso representaria uma remoção de água da ordem de 95,5%, ou seja, não se perderia muita eficiência e poderia ser usado um sistema de resfriamento

típico de instalações industriais com torre de resfriamento. Uma análise econômica do processo pode ser feita para que esse parâmetro seja otimizado.

5.3.5. Estudo das rotas de produção

Após a validação dos modelos cinéticos e modelo termodinâmico, parte-se para o trabalho de desenvolvimento das rotas de produção, fazendo o estudo das operações unitárias de modo a atingir os requisitos de produto e minimizar a energia específica consumida.

O desenvolvimento das unidades produtoras de triacetina se baseia nos seguintes critérios:

- Processamento de 17 kmol/h de glicerol (o que equivale a 1,5 t/h) ;
- Produto final obtido com pureza mínima de 99,5% molar;
- As correntes de reagentes apresentam 5% (molar) de água como impureza, como adotado por Hung *et al.* (2014), de forma a melhor reproduzir os produtos encontrados industrialmente;
- Temperatura de alimentação dos reagentes igual a 80°C, de forma a facilitar o escoamento do glicerol, que apresenta viscosidade alta em baixas temperaturas.
- Processo com coluna de destilação reativa, usando hexano como arrastador de água.
- Completa conversão de glicerol.
- Adotou-se sistema adiabático, sem considerar as perdas de energia para o ambiente.

A seguir são apresentados os estudos que culminaram na proposição de duas unidades produtoras de triacetina.

5.3.5.1. Desenvolvimento da Rota A

A “rota A” utiliza ácido sulfúrico como catalisador e alimentação de ácido acético em proporção estequiométrica em relação ao glicerol, ou seja, 51 kmol/h.

A determinação da configuração da RD compreende etapas iterativas de simulação. Em um primeiro momento, faz-se uma análise da coluna sem reciclos. Em seguida, uma análise da coluna com reciclo de hexano e, por fim, análise da coluna com reciclo de produtos não reagidos.

Sem fechar os reciclos, analisando a coluna RD exclusivamente, analisou-se a configuração conforme arraste de água e seletividade de triacetina.

Partindo de 20 estágios, diminuiu-se a quantidade de estágios gradativamente e o estágio de alimentação de forma a analisar a conversão de glicerol. Foi observado que para zonas reativas maiores que 12 estágios a conversão de glicerol não se alterava, ou seja, o equilíbrio tinha sido atingido. Para zonas reativas com menos de 12 estágios, as conversões de glicerol eram menores. Sendo assim, a zona reativa otimizada conta com 12 estágios. Além disso, foi observado que são necessários no mínimo 4 estágios para separação dos componentes, ou seja, para zonas de separação maiores que 4 estágios a variação de quantidade de água removida no topo da coluna pouco se altera. Como conclusão, tem-se que a quantidade ideal de estágios para a RD são 16 estágios com alimentação no 4º estágio. Colunas maiores resultam em superdimensionamento e gasto desnecessário de investimento e energia.

Após definida a quantidade ideal de estágios, variou-se a vazão de hexano para uma remoção eficiente de água e a carga térmica do refeedor, de forma a aumentar a seletividade de triacetina.

Figura 21. Seletividade de triacetina na coluna RD sem reciclos em função da carga térmica do refeedor (Rota A)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

É possível notar que a carga térmica do refeedor que resulta em maior fração molar de triacetina (diretamente proporcional à seletividade) no produto de fundo da coluna é cerca de 710 kW.

Após o fechamento dos reciclos, a carga térmica do refeedor foi reavaliada para chegar ao ponto ótimo.

Quanto maior a vazão de água no produto de fundo da coluna RD, menos eficiente é o arraste de água. Como pode ser observado na Figura 22, a vazão mássica de hexano que garante um arraste eficiente de água é da ordem de 50 a 60 kg/h de hexano. Ajustando a vazão de circulação de hexano para esta faixa e fechando o reciclo de hexano, a carga térmica do refeedor foi reavaliada para maximizar a seletividade de triacetina, conforme mostra a Figura 23.

Figura 22. Vazão de água no produto de fundo da coluna RD em função da vazão mássica de hexano (Rota A)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Figura 23. Seletividade de triacetina na coluna RD com 1º reciclo em função da carga térmica do refeedor (Rota A)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

A carga térmica otimizada para a coluna com 1º reciclo é da ordem de 740 kW. Após o fechamento do 2º reciclo essa carga térmica precisa ser reavaliada.

Com isso, parte-se para o dimensionamento da próxima coluna. A corrente de fundo da coluna RD é composta principalmente de triacetina e diacetina não reagida, além de ácido sulfúrico. A segunda coluna tem como objetivo produzir triacetina com pureza molar maior que 99,5%. A coluna foi dimensionada de forma a atender essa especificação.

A triacetina apresenta ponto de ebulição menor que a diacetina, então é retirada no topo da coluna. O produto de fundo é recuperado e realimentado na coluna RD.

A pressão de topo da coluna foi avaliada em termos de pureza de produto obtido, como mostrado na Figura 24.

Figura 24. Fração molar de triacetina no produto de topo em função da pressão do topo da coluna de purificação de triacetina (Rota A)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

É possível observar que pressões mais baixas favorecem a pureza final do produto. Sendo assim, a pressão de topo da coluna foi definida arbitrariamente como igual a 50 mmHg.

Além da pressão, a razão de refluxo influencia diretamente na pureza do produto final, como pode observado na Figura 25.

Figura 25. Fração molar de triacetina no produto de topo em função da razão molar de refluxo da coluna de purificação de triacetina (Rota A)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Uma baixa razão molar de refluxo não atende à especificação de pureza do produto. Sendo assim, a razão molar de refluxo da coluna de purificação de triacetina foi definida em 10, que é o mínimo valor capaz de atender os requisitos de pureza. Isso ocorre, pois a corrente de saída da coluna RD é rica em diacetina, e uma forma de aumentar a seletividade global de triacetina é aumentando o refluxo da coluna de purificação. Razões molares de refluxo maiores que 10 representariam em maiores gastos energéticos sem ganhos significativos de pureza de produto obtido.

Da mesma forma que para a coluna RD, a dimensão ótima da coluna de purificação da triacetina foi avaliada partindo de 20 estágios. A coluna pode ser dividida em duas zonas:

- Zona de retificação: Compreende os estágios acima do estágio de alimentação
- Zona separação/esgotamento: Compreende os estágios abaixo do estágio de alimentação

Através de cálculos iterativos, chegou-se à conclusão que a menor configuração que atende os requisitos de pureza do produto é 1 estágio para a zona de esgotamento e 15 estágios para a zona de retificação, resultando em uma coluna de 16 estágios, com alimentação no 15º estágio.

A corrente de fundo da corrente de purificação de triacetina é rica em diacetina e contém ácido sulfúrico, sendo então retornada para a coluna RD para continuar a reagir.

Conforme o perfil obtido para o estudo do reator PFR usando o modelo cinético do modelo A (ver Figura 14), todo o glicerol alimentado é rapidamente convertido. Como o ácido acético foi alimentado em razão estequiométrica, ele também é todo consumido rapidamente. Para que a diacetina não reagida continue a reagir alimenta-se excesso de ácido acético ao processo, aumentando a seletividade de triacetina. A vazão de alimentação de ácido acético é então alterada para 68 kmol/h (razão 1:4 com o glicerol), e o reciclo de produtos não reagidos é fechado.

Após o fechamento do reciclo, a carga térmica do refeedor da coluna RD é então reavaliada (Figura 26).

Figura 26. Seletividade de triacetina na coluna RD com 2º reciclo em função da carga térmica do refeedor (Rota A)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

A carga térmica que garante a maior seletividade de triacetina na coluna RD fica em torno de 890kW.

Abaixo é apresentado o esquema do fluxograma de processo resultante para a Rota A de produção de triacetina.

Figura 27. Esquemático da Rota A de produção de triacetina

Fonte: Elaborado pela autora

A corrente de make-up de ácido sulfúrico é insignificante em termos de vazão, mas é necessária para repor eventuais perdas ao longo do processo e fechar o ciclo de catalisador.

No item 5.4.1 são apresentados os resultados consolidados para a Rota A.

5.3.5.2. Desenvolvimento da Rota B

A “rota B” utiliza excesso de ácido acético como catalisador, com alimentação em proporção 1:12 em relação ao glicerol, ou seja, são alimentados 204 kmol/h de ácido acético.

