

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
CARBONATO DE GLICEROL

José Henrique Negri Pereira

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz

São Carlos – SP
2020

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz, DEQ/UFSCar

Convidado: Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Gustavo Dias Maia, DEQ/UFSCar

Trabalho de Graduação apresentado no dia 16 de dezembro de 2020 perante a seguinte banca examinadora:

AGRADECIMENTOS

Ao apoio e motivação da minha família em tornar o meu sonho de ser engenheiro uma realidade;

Ao professor João Paulo, pela orientação, por aceitar continuar um trabalho em andamento e sua fundamental contribuição e paciência;

Ao professor Everaldo Araújo, que iniciou o desenvolvimento deste trabalho, pelo treinamento no simulador Aspen Plus[®], bem como pela paciência, dedicação, atenção e amizade durante a graduação;

Aos professores, que durante a graduação foram fundamentais para o desenvolvimento pessoal e profissional;

Aos amigos que fiz durante a graduação e estágio que compartilharam dos mesmos objetivos e sonhos, especialmente, Hugo e João Pedro.

RESUMO

A química sustentável é uma filosofia de pesquisa e engenharia que incentiva o desenvolvimento de produtos e processos que diminuam o uso e a geração de substâncias tóxicas, onde abordagens tecnológicas para prevenção da poluição e que reduzam o consumo de recursos não renováveis são de elevada importância. Diante desse cenário, a produção de biocombustíveis tem um papel de destaque, pois apresenta inúmeros benefícios, onde se destacam a produção renovável, a redução da emissão dos gases do efeito estufa e o desenvolvimento social e regional. Entre os biocombustíveis, o biodiesel apresenta um elevado potencial para a substituição de parte dos derivados de combustível fóssil, como é o caso do diesel. A produção de biodiesel através da transesterificação de matérias-primas renováveis, como os óleos vegetais e gorduras animais, que na presença de um catalisador reagem quimicamente com um álcool, está aumentando rapidamente devido a fortes políticas e incentivos governamentais. No entanto, o aumento na produção de biodiesel gera um correspondente aumento na produção do glicerol. O glicerol é um coproduto valioso na produção de biodiesel por transesterificação e embora existam mercados para este, um aumento significativo na sua disponibilidade o desestabilizaria. Assim, a purificação do glicerol, bem como a sua conversão em produtos com valor agregado, como o carbonato de glicerol, tem alcançado um interesse crescente nos últimos anos. O carbonato de glicerol é um composto chave e multifuncional empregado como solvente, aditivo, monômero e intermediário químico. Este estudo tem como proposta a análise da produção de carbonato de glicerol através da destilação reativa, onde ocorre a transesterificação catalítica básica do glicerol purificado. Para isto, o *software* Aspen Plus[®] foi utilizado para realizar a simulação da planta química e a modelagem foi baseada no modelo termodinâmico NRTL, no modelo termodinâmico de Wilson e em uma cinética de primeira ordem em relação ao dimetilcarbonato (DMC) e ao glicerol e dependente da concentração do catalisador, que é o carbonato de potássio (K_2CO_3). O fluxograma proposto e otimizado apresentou capacidade de produção de 3757,9 kg de carbonato de glicerol por dia com um desempenho energético cerca de, pelo menos, 7% melhor do que qualquer outro reportado na literatura estudada.

ABSTRACT

Sustainable chemistry is a research and engineering area that encourages the development of products and processes that reduce the use and generation of toxic substances where technological approaches to prevent pollution and reducing the consumption of non-renewable resources are of high importance. Given this, the production of biofuels has a prominent role, as it has numerous benefits, including renewable production, reduction of greenhouse gas emissions and social and regional development. Among biofuels, biodiesel has a high potential for replacing part of fossil fuel derivatives such as diesel. The production of biodiesel through the transesterification of renewable raw materials, such as vegetable oils and animal fats, which in the presence of a catalyst reacts chemically with an alcohol, is increasing quickly due to strong government policies and incentives. However, the increase in the production of biodiesel generates a corresponding growth in the production of glycerol. Glycerol is a valuable by-product in the production of biodiesel by transesterification and although there are markets for it, a significant expansion in its availability would destabilize it. Thus, the purification of glycerol as well as the conversion of glycerol into products with added value, such as glycerol carbonate, has achieved increasing interest in recent years. Glycerol carbonate is a key and multifunctional compound used as a solvent, additive, monomer and chemical intermediate. This study proposes to analyze the production of glycerol carbonate through reactive distillation, where the basic catalytic transesterification of purified glycerol occurs. For this, the Aspen Plus[®] software was used to perform the simulation of the chemical plant and the modeling was based on the NRTL thermodynamic model, Wilson's thermodynamic model and first order rate kinetics in relation to dimethyl carbonate (DMC) and glycerol and dependent on the concentration of catalyst, which is potassium carbonate (K_2CO_3). The proposed and optimized flowchart showed a production capacity of 3757.9 kg of glycerol carbonate per day with an energy performance of at least 7% better than any other reported in the studied literature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel.	1
Figura 2.1 – Estrutura molecular do carbonato de glicerol.	5
Figura 2.2 – Reação química de transesterificação do glicerol com DMC.	6
Figura 2.3 – Fluxograma simplificado do processo de acoplamento de reação e separação azeotrópica proposto por Li e Wang (2010).	8
Figura 2.4 – Fluxograma simplificado de um processo de destilação extrativa para separação de metanol e DMC.	9
Figura 2.5 – Diagrama x-y do sistema DMC/metanol a diferentes pressões.	10
Figura 2.6 – Fluxograma simplificado de um processo de destilação com oscilação de pressão para separação de metanol e DMC.	11
Figura 2.7 – Diagrama ternário para o sistema DMC + Metanol + Glicerol (S1).	12
Figura 2.8 – Diagrama ternário para o sistema DMC + Carbonato de glicerol + Glicerol (S2).	13
Figura 2.9 – Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico a partir da polaridade dos componentes.	15
Figura 2.10 – Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico para componentes polares sem a presença de eletrólitos.	16
Figura 2.11 – Diagrama esquemático de uma coluna de destilação reativa (DR).	19
Figura 2.12 – Mecanismo de transesterificação por catalise básica.	20
Figura 3.1 – Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de carbonato de glicerol.	31
Figura 4.1 – Diagrama ternário para o sistema S1: (a) valores iniciais nulos e (b) valores iniciais de Esteban <i>et al.</i> (2014).	38
Figura 4.2 – Diagrama ternário para o sistema S2: (a) valores iniciais nulos e (b) valores iniciais de Esteban <i>et al.</i> (2014).	39
Figura 4.3 – Diagrama ternário com ponto de alimentação dos reagentes na coluna de destilação reativa (DR-1).	43
Figura 4.4 – Fluxograma do processo de produção de carbonato de glicerol.	44
Figura 4.5 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de recuperação de solvente variando a razão de refluxo.	50

Figura 4.6 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando a razão de refluxo da coluna REC-1.....	51
Figura 4.7 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de recuperação de solvente variando o prato de alimentação.....	52
Figura 4.8 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando o prato de alimentação da coluna REC-1.	52
Figura 4.9 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa variando a razão de refluxo.	53
Figura 4.10 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando a razão de refluxo na coluna ED-1.	54
Figura 4.11 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa variando o prato de alimentação do solvente.....	55
Figura 4.12 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando o prato de alimentação do solvente na coluna ED-1.	56
Figura 4.13 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa variando o prato de alimentação da mistura azeotrópica.....	57
Figura 4.14 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando o prato de alimentação da mistura azeotrópica na coluna ED-1.....	57
Figura D.1 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de purificação do carbonato de glicerol variando a razão de refluxo.....	71
Figura D.2 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando a razão de refluxo na coluna C-1.....	72
Figura D.3 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de purificação do carbonato de glicerol variando o prato de alimentação.	73
Figura D.4 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando o prato de alimentação na coluna C-1.	73

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 – Modelos e parâmetros cinéticos regredidos para reação catalisada por K_2CO_3	27
Quadro 2.2 – Modelos e parâmetros cinéticos regredidos para reação catalisada por CH_3OK	28
Quadro 3.1 – Descrição dos equipamentos utilizados na simulação.....	32
Quadro 3.2 – Parâmetros de interação binária para o modelo de Wilson do sistema DMC(1)/metanol(2).....	33
Quadro 4.1 – Dados experimentais de ELL, em base molar (x_i), do sistema ternário S1: DMC (1) + Metanol (2) + Glicerol (3).	36
Quadro 4.2 – Dados experimentais de ELL, em base molar (x_i), do sistema ternário S2: DMC (1) + Carbonato de Glicerol (2) + Glicerol (3).....	36
Quadro 4.3 – Parâmetros efetivos de interação binária (Δg_{ij}) do modelo NRTL para os sistemas S1 e S2 na temperatura de 343,2 K.....	37
Quadro 4.4 – Parâmetros efetivos de interação binária (Δg_{ij}) do modelo NRTL regredidos com Aspen Plus [®] na temperatura de 343,2 K e pressão de 101,3 kPa para os sistemas ternários S1 e S2.....	38
Quadro 4.5 – Composições azeotrópicas de dados experimentais e calculados em diferentes pressões.....	40
Quadro 4.6 – Desvio relativo percentual de temperatura e composição mássica para os modelos termodinâmicos testados.....	41
Quadro 4.7 – Parâmetros de entrada da coluna de destilação reativa (DR-1) e consumo energético.....	47
Quadro 4.8 – Configuração e consumo energético da coluna de destilação extrativa (ED-1) e coluna de recuperação de solvente (REC-1).	48
Quadro 4.9 – Dados de entrada e consumo energético da coluna de purificação do produto (C-1).	48
Quadro 4.10 – Configuração e consumo energético das bombas (P-1 e P-2) e dos trocadores de calor (E-1 e E-2).....	49
Quadro 4.11 – Calor inserido e removido para o processo de produção de carbonato de glicerol.....	49
Quadro 4.12 – Fatores modificados e comparação com a simulação inicial.	58

Quadro 4.13 – Resultados da simulação antes e após otimização do processo de produção de carbonato de glicerol.....	59
Quadro 4.14 – Calor inserido e removido para o processo inicial e otimizado de produção de carbonato de glicerol.....	60
Quadro 4.15 – Comparação entre o consumo energético do processo estudado e a literatura.....	60
Quadro A.1 – Parâmetros de interação binária do modelo NRTL.....	68
Quadro A.2 – Parâmetros de interação binária do modelo Wilson.....	68
Quadro B.1 – Temperatura, pressão e vazão de líquido e vapor na coluna de destilação reativa (DR-1).....	69
Quadro B.2 – Geração de componentes pela reação de transesterificação em kmol/h na coluna de destilação reativa (DR-1).	69
Quadro B.3 – Composição molar dos pratos da coluna de destilação reativa (DR-1).....	70

NOMENCLATURA

Variáveis

a_{ij}	Parâmetro do modelo de Wilson dado por: $\ln\left(\frac{v_j}{v_i}\right)$	-
a_{ij}	Parâmetro do modelo NRTL	-
b_{ij}	Parâmetro do modelo de Wilson, dado por: $-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{R}$	$^{\circ}\text{C}$
b_{ij}	Parâmetro de energia característica da interação das moléculas i-j no modelo NRTL, dado por: $\frac{g_{ij} - g_{jj}}{R}$	$^{\circ}\text{C}$
C_{cat}	Concentração de catalisador	<i>g/L ou %p/p</i>
C_{catI}	Concentração de catalisador solúvel na fase rica em glicerol	<i>g/L ou %p/p</i>
C_{CG}	Concentração de carbonato de glicerol	<i>kmol/m³</i>
C_{DMC}	Concentração de DMC	<i>kmol/m³</i>
C_{DMCsol}	Concentração de DMC solúvel na fase rica em glicerol	<i>kmol/m³</i>
$C_{glicerol}$	Concentração de glicerol	<i>kmol/m³</i>
C_{MeOH}	Concentração de metanol	<i>kmol/m³</i>
E_a/R	Razão da energia de ativação da reação direta e da constante universal dos gases ideais	<i>K</i>
E_{a-0}/R	Razão da energia de ativação da reação inversa e da constante universal dos gases ideais	<i>K</i>
G_{ij}	Parâmetro do modelo NRTL, dado por: $e^{(-\alpha_{ij}\tau_{ij})}$	-
G_{CG}	Geração de carbonato de glicerol	<i>kmol/h</i>
G_{DMC}	Geração de DMC	<i>kmol/h</i>
$G_{Glicerol}$	Geração de glicerol	<i>kmol/h</i>
$G_{Solvente}$	Geração de solvente	<i>kmol/h</i>
$G_{Metanol}$	Geração de metanol	<i>kmol/h</i>
g_{ij}	Energia associada à interação das moléculas i-j no modelo NRTL	<i>J/mol</i>
k_0	Fator pré-exponencial da reação direta	<i>Variável</i>
k_{-0}	Fator pré-exponencial da reação inversa	<i>Variável</i>
k_I	Constante cinética da reação direta	<i>Variável</i>
k_{-I}	Constante cinética da reação inversa	<i>Variável</i>

k_d	Constante cinética de desativação do catalisador	s^{-1}
M	Fração mássica	-
M_{DMC}	Fração mássica de DMC	-
M_{MeOH}	Fração mássica de metanol	-
m	Número de componentes para o modelo de Wilson	-
m_{cat}	Massa de catalisador	kg
MM	Massa molar	g/mol
N	Número de <i>tie-lines</i>	-
OF	Função objetivo	-
Q	Vazão molar	kmol/h
R	Constante universal dos gases ideais	Variável
RD	Desvio relativo	%
t	Tempo	min
T	Temperatura	K
T_{cal}	Temperatura calculada	K
T_{exp}	Temperatura experimental	K
v	Volume molar a 25 °C	m ³ /mol
x	Fração molar	-
x_{cal}	Fração molar calculada	-
x_{exp}	Fração molar experimental	-
x_{CG}	Fração molar de carbonato de glicerol	-
x_{DMC}	Fração molar de DMC	-
$x_{Glicerol}$	Fração molar de glicerol	-
$x_{Solvente}$	Fração molar de solvente	-
$x_{Metanol}$	Fração molar de metanol	-
X_{crit}	Conversão crítica	-
y	Variável obtida pelo simulador	-
y_{exp}	Variável obtida experimentalmente	-

Símbolos gregos

ν_i	Coeficiente de atividade do componente i	-
λ_{ij}	Energia associada à interação das moléculas i - j no modelo de Wilson	J/mol

Λ_{ij}	Parâmetro do modelo de Wilson dado por: $\frac{v_j}{v_i} e^{\left(\frac{-\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)}$	-
τ_{ij}	Parâmetro do modelo NRTL dado por: $\frac{g_{ij}-g_{jj}}{RT}$	-
$\alpha_{ij} = c_{ij}$	Parâmetro de não aleatoriedade da mistura no modelo NRTL	-
σ_T	Desvio padrão da temperatura	K
σ_x	Desvio padrão da fração molar	-
Δg_{ij}	Parâmetro de interação binária do modelo NRTL	J/mol
β	Parâmetro de desativação do catalisador	-

Abreviações

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
C-1	Coluna de purificação do produto
DR	Destilação reativa
DR-1	Coluna de destilação reativa
DSTWU	<i>Distillation Shortcut Winn-Underwood-Gilliland</i>
E-1	Trocador de calor para resfriamento de solvente
E-2	Trocador de calor para resfriamento de produto
ED-1	Coluna de destilação extrativa
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
NRTL	<i>Non Random Two Liquids</i> ou Não Aleatório de Dois Líquidos
OCDE-FAO	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
P-1	Bomba de pressurização de metanol
P-2	Bomba de pressurização de DMC
RadFrac	Bloco de destilação rigorosa
REC-1	Coluna de recuperação de solvente
S1	Sistema ternário DMC + Metanol + Glicerol
S2	Sistema ternário DMC + Carbonato de Glicerol + Glicerol
TOF	Frequência de <i>turnover</i>
UNIFAC	<i>UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients</i>

Substâncias químicas

BH	Ácido conjugado da base
CaCO₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CH₃OK	Metóxido de potássio
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
DEC	Dietilcarbonato ou carbonato de dietila
DMC	Dimetilcarbonato ou carbonato de dimetila
EC	Carbonato de etileno
H₂	Gás hidrogênio
K	Potássio
K₂CO₃	Carbonato de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
Li	Lítio
MgO	Óxido de magnésio
Na	Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE QUADROS	vii
NOMENCLATURA	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 INDÚSTRIA DE BIODIESEL E O GLICEROL	3
2.2 CARBONATO DE GLICEROL.....	4
2.2.1 Rotas de produção	5
2.3 MISTURA AZEOTRÓPICA	6
2.3.1 Destilação azeotrópica	7
2.3.2 Destilação extrativa	8
2.3.3 Destilação com oscilação de pressão	10
2.4 O EQUÍLIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	12
2.5 SIMULADOR DE PROCESSO	13
2.5.1 Aspen Plus[®]	13
2.6 MODELO TERMODINÂMICO	14
2.6.1 Modelo de Wilson	17
2.6.2 Modelo NRTL (<i>Non Random Two Liquids</i>)	17
2.7 COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA	18
2.8 MECANISMO DE REAÇÃO	19
2.9 CATALISADOR	20
2.9.1 Catalisador na região bifásica	23

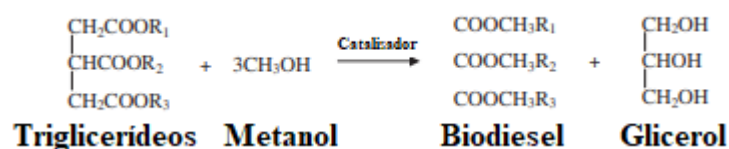
2.9.2 Carga de catalisador	23
2.9.3 Temperatura	24
2.9.4 Razão molar DMC/GLICEROL e razão de refluxo	24
2.9.5 Velocidade de agitação	25
2.10 MODELO CINÉTICO	25
2.10.1 Cinética catalisada por carbonato de potássio (K₂CO₃)	26
2.10.2 Cinética catalisada por metóxido de potássio (CH₃OK)	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 DEFINIÇÃO DO CATALISADOR	29
3.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO	30
3.3 REGRESSÃO DE DADOS E CORRELAÇÃO COM OS MODELOS TERMODINÂMICOS	33
3.4 MODELAGEM CINÉTICA	34
3.5 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	35
4 RESULTADOS	35
4.1 MODELO TERMODINÂMICO E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	35
4.2 MODELO TERMODINÂMICO E MISTURA AZEOTRÓPICA	40
4.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL	42
4.4 DESCRIÇÃO DO FLUXOGRAMA DO PROCESSO	43
4.5 CONFIGURAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E DESEMPENHO	46
4.6 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	49
4.6.1 Razão de refluxo e estágio de alimentação da coluna de recuperação de solvente (REC-1)	50
4.6.2 Razão de refluxo e estágio de alimentação da coluna de purificação de carbonato de glicerol (C-1)	53
4.6.3 Razão de refluxo e estágio de alimentação de solvente e azeótropo da coluna extrativa (ED-1)	53

4.6.4 Processo otimizado	58
4.7 COMPARAÇÃO ENTRE A SIMULAÇÃO INICIAL E A OTIMIZADA	58
4.8 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS E A LITERATURA.....	60
5 CONCLUSÃO	61
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	62
REFERÊNCIAS	63
APÊNDICE A	68
APÊNDICE B	69
APÊNDICE C	70
APÊNDICE D	71

1 INTRODUÇÃO

As últimas décadas foram marcadas por um desenvolvimento da indústria de base biológica que visa à substituição de materiais derivados do petróleo devido ao risco de esgotamento dos combustíveis fósseis e ao aumento de seus preços. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2016, o consumo mundial de petróleo totalizou 96 milhões de barris/dia, sendo este um recurso importante na sociedade por suas aplicações diversas apesar de ser uma fonte não renovável de energia. Considerando as sucessivas crises energéticas e dos combustíveis que atingem a economia global, especialmente os países que tem sua matriz baseada em derivados do petróleo, alternativas devem ser consideradas devido à rápida redução dos estoques globais deste recurso. Assim, houve um grande desenvolvimento da indústria de biodiesel que aconteceu ao passo de regulamentações sucessivas para aumentar a parte do uso de energia renovável na matriz energética tornando o biodiesel uma alternativa atraente. Diante deste cenário, uma grande oferta de glicerol é notada no mercado, pois a reação de transesterificação utilizada para a produção de biodiesel gera como principal coproduto o glicerol, como mostra a Figura 1.1 (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

Figura 1.1 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de TAN *et al.*, 2012.

O glicerol é o principal coproduto do processo de fabricação do biodiesel, onde sua geração equivale a um décimo do volume produzido (LERTLUKKANASUK *et al.*, 2013). Além disso, no período de 1999 a 2009, notou-se no mercado americano uma mudança nos principais fornecedores de glicerol, onde as indústrias de ácidos graxos e sabão eram as duas principais fontes de produção em 1999 com 47% e 24% do mercado, respectivamente. Em 2009, a indústria do biodiesel saltou de uma taxa de produção de 9% para 64% seguindo uma tendência do mercado por combustíveis de origem renovável (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

O glicerol é um composto biodegradável, comestível e não tóxico sendo, portanto, um coproduto valioso com uma ampla gama de aplicações industriais, por exemplo, em formulações e aditivos para a indústria farmacêutica, têxtil, cosmética e alimentícia (TAN *et al.*, 2012). No entanto, o mercado de glicerol não conseguiu absorver a elevada oferta deste produto ocasionada pela crescente produção de biodiesel. A superprodução de glicerol criou um excesso desta mercadoria. Assim, novos mercados ou novas aplicações do glicerol, tal como convertê-lo em produtos de valor agregado, tem que ser explorados (TAN *et al.*, 2012). Por exemplo, a oxidação de glicerol a diidroxiacetona e ácido glicérico a partir de catalisadores de ouro em suporte de carbono e a produção de 1,3-propanodiol por abordagem de engenharia metabólica (DEMIREL *et al.*, 2007).

Um valioso produto derivado do glicerol é o carbonato de glicerol que tem um valor de mercado que pode variar entre US\$ 2.400 e US\$ 8.140 por tonelada dependendo da sua pureza (KONG *et al.*, 2016 e DEMIREL e NGUYEN, 2013). Como base de comparação, em 2012, o glicerol purificado apresentou preço entre US\$ 1.100 e US\$ 3.300 por tonelada, enquanto o glicerol bruto apresentou preço entre US\$ 40 e US\$ 330 por tonelada (AYOUB e ABDULLAH, 2012). A produção de carbonato de glicerol é, em sua maior parte, realizada através da transesterificação do glicerol com o dimetilcarbonato (DMC) utilizando catalisadores básicos tanto em fase homogênea quanto na fase heterogênea, pois este modo de produção é ambientalmente seguro e utiliza recursos renováveis (KONG *et al.*, 2016).

O carbonato de glicerol é um líquido estável e incolor, com baixa toxicidade, boa biodegradabilidade e alto ponto de ebulição (WANG e LU, 2012). Além disso, pode ser aplicado industrialmente como eletrólito na indústria de semicondutores, intermediário químico na indústria de plásticos, cosméticos e polímeros, monômero na fabricação de poliésteres, policarbonatos e poliuretanos, agente de ativação de plantas na indústria agrícola e solvente em diversas aplicações, como no campo da medicina (KONG *et al.*, 2016; OCHOA-GOMEZ *et al.*, 2012).

Este trabalho tem por finalidade propor, analisar, comparar e otimizar variáveis de um processo produtivo de carbonato de glicerol em escala industrial via destilação reativa utilizando o glicerol purificado como matéria-prima. Assim, foram feitas simulações no *software* Aspen Plus[®] para analisar o processo, propor ajustes e operações de separação a fim de se obter um processo viável de produção de carbonato de glicerol via transesterificação catalítica básica do glicerol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo de destilação reativa combinado com outras operações unitárias para a síntese de carbonato de glicerol através da transesterificação catalítica do glicerol com DMC tem sido progressivamente estudado devido ao caráter promissor do carbonato de glicerol, que se deve à combinação de elevada gama de aplicações deste produto, elevados preços e uma alternativa viável para a saturação do mercado de glicerol ocasionada pelo crescimento da indústria de biodiesel. Portanto, serão revisados a presença de azeótropos e equilíbrio líquido-líquido, alternativas para separação dos componentes, modelos termodinâmicos para a estimativa de parâmetros que preveem a presença de azeótropos e equilíbrio líquido-líquido, além de catalisadores e modelos cinéticos utilizados para modelar a reação estudada.

Os estudos relacionados ao desenvolvimento e otimização de processos que envolvem a produção de produtos de valor agregado a partir do glicerol tem grande valia, uma vez que esta matéria-prima está disponível em grandes quantidades e com mercados saturados, tornando necessário o desenvolvimento de alternativas à sua simples comercialização, como é o caso da produção do carbonato de glicerol.

2.1 INDÚSTRIA DE BIODIESEL E O GLICEROL

Um óleo vegetal ou uma gordura animal pode reagir quimicamente com um álcool na presença de um catalisador para produzir um éster metílico de ácido graxo, biodiesel, no que é denominado reação de transesterificação, como mostra a Figura 1.1. Os tipos de álcool que podem reagir com os triglicerídeos incluem metanol, etanol, propanol e butanol. No entanto, o metanol é o preferido devido ao seu baixo custo e propriedades físicas e químicas (KIAKALAIIEH *et al.*, 2012).