Análogo ao que foi feito no desenvolvimento da Rota A, primeiramente faz-se uma análise da coluna sem reciclos, em seguida uma análise da coluna com reciclo de hexano e, por fim, análise da coluna com reciclo de produtos não

reagidos. A convergência da simulação como um todo depende dessas etapas iterativas de cálculo para que a configuração final seja aquela que minimiza o consumo específico de energia.

Sem fechar os reciclos, analisando a coluna RD exclusivamente, analisou-se a configuração conforme arraste de água e seletividade de triacetina.

Partindo de 20 estágios, diminuiu-se a quantidade de estágios gradativamente e o estágio de alimentação de forma a analisar a conversão de glicerol. Foi observado que para zonas reativas maiores que 14 estágios a conversão de glicerol não se alterava, ou seja, o equilíbrio tinha sido atingido. Para zonas reativas com menos de 14 estágios, as conversões de glicerol eram menores. Sendo assim, a zona reativa otimizada conta com 14 estágios. Diferentemente do observado na Rota A, a conversão do glicerol é baixa e, devido a isso, é importante que a zona reativa seja dimensionada de forma a atingir a máxima conversão de glicerol possível, para que o processo como um todo após o fechamento dos reciclos seja mais eficiente.

Além disso, foi observado que são necessários no mínimo 2 estágios para separação dos componentes, ou seja, para zonas de separação maiores que 2 estágios a variação de quantidade de água removida no topo da coluna pouco se altera. Como conclusão, tem-se que a quantidade ideal de estágios para a RD é de 16 estágios, com alimentação no 2º estágio. Colunas maiores resultam em superdimensionamento e gasto desnecessário de investimento e energia.

Após definida a quantidade ideal de estágios, variou-se a vazão de hexano para uma remoção eficiente de água e a carga térmica do refeedor, de forma a aumentar a seletividade de triacetina e maximizar a remoção de água do processo.

Como pode ser visto na Figura 28, para vazões circulantes de hexano maiores que 1400 kmol/h, a quantidade de água removida do processo se aproxima a 100% (aproximadamente 96%). Vazões maiores pouco impactam na remoção global de água e na seletividade de triacetina. Sendo assim, escolheu-se trabalhar na faixa de 1400 a 1600 kmol/h de hexano circulante.

Figura 28. Fração molar de triacetina no produto da coluna RD e porcentagem de remoção de água no decantador de topo da RD em função da vazão de hexano circulante (Rota B)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Após o fechamento do 1º reciclo, em que a água é removida no decantador em conjunto com o ácido acético também arrastado para o topo, a conversão de glicerol na coluna RD é estudada em termos de carga térmica do refeedor. Como pode ser observado na Figura 29, a máxima conversão de glicerol é obtida para uma faixa de trabalho de 17500 a 18500 kW de carga térmica no refeedor. Valores maiores resultam em conversões menores pois como as reações são de equilíbrio, ao voltar para a coluna, o refluxo de fundo, que é rico em produtos (monoacetina, diacetina e triacetina), acaba deslocando o equilíbrio para o sentido dos reagentes e a conversão de glicerol diminui. Valores menores não são suficientes para garantir uma retirada de produto adequada, e a separação dos produtos leves no topo fica comprometida (contaminada com produtos pesados), fugindo das especificações de pureza requeridas para o processo, e necessitando o emprego de colunas maiores.

Figura 29. Conversão de glicerol na coluna RD em função da carga térmica do refeedor (Rota B)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Após essa definição, parte-se para as etapas de purificação do produto. Nessa rota de produção admite-se excesso de ácido acético como catalisador. Devido a isso, a corrente de fundo da coluna RD contém majoritariamente ácido acético (fração molar aproximadamente 0,69). Sendo assim, é necessária uma etapa de purificação para retirada de ácido acético antes da coluna de purificação de triacetina. Além de ácido acético, a corrente de fundo da RD é composta de triacetina, glicerol, monoacetina, diacetina e água. Essa segunda coluna deve retirar o ácido acético e a água remanescente no topo (substâncias de menor ponto de ebulição), e os produtos de maior ponto de ebulição (glicerol, diacetina e triacetina) devem ser recuperados no fundo da coluna para depois voltarem como refluxo para a coluna RD. A triacetina é retirada em um estágio intermediário da coluna, conforme o perfil de temperatura ao longo da mesma. A coluna foi configurada de forma a maximizar a remoção de ácido acético e obter um produto de maior pureza possível. Partindo de 10 estágios, analisou-se a eficiência de remoção e pureza de produto obtido, aumentando gradativamente a quantidade de estágios. Observou-se que são necessários no mínimo dois estágios para a zona de retificação e treze estágios para a zona de esgotamento. Sendo assim, a corrente de entrada é alimentada no 3º estágio e

a coluna possui no total 15 estágios. A corrente intermediária de retirada de triacetina deve ficar na zona de esgotamento, e concluiu-se que são necessários dois estágios de esgotamento para obtenção de um produto com máxima fração molar de triacetina. Sendo assim, o produto intermediário é retirado no quinto estágio.

A pressão de topo da coluna foi definida de acordo com a máxima eficiência de remoção de ácido acético e a mínima perda de triacetina na corrente de topo. Essa relação é mostrada na Figura 30.

Figura 30. Fração molar de triacetina na corrente de topo e de ácido acético no produto intermediário da coluna de purificação de ácido acético em função da pressão de topo (Rota B)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Pressões menores resultam em menores perdas de produto de interesse (triacetina) e menor quantidade resultante de ácido acético no produto. Sendo assim, a pressão de topo da coluna foi definida em 50 mmHg.

Além disso, a pureza de produto obtido foi estudada em termos de razão molar de refluxo, e, como pode ser visto na Figura 31, uma maior razão molar de refluxo pouco impacta na pureza final do produto (variação de aproximadamente 0,05%), mas representa uma maior carga térmica no refeedor e condensador.

Assim, a razão molar de refluxo ótima é aquela de mínimo consumo específico de energia, ou seja, 1.

Figura 31. Cargas térmica do condensador e refeedor, e fração molar de triacetina no produto em função da razão molar de refluxo da coluna de remoção de ácido acético (Rota B)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

O produto obtido da coluna de purificação de ácido acético ainda não atende os requisitos de pureza para a triacetina. Assim, a corrente com cerca de 75% molar de triacetina é alimentada em uma terceira coluna.

Essa terceira coluna tem como objetivo produzir triacetina com 99,5% de pureza molar mínima. A coluna foi dimensionada de forma a atender essa especificação. Devido ao seu menor ponto de ebulição, a triacetina é retirada no topo da coluna. A corrente de fundo da terceira coluna, composta principalmente de glicerol e diacetina não reagidos, é recuperada e realimentada na coluna RD.

A pressão de topo da coluna foi avaliada em termos de pureza de produto obtido, e, assim como já constatado, no estudo da Rota A, menores pressões favorecem a pureza do produto, e a pressão de topo da coluna foi definida em 50 mmHg. Assim como para as demais colunas, a dimensão ótima da coluna de purificação da triacetina foi avaliada partindo de 20 estágios. Através de cálculos iterativos, chegou-se à conclusão de que a menor configuração que atende os requisitos de pureza do produto são 22 estágios para a zona de retificação e 2 estágios para a zona de esgotamento, resultando em uma coluna de 24 estágios, com alimentação no 22º estágio.

Estudou-se então a mínima razão molar de refluxo requerida para atendimento do requisito de pureza no produto. Como mostrado na Figura 32, para atendimento do requisito de pureza mínima de 99,5%, a razão molar de refluxo ótima é igual a 4. Razões molares de refluxo maiores resultam em gastos desnecessários de energia e razões molares de refluxo menores produzem produtos fora das especificações de pureza.

Figura 32. Efeito da razão molar de refluxo na fração molar de triacetina no produto (pureza)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

A corrente de fundo da coluna de purificação de triacetina é rica em diacetina, glicerol e monoacetina não reagidos. Ela é então misturada com a corrente de fundo da coluna de purificação de ácido acético e realimentada na coluna RD para continuar a reagir. Com o fechamento desse reciclo, tem-se a configuração ótima da Rota B de completa conversão de glicerol e produção de triacetina com pureza mínima de 99,5%.

Abaixo é apresentado o esquema do fluxograma de processo resultante para a Rota B de produção de triacetina.

Figura 33. Esquemático da Rota B de produção de triacetina

Fonte: Elaborado pela autora

No item 5.4.2 são apresentados os resultados consolidados para a Rota B.