O biodiesel é uma fonte de energia de origem renovável, assim, diferentes variedades de plantas oleaginosas podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção. Como é constituído por carbono neutro, assim como o etanol, a sua obtenção e queima não contribui para o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera. Além disso, não emite compostos de enxofre e compostos aromáticos, uma vez que não há estes elementos em sua composição (KRALOVA e SJÖBLOM, 2010).

Apesar dos benefícios associados ao biodiesel como combustível alternativo, sua principal desvantagem é o alto custo de produção em relação ao diesel de petróleo. Entretanto, o desafio para tornar a produção de biodiesel mais vantajosa em relação ao combustível fóssil está relacionado ao subproduto de sua produção, o glicerol (VEGA, 2017).

O glicerol é um subproduto importante no processo de fabricação do biodiesel, onde sua geração equivale a um décimo do volume de biodiesel. (LERTLUKKANASUK *et al.*, 2013). De acordo com o Panorama Agrícola de 2016-2025 realizado pela OCDE-FAO, a indústria de biodiesel está se expandindo e será impulsionada por políticas em vigor nos Estados Unidos, Argentina, Brasil e Indonésia e, em menor medida, pelo cumprimento da meta da Diretiva de Energia Renovável na União Europeia. É esperado um aumento de 10,4 bilhões de litros na produção de biodiesel até 2025, o que representa um crescimento de 36,7 % em comparação aos 31 bilhões de litros produzidos em 2015. Assim, um consequente aumento na geração de glicerol bruto é esperado para o período.

O glicerol gerado como coproduto na produção de biodiesel é impuro, onde metanol, ácidos graxos livres e catalisador são as três principais impurezas e, portanto, tem pouco valor econômico (KIAKALAIIEH *et al.*, 2012). Para grandes produtores, o glicerol bruto pode ser refinado e, então, vendido para utilização como intermediário em outras indústrias (WEN, 2019). Para pequenos produtores, a purificação é muito cara, portanto, inviável de ser realizada. Assim, o glicerol bruto é vendido para grandes refinarias (WEN, 2019). Porém, nos últimos anos com a rápida expansão da indústria de biodiesel o mercado está saturado com glicerol bruto e glicerol refinado resultando em quedas no preço. Como resultado, os produtores de biodiesel recebiam, em 2012, de US\$ 1.100 a US\$ 3.300 por tonelada de glicerol purificado, enquanto o glicerol bruto era comercializado entre US\$ 40 e US\$ 330 a tonelada (AYOUB e ABDULLAH, 2012). Portanto, os produtores devem buscar novos usos de valor agregado para esse glicerol excedente na sua cadeia de produção, de modo a diminuir os custos associados à indústria de biodiesel.

2.2 CARBONATO DE GLICEROL

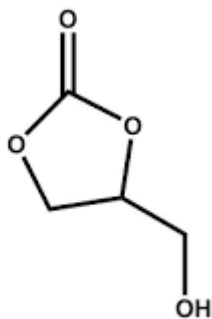
Entre os produtos químicos derivados do glicerol, está o carbonato de glicerol que é um carbonato cíclico e tem excelentes propriedades, como boa solubilidade em água, alto

ponto de ebulição, baixa toxicidade, baixa inflamabilidade, boa biodegradabilidade e alto ponto de fulgor (NOMANBHAY *et al.*, 2020).

O carbonato de glicerol é tido como um importante bloco de construção para a química verde, especialmente, no campo da química orgânica, pois é de base biológica e tem ampla reatividade (NOMANBHAY *et al.*, 2020). Por ser um solvente polar, de alto ponto de ebulição, um componente surfactante e um componente de membrana para separação de gás é considerado uma parte importante para a indústria de fabricação de revestimentos, detergentes, polímeros, tintas e lubrificantes (NOMANBHAY *et al.*, 2020). Além disso, o carbonato de glicerol também pode ser utilizado como intermediário químico para a síntese de outros compostos químicos, por exemplo, o glicidol, que é empregado na indústria têxtil, de plásticos, farmacêutica e cosmética (KONG *et al.*, 2016; OCHOA-GOMEZ *et al.*, 2012).

A Figura 2.1 mostra a fórmula estrutural do carbonato de glicerol que tem potencial para substituir o carbonato de propileno que é um derivado de origem fóssil (NOMANBHAY *et al.*, 2020).

Figura 2.1 – Estrutura molecular do carbonato de glicerol.



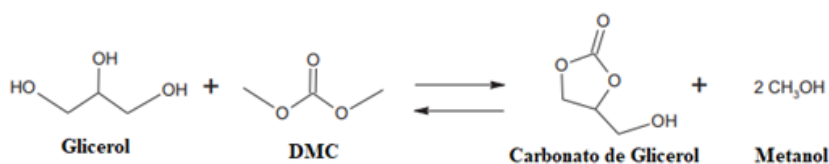
Fonte: Acervo pessoal.

2.2.1 Rotas de produção

O mercado para comercialização de glicerol é limitado e aumentos na produção de biodiesel ocasionaram uma saturação e queda nos preços. Com isso, novas aplicações foram buscadas para o glicerol, como é o caso da síntese de carbonato de glicerol. Enquanto alguns métodos de produção de carbonato de glicerol estão sendo aplicados em escala industrial, novos métodos de síntese sustentáveis estão sendo relatados. O caminho

mais ecológico para a síntese de carbonato de glicerol envolve espécies químicas, como CO, H₂, CO₂ e carbonatos orgânicos, por exemplo, carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetila (DMC) e carbonato de dietila (DEC). Outras rotas podem incluir ureia e fosgênio como reagentes, porém não são sustentáveis e apresentam alto índice de geração de poluentes ou baixas seletividades para o produto desejado (NOMANBHAY *et al.*, 2020). As principais rotas utilizadas industrialmente são aquelas que utilizam como reagente fosgênio, carbonato de etileno ou carbonato de propileno (ARAUJO, 2016). Dentre essas vias, a transesterificação entre glicerol e dimetilcarbonato (DMC), mostrada na Figura 2.2, é um método promissor, pois apresenta alta seletividade e conversão, além de ser realizado em condições moderadas de temperatura e pressão na presença de um catalisador básico, não poluente e de fácil disponibilidade, como é o caso do carbonato de potássio.

Figura 2.2 – Reação química de transesterificação do glicerol com DMC.



Fonte: Adaptado de ESTEBAN *et al.*, 2014.

2.3 MISTURA AZEOTRÓPICA

Para diversos sistemas, especialmente, aqueles formados por moléculas diferentes em tamanho e natureza química, ocorrem desvios em relação ao comportamento característico ditado pela Lei de Raoult. Quando estes desvios se tornam suficientemente grandes em relação à diferença entre as pressões de vapor ou temperatura das espécies puras, observa-se a formação de pontos extremos denominados azeótropos. Nesses pontos, um líquido em ebulição com tal composição coexiste com uma fase vapor com composição idêntica, portanto, torna-se impossível o uso das técnicas convencionais de destilação para a separação do sistema (SMITH *et al.*, 2007).

Um desvio positivo da Lei de Raoult significa que nessas misturas as forças intermoleculares entre as moléculas semelhantes são maiores que a mesma força em moléculas diferentes, assim, elas formam azeótropos de ponto de ebulição mínimo. Por outro lado, um desvio negativo da lei de Raoult significa que as forças intermoleculares

são mais fortes na solução do que entre os componentes puros, essas misturas formam azeótropos de ponto de ebulição máximo (SMITH *et al.*, 2007).

Além da classificação baseada no ponto de ebulição, um azeótropo pode ser classificado como homogêneo ou heterogêneo. No azeótropo heterogêneo, as fases líquidas se separam quando condensadas; já quando o azeótropo homogêneo é condensado as fases são totalmente miscíveis.

No processo de transesterificação catalítica do glicerol para a produção de carbonato de glicerol, gera-se metanol, que com o DMC não reagido forma um azeótropo homogêneo e de mínimo ponto de ebulição. Desta forma, torna-se um desafio a separação desta mistura azeotrópica (ZHANG *et al.*, 2017). O azeótropo de metanol e DMC é formado a 63,5 °C e 101,3 kPa, portanto, como a pressão para a reação de glicerol com DMC é, geralmente, de 101,3 kPa, a temperatura de reação não deve ser elevada para evitar que o DMC escape do meio reacional como um azeótropo (LI e WANG, 2011).

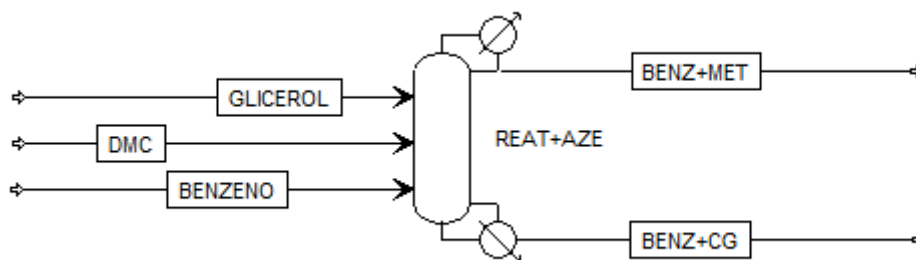
A separação do azeótropo DMC/metanol é reportada na literatura, existindo diferentes técnicas de separação. Algumas destas técnicas serão apresentadas a seguir.

2.3.1 Destilação azeotrópica

Este método consiste na utilização de um componente de arraste a fim de gerar um azeótropo ternário heterogêneo, ou seja, que forma múltiplas fases líquidas em equilíbrio com o vapor (FIGUEIRÊDO, 2009). O novo azeótropo formado é retirado no topo (azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo) da coluna, enquanto um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna (FIGUEIRÊDO, 2009). Um decantador recupera uma das fases e uma segunda coluna deve ser utilizada para recuperação do agente azeotrópico ou solução não separada.

Li e Wang (2010) propõe o acoplamento da reação e separação azeotrópica testando diversos agentes de separação, sendo o benzeno o mais efetivo. No entanto, a formação de um segundo azeótropo entre o benzeno e o metanol impossibilita sua aplicação em maior escala (VEGA, 2017). A Figura 2.3 mostra o esquema proposto pelos autores.

Figura 2.3 – Fluxograma simplificado do processo de acoplamento de reação e separação azeotrópica proposto por Li e Wang (2010).



Fonte: Acervo pessoal.

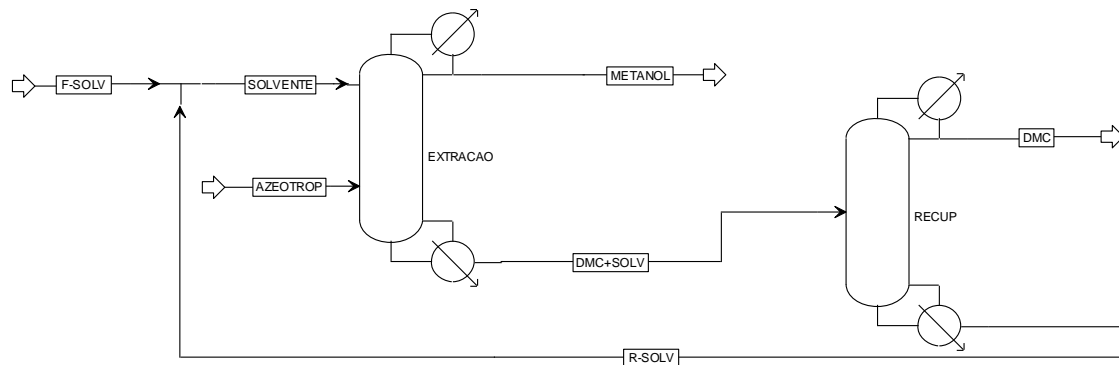
A literatura é escassa de artigos científicos que estudam a destilação azeotrópica do sistema DMC/metanol, sendo os processos descritos a seguir amplamente estudados e caracterizados em detrimento da destilação azeotrópica.

2.3.2 Destilação extrativa

A destilação extrativa é um método que utiliza grandes quantidades de solvente para tornar máxima a diferença entre as volatilidades relativas dos componentes na mistura e, conseqüentemente, alterar o equilíbrio líquido-vapor dos componentes que se deseja separar. Este solvente possui um ponto de ebulição elevado, maior do que o ponto de ebulição dos componentes a serem separados e é fundamental que a adição deste terceiro componente não cause a formação de um novo azeótropo e que não haja separação de fases líquidas. A ausência de azeótropos e a facilidade de recuperação do solvente tornam a destilação extrativa um processo mais simples e atrativo do que o método de destilação azeotrópica (FIGUEIRÊDO, 2009).

O componente mais volátil, no caso o metanol, é obtido no topo da coluna extrativa como destilado puro, enquanto que os componentes menos voláteis, DMC e solvente, saem na base da coluna por onde seguem para uma coluna de destilação convencional (coluna de recuperação), onde o solvente é recuperado e reciclado para a coluna extrativa. O projeto conceitual do sistema de duas colunas via destilação extrativa é mostrado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Fluxograma simplificado de um processo de destilação extrativa para separação de metanol e DMC.



Fonte: Acervo pessoal.

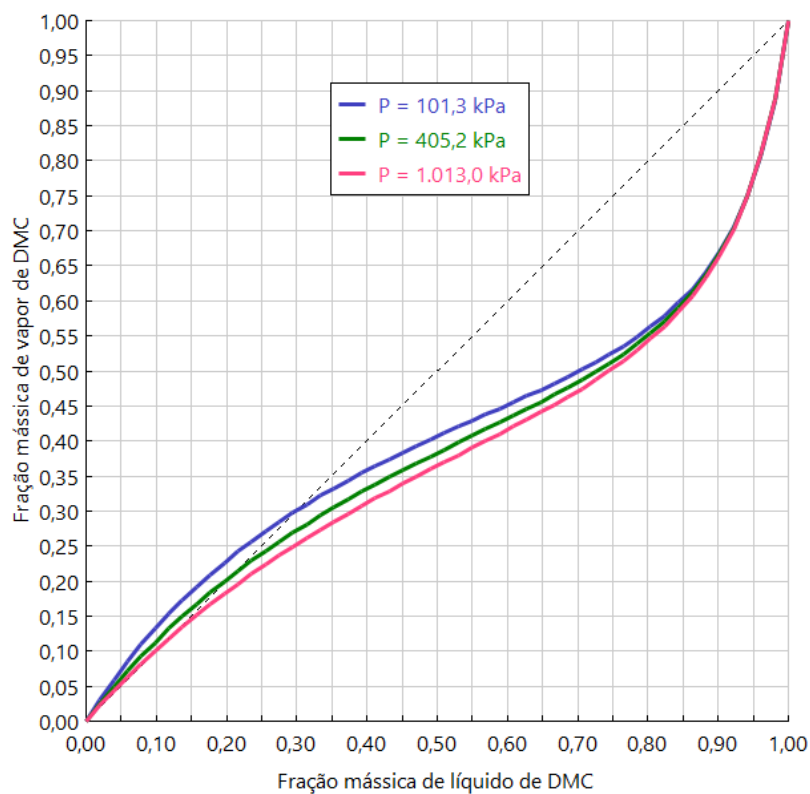
A coluna extrativa apresenta três seções de separação: a seção de retificação, que tem como função remover o solvente do produto de topo e está localizada acima do prato de alimentação do solvente; a seção extrativa que corresponde à localidade onde é realizada a separação dos componentes da mistura binária inicial, sendo que um deles é arrastado pelo solvente, e está localizada entre o prato de alimentação do solvente e o da mistura azeotrópica e, por fim, a seção de esgotamento que corresponde aos estágios situados abaixo da alimentação da mistura azeotrópica, onde o componente leve é removido do produto de fundo (FIGUEIRÊDO, 2009).

A seleção do arrastador é importante para este processo e deve seguir o conceito de aumentar a volatilidade relativa dos dois componentes originais, mas também ser de fácil separação de qualquer um desses componentes (FIGUEIRÊDO, 2009). No caso da mistura azeotrópica em questão, Wang *et al.* (2010) estudou a separação utilizando o fenol como arrastador e Hsu *et al.* (2010) comparou a eficiência da utilização de fenol, anilina e etileno glicol concluindo que a anilina apresenta melhor eficiência no processo de separação. O uso desse solvente apresentou uma carga de energia 32,8% menor para os refeedores do processo em comparação com os demais solventes; além de uma coluna para destilação extrativa menor, 48 pratos ao se utilizar fenol e 32 pratos com o uso de anilina; e uma coluna de destilação mais baixa para a recuperação de solvente, 32 pratos quando se utiliza fenol e 18 pratos para o uso da anilina.

2.3.3 Destilação com oscilação de pressão

Há dois métodos convencionais para a separação do azeótropo sem adicionar um terceiro componente. Um método é para os casos em que o azeótropo é heterogêneo, o que significa que após o resfriamento ele pode ser separado naturalmente em duas fases líquidas. No entanto, o sistema DMC/metanol não apresenta esse comportamento, portanto, este método de separação não pode ser utilizado para este sistema. Outro método é chamado de destilação com oscilação de pressão e pode ser utilizado para misturas azeotrópicas nas quais a pressão de operação tem um forte efeito na composição do azeótropo. Para o sistema DMC/metanol, o efeito da pressão na composição mássica do azeótropo é mostrado no diagrama x-y gerado a partir do modelo de Wilson, conforme mostra a Figura 2.5. Assim, um processo de duas colunas usando pressões diferentes é usado para separar completamente a mistura binária e como este tipo de destilação não requer um agente de separação de massa é um método preferível quando se pode aplicá-lo (WANKAT, 2012).

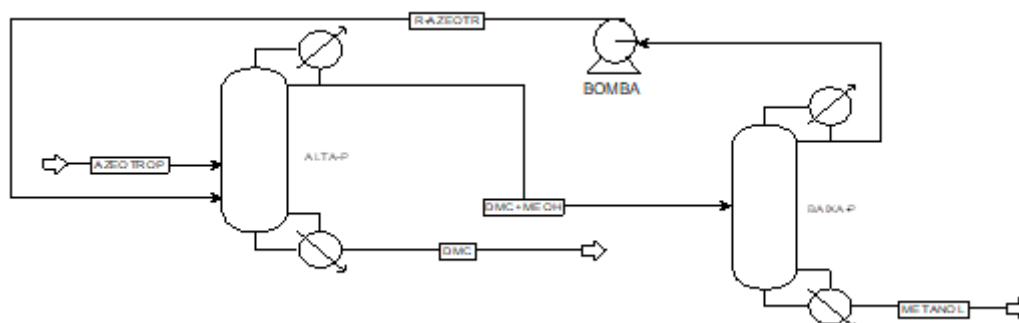
Figura 2.5 – Diagrama x-y do sistema DMC/metanol a diferentes pressões.



Fonte: Acervo pessoal.

Um esquema do fluxograma para este processo de destilação de duas pressões é mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Fluxograma simplificado de um processo de destilação com oscilação de pressão para separação de metanol e DMC.



Fonte: Acervo pessoal.

Inicialmente, alimenta-se a coluna de alta pressão com a mistura azeotrópica de metanol e DMC e como o produto de topo é mais rico em metanol do que a mistura alimentada, pois com o aumento da pressão há a modificação da composição azeotrópica e o componente mais volátil é o metanol, nesta coluna se obtém como produto de fundo DMC com pureza molar maior do que 99,0% (WANG *et al.*, 2010). O produto de topo da coluna de alta pressão, que é a mistura com composição azeotrópica na pressão da coluna, é alimentado em uma coluna de baixa pressão, onde devido à composição da mistura estar acima do ponto azeotrópico para aquela pressão é possível obter como produto de fundo metanol com pureza elevada e como produto de topo a mistura azeotrópica na pressão utilizada (WANG *et al.*, 2010).

Para a maioria dos sistemas azeotrópicos, a mudança no azeótropo com pressão é pequena e o uso do sistema mostrado na Figura 2.6 envolverá um grande fluxo de reciclagem (WANKAT, 2012). Isso faz com que a primeira coluna seja bastante grande e os custos se tornem excessivos. Wang *et al.* (2010) estudaram a destilação de oscilação de pressão para o azeótropo DMC/metanol e concluíram que este método de separação gera DMC e metanol com purezas molares superiores a 99,8%, porém não é mais econômico do que a destilação extrativa.

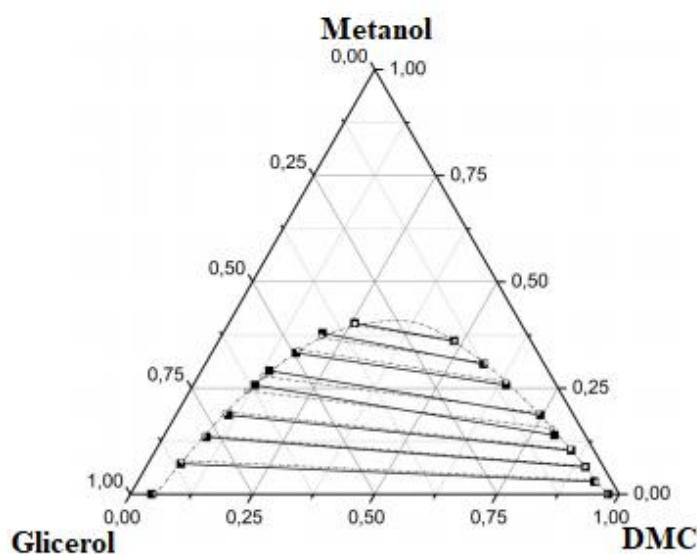
2.4 O EQUÍLIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Quando dois líquidos puros e diferentes são incapazes de se misturar em todas as proporções, eles são considerados parcialmente miscíveis. Quando esses líquidos são colocados em contato um com o outro e chegam ao equilíbrio térmico, mecânico e de fase, o resultado são duas misturas de líquidos coexistentes de composições diferentes formando assim o que é chamado de equilíbrio líquido-líquido (DEVOE, 2001).

Os critérios que devem ser respeitados para o ELL são a uniformidade de temperatura, pressão e fugacidade para cada uma das substâncias químicas presentes nas fases da mistura. Para o ELL em um sistema multicomponente a temperatura e pressão uniformes, o critério de equilíbrio é a igualdade das fugacidades de cada espécie nas fases presentes na mistura (SMITH *et al.*, 2007).

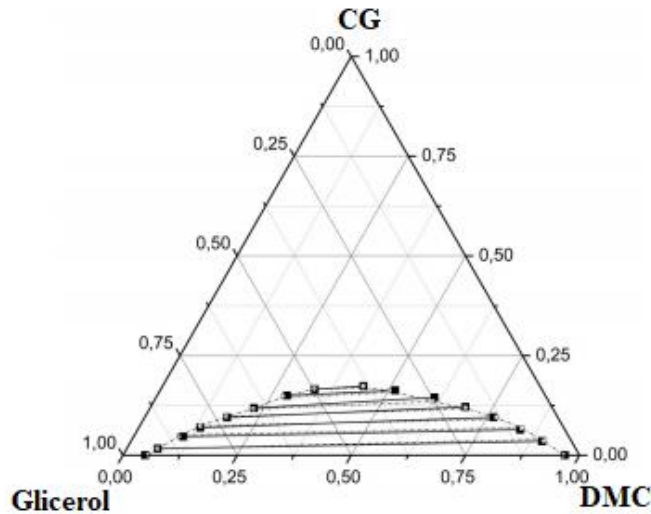
A separação de fases é geralmente o resultado de desvios positivos da lei de Raoult e, normalmente, quando ocorre a separação de fases, uma das substâncias é polar e a outra não polar (DEVOE, 2001). Para a rota de produção estudada, Esteban *et al.* (2014) estudou a formação do ELL a 343,2 K, pressão atmosférica e dividiu o equilíbrio líquido-líquido formado em dois sistemas que são: DMC + Metanol + Glicerol (S1) e DMC + Carbonato de Glicerol + Glicerol (S2). O diagrama ternário com a curva binodal obtida para cada um dos sistemas está mostrado nas Figuras 2.7 e 2.8.

Figura 2.7 – Diagrama ternário para o sistema DMC + Metanol + Glicerol (S1).



Fonte: Adaptado de ESTEBAN *et al.*, 2014.

Figura 2.8 – Diagrama ternário para o sistema DMC + Carbonato de glicerol + Glicerol (S2).



Fonte: Adaptado de ESTEBAN *et al.*, 2014.

2.5 SIMULADOR DE PROCESSO

Os simuladores de processo representam um processo químico ou físico através de modelos matemáticos, onde diversos balanços de massa e energia, equações cinéticas e cálculos termodinâmicos são realizados a fim de representar um processo ou até mesmo uma planta química (CHAVES, 2016). Entre os simuladores de processos há: ASPEN PLUS[®], ASPEN HYSYS[®], EMSO, COCO, entre outros.

2.5.1 Aspen Plus[®]

Na década de 1970, os pesquisadores do Laboratório de Energia do Instituto de Tecnologia de Massachussets desenvolveram um protótipo para simulação de processos que foi chamado de *Advanced System for Process Engineering* (ASPEN). Atualmente, o *software* Aspen Plus[®] é comercializado pela Aspen Tech e é utilizado para simulação e modelagem de processos químicos (FOGLER e GURMEN, c2001).

O simulador Aspen Plus[®] baseia-se em uma estrutura modular, onde a convergência dos ciclos da planta é feita de modo iterativo e modelos de convergência específicos para

cada módulo de simulação podem ser inseridos, assim este *software* pode ser usado em quase todos os aspectos da engenharia de processo, desde o estágio de projeto até a análise de custo e lucratividade (FOGLER e GURMEN, c2001). Possui uma biblioteca de modelos incorporada para colunas de destilação, separadores, trocadores de calor, reatores, entre outros equipamentos. Além disso, possui um banco de dados de propriedades integrado para parâmetros termodinâmicos e físicos. Durante o cálculo do fluxograma qualquer parâmetro ausente pode ser estimado automaticamente por diferentes métodos que estão inseridos no sistema (FOGLER e GURMEN, c2001).