5.4. Processos consolidados

O desenvolvimento das duas rotas de produção de triacetina resultou na definição de dois processos industriais (em nível conceitual). Esses dois processos possuem condições de operação e características de operações unitárias específicas.

As duas rotas de produção estudadas são:

- Rota A: Esterificação do glicerol com ácido sulfúrico como catalisador e com modelo cinético desenvolvido por Mufrodi *et al.* (2012)
- Rota B: Esterificação do glicerol catalisada com excesso de ácido acético e com modelo cinético desenvolvido por Galan *et al.* (2009)

A seguir são apresentados os fluxogramas de processo, balanço de massa, características principais dos equipamentos e condições operacionais para cada um dos processos desenvolvidos, operando em regime permanente.

5.4.1. Processo A

Após a consolidação das condições operacionais ótimas, que representam mínimo consumo específico de energia para obtenção de completa conversão de glicerol e produção de triacetina com pureza molar maior que 99,5%, obtém-se uma proposição de processo industrial para a Rota A (em nível conceitual).

5.4.1.1. Descritivo do processo

Glicerol e ácido acético são alimentados na coluna C1, de destilação reativa, onde ocorre a reação de esterificação do glicerol para produção de triacetina. Para aumentar a seletividade de triacetina frente aos demais produtos (monoacetina e diacetina) formados durante a esterificação, hexano é adicionado à coluna em um ciclo fechado. O hexano age como um arrastador de

água para o topo da coluna, fazendo com que o equilíbrio reacional seja deslocado no sentido de formação dos produtos e a seletividade de triacetina aumente.

A corrente de topo da coluna C1 é condensada e resfriada até 5°C para então ser encaminhada para um decantador (D1). No decantador, a água arrastada é separada do hexano. Junto com o arraste de água, há o arraste de uma parcela de ácido acético, que é recuperado e pode ser posteriormente encaminhado para uma unidade de purificação de ácido acético.

O hexano recuperado é misturado com uma corrente de make-up de hexano para reposição de perdas durante o processo, e realimentado na coluna C1, como refluxo, fechando o ciclo de arraste de água da coluna.

A corrente de fundo da coluna C1 é encaminhada para uma segunda coluna (C2), responsável pela purificação da triacetina e recuperação dos produtos não reagidos.

A corrente de fundo da coluna C2 é encaminhada para um vaso de refluxo (V3) onde há a injeção de um make-up de ácido sulfúrico, para reposição de eventuais perdas de catalisador ao longo do processo. No início da operação, adiciona-se uma vazão de ácido sulfúrico correspondente a 2,5% molar de glicerol, ou seja, 0,425 mol/h, que circula no processo e atua como catalisador da reação. A corrente de fundo é então realimentada na coluna C1 para que os produtos não reagidos continuem a reagir e a conversão total de glicerol seja obtida.

No topo da coluna C2 obtém-se triacetina com pureza conforme requisitado (99,98%).

5.4.1.2. Fluxograma de processo e balanço de massa

A Figura 34 apresenta o fluxograma de processo proposto para o Processo A, e a Tabela 11 as características principais das correntes.

Figura 34. Fluxograma de processo - Processo A

Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 11. Características principais das correntes - Processo A

[illegible]

Corrente	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Fração molar												
Ác. Acético	92,9ppm	130ppm	130ppm	130ppm	130ppm	0,07ppb	0,07ppb	0,07ppb	0,07ppb	0	0,07ppb	0,07ppb
Glicerol	0,3ppm	traço	traço	traço	traço	0,9ppm	0,9ppm	0,9ppm	0,9ppm	0	0,9ppm	0,9ppm
Ác. Sulfúrico	0,02	105ppb	105ppb	105ppb	105ppb	0,07	0,07	0,07	0,07	1	0,07	0,07
Triacetina	0,73	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998	0,05	0,05	0,05	0,05	0	0,05	0,05
Monoacetina	8,4ppm	traço	traço	traço	traço	0,3ppm	0,3ppm	0,3ppm	0,3ppm	0	0,3ppm	0,3ppm
Diacetina	0,25	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	0,88	0,88	0,88	0,88	0	0,88	0,88
Água	0,1ppm	0,2ppm	0,2ppm	0,2ppm	0,2ppm	traço	traço	traço	traço	0	traço	traço
Hexano	traço	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão molar (kmol/h)	22,5	177,5	177,5	177,5	161,4	153,8	153,8	6,4	6,4	0,48 mmol/h	6,4	6,4
Vazão mássica (kg/h)	4629,3	38735,3	38735,3	38735,3	35213,9	26627,8	26627,8	1107,9	1107,9	0,05 g/h	1107,8	1107,8
Temperatura (°C)	264,3	173,6	173,6	173,6	173,6	195,8	195,8	195,8	195,9	25,0	195,9	195,9
Pressão (bar)	1,2	0,07	0,07	0,07	1,5	0,07	0,07	0,07	1,0	1,0	1,0	3,0
Estado Físico	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido

Corrente	25
Fração molar	
Ác. Acético	130ppm
Glicerol	traço
Ác. Sulfúrico	105ppb
Triacetina	0,9998
Monoacetina	traço
Diacetina	1ppm
Água	0,2ppm
Hexano	0
Vazão molar (kmol/h)	16,1
Vazão mássica (kg/h)	3521,4
Temperatura (°C)	173,6
Pressão (bar)	1,5
Estado Físico	Líquido

O processo é capaz de produzir aproximadamente **3,5 t/h de triacetina** com pureza molar igual a 99,98%, a partir de 1,5 t/h de glicerol.

5.4.1.3. Avaliação das colunas

Coluna C1: Coluna de destilação reativa

A reação de esterificação do glicerol ocorre na coluna C1, a zona reativa compreende os estágios abaixo do estágio de alimentação (4º estágio), como resultado, obtém-se o perfil de temperatura apresentado na Figura 35 abaixo.

Figura 35. Perfil de temperatura da coluna C1 (Processo A)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

A temperatura aumenta ao longo da zona reativa, uma vez que a reação de esterificação do glicerol é exotérmica (Atkins, 2006).

As composições das fases vapor e líquida ao longo da coluna são apresentadas na Figura 36 e na Figura 37.

Figura 36. Perfil de composição da fase vapor da coluna C1 (Processo A)

Perfil de composição: Fase vapor

Fonte: Elaborado pela autora com Aspen Plus®

Figura 37. Perfil de composição da fase líquida da coluna C1 (Processo A)

Perfil de composição: Fase líquida

Fonte: Elaborado pela autora com Aspen Plus®

É possível observar que, a partir do 4º estágio, as frações molares de triacetina e diacetina na fase líquida aumentam gradativamente, acompanhadas do consumo de glicerol e ácido acético. A alta fração molar de água na fase vapor do topo da coluna indica a remoção da mesma, como era esperado.

Coluna C2: Coluna de purificação de triacetina

A corrente de fundo da coluna C1 é encaminhada para a coluna C2, que faz a purificação da triacetina até a pureza requerida. O perfil de temperatura dessa coluna é apresentado na Figura 38.

Figura 38. Perfil de temperatura da coluna C2 (Processo A)

Perfil de temperatura a 0,07 bar (50mmHg)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Os perfis de composição são apresentados na Figura 39 e na Figura 40.

Figura 39. Perfil de composição da fase vapor da coluna C2 (Processo A)

Perfil de composição: Fase vapor

Fonte: Elaborado pela autora com Aspen Plus®

Figura 40. Perfil de composição da fase líquida da coluna C2 (Processo A)

Perfil de composição: Fase líquida

Fonte: Elaborado pela autora com Aspen Plus®

É possível notar na Figura 39 e na Figura 40 que a fração molar de triacetina é alta no topo da coluna C2, indicando que a requisição de pureza foi obtida.

5.4.1.4. Características principais dos equipamentos

A seguir são descritos os equipamentos pertencentes ao módulo de produção de triacetina – Processo A, com base nos resultados obtidos com a simulação.

Coluna C1: Coluna de destilação reativa

Coluna de 15 estágios teóricos. Ácido acético e glicerol são alimentados no 4º estágio, assim como o refluxo de produto não reagido (corrente 23) resultante da coluna C2. O refluxo de hexano (corrente 8) é alimentado no 1º estágio da coluna.

Refrervador H1: Refervador da coluna C1

Refrervador de fundo da coluna C1, responsável pela vaporização da corrente de refluxo da seção de esgotamento da coluna.