2.6 MODELO TERMODINÂMICO

Nos dias atuais é possível configurar todas as especificações básicas da simulação e realizá-la em uma quantidade aceitável de tempo. Por outro lado, apesar das facilidades dos tempos recentes muitas vezes a falta ou erro de estimativa de propriedades físicas e químicas podem prejudicar a precisão de um projeto ou até impedir a sua execução (CARLSON, 1996).

A falta de algumas informações necessárias é um problema no simulador, uma vez que os parâmetros termodinâmicos são conhecidos para uma faixa limitada de compostos e modelos termodinâmicos, além disso, são dependentes da faixa de pressão e temperatura o que muitas vezes dificulta a criação de um vasto acervo de dados (CARLSON, 1996).

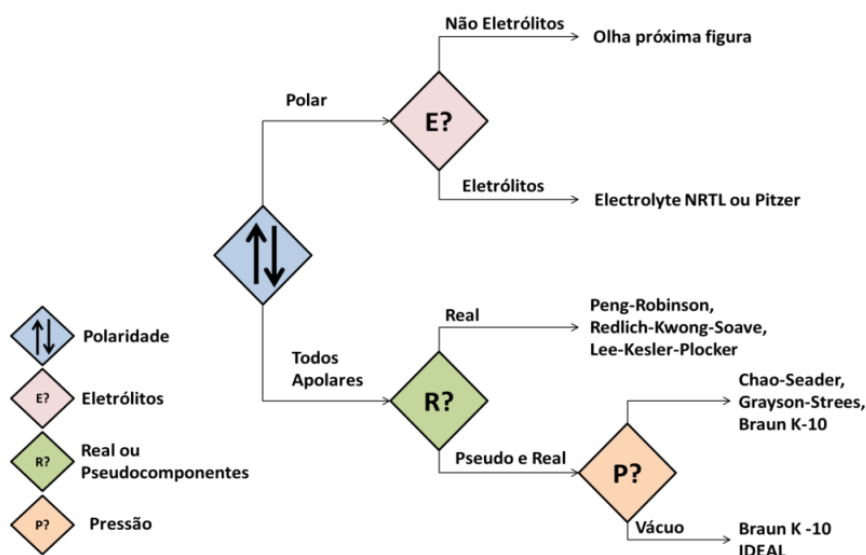
A escolha dos modelos de propriedades físicas para uma simulação não é uma tarefa fácil e tem elevada importância, pois as propriedades estimadas implicarão em todos os resultados obtidos nos equipamentos de processo. Assim, vários fatores precisam ser considerados e muitas vezes um método isolado não pode lidar com todos os sistemas encontrados na simulação. Os quatro fatores que devem ser considerados ao escolher um modelo termodinâmico são: a natureza das propriedades de interesse, a composição da mistura, faixa de pressão e temperatura e a disponibilidade dos parâmetros (CARLSON, 1996).

Como muitas simulações de processos químicos incluem destilação, extração ou evaporação, o equilíbrio líquido-vapor (ELV) é um fator importante para escolher o modelo ideal para determinação das propriedades físicas do sistema. Por outro lado, quando há a presença do equilíbrio líquido-líquido (ELL), como em processos de extração por solvente e destilação extrativa este se torna importante na decisão do melhor modelo

termodinâmico. Outra consideração importante é a entalpia de componentes puros e misturas que é necessária para operações como trocadores de calor, colunas de destilação e reatores (CARLSON, 1996).

Para realizar uma seleção adequada do modelo termodinâmico do processo foi escolhido o método desenvolvido pelo engenheiro de tecnologia da Aspen, Eric Carlson, que se baseia em um modelo de perguntas sobre as características físico-químicas do sistema em questão. As Figuras 2.9 e 2.10 apresentam o modelo de fluxograma necessário para a tomada de decisão.

Figura 2.9 – Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico a partir da polaridade dos componentes.

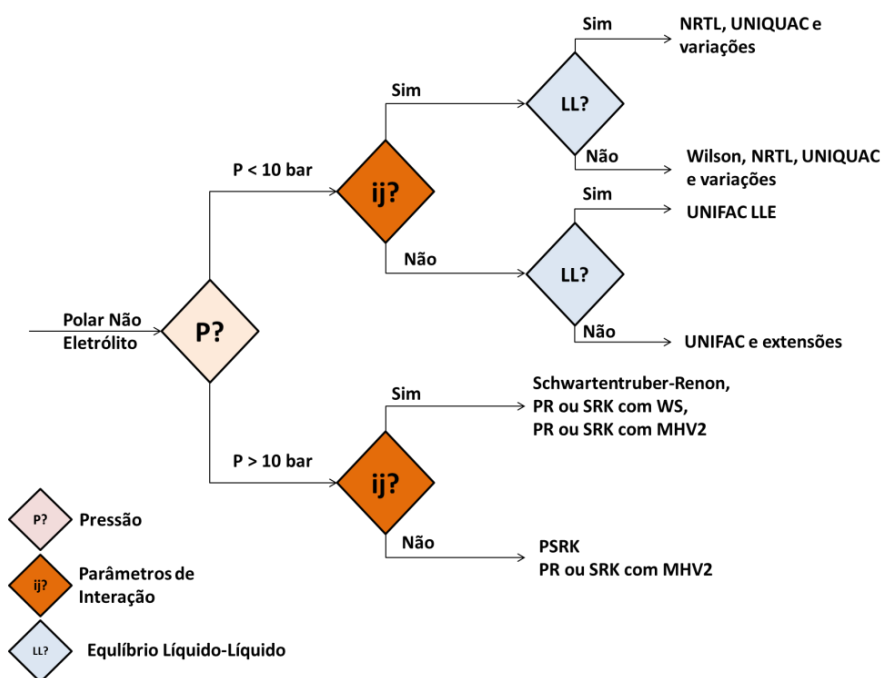


Fonte: Adaptado de CARLSON, 1996.

Na Figura 2.9, o primeiro critério para a seleção do modelo termodinâmico é a polaridade dos componentes. A polaridade determina o tipo de interação intermolecular que a mistura pode apresentar; além do mais, de acordo com o diagrama proposto o caminho polar deve ser mantido mesmo que apenas um dos componentes seja polar. A segunda decisão se baseia na presença de eletrólitos na mistura polar, ou seja, o segundo parâmetro analisado é dependente da primeira escolha. Caso as substâncias sejam apolares, a segunda decisão leva em consideração a existência de pseudocomponentes, que são utilizados para agrupar moléculas similares, normalmente hidrocarbonetos, e simplificar o cálculo das propriedades de misturas complexas, como é o caso do óleo cru.

Na Figura 2.10 é ilustrado o fluxograma para o caso de uma mistura polar onde não há a presença de eletrólito. O primeiro critério do fluxograma está relacionado à pressão do sistema estudado, em sequência é analisado se os parâmetros de interação binária estão disponíveis. Se o sistema estiver em pressões inferiores a 10 bar é analisado um terceiro parâmetro que é a presença de equilíbrio líquido-líquido dentro da mistura.

Figura 2.10 – Fluxograma de decisão para escolha do modelo termodinâmico para componentes polares sem a presença de eletrólitos.



Fonte: Adaptado de CARLSON, 1996.

Sabe-se que no processo de transesterificação de glicerol com DMC surgem alguns sistemas devido à baixa miscibilidade dos reagentes, isto é, há formação de um equilíbrio líquido-líquido (ELL), além disso, há a formação de um azeótropo homogêneo entre DMC e metanol cuja determinação assertiva dos parâmetros termodinâmicos é de relevada importância para o estudo e desenvolvimento do processo de produção de carbonato de glicerol. Assim, com auxílio do fluxograma decisório, mas validado posteriormente com dados da literatura, foi determinado que o modelo termodinâmico NRTL é o mais adequado para as seções onde o ELL é de maior importância e o modelo de Wilson para os locais onde a composição azeotrópica tem maior relevância. Sendo assim, a seguir será realizada uma descrição detalhada desses modelos.

2.6.1 Modelo de Wilson

No modelo de Wilson, considera-se que ao redor de cada molécula existe uma composição local que é diferente da composição média, pois é assumido que a composição local das moléculas é dependente da diferença de tamanho e da energia de interação entre elas. Esse modelo representa bem as soluções em que se tem um soluto polar em solvente apolar, bem como sistemas não ideais e azeótropos homogêneos (EDWARDS, 2000; ASPEN TECHNOLOGY, 2010).

O coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo de Wilson é dado por:

$$\ln \gamma_i = -\ln\left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}\right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (2.1)$$

onde m representa o número de componentes do sistema, x a fração molar e Λ_{ij} é representado pela equação:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (2.2)$$

onde os termos v_i e v_j representam o volume molar dos componentes puros a 25°C, R representa a constante universal dos gases ideais e λ_{ij} e λ_{ii} representam a energia característica à interação i - j e i - i das moléculas.

No modelo original $\ln(v_j/v_i)$ é representado por a_{ij} e $-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/R$ é representado por b_{ij} . O modelo de Wilson apresenta dois parâmetros ajustáveis para cada par binário, isto é Λ_{ij} e Λ_{ji} (PRAUSNITZ *et al.*, 1998).

2.6.2 Modelo NRTL (*Non Random Two Liquids*)

O modelo NRTL foi desenvolvido por Renon e Prausnitz em 1968, baseado no modelo sugerido por Wilson em 1964 sobre a relação entre as moléculas em uma composição local. Além disso, para a construção deste modelo é aplicada a teoria da não aleatoriedade da mistura. Para sistemas que apresentam não idealidade moderada, o

modelo NRTL não apresenta vantagens, mas é importante para sistemas fortemente não ideais, sistemas com equilíbrio líquido-líquido e para previsão de azeótropos heterogêneos (EDWARDS, 2000; ASPEN TECHNOLOGY, 2010).

O coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo de NRTL é dado por:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ij} X_j}{\sum_{k=1}^N G_{kj} X_k} + \sum_{j=1}^N \frac{X_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} X_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N X_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} X_k} \right) \quad (2.3)$$

onde N representa o número de componentes do sistema, x a fração molar e, τ_{ij} e G_{ij} são representados pelas equações:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}, \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (2.4)$$

$$G_{ij} = e^{(-\alpha_{ij}\tau_{ij})}, \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.5)$$

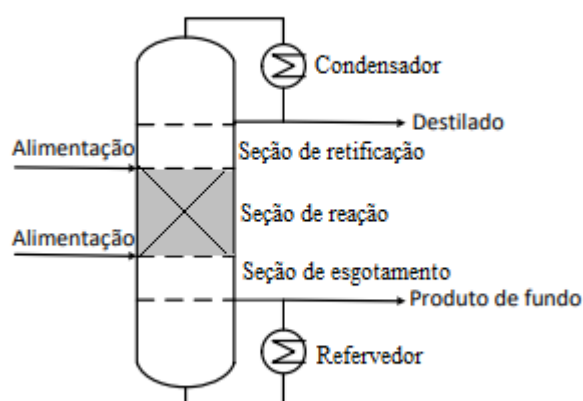
onde R é a constante universal dos gases ideais e pode-se representar o termo $(g_{ij} - g_{jj})/R$ por b_{ij} .

Assim, este modelo apresenta três parâmetros ajustáveis para cada par binário (b_{ij} , b_{ji} e α_{ij}). Os parâmetros b_{ij} e b_{ji} representam a energia característica à interação i-j das moléculas, já o parâmetro α_{ij} está relacionado com a não aleatoriedade da mistura (PRAUSNITZ *et al.*, 1998).

2.7 COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA

Em uma estrutura de processo químico clássica, a reação química e o processo de separação dos produtos desejados, normalmente a destilação, são realizados em sequência. No entanto, essa estrutura pode ser significativamente melhorada pelo acoplamento da reação e destilação em uma única unidade multifuncional que é chamada de destilação reativa (SHARMA e MAHAJANI, 2003) e é mostrada na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Diagrama esquemático de uma coluna de destilação reativa (DR).



Fonte: Adaptado de AGIRRE *et al.*, 2011.

Como vantagens dessa integração, podem ser citadas a superação de limitações de equilíbrio químico, maiores seletividades alcançadas, a utilização do calor de reação para o processo de destilação acoplado, maior facilidade para separação de misturas azeotrópicas e o menor uso de solventes. Além disso, no âmbito econômico, ao se utilizar a destilação reativa em que há maior eficiência do processo, ocorrem menores investimentos e custos operacionais (SHARMA e MAHAJANI, 2003).

Neste trabalho, o processo de destilação reativa será utilizado para produzir carbonato de glicerol a partir da transesterificação de glicerol com DMC. Como verificado por Wang *et al.* (2015), o DMC não funciona apenas como reagente, mas também como agente azeotrópico para remover o metanol da seção reativa da coluna de destilação reativa. Assim, o processo proposto é um processo de acoplamento entre a destilação azeotrópica e a destilação reativa.