Vazão: 11,2 t/h

Carga térmica: 891,6 kW

Temperatura: 264,3°C

Condensador R1: Condensador da coluna C1

Condensador do topo da coluna C1, responsável pela condensação da corrente de topo da coluna, e seu resfriamento até 5°C para entrada no decantador de água.

Vazão: 2,05 t/h

Carga térmica: -955,1 kW

Temperatura entrada/saída: 115,9°C / 5°C

Decantador D1: Decantador de água

Responsável pela decantação da corrente de topo da coluna C1, para separação da água do hexano. O hexano retorna à coluna como refluxo, e a água com ácido acético é corrente de subproduto do processo.

Temperatura: 5°C

Pressão: 1 bar

Vaso V1: Vaso acumulador de topo da coluna C1

Vaso de passagem da corrente decantada (corrente 5), composta principalmente de hexano. No vaso V1 é adicionada uma corrente de *make-up* de hexano para repor as perdas de hexano no processo e manter o ciclo fechado de arraste de água.

Temperatura: 5°C

Pressão: 1 bar

Make-up de hexano: 0,64 kg/h

Bomba B1: Bomba de refluxo da coluna C1

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de refluxo da coluna C1 até o topo da mesma.

Vazão: 130,6 kg/h

Pressão de descarga: 2,3 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Bomba B2: Bomba de fundo da coluna C1

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de fundo da coluna C1 até a coluna C2.

Vazão: 4,63 t/h

Pressão de descarga: 1,2 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Coluna C2: Coluna de purificação de triacetina

Coluna de 16 estágios teóricos. A corrente de fundo da coluna C1 é alimentada no 15° estágio. Coluna responsável por purificar a corrente de produto (triacetina) e separar os produtos não reagidos (monoacetina, diacetina e glicerol) para retorno para a coluna C1.

Razão de refluxo: 10

Refrervador H2: Refervador da coluna C2

Refrervador de fundo da coluna C2, responsável pela vaporização da corrente de refluxo da seção de esgotamento da coluna.

Vazão: 26,6 t/h

Carga térmica: 3011,4 kW

Temperatura: 195,8°C

Condensador R2: Condensador da coluna C2

Condensador do topo da coluna C2, responsável pela condensação da corrente de topo da coluna, para seu retorno como refluxo à mesma.

Vazão: 38,7 t/h

Carga térmica: -3241 kW

Temperatura 173,6°C

Vaso V2: Vaso acumulador de topo da coluna C2

Vaso de passagem da corrente de refluxo da coluna C2.

Temperatura: 173,6°C

Pressão: 0,07 bar

Bomba B3: Bomba de refluxo da coluna C2

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de refluxo da coluna C2 até o topo da mesma e da corrente de produto (corrente 25).

Vazão: 35,2 t/h

Pressão de descarga: 1,5 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Bomba B4: Bomba de fundo da coluna C2

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de fundo da coluna C2 até o vaso V3.

Vazão: 1,11 t/h

Pressão de descarga: 1,0 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Vaso V3: Vaso acumulador de produto não reagido

Vaso de passagem da corrente de fundo da coluna C2, composta principalmente de monoacetina, diacetina e glicerol não reagidos. Os produtos não reagidos são realimentados na coluna C1 para continuarem a reagir. No vaso V3 é adicionada uma corrente de *make-up* de ácido sulfúrico (corrente 21) para repor as perdas de ácido sulfúrico no processo e manter o ciclo fechado de catalisador.

Temperatura: 195,9°C

Pressão: 1 bar

Make-up de ácido sulfúrico: 0,05 g/h

Bomba B5: Bomba de produtos não reagidos

Bomba responsável pelo bombeamento de produtos não reagidos para a coluna C1.

Vazão: 1,11 t/h

Pressão de descarga: 3,0 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

5.4.1.5. Índices gerais

O processo A consome no total 3903 kW nos refeedores, e remove -4196,1 kW nos condensadores. Isso representa:

- Carga térmica dos refeedores: 4 MJ/kg de produto
- Carga térmica dos condensadores: -4,3 MJ/kg de produto

Estima-se para as bombas uma potência total de 0,8 CV, resultando em:

- Energia para bombeamento: 0,6 kJ/kg de produto

Além disso, para a remoção de água durante a reação, há a circulação de 130,1 kg/h de hexano, com *make-up* de 0,6 kg/h, representando:

- Adição de 0,0004 kg/h de hexano por kg/h de glicerol consumido

Nesse processo, ácido acético é adicionado em razão molar 1:4 em relação ao glicerol. Sendo assim, são alimentados 3,94 t/h de ácido acético, e recuperada uma corrente de 1,92 t/h, que contém 51% (mássico) de ácido acético e 49% (mássico) de água.

- Adição de 1,1 kg/h de ácido acético/ kg de produto

5.4.2. *Processo B*

Após a consolidação das condições operacionais ótimas, que representam mínimo consumo específico de energia para obtenção de completa conversão

de glicerol e produção de triacetina com pureza molar maior que 99,5%, é proposto um processo industrial para a Rota B (em nível conceitual).

5.4.2.1. Descritivo do processo

Glicerol e ácido acético são alimentados na coluna C1, de destilação reativa, onde ocorre a reação de esterificação do glicerol para produção de triacetina. Ácido acético age como catalisador da reação e é adicionado em excesso, na proporção molar 1:12 em relação ao glicerol. Para aumentar a seletividade de triacetina frente aos demais produtos (monoacetina e diacetina) formados durante a esterificação, hexano é adicionado à coluna em um ciclo fechado. O hexano age como um arrastador de água para o topo da coluna, fazendo com que o equilíbrio reacional seja deslocado para o sentido de formação dos produtos e a seletividade de triacetina aumente.

A corrente de topo da coluna C1 é condensada e resfriada até 5°C para então ser encaminhada para um decantador (D1). No decantador, água arrastada é separada do hexano. Junto com o arraste de água, há o arraste de uma parcela de ácido acético, que é recuperado e pode ser posteriormente encaminhado para uma unidade de purificação de ácido acético.

O hexano recuperado é misturado com uma corrente de make-up de hexano (V1) para reposição de perdas durante o processo, e realimentado na coluna C1, como refluxo, fechando o ciclo de arraste de água da coluna.

A corrente de fundo da coluna C1 é encaminhada para uma segunda coluna (C2), responsável pela remoção do excesso de ácido acético e recuperação dos produtos não reagidos. Na coluna C2, o excesso de ácido acético é removido no topo e os produtos não reagidos são recuperados no fundo, além disso, há a retirada de um produto intermediário, rico em triacetina.

A corrente de produto intermediário da coluna C2 é encaminhada para uma terceira coluna (C3), responsável pela purificação da triacetina e recuperação dos produtos não reagidos.

As correntes de fundo das colunas C2 e C3 são encaminhadas para um vaso de refluxo de produtos não reagidos (V4). A corrente de produtos não reagidos é

então realimentada na coluna C1 para que a reação continue e a conversão total de glicerol seja obtida.

No topo da coluna C3 obtém-se triacetina com pureza conforme requisitado (99,9%).

5.4.2.2. Fluxograma de processo e balanço de massa

A Figura 41 apresenta o fluxograma de processo proposto para o Processo B, e a Tabela 12 as características principais das correntes.

Figura 41. Fluxograma de processo - Processo B

Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 12. Características principais das correntes - Processo B

[illegible]

Corrente	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Fração molar											
Ác. Acético	0,69	0,98	0,98	0,98	0,98	traço	traço	traço	traço	715ppm	0,001
Glicerol	0,10	0,3ppm	0,3ppm	0,3ppm	0,3ppm	0,58	0,58	0,58	0,58	0,14	traço
Triacetina	0,12	0,6ppm	0,6ppm	0,6ppm	0,6ppm	0,04	0,04	0,04	0,04	0,71	0,999
Monoacetina	0,01	926ppm	926ppm	926ppm	926ppm	0,07	0,07	0,07	0,07	0,02	traço
Diacetina	0,06	2,3ppm	2,3ppm	2,3ppm	2,3ppm	0,32	0,32	0,32	0,32	0,12	126ppm
Água	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	traço	traço	traço	traço	0,4ppm	0,5ppm
Hexano	855ppm	0,001	0,001	0,001	0,001	traço	traço	traço	traço	traço	traço
Vazão molar (kmol/h)	144,6	203,7	203,7	203,7	101,8	19,6	19,6	69,8	69,8	23,2	80,8
Vazão mássica (kg/h)	13002,1	12057,0	12057,0	12057,0	6028,5	2488,9	2488,9	8851,9	8851,9	4484,8	17617,3
Temperatura (°C)	137,2	45,1	45,1	45,1	45,1	203,0	203,0	203,0	203,0	179,9	173,2
Pressão (bar)	1,2	0,07	0,07	0,07	1,5	0,07	1,0	0,07	0,07	0,07	0,07
Estado Físico	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor

Corrente	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Fração molar											
Ác. Acético	0,001	0,001	0,001	0,003ppm	0,003ppm	0,003ppm	0,003ppm	666ppb	666ppb	0,44	0,98
Glicerol	traço	traço	traço	4,71E-01	4,71E-01	0,47	0,47	0,55	0,55	1,6ppm	0,3ppm
Triacetina	0,999	0,999	0,999	6,16E-02	6,16E-02	0,06	0,06	0,05	0,05	0,03ppm	0,6ppm
Monoacetina	traço	traço	traço	5,74E-02	5,74E-02	0,06	0,06	0,06	0,06	0,04ppm	926ppm
Diacetina	126ppm	126ppm	126ppm	4,10E-01	4,10E-01	0,41	0,41	0,34	0,34	0,6ppm	2,3ppm
Água	0,5ppm	0,5ppm	0,5ppm	traço	traço	traço	traço	traço	traço	0,56	0,02
Hexano	traço	traço	traço	traço	traço	traço	traço	traço	traço	0,00	0,001
Vazão molar (kmol/h)	80,8	80,8	64,6	72,6	72,6	7,0	7,0	26,7	26,7	103,2	101,8
Vazão mássica (kg/h)	17617,3	17617,3	14093,8	9929,0	9929,0	961,3	961,3	3450,2	3450,2	3793,2	6028,5
Temperatura (°C)	173,2	173,2	173,2	201,6	201,6	201,6	201,6	202,6	202,6	5,0	45,1
Pressão (bar)	0,07	0,07	2,5	0,07	0,07	0,07	1,0	1,0	3,0	1,0	1,5
Estado Físico	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido

Corrente	34
Fração molar	
Ác. Acético	0,001
Glicerol	traço
Triacetina	0,999
Monoacetina	traço
Diacetina	126ppm
Água	0,5ppm
Hexano	traço
Vazão molar (kmol/h)	16,2
Vazão mássica (kg/h)	3523,5
Temperatura (°C)	173,2
Pressão (bar)	2,5
Estado Físico	Líquido

O processo é capaz de produzir aproximadamente **3,5 t/h de triacetina** com pureza molar igual a 99,9%, a partir de 1,5 t/h de glicerol.

5.4.2.3. Avaliação das colunas

Coluna C1: Coluna de destilação reativa

A reação de esterificação do glicerol ocorre na coluna C1, a zona reativa compreende os estágios abaixo do estágio de alimentação (2º estágio), como resultado, obtém-se o perfil de temperatura.

Figura 42. Perfil de temperatura da coluna C1 (Processo B)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

O processo B apresenta menor conversão de glicerol quando comparado ao processo A, isso pode ser observado na Figura 42, em que o aumento de temperatura devido à reação de esterificação do glicerol acontece somente nos estágios finais em que o tempo de residência é maior.

As composições das fases vapor e líquida ao longo da coluna são apresentadas na Figura 43 e na Figura 44.

Figura 43. Perfil de composição da fase vapor da coluna C1 (Processo B)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Figura 44. Perfil de composição da fase líquida da coluna C1 (Processo B)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

O processo B utiliza ácido acético como catalisador, e por isso há uma grande quantidade desse composto ao longo da coluna. Esse excesso de ácido acético faz com que a quantidade de hexano necessária para o arraste de água seja

muito maior que a empregada no processo A, e devido a isso, hexano é o componente com maior presença ao longo da coluna.

Coluna C2: Coluna de remoção de ácido acético

Como ácido acético em excesso é usado como catalisador, é preciso uma coluna para remoção desse excesso. Nessa coluna, triacetina é retirada em um estágio intermediário, e os produtos não reagidos são recuperados no fundo para depois retornarem para a coluna C1.

O perfil de temperatura dessa coluna é apresentado na Figura 45.

Figura 45. Perfil de temperatura da coluna C2 (Processo B)

Perfil de temperatura a 0,07 bar (50mmHg)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

As composições das fases vapor e líquida ao longo da coluna são apresentadas na Figura 46 e na Figura 47.

Figura 46. Perfil de composição da fase vapor da coluna C2 (Processo B)

Perfil de composição: Fase vapor

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Figura 47. Perfil de composição da fase líquida da coluna C2 (Processo B)

Perfil de composição: Fase líquida

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

É possível observar na Figura 46 e na Figura 47, que a fração de ácido acético no topo da coluna é alta, indicando a remoção desse componente no topo. A fração de triacetina é mais alta no ponto de remoção do produto intermediário,

como desejado. A fração dos compostos não reagidos é maior no fundo da coluna, por serem compostos mais pesados.

Coluna C3: Coluna de purificação de triacetina

O produto intermediário da coluna C2 é encaminhado para uma terceira coluna para que o requisito de pureza de triacetina seja obtido. Essa coluna tem como objetivo atingir no topo pureza molar de triacetina maior que 99,5% e recuperar no fundo os produtos não reagidos (monoacetina, diacetina e glicerol) de forma a aumentar a conversão global de glicerol. O perfil de temperatura dessa coluna é apresentado na Figura 48.

As composições das fases vapor e líquida ao longo da coluna são apresentadas na Figura 49 e na Figura 50.

Figura 48. Perfil de temperatura da coluna C3 (Processo B)

Perfil de temperatura a 0,07 bar (50mmHg)

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Figura 49. Perfil de composição da fase vapor da coluna C3 (Processo B)

Perfil de composição: Fase vapor

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

Figura 50. Perfil de composição da fase líquida da coluna C3 (Processo B)

Perfil de composição: Fase líquida

Fonte: Elaborado pela autora com *Aspen Plus®*

A alta fração molar de triacetina no topo da coluna indica que a pureza requerida foi obtida, e os compostos não reagidos saem no fundo da coluna.

5.4.2.4. Características principais dos equipamentos

Coluna C1: Coluna de destilação reativa

Coluna de 15 estágios teóricos. Ácido acético e glicerol são alimentados no 2º estágio, assim como o refluxo de produto não reagido (corrente 31) resultante das colunas C2 e C3. O refluxo de hexano (corrente 8) é alimentado no 1º estágio da coluna.

Refrervedor H1: Refervedor da coluna C1

Refrervedor de fundo da coluna C1, responsável pela vaporização da corrente de refluxo da seção de esgotamento da coluna.

Vazão: 182,3 t/h

Carga térmica: 18082,1 kW

Temperatura: 137,2°C

Condensador R1: Condensador da coluna C1

Condensador do topo da coluna C1, responsável pela condensação da corrente de topo da coluna, e seu resfriamento até 5°C para entrada no decantador de água.

Vazão: 132,4 t/h

Carga térmica: -18470,1 kW

Temperatura entrada/saída: 66,8°C/ 5°C

Decantador D1: Decantador de água

Responsável pela decantação da corrente de topo da coluna C1, para separação da água do hexano. O hexano retorna à coluna como refluxo, e a água com ácido acético é corrente de subproduto do processo.

Temperatura: 5°C

Pressão: 1 bar

Vaso V1: Vaso acumulador de topo da coluna C1

Vaso de passagem da corrente decantada (corrente 5), composta principalmente de hexano. No vaso V1 é adicionada uma corrente de *make-up* de hexano para

repor as perdas de hexano no processo e manter o ciclo fechado de arraste de água.

Temperatura: 5°C

Pressão: 1 bar

Make-up de hexano: 20,5 kg/h

Bomba B1: Bomba de refluxo da coluna C1

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de refluxo da coluna C1 até o topo da mesma.

Vazão: 128,6 t/h

Pressão de descarga: 2,3 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Bomba B2: Bomba de fundo da coluna C1

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de fundo da coluna C1 até a coluna C2.

Vazão: 130,0 t/h

Pressão de descarga: 1,2 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Coluna C2: Coluna de remoção de ácido acético

Coluna de 15 estágios teóricos. A corrente de fundo da coluna C1 é alimentada no 3° estágio, e o produto intermediário é retirado no 5° estágio. Coluna responsável por remover o excesso de ácido acético adicionado como catalisador e separar os produtos não reagidos (monoacetina, diacetina e glicerol) para retorno para a coluna C1.