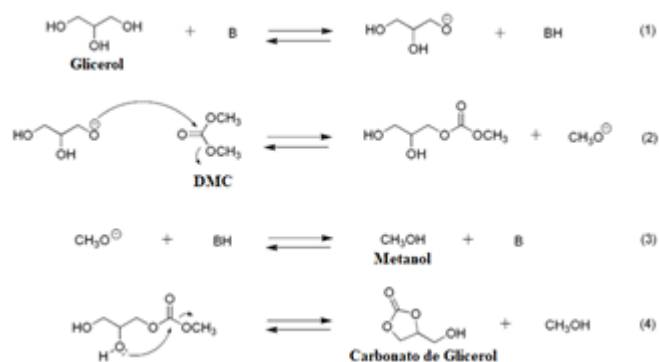
2.8 MECANISMO DE REAÇÃO

Inicialmente, na ausência de qualquer catalisador, os reagentes na reação de transesterificação utilizando o DMC como fonte de carbonato apresentam uma miscibilidade muito baixa entre si, o que resulta num sistema bifásico líquido-líquido do tipo emulsão. No entanto, à medida que a reação ocorre e os produtos são gerados, o

sistema evolui para um líquido monofásico (ESTEBAN *et al.*, 2014; WANG e LU, 2012). O desempenho da reação entre glicerol e DMC sob diferentes condições de operação e catalisadores tem sido amplamente abordado, entretanto, os aspectos cinéticos desse processo não recebem a mesma atenção.

O mecanismo pelo qual a transesterificação do glicerol com o DMC ocorre requer um catalisador básico. A transesterificação catalisada por uma base prossegue através de um ânion alcóxido, como mostra a Figura 2.12. O primeiro passo é uma reação entre o próton de um dos dois grupos hidroxila do glicerol e o catalisador básico para produzir o ânion gliceróxido e o ácido conjugado da base (BH). Tendo em conta a baixa acidez do grupo hidroxila é necessária uma base forte para que a reação ocorra. No segundo passo, o ânion gliceróxido ataca o carbono carbonílico de uma molécula de DMC levando à formação do intermediário metil-gliceril-carbonato mais um ânion metóxido que, no terceiro passo, reage com o ácido conjugado da base produzindo metanol e regenerando a base. Por fim, no quarto passo, o metil-gliceril-carbonato sofre uma reação de ciclização através de um ataque nucleófilo do oxigênio do grupo hidroxila secundário ao carbono carbonílico gerando carbonato de glicerol e mais uma molécula de metanol (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2014).

Figura 2.12 – Mecanismo de transesterificação por catalise básica.



Fonte: Adaptado de OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2009 e LIU *et al.*, 2014.

2.9 CATALISADOR

Um dos pontos fundamentais para o desenvolvimento industrial de um processo químico é encontrar um catalisador que, em condições experimentais moderadas, leva o

processo a obter resultados promissores e satisfatórios a fim de ser otimizado e implementado em larga escala. Assim sendo, Ochoa-Gómez *et al.* (2009) estudaram duas variáveis: primeiro a natureza catalítica de catalisadores comercialmente disponíveis em escala industrial, ou seja, catalisadores básicos e ácidos de características homogêneas e heterogêneas. A outra variável estudada foi a temperatura devido a sua forte influência na taxa de reação.

Ao se utilizar catalisadores ácidos a reação dificilmente se processa. Se considerados os catalisadores ácidos heterogêneos, como resinas de troca iônica, pode se atribuir a ineficiência da difusão dos reagentes hidrofílicos à superfície hidrofóbica encontrada nos locais catalíticos ácidos dentro dessas resinas (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2009). Além do mais, a atividade catalítica também é muito baixa para catalisadores homogêneos, como o ácido sulfúrico e o ácido p-toluenossulfônico. A reação catalisada por um ácido é cineticamente controlada e apresenta baixa seletividade que pode ser atribuída ao controle da taxa de ciclização do intermediário do carbonato de glicerol, como mostra a última etapa da Figura 2.12. Além disso, se observa uma semelhança com resultados obtidos para a produção de biodiesel por transesterificação de óleo vegetal com metanol, onde a transesterificação catalisada por ácido também é mais lenta do que a mesma reação catalisada por uma base (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2009).

Para os catalisadores básicos a reação se processa, contudo a taxa de reação é afetada pela temperatura, assim conversões inferiores a 10% são obtidas à temperatura ambiente (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2009). Quanto maior a temperatura, maiores as conversões e os rendimentos, de tal forma que conversões e rendimentos acima de 98% podem ser obtidos a 75 °C para catalisadores homogêneos, como hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K₂CO₃) e hidróxido de sódio (NaOH), bem como valores superiores a 90% para catalisadores heterogêneos de óxido de cálcio (CaO) calcinados a 900 °C durante uma noite. Além disso, os resultados sugerem que um menor tempo de reação pode ser utilizado para que conversões e rendimentos desejáveis sejam alcançados, o que é importante do ponto de vista industrial. Contudo, os catalisadores homogêneos podem levar a alguns problemas derivados do procedimento necessário para separá-los do produto gerado (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2009).

Para catalisadores básicos heterogêneos a atividade catalítica depende da natureza e propriedades do catalisador, pois conversões e rendimentos variam em uma ampla faixa quando a reação se processa a temperaturas moderadas. Para a reação proposta e catalisadores estudados por Ochoa-Gómez *et al.* (2009), a seguinte ordem de atividade

catalítica foi apresentada para os catalisadores heterogêneos não calcinados: $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{CaCO}_3$.

As atividades catalíticas do CaCO_3 e CaO dependem do pré-tratamento térmico desses materiais. Por exemplo, se o CaO for calcinado durante uma noite a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a conversão obtida aumenta de 74,4% para 94,1% e o rendimento sobe de 64,0% para 91,1%. Da mesma forma, se CaCO_3 é calcinado, a conversão da reação aumenta de <5% para 46,1% quando a temperatura é de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e para 91,5% quando a temperatura é de $900\text{ }^\circ\text{C}$ (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2009).

Quando comparado com os catalisadores heterogêneos básicos, a atividade catalítica é maior em meio homogêneo, pois durante a reação é necessária a formação do ânion gliceróxido que depende do contato próximo entre o glicerol e os sítios catalíticos básicos, sendo o processo facilitado pelo fato da reação ocorrer em meio homogêneo e da força da base do catalisador que deve ser alta o suficiente para abstrair um próton do grupo hidroxila do glicerol (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2009). Assim, uma vez que as moléculas de glicerol devem se difundir da solução para a superfície sólida através da camada limite líquido-catalisador em um meio heterogêneo, a resistência à transferência de massa torna-se uma limitação para reações deste tipo. Além disso, para resinas de troca iônica a mesma limitação explica o baixo rendimento e conversão. Para superar essa desvantagem, a força da base do catalisador deve ser maior para a transesterificação heterogênea do que para a homogênea (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2009).

Em seu trabalho, Esteban *et al.* (2015a) compara os resultados experimentais da conversão e frequência de *turnover* (TOF), isto é, a quantidade de produto gerado em relação a quantidade de catalisador inserida no meio reacional em um determinado tempo, usando diferentes catalisadores homogêneos com tempo de reação de uma hora, temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar de entrada DMC/Glicerol de 3, concentração de catalisador de 1% p/p e velocidade de agitação de 1500 rpm. Assim, concluiu que os carbonatos apresentam uma atividade significativamente maior que os carbonatos hidrogenados, pois a basicidade é mais fraca nos últimos sais. Quanto aos metais alcalinos, observou-se que a ordem de atividade dos carbonatos e dos carbonatos hidrogenados foi $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Em outro estudo comparativo, Esteban *et al.* (2015b) analisa o desempenho do carbonato de potássio (K_2CO_3) e do metóxido de potássio (CH_3OK) concluindo que a TOF do metóxido de potássio é 19,89 vezes maior que o do carbonato de potássio a $66\text{ }^\circ\text{C}$ e 17,31 vezes maior quando a temperatura é de $70\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, concluiu que a atividade do metóxido de potássio é maior que a do carbonato de potássio, portanto, menores

quantidades de metóxido de potássio são necessárias para processar a reação, o que pode gerar economia para o processo.

2.9.1 Catalisador na região bifásica

Os estudos de Esteban *et al.* (2015a e 2015b) utilizando diferentes catalisadores (K_2CO_3 e CH_3OK) mostram que ambos são solúveis apenas na região bifásica que é rica em glicerol e que a medida que a reação avança a emulsão bifásica evolui para um sistema monofásico homogêneo devido ao fato da solubilidade do glicerol no DMC aumentar com a conversão, isto é, à medida que o carbonato de glicerol e metanol se tornam presentes na mistura.

Além disso, em seu trabalho com carbonato de potássio, Esteban *et al.* (2015a) concluiu que tanto a temperatura quanto a razão molar de alimentação dos reagentes tem pouca ou nenhuma influência na conversão crítica para transição do regime bifásico para o regime monofásico.

2.9.2 Carga de catalisador

Esteban *et al.* (2015a) analisou a evolução da reação para três diferentes níveis de carga de carbonato de potássio (K_2CO_3). Para os diferentes níveis de carga testados em um tempo de 180 minutos de reação todos atingiram 100% de conversão, no entanto, para uma carga de 0,75% p/p a evolução da reação se mostrou mais lenta do que para uma carga de 1,00% p/p e 1,25% p/p. A reação se mostrou ligeiramente mais rápida para a maior concentração de catalisador testada.

Em outro trabalho, Esteban *et al.* (2015b) analisou a evolução da reação de transesterificação variando a concentração de metóxido de potássio no meio reacional. Na menor concentração testada, isto é, 1000 ppm, a reação se mostrou lenta e em 250 minutos atingiu cerca de 90% de conversão. Para as demais concentrações testadas, 1500 ppm, 2000 ppm e 2500 ppm foram obtidas conversões de 100% no mesmo tempo de reação. No entanto, a 1500 ppm de concentração de catalisador a velocidade de reação ainda não se mostrou satisfatória. Assim, as demais concentrações apresentaram tempo de reação

satisfatório sem grandes diferenças de resultado ao saltar-se de 2000 ppm para 2500 ppm de concentração inicial de catalisador.

2.9.3 Temperatura

Para a reação de transesterificação do glicerol com DMC catalisada por K_2CO_3 não há registro bibliográficos em condições experimentais com temperaturas abaixo de 60 °C e em Esteban *et al.* (2015a) tanto a conversão após 1 h de operação quanto o valor da frequência de *turnover* (TOF) foram desprezíveis nessa temperatura.

O aumento da temperatura acima de 60 °C gera um melhor desempenho como esperado. Entretanto, em pressão atmosférica quando se opera em temperaturas acima de 70 °C a evaporação incontrolável do metanol e a formação e evaporação do azeótropo, conforme discutido na seção 2.3, acabam gerando problemas operacionais.

Quando a reação é catalisada por metóxido potássio, Esteban *et al.* (2015b) concluiu que a reação atinge conversão próxima à 100% em aproximadamente 250 minutos em temperaturas de 50, 60, 66 e 70 °C, onde a diferença está na velocidade de processamento no início e parte intermediária da reação, sendo que maiores velocidades são obtidas nas maiores temperaturas, porém os mesmos problemas operacionais surgem ao se ultrapassar os 70 °C.

2.9.4 Razão molar DMC/GLICEROL e razão de refluxo

Esteban *et al.* (2015a) realizou uma série de 27 ensaios cinéticos catalisados por carbonato de potássio (K_2CO_3) em um reator batelada variando temperatura, razão molar de entrada dos reagentes, velocidade de agitação e proporção de catalisador. Assim, entre as razões molares de entrada dos reagentes testadas aquela que apresentou melhor desempenho, isto é, maior taxa de conversão em menor tempo foi a alimentação de 3 mols de DMC para cada 1 mol de glicerol, em contraste, o pior desempenho foi obtido quando os reagentes foram alimentados na proporção de 1,5:1. A mesma observação foi feita por Esteban *et al.* (2015b) ao se utilizar como catalisador o metóxido de potássio.

Em outro trabalho, Vega (2017) estudou o efeito da razão molar de entrada dos reagentes e a razão de refluxo em uma coluna de destilação reativa. Como resultado foi

obtido que maiores conversões são obtidas aumentando a razão molar de entrada de reagentes, sendo que o melhor resultado obtido foi para uma razão molar de 6:1. Para a razão de refluxo observou-se que há um aumento na conversão de glicerol ao se diminuir essa variável, sendo que os melhores resultados de conversão para cada uma das razões molares de entrada dos reagentes testadas foram obtidos quando a menor razão molar de refluxo foi utilizada, isto é, 0,2. Isso se deve ao fato de que a remoção do metanol da coluna faz com que o equilíbrio químico da reação se desloque para os produtos (VEGA, 2017).