Razão de refluxo: 1

Refrervador H2: Refervador da coluna C2

Refrervador de fundo da coluna C2, responsável pela vaporização da corrente de refluxo da seção de esgotamento da coluna.

Vazão: 8,85 t/h

Carga térmica: 1430 kW

Temperatura: 203°C

Condensador R2: Condensador da coluna C2

Condensador do topo da coluna C2, responsável pela condensação da corrente de topo da coluna, para seu retorno como refluxo à mesma.

Vazão: 12,1 t/h

Carga térmica: -1547,5 kW

Temperatura 45,1°C

Vaso V2: Vaso acumulador de topo da coluna C2

Vaso de passagem da corrente de refluxo da coluna C2.

Temperatura: 45,1°C

Pressão: 0,07 bar

Bomba B4: Bomba de refluxo da coluna C2

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de refluxo da coluna C2 até o topo da mesma e da corrente de ácido acético recuperado (corrente 33).

Vazão: 12,1 t/h

Pressão de descarga: 1,5 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Coluna C3: Coluna de purificação de triacetina

Coluna de 24 estágios teóricos. A corrente de produto intermediário da coluna C2 é alimentada no 22º estágio. Coluna responsável por purificar a corrente de produto (triacetina) e separar os produtos não reagidos (monoacetina, diacetina e glicerol) para retorno para a coluna C1.

Razão de refluxo: 4

Refrervedor H3: Refervedor da coluna C3

Refrervedor de fundo da coluna C2, responsável pela vaporização da corrente de refluxo da seção de esgotamento da coluna.

Vazão: 9,9 t/h

Carga térmica: 1478,4 kW

Temperatura: 201,6°C

Condensador R3: Condensador da coluna C3

Condensador do topo da coluna C3, responsável pela condensação da corrente de topo da coluna, para seu retorno como refluxo à mesma.

Vazão: 17,6 t/h

Carga térmica: -1478,4 kW

Temperatura 173,2°C

Vaso V3: Vaso acumulador de topo da coluna C3

Vaso de passagem da corrente de refluxo da coluna C3.

Temperatura: 173,2°C

Pressão: 0,07 bar

Bomba B6: Bomba de refluxo da coluna C3

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de refluxo da coluna C3 até o topo da mesma e da corrente de produto (corrente 34).

Vazão: 17,6 t/h

Pressão de descarga: 2,5 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Bomba B3: Bomba de fundo da coluna C2

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de fundo da coluna C2 até o vaso V4.

Vazão: 2,5 t/h

Pressão de descarga: 1,0 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Bomba B5: Bomba de fundo da coluna C3

Bomba responsável pelo bombeamento da corrente de fundo da coluna C3 até o vaso V4.

Vazão: 961,3 kg/h

Pressão de descarga: 1,0 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

Vaso V4: Vaso acumulador de produto não reagido

Vaso de passagem das correntes de fundo das colunas C2 e C3, compostas principalmente de monoacetina, diacetina e glicerol não reagidos. Os produtos não reagidos são realimentados na coluna C1 para continuarem a reagir.

Temperatura: 202,6°C

Pressão: 1 bar

Bomba B7: Bomba de produtos não reagidos

Bomba responsável pelo bombeamento de produtos não reagidos para a coluna C1.

Vazão: 3,5 t/h

Pressão de descarga: 3,0 bar (estimada, deve ser reavaliada conforme *layout* da instalação durante engenharia básica/detalhamento)

5.4.2.5. Índices gerais

O processo B consome no total 20990,5 kW nos refeedores, e remove 21496 kW nos condensadores. Isso representa:

- Carga térmica dos refeedores: 21,4 MJ/kg de produto
- Carga térmica dos condensadores: -21,9 MJ/kg de produto

Estima-se para as bombas uma potência total de 13,3 CV, resultando em:

- Energia para bombeamento: 10,2 kJ/kg de produto

Além disso, para a remoção de água durante a reação, há a circulação de 126,6 t/h de hexano, com make-up de 20,5 kg/h, representando:

- Adição de 0,014 kg/h de hexano por kg/h de glicerol consumido

Nesse processo, ácido acético é adicionado em razão molar 1:12 em relação ao glicerol. Sendo assim, são alimentados 11,82 t/h de ácido acético, e recuperada duas correntes: uma corrente recuperada no decantador de água de 3,8 t/h, que contém 73% (mássico) de ácido acético e 27% (mássico) de água, e outra corrente recuperada no topo da coluna C2, de 6,03 t/h, que contém 99,2%

(mássico) de ácido acético. Essas correntes podem ser posteriormente recuperadas e purificadas para serem reaproveitadas no processo.

- Adição de 3,35 kg/h de ácido acético/ kg de produto

5.5. Comparação dos processos

Os dois processos de produção de triacetina estudados no presente trabalho atingem completa conversão de glicerol e produzem triacetina com pureza molar 99,9%. A diferença principal entre os dois está no catalisador utilizado, e consequentemente, no modelo cinético. No processo A utiliza-se ácido sulfúrico como catalisador e, no processo B, excesso de ácido acético.

No processo A, a ação do ácido sulfúrico aumenta a conversão do glicerol, sendo que o mesmo é totalmente consumido numa primeira passagem pela coluna, e o refluxo é necessário somente para aumentar a seletividade de triacetina frente aos produtos secundários. No caso do processo B, a reação é mais lenta e o equilíbrio é obtido com baixa conversão de glicerol (em torno de 25%), sendo necessário o refluxo para aumentar a conversão total de glicerol e a seletividade de triacetina.

Devido ao uso de excesso de ácido acético como catalisador no processo B, é necessária uma coluna adicional de remoção de ácido acético. Além disso, esse excesso aliado à baixa conversão da reação faz com que a vazão circulante de hexano na coluna de destilação reativa necessária para a remoção de água e deslocamento do equilíbrio seja muito maior do que a necessária no Processo A. A Tabela 13 apresenta esses valores para as duas alternativas de processo.

Tabela 13. Resultados de arraste de água nos Processos A e B

	Processo A	Processo B
Vazão circulante de hexano	0,04 kg/h / kg de produto	35,94 kg/h / kg de produto
Vazão de ácido acético no topo da coluna RD	0,28 kg/h / kg de produto	1,33 kg/h / kg de produto
Vazão de ácido acético no fundo da coluna RD	28,4 mg/h / kg de produto	1,7 kg/h / kg de produto
Vazão de água no topo da coluna RD	0,27 kg/h / kg de produto	0,3 kg/h / kg de produto
Vazão de água no fundo da coluna RD	desprezível (menos que 1g)	0,01 kg/h / kg de produto
Vazão de make-up de hexano	181,7 mg/h / kg de produto	5818,1 mg/h / kg de produto

É possível notar que a quantidade de água arrastada para o topo nos dois processos é semelhante, e a diferença pode ser explicada pela maior quantidade de água presente no meio reacional para o Processo B, já que se alimenta mais ácido acético que contém 5% molar de água como impureza.

Apesar da grande diferença de vazão circulante, o Processo A é mais eficiente na remoção de água, já que a quantidade de água presente no fundo da coluna é desprezível.

Observa-se que a quantidade de ácido acético no topo e no fundo da coluna RD é consideravelmente maior no Processo B. Isso é explicado pela maior vazão de hexano requerida para o arraste de água. O hexano, além de arrastar a água, arrasta o ácido acético também, já que há a formação de um azeótropo entre o ácido acético e o hexano nas proporções mássicas de 0,06 ácido acético e 0,94 hexano (ver Tabela 8).

Essa grande diferença de vazão circulante de hexano e de ácido acético faz com que a carga térmica requerida no Processo B seja maior (cerca de 5 vezes mais

nos condensadores e refervedores e 17 vezes mais nos bombeamentos) que a carga térmica requerida no Processo A, como mostrado na Tabela 14.

Tabela 14. Consumo energético específico nos Processos A e B

	Processo A	Processo B
Carga térmica refervedores	4 MJ/kg de produto	21,4 MJ/kg de produto
Carga térmica condensadores	-4,3 MJ/kg de produto	-21,9 MJ/kg de produto
Energia para bombeamento	0,6 kJ/kg de produto	10,2 kJ/kg de produto

Além das diferenças de vazões, essa diferença de carga térmica também se acentua devido à necessidade de uma coluna adicional no Processo B para remoção do excesso de ácido acético, como resumido na Tabela 15.

Tabela 15. Características das colunas dos Processos A e B

	Processo A	Processo B
Coluna de destilação reativa	16 estágios teóricos	16 estágios teóricos
Coluna de remoção de ácido acético	Não necessária	15 estágios teóricos
Coluna de purificação de triacetina	16 estágios teóricos	24 estágios teóricos

Essa diferença resulta em maior investimento com equipamento e maior custo operacional e de manutenção no Processo B.

Entretanto, a presença de ácido sulfúrico no Processo A implica o uso de materiais específicos para ácido sulfúrico diluído. Na presença de água e baixa concentração de ácido sulfúrico há a ocorrência de corrosão de materiais como o ferro, alumínio, zinco, manganês e níquel. Para o processo A, a quantidade máxima de ácido sulfúrico nas correntes não ultrapassa 3,8% mássico, mas aliado à temperatura alta, esse composto é capaz de causar corrosão nos materiais convencionais, sendo necessária a aplicação de ligas especiais nos equipamentos e tubulações, aumentando os custos de investimento.

A Tabela 16 consolida as vantagens e desvantagens de cada processo.

Tabela 16. Vantagens e desvantagens dos Processos A e B

	Processo A	Processo B
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Mais compacto, em termos de quantidade de operações unitárias. • Menor consumo específico de energia. 	<ul style="list-style-type: none"> • Produto final não contaminado por catalisador.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Presença de ácido sulfúrico no processo e no produto final. • Possível necessidade de material especial para equipamentos e tubulações. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maior consumo de hexano. • Maior consumo de ácido acético. • Maior geração de ácido acético como subproduto, a ser purificado. • Necessária uma coluna adicional para remoção do excesso de ácido acético.

O produto obtido em ambos os processos tem especificações semelhantes, como mostra a Tabela 17.

Tabela 17. Produto obtido nos Processos A e B

Corrente	Processo A	Processo B
Fração molar		
Ác. Acético	130ppm	0,001
Glicerol	traço	traço
Ácido Sulfúrico	105ppb	-
Triacetina	0,9998	0,999
Monoacetina	traço	traço
Diacetina	1ppm	126ppm
Água	0,2ppm	0,5ppm
Hexano	0	traço
Vazão molar (kmol/h)	16,1	16,2
Vazão mássica (kg/h)	3521,4	3523,5
Temperatura (°C)	173,6	173,2
Pressão (bar)	1,50	2,5
Estado Físico	Líquido	Líquido

A presença de ácido sulfúrico no produto do Processo A, apesar da baixa concentração (105ppb), pode inviabilizar o uso da triacetina em algumas aplicações, tais como em aplicações cosméticas e de uso humano, mas não impede seu uso como aditivo do biodiesel.

.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1. Conclusões

De acordo com a análise das referências bibliográficas sobre o tema de produção de triacetina, o excesso de água formada durante o processo de esterificação do glicerol dificulta a seletividade frente ao produto de interesse, que é a triacetina. Este fato encaminhou as linhas de pesquisa existentes para estudos em que se buscou retirar a água do meio reacional para resolver o problema. Alinhado a este fato, o presente trabalho parte do conceito de destilação reativa para propor e comparar dois processos industriais de produção de triacetina. Além disso, empregou-se hexano como arrastador de água para potencializar a remoção de água na coluna RD e aumentar a seletividade de triacetina.

Visando o uso da triacetina como aditivo ao biodiesel, para melhorar suas características de escoamento e redução de emissões de poluentes, as unidades de produção de triacetina foram concebidas de forma a processar o glicerol produzido em uma unidade com capacidade compatível com uma unidade típica brasileira de produção de biodiesel.

Com base em dados cinéticos da literatura, dois processos foram concebidos e comparados:

- Processo A: Uso de ácido sulfúrico como catalisador e modelo cinético proposto por Mufrodi *et al.* (2012).
- Processo B: Uso de excesso de ácido acético como catalisador e modelo cinético proposto por Galan *et al.* (2009)

As particularidades cinéticas dos dois processos resultaram em processos distintos para obtenção do mesmo produto. Os dois processos se apresentaram viáveis em termos técnicos e capazes de produzir 3,5 t/h de triacetina com alta pureza molar (99,9%) e consumir todo o glicerol alimentado (1,5 t/h). Entretanto, as diferenças em termos energéticos e consumo de hexano indicam que o Processo A é mais eficiente. A carga térmica requerida nos revedores e condensadores do processo B é cerca de 5 vezes maior que a carga térmica requerida no Processo A, e cerca de 17 vezes maior para os bombeamentos. Além de que a vazão circulante de hexano no Processo B é aproximadamente

1000 vezes maior que no Processo A, e o make-up de hexano é cerca de 32 vezes maior no Processo B.

A adição de uma pequena quantidade de ácido sulfúrico como catalisador aumenta significativamente a conversão de glicerol e faz com que as operações unitárias necessárias para a produção de triacetina sejam mais compactas.

Com esse estudo, conclui-se que é possível tecnicamente desenvolver uma unidade de produção de triacetina capaz de processar o glicerol produzido em uma unidade de biodiesel (1,5 t/h), empregando ácido sulfúrico, ou excesso de ácido acético como catalisador.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para o desenvolvimento de próximos trabalhos é possível mencionar as seguintes:

- Desenvolvimento de estudo de estimativa de investimento para implantação e dos custos de operação de uma unidade industrial, para que seja verificada a viabilidade econômica da sua instalação.
- Realização de um trabalho de otimização dos custos de produção em função da variação das condições operacionais e de balanço de massa e energia dos processos;
- Desenvolvimento de um trabalho de análise dos processos de transferência de massa dentro das colunas para determinação da quantidade de estágios reais;
- Desenvolvimento de estudo mais detalhado dos impactos da presença de ácido sulfúrico, no caso do processo A.
- Desenvolvimento de estudos empregando diferentes tipos de catalisador, tais como catalisadores sólidos (resinas ácidas, por exemplo).
- Desenvolvimento de outros estudos empregando diferentes arrastadores de água.
- Estabelecimento de critério para medição dos ganhos energéticos, de desempenho e ambientais decorrentes do uso da triacetina em misturas com biodiesel.

REFERÊNCIAS¹

- ABNT. (2002). **NBR 6023: informação e documentação: referências: elaboração.** p. 24.
- AspenPlusHelp. (s.d.). **Aspen Plus Help.**
- Atkins, P. P. (2006). ***Atkins' Physical Chemistry, 8th, p.200-234.*** Nova Yorque: Oxford University Press.
- BRASIL. (13 de janeiro de 2005). **LEI nº 11.097.** *Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.*
- Bremus, N., Dieckelmann, G., Jeromin, L., Rupilius, W., & Schutt, H. H. (1981). **U.S. Patente Nº Patent 4,381,407.**
- Dosuna-Rodríguez, I., & Gaigneaux, E. (2012). **Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins.** *Catalysis Today* 195, pp. 14-21.
- Galan, M.-I., Bonet, J., Sire, R., Reneuau, J.-M., & Plesu, A. E. (2009). **From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis.** *Bioresource Technology* 100, pp. 3775-3778.
- Gitirana, M. L. (2007). **Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido com a Adição de Sais para Recuperação e Purificação de Ácidos Orgânicos.** *Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.* Campinas, São Paulo, Brasil.
- Gonçalves, V. L., Pinto, B. P., Silva, J. C., & Mota, C. J. (2008). **Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids.** *Science Direct - Catalysis Today* 133-135, 673-677.
- H. Perry, R., & W. Green, D. (1997). **Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th edition.** McGraw-Hill.
- H. Yalkowsky, S., He, Y., & Jain, P. (2010). **Handbook of aqueous solubility data - 2nd edition.** CRC Press.
- Hasabnis, A., & Mahajani, S. (2010). **Entrainer-Based Reactive Distillation for Esterification of Glycerol with Acetic Acid.** *Ind. Eng. Chem. Res., v.49,* pp. 9058-9067.
- Hung, S.-K., Lee, C.-C., Lee, H.-Y., Lee, C.-L., & Chien, I.-L. (2014). **Improved Design and Control of Triacetin Reactive Distillation Process for the**

¹De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 6023 (ABNT, 2002)

Utilization of Glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, pp. 11989-12002.

Kahya, D. (12 de 11 de 2014). Acesso em 21 de 01 de 2015, disponível em **Site do Greenpeace**: <http://www.greenpeace.org.uk/newsdesk/energy/news/iea-11-charts-show-how-world-could-get-fossil-fuels>

Knothe, G., Krah, J., Gerpen, J., & Ramos, L. (2006). **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher.