2.9.5 Velocidade de agitação

Uma avaliação dessa variável foi realizada por Esteban *et al.* (2015a) através do monitoramento da distribuição do tamanho da gota e comprimento médio da corda utilizando um sistema de medição da refletância do feixe focalizado, que mede o comprimento da corda das gotículas que passam pelo ponto focal durante um período definido de tempo, onde se gera uma população de cordas cuja distribuição estatística, como a contagem total de gotas por unidade de tempo ou o comprimento médio da corda, possa ser calculada e assim, conforme a evolução com o tempo, pode-se interpretar as mudanças que ocorrem dentro do sistema em várias condições de agitação.

Nas condições avaliadas por Esteban *et al.* (2015a) percebeu-se que a evolução da conversão é dificultada pela falta de agitação quando se opera no intervalo de 750 a 1000 rpm. No entanto, sob 1500 e 2000 rpm, a performance da reação provou ser quase idêntica, o que por sua vez confirma que uma velocidade ótima de agitação é alcançada, na qual a transferência de massa pode ser desprezada.

2.10 MODELO CINÉTICO

A modelagem cinética é uma técnica muito útil quando se processa uma reação química. As mudanças ocasionadas no sistema ocorrem a certa taxa e com certa dinâmica, dessa forma a partir da modelagem cinética é possível descrever essas mudanças e suas taxas quantitativamente. Além disso, a modelagem cinética é uma ferramenta que ajuda a compreender os mecanismos básicos da reação.

Para compreender o progresso das reações é necessário conhecimento de termodinâmica e cinética. A termodinâmica é útil para descrever e compreender em que direção uma reação ocorrerá e as mudanças de energia e entropia que estão envolvidas, ou seja, a força motriz de uma reação. No entanto, a termodinâmica nada pode dizer sobre a velocidade com que uma reação ocorre.

A taxa com que uma reação ocorre é a resultante da força motriz e da resistência contra a mudança. Existe, portanto, uma ligação íntima entre a termodinâmica e a cinética. A cinética de uma reação é, por consequência, uma importante ferramenta para se dimensionar equipamentos, estudar viabilidade de produção de um produto por determinada rota química e simular processos em diferentes condições. Logo, um bom entendimento do mecanismo de reação aliado a uma aplicação correta dos princípios cinéticos é essencial para descrever como se processa uma reação química e para simulação de um processo e seu equipamento de produção.

2.10.1 Cinética catalisada por carbonato de potássio (K_2CO_3)

Em seu trabalho, Esteban *et al.* (2015a) propõe uma série de modelos para serem ajustados aos dados cinéticos compilados ao longo de 27 ensaios catalisados por carbonato de potássio (K_2CO_3) em um reator batelada variando temperatura, razão molar de entrada dos reagentes e carga de catalisador em três níveis e mantendo a taxa de agitação em 1500 rpm. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais constitui-se de duas equações: a primeira descreve os eventos sob o regime bifásico, durante os quais a reação ocorre apenas na fase rica em glicerol, na qual o catalisador é solúvel em uma concentração C_{cat1} e o DMC em uma concentração C_{DMCsol} . A segunda representa uma situação em valores acima da conversão crítica (X_{crit}), onde ocorre a mudança do regime de fase, portanto, representa uma reação irreversível e considera a diluição do catalisador em todo o volume de reação. A validação do modelo e seus parâmetros foi bem sucedida em relação a critérios estatísticos e físicos apresentando erros de estimativa abaixo de 6,8%.

Os demais modelos propõem: uma equação de primeira ordem em relação ao glicerol e ordem zero em relação ao DMC, onde a natureza do glicerol o sujeita a gerar o ânion gliceróxido através de interações com o carbonato de metal alcalino (Modelo 1) e um modelo que considera uma reação de primeira ordem em relação a ambos os reagentes (Modelo 2) como proposto para a reação de transesterificação entre DMC e etanol na

presença de etóxido de sódio (KELLER *et al.*, 2011 *apud* ESTEBAN *et al.*, 2015a). No entanto, ambos apresentam menor confiabilidade no sentido estatístico e físico.

Os modelos cinéticos testados, bem como os parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius, ou seja, o fator pré-exponencial ($\ln k_0$) e a razão da energia de ativação e da constante universal dos gases ideais (E_a/R) encontram-se no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 – Modelos e parâmetros cinéticos regredidos para reação catalisada por K_2CO_3 .

Modelo	Equação	Parâmetros cinéticos	
1	$r = k_1 \cdot C_{cat} \cdot C_{glicerol}$	k_0 (m ³ /s.kmol)	$5,80 \times 10^{20}$
		E_a/R (K)	18237,00
2	$r = k_1 \cdot C_{cat} \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMC}$	k_0 (m ⁶ /s.kmol ²)	$4,21 \times 10^{24}$
		E_a/R (K)	21939,00
3	1° Passo $r_1 = k_1 \cdot C_{cat1} \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMCsol}$ 2° Passo $r_2 = k_1 \cdot C_{cat} \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMC}$	k_0 (m ⁶ /s.kmol ²)	$1,18 \times 10^{24}$
		E_a/R (K)	21558,00

Fonte: ESTEBAN *et al.*, 2015a.

Os valores de conversão crítica (X_{crit}), onde ocorre a mudança do regime de fase, variam ligeiramente dependendo da relação molar inicial dos reagentes, sendo que os valores de conversão crítica observados foram de 0,33, 0,31 e 0,30 quando as relações molares iniciais dos reagentes foram de 1,5, 2 e 3, respectivamente. Além disso, a concentração de DMC solúvel na fase rica em glicerol (C_{DMCsol}) considerada no primeiro passo do terceiro modelo cinético foi estimada em 3,34 kmol/m³ (ESTEBAN *et al.*, 2015a).

2.10.2 Cinética catalisada por metóxido de potássio (CH₃OK)

Em outro trabalho, Esteban *et al.* (2015b) propõe uma série de modelos cinéticos para ajustar um conjunto de dados experimentais obtidos através de 20 corridas cinéticas catalisadas por metóxido de potássio (CH₃OK) em um reator batelada variando temperatura, razão molar de entrada dos reagentes e carga de catalisador em três níveis e mantendo a taxa de agitação em 1500 rpm. Nos dados coletados observou-se uma tendência nos valores de conversão crítica para valores entre 0,30 e 0,35, o que está de acordo com o valor observado para a reação catalisada por K₂CO₃. Por esse motivo, o valor de conversão crítica adotado é de 0,30.

Dentre os modelos testados, o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o Modelo 3 que é constituído de duas equações: a primeira descreve os eventos sob o regime bifásico, período onde a reação ocorre apenas na fase rica em glicerol, na qual o catalisador é solúvel em uma concentração C_{cat1} e o DMC em uma concentração C_{DMCsol} , além disso considera a desativação irreversível do catalisador com uma cinética de primeira ordem. A segunda representa uma situação em valores acima da conversão crítica (X_{crit}) onde ocorre a mudança do regime de fase, portanto, considera a diluição do catalisador em todo o volume de reação. Além disso, esse modelo considera a reação como um processo irreversível. A validação do modelo e seus parâmetros foi bem sucedida sob critérios estatísticos e físicos, pois os valores previstos raramente diferiam mais do que $\pm 15\%$ em relação aos dados observados (ESTEBAN *et al.*, 2015b).

O Quadro 2.2 reúne os modelos cinéticos propostos para descrever a reação, bem como os parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius, ou seja, o fator pré-exponencial ($\ln k_0$) e a razão da energia de ativação e da constante universal dos gases ideais (E_a/R).

Quadro 2.2 – Modelos e parâmetros cinéticos regredidos para reação catalisada por CH_3OK .

Modelo	Equação	Parâmetro cinético	
1	$r_1 = k_1 \cdot C_{cat1} \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMCsol}$ $r_2 = k_1 \cdot C_{cat} \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMC}$	k_0 ($m^6/s.kmol^2$)	76,71
		E_a/R (K)	3618,00
2	$r_1 = k_1 \cdot C_{cat1} \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMCsol}$ $r_2 = k_1 \cdot C_{cat} \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMC}$ $r_3 = k_{-1} \cdot C_{cat} \cdot C_{CG} \cdot C_{MeOH}$	k_0 ($m^6/s.kmol^2$)	354,25
		E_a/R (K)	4100,00
		k_{-0} ($m^6/s.kmol^2$)	$1,99 \times 10^{35}$
		E_{a-0}/R (K)	30662,00
3	$r_1 = k_1 \cdot C_{cat1} \cdot ((1-\beta) \cdot \exp(-k_d \cdot t) + \beta) \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMCsol}$ $r_2 = k_1 \cdot C_{cat} \cdot \beta \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMC}$	k_0 ($m^6/s.kmol^2$)	126,47
		E_a/R (K)	3408,00
		k_d	0,03
		β	0,32
4	$r_1 = k_1 \cdot C_{cat1} \cdot ((1-\beta) \cdot \exp(-k_d \cdot t) + \beta) \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMCsol}$ $r_2 = k_1 \cdot C_{cat} \cdot \beta \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMC}$ $r_3 = k_{-1} \cdot C_{cat} \cdot \beta \cdot C_{CG} \cdot C_{MeOH}$	k_0 ($m^6/s.kmol^2$)	796,32
		E_a/R (K)	4028,00
		k_{-0} ($m^6/s.kmol^2$)	$1,29 \times 10^{43}$
		E_{a-0}/R (K)	36764,00
		k_d	0,03
		β	0,36

Fonte: ESTEBAN *et al.*, 2015b.

Todos os modelos apresentados consideram o regime bifásico. O Modelo 1 apresenta duas equações representando uma reação irreversível, enquanto o Modelo 2, por outro lado, propõe que a reação seja reversível. Os Modelos 3 e 4 consideram a natureza do catalisador e sua desativação de primeira ordem na qual uma espécie de carbonato básico de potássio é formada (LI e WANG, 2011 *apud* ESTEBAN *et al.*, 2015b). O Modelo 3 defende que a reação é irreversível enquanto o Modelo 4 que esta é reversível.

Os Modelos 1 e 2 puderam ser descartados devido ao alto valor de concentração de DMC solúvel na fase rica em glicerol ($C_{DMC_{sol}}$) obtidos, 10,56 e 9,05 kmol/m³, respectivamente, pois o DMC puro teria uma concentração de 11,88 kmol/m³ e valores próximos a esse não condizem com as condições experimentais (ESTEBAN *et al.*, 2015b).

Os Modelos 3 e 4, apresentam uma concentração de DMC solúvel na fase rica em glicerol de 3,56 kmol/m³ que esta em boa concordância com os resultados observados quando o K₂CO₃ foi empregado como catalisador. Contudo, para o Modelo 4, o alto valor da energia de ativação estimada para a reação inversa em conjunto com a baixa confiabilidade estatística dos parâmetros torna este modelo estaticamente menos significativo do que o Modelo 3 (ESTEBAN *et al.*, 2015b).

O valor da constante de reação dos modelos descritos nesta seção e na seção 2.10.1 podem ser calculados através da lei de Arrhenius, como segue na Equação 2.6.

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2.6)$$

onde k_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases ideais e T é a temperatura da reação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DEFINIÇÃO DO CATALISADOR

Tanto o carbonato de potássio quanto o metóxido de potássio apresentam rendimento e conversão que se aproximam dos 100%. Além do mais, a seletividade desses catalisadores também está toda direcionada para a produção de carbonato de glicerol.

Assim, com as informações de frequência de *turnover* (TOF) apresentadas na seção 2.9 seria óbvia a escolha do metóxido de potássio como catalisador do processo, pois uma menor quantidade de catalisador é necessária para obter um desempenho semelhante ao do carbonato de potássio.

No entanto, o preço de uma solução 32% p/p de metóxido de potássio em metanol é de US\$ 2.400,00/ton enquanto que o carbonato de potássio com 98% de pureza é encontrado a US\$ 800/ton. Convertendo para mesma base e comparando, o metóxido de potássio é cerca de 9,3 vezes mais caro que o carbonato de potássio (LOOKCHEM, 2020?). Além disso, a reação processada com o metóxido de potássio apresenta uma cinética de reação mais complexa e um modelo cinético com menor assertividade quando comparada ao carbonato de potássio, o que pode gerar um empecilho para a realização da simulação, ademais, uma limitada quantidade de artigos está disponível para comparação dos resultados.

Levando em consideração as análises levantadas e os critérios que a reação deve atender para viabilidade industrial e para viabilidade no simulador, o carbonato de potássio (K_2CO_3) foi selecionado como o catalisador. O catalisador selecionado demonstra uma atividade catalítica considerável, como catalisador homogêneo não pode ser facilmente removido da mistura de reação, porém é barato, disponível comercialmente e não apresenta elevado nível de toxicidade ou inflamabilidade.