Lacerda, C. V., Carvalho, M. J., Ratton, A. R., Soares, I. P., & Borges, L. E. (2015). **Synthesis of Triacetin and Evaluation on Motor.** *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 8, pp. 1625-1631.

Leoneti, A. B., Aragão-Leoneti, V., & Oliveira, S. V. (2012). **Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol.** *Renewable Energy* 45, pp. 138-145.

Liao, X., Zhu, Y., Wang, S.-G., & Li, Y. (2009). **Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation.** *Fuel Processing Technology* 90, pp. 988-993.

Liao, X., Zhu, Y., Wang, S.-G., Chen, H., & Li, Y. (2010). **Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride.** *Applied Catalysis B: Environmental* 94, pp. 64-70.

Ministério de Minas e Energia. (12 de 2014). *Ministério de Minas e Energia*. Acesso em 21 de 01 de 2015, disponível em **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**: <http://www.mme.gov.br/>

Ministério de Minas e Energia. (2016). **Boletim Mensal dos Biocombustíveis**, edição nº106. Brasil.

Ministério de Minas Energia. (2011). **Plano Nacional de Eficiência Energética - Premissas e Diretrizes Básicas**. Brasil.

Mufrodi, Z., Rochmadi, S., & Budiman, A. (2012). **Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct.** *International Journal of Chemistry*, 4, 101-107.

Silva, L. N., Gonçalves, V. L., & Mota, C. J. (16 de 05 de 2010). **Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride.** *Catalysis Communications* 11, pp. 1036-1039.

Smith, P. C., Ngothai, Y., Nguyen, Q. D., & O'Neil, B. K. (2010). **Differences in rheological profile of regular diesel and bio-diesel fuel.** *Renewable Energy*, v. 35, p. 1145.

U.S. Energy Information Administration. (2016). **International Energy Outlook.** Washington, DC 20585.

Wikipedia. (2017). **Glicerol**; Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Glicerol>

Yang, F., Hanna, M. A., & Sun, R. (2012). **Value-added uses for crude glycerol-a byproduct of biodiesel production.** *Biotechnology for Biofuels*, 5-13.

Zare, A., Nabi, M. N., A. Bodisco, T., M. Hossain, F., Rahman, M. M., D. Ristovski, Z., & J. Brown, R. (2016). **The effect of triacetin as a fuel additive to waste cooking biodiesel on engine performance and exhaust emissions.** *Fuel* 182, pp. 640-649.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Validação do modelo termodinâmico do Aspen Plus®

Para validar um modelo termodinâmico escolhido no Aspen Plus® é preciso verificar se ele reproduz adequadamente as propriedades dos compostos.

Como o sistema estudado irá trabalhar com os envelopes de equilíbrio de alguns compostos, compararam-se os dados simulados pelo modelo selecionado (NTRL-HOC) com os dados experimentais obtidos da Literatura.

As figuras a seguir (Figura 51, Figura 52 e Figura 53) mostram as comparações dos envelopes de equilíbrio para a água, ácido acético e hexano.

Figura 51. Comparação do envelope de equilíbrio da Água

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 52. Comparação do envelope de equilíbrio do Ácido Acético

Curva P x T ácido acético

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 53. Comparação do envelope de equilíbrio do hexano

Curva P x T hexano

Fonte: Elaborado pela autora

Como é possível observar o modelo escolhido reproduz de maneira satisfatória as curvas de equilíbrio dos compostos e pode ser usado nas simulações.

APÊNDICE B- Código do algoritmo desenvolvido no Scilab para a Rota A

```
//
clear
T=120; // C; Temperatura do reator constante - variar manualmente
T=T+273.15; // K
V = 1; // L
Real=1.987; // cal/K.mol

//Fracoes molares na entrada:
n0(1)=3; // ácido acético
n0(2)=1; // glicerol
n0(3)=0; // monoacetina
n0(4)=0; // diacetina
n0(5)=0; // triacetina
n0(6)=0; // água

C0j=n0/V;

function dCdt=reator(t, C)

Cj=C;
k(1)=25266753.54*exp(-15456.08/(Real*T));
k(2)=13692.5*exp(-10782.09/(Real*T));
k(3)=132986.1*exp(-8078.7/(Real*T));
k(4)=331373.03*exp(-15924.92/(Real*T));
k(5)=43434.1*exp(-12372.84/(Real*T));
k(6)=203310458512.9*exp(-24491.8/(Real*T));

r(1)=k(1)*Cj(1)*Cj(2); //1a direta
r(2)=k(2)*Cj(3)*Cj(6); //1a inversa
r(3)=k(3)*Cj(3)*Cj(1); //2a inversa
r(4)=k(4)*Cj(4)*Cj(6); //2a inversa
r(5)=k(5)*Cj(4)*Cj(1); //3a direta
r(6)=k(6)*Cj(5)*Cj(6); //3a inversa

R(1)=-r(1)+r(2)-r(3)+r(4)-r(5)+r(6); //ácido acético
R(2)=-r(1)+r(2); // glicerol
R(3)=r(1)-r(2)-r(3)+r(4); // monoacetina
R(4)=r(3)-r(4)-r(5)+r(6); //diacetina
R(5)=r(5)-r(6); // triacetina
R(6)=r(1)-r(2)+r(3)-r(4)+r(5)-r(6); //água

dCdt=R;

endfunction

t=0:120:2700;
C = ode(C0j,0,t,reator)
plot(t,C')
X(:,1)=t';
X(:,2:7)=C'
```

```

print("testereator120_v2.txt",X)

k(1)=25266753.54*exp(-15456.08/(Real*T));
k(2)=13692.5*exp(-10782.09/(Real*T));
k(3)=132986.1*exp(-8078.7/(Real*T));
k(4)=331373.03*exp(-15924.92/(Real*T));
k(5)=43434.1*exp(-12372.84/(Real*T));
k(6)=203310458512.9*exp(-24491.8/(Real*T));

Y(:,1)=k
print("testek_120_v2.txt",Y)

```

APÊNDICE C -Código do algoritmo desenvolvido no Scilab para a Rota B.

```

//
clear
T=160; // C; Temperatura do reator constante - variar manualmente
T=T+273.15; // K
V = 1; // L
Real=1.987; // cal/K.mol

//Fracoes molares na entrada:
n0(1)=12; // ácido acético
n0(2)=1; // glicerol
n0(3)=0; // monoacetina
n0(4)=0; // diacetina
n0(5)=0; // triacetina
n0(6)=0; // água

C0j=n0/V;

function dCdt=reator(t, C)

Cj=C;
k(1)=0.000524*exp(-617/(Real*T));
k(2)=0.000856*exp(+3860/(Real*T));
k(3)=0.0000969*exp(+1460/(Real*T));
k(4)=216*exp(-8700/(Real*T));
k(5)=0.0626*exp(-4960/(Real*T));
k(6)=1.86*exp(-5140/(Real*T));

r(1)=k(1)*Cj(1)*Cj(2); //1a direta
r(2)=k(2)*Cj(3)*Cj(6); //1a inversa
r(3)=k(3)*Cj(3)*Cj(1); //2a inversa
r(4)=k(4)*Cj(4)*Cj(6); //2a inversa
r(5)=k(5)*Cj(4)*Cj(1); //3a direta
r(6)=k(6)*Cj(5)*Cj(6); //3a inversa

R(1)=-r(1)+r(2)-r(3)+r(4)-r(5)+r(6); //ácido acético
R(2)=-r(1)+r(2); // glicerol
R(3)=r(1)-r(2)-r(3)+r(4); // monoacetina
R(4)=r(3)-r(4)-r(5)+r(6); //diacetina
R(5)=r(5)-r(6); // triacetina
R(6)=r(1)-r(2)+r(3)-r(4)+r(5)-r(6); //água

```

```

dCdt=R;

endfunction

t=0:600:30000;
C = ode(C0j,0,t,reator)
plot(t,C')
X(:,1)=t';
X(:,2:7)=C'
print("testereator160.txt",X)

k(1)=0.000524*exp(-617/(Real*T));
k(2)=0.000856*exp(+3860/(Real*T));
k(3)=0.0000969*exp(+1460/(Real*T));
k(4)=216*exp(-8700/(Real*T));
k(5)=0.0626*exp(-4960/(Real*T));
k(6)=1.86*exp(-5140/(Real*T));

Y(:,1)=k
print("testek_160.txt",Y)

```