3.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

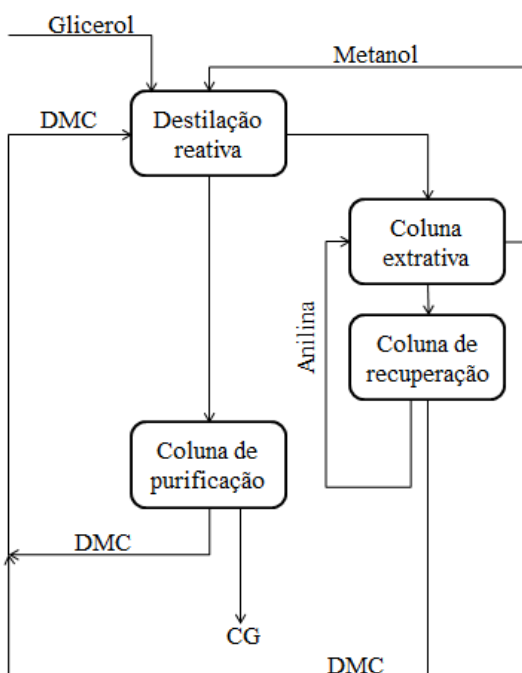
Foi simulado um processo para produção de carbonato de glicerol via destilação reativa catalisada por K_2CO_3 com recuperação de solvente por destilação extrativa utilizando anilina, de modo que para atender os níveis exigidos para a comercialização de um produto comercial a pureza seja de no mínimo 95 % em massa ou mol no produto final (SCHOLS *et al.*, 2016). Uma vez que a literatura apresenta poucos estudos em relação ao processo de produção de carbonato de glicerol e a sua otimização, este trabalho buscou atender a estes aspectos. Todos os processos foram simulados utilizando o *software* Aspen Plus[®], versão 8.8 e suas condições iniciais baseadas em pesquisas na bibliografia disponível.

Para o início de cada simulação foram inseridos os componentes utilizados no processo: glicerol, DMC, metanol, carbonato de glicerol e anilina. Os cálculos dos

coeficientes de atividades e outras propriedades físico-químicas da mistura foram feitos para o modelo termodinâmico NRTL, isto é, para prever o comportamento do ELL onde este tem maior relevância e para o modelo de Wilson, em partes cuja maior importância é o azeótropo formado. Esta convenção está de acordo com as recomendações de Eric Carlson, engenheiro de tecnologia da Aspen, conforme discutido na seção 2.6. O catalisador não foi incluído como um componente para a simulação, visto que seu efeito no processo está contido no modelo cinético adotado e seu efeito de impureza no produto final será descartado, uma vez que em termos da corrente de produto final do processo este representa cerca de 3,0 % em massa.

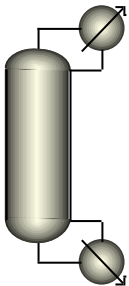
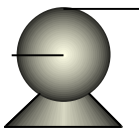
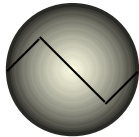
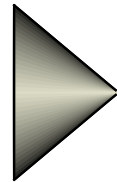
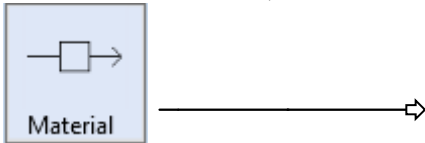
Após a definição dos componentes da mistura e dos modelos termodinâmicos foi proposto o fluxograma para o processo utilizando os equipamentos presentes no simulador, um diagrama de blocos do processo é mostrado na Figura 3.1. Os equipamentos modelados no simulador apresentam diferentes finalidades e funcionalidades, assim para o processo estudado foram utilizados: colunas de destilação reativa, extrativa e simples, bombas, trocadores de calor, misturadores, separadores e correntes de material. Os equipamentos utilizados estão descritos no Quadro 3.1.

Figura 3.1 – Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de carbonato de glicerol.



Fonte: Acervo pessoal.

Quadro 3.1 – Descrição dos equipamentos utilizados na simulação.

Equipamento	Descrição
<p data-bbox="225 286 825 315">Coluna de destilação reativa/extrativa/simples</p> 	<p data-bbox="847 286 1410 757">A coluna de destilação utiliza um modelo rigoroso de destilação multiestágios para simular todos os tipos de operações de fracionamento de líquido-vapor. Pode ser utilizada para simular colunas de destilação, destilação azeotrópica, extrativa e reativa, absorção e reação com duas fases. O bloco RadFrac é utilizado para simulações completas, como é o caso deste trabalho. Já o bloco DSTWU é um método utilizado para obtenção de parâmetros como razão de refluxo mínima e número de estágio mínimo.</p>
<p data-bbox="225 763 320 792">Bomba</p> 	<p data-bbox="847 763 1410 909">Pode ser utilizada para representar uma bomba real ou pode ser usada para representar o aumento de pressão devido à altura de líquido em tubos verticais.</p>
<p data-bbox="225 1028 456 1057">Trocador de calor</p> 	<p data-bbox="847 1028 1410 1319">O trocador de calor executa cálculos para o fluido quente e o fluido frio e requer uma especificação de desempenho, como temperatura de saída, mudança de temperatura do fluxo quente ou frio, fração molar de vapor do fluxo quente ou frio, carga do trocador de calor, área da superfície de transferência, entre outros.</p>
<p data-bbox="225 1364 528 1393">Misturador e separador</p> 	<p data-bbox="847 1364 1410 1615">O misturador combina diferentes correntes em uma única corrente de fluxo. Já o separador é utilizado para gerar diferentes correntes com base em uma única corrente de fluxo. Pode ser utilizado para fazer um <i>make up</i> (junção do reciclo com alimentação fresca) ou uma purga.</p>
<p data-bbox="225 1666 708 1695">Corrente de material, calor e trabalho</p> 	<p data-bbox="847 1666 1410 1915">As correntes conectam os modelos de operação unitária entre si e fornecem o fluxo de matéria do processo. Elas também podem ser utilizadas hipoteticamente como correntes de calor e trabalho para processos em trocadores de calor e turbinas.</p>

Fonte: Acervo pessoal.

3.3 REGRESSÃO DE DADOS E CORRELAÇÃO COM OS MODELOS TERMODINÂMICOS

Para obter os parâmetros de interação binária do modelo NRTL dos sistemas estudados foram utilizados os dados de equilíbrio contidos em Esteban *et al.* (2014) combinados com o método de regressão do simulador. O método de regressão utilizado no Aspen Plus[®] foi o método generalizado de mínimos quadrados baseado no princípio da máxima verossimilhança. Como padrão sugerido pelo simulador, o algoritmo de Britt-Luecke foi empregado para obter os parâmetros do modelo com o método de inicialização de Deming com tolerância para convergência de 0,0001. A função objetivo a ser minimizada é:

$$OF = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 \left[\frac{(T_k^{exp} - T_k^{cal})^2}{\sigma_T^2} + \frac{(x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal})^2}{\sigma_x^2} \right] \quad (3.1)$$

onde N é o número de *tie-lines*, x_{exp} e T_{exp} indicam a fração molar e temperatura experimental e x_{cal} e T_{cal} são a fração molar e a temperatura calculada. Os índices i, j e k são relativos ao componente, à fase e à *tie-line*. Já os parâmetros σ_T e σ_x são o desvio padrão da temperatura e da fração molar do componente i , respectivamente, e seus valores foram tomados como: $\sigma_T = 0,05$ K, $\sigma_x = 0,0150$ (ESTEBAN *et al.*, 2014).

Os parâmetros de interação binária do modelo de Wilson para o sistema DMC e metanol foram coletados na literatura, como segue no Quadro 3.2 (YANG *et al.*, 2012 *apud* ZHANG *et al.*, 2017). Para os coeficientes de interação binária dos demais componentes foram utilizados os dados disponíveis no banco de dados do Aspen Plus[®] e para aqueles que não foram encontrados no banco de dados foi utilizado o método padrão de estimação do simulador que se dá através do modelo UNIFAC.

Quadro 3.2 – Parâmetros de interação binária para o modelo de Wilson do sistema DMC(1)/metanol(2).

Sistema	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij} (° C)	b_{ji} (° C)
1-2	-0,011	0,012	-336,9	-155,8

Fonte: YANG *et al.*, 2012 *apud* ZHANG *et al.*, 2017.

Para a simulação da coluna de destilação extrativa e recuperação de solvente foi utilizado o modelo de Wilson e os parâmetros de interação binária da anilina com o metanol e DMC foram obtidos no banco de dados do Aspen Plus[®], para aqueles que não foram encontrados foi utilizado o método padrão de estimação do simulador que ocorre através do modelo UNIFAC.

3.4 MODELAGEM CINÉTICA

No Aspen Plus[®] é necessário adicionar todas as reações que acontecem no equipamento e definir a cinética ou equilíbrio para a descrição da reação. Para a modelagem da reação apresentada na Figura 2.2, que servirá de parâmetro para a coluna de destilação reativa, foi utilizada uma das cinéticas presentes em Esteban *et al.* (2015a) discutida na seção 2.10.1. O modelo em questão é aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais utilizando o catalisador escolhido, K₂CO₃, e é formado por duas equações: a primeira descreve os eventos sob o regime bifásico, durante o qual a reação ocorre apenas na fase rica em glicerol. A segunda representa uma situação em valores acima da conversão crítica onde ocorre a mudança do regime de fase considerando a diluição do catalisador em todo o volume de reação.

Para modelar o processo foi descartada a primeira lei cinética que compõe o conjunto, uma vez que o sistema já inicia a reação com quantidade de solvente suficiente para que haja homogeneidade do meio. Para conseguir a proporção adequada de reagentes e produtos foi utilizada a ferramenta *Design Spec*, onde se especifica um valor desejado para uma variável do fluxograma ou alguma função das variáveis do fluxograma e uma corrente que influência nessa variável é modificada, de modo a alcançar seu objetivo. Assim, a equação cinética segue conforme abaixo:

$$r = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} C_{cat} C_{glicerol} C_{DMC} \quad (3.2)$$

onde, o fator pré-exponencial k_0 é dado por $1,182 \times 10^{24}$ (m⁶/s.kmol²), E_a que é a energia de ativação cujo valor é 179,233 kJ/mol, C_{cat} que representa a concentração de catalisador foi tomada como 11,3 g/L, $C_{glicerol}$ representa a concentração de glicerol em kmol/m³ e C_{DMC} descreve a concentração de DMC na mesma unidade.

3.5 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade é uma ferramenta do simulador Aspen Plus[®] que é usada para alternar uma ou mais variáveis do processo e estudar o efeito que causam ao sistema. Este tipo de análise trata cada variável de forma isolada em relação ao processo, ou seja, não é levado em consideração as relações existentes e seus efeitos sobre o processo.

Essa ferramenta foi utilizada para avaliar as variáveis: razão de refluxo das colunas de purificação, extração e recuperação, estágio de alimentação do solvente e mistura azeotrópica na coluna extrativa, estágio de alimentação da coluna de recuperação de solvente e estágio de alimentação na coluna de purificação do produto. As respostas avaliadas foram o consumo energético dos refeedores e condensadores de todas as colunas de destilação e a pureza do produto de fundo e do destilado em cada coluna estudada. O objetivo foi encontrar condições em que o processo opere com menor consumo energético produzindo carbonato de glicerol em pureza adequada (>95,0% composição molar ou mássica) e recuperando quantidades razoáveis de DMC, solvente e metanol para o processo (>90,0% composição molar ou mássica).

4 RESULTADOS

4.1 MODELO TERMODINÂMICO E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Inicialmente, é preciso determinar se o modelo termodinâmico escolhido pode verificar o comportamento do sistema formado a partir da reação química de transesterificação do glicerol com DMC, conforme mostrado na Figura 2.2.

No processo de transesterificação catalítica do glicerol com DMC surgem alguns sistemas devido à baixa miscibilidade dos reagentes, assim torna-se de relevada importância a verificação da viabilidade do modelo termodinâmico e de seus parâmetros para a previsão desses sistemas formados, pois para o estudo e desenvolvimento do processo de produção de carbonato de glicerol, o surgimento desses sistemas pode afetar o desempenho de equipamentos de separação e reação. Alguns trabalhos como Wang e Lu (2012) e Esteban *et al.* (2014) fornecem dados termodinâmicos para os sistemas formados.

Assim, nesta seção os equilíbrios líquido-líquido (ELL) para o sistema ternário DMC + Metanol + Glicerol (S1) e DMC + Carbonato de Glicerol + Glicerol (S2) serão calculados tomando como base os dados experimentais referentes ao equilíbrio termodinâmico destes sistemas obtidos por Esteban *et al.* (2014), como mostram os Quadros 4.1 e 4.2. Estes dados foram correlacionados a partir do modelo termodinâmico não aleatório de dois líquidos (NRTL) obtendo-se parâmetros de interação binária e diagramas de fases que foram comparados com os trabalhos previamente citados.

Quadro 4.1 – Dados experimentais de ELL, em base molar (x_i), do sistema ternário S1: DMC (1) + Metanol (2) + Glicerol (3).

Temperatura = 343,2 K									
Tie-Line	Composição Global			Fase rica em glicerol			Fase rica em DMC		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
1	0,4991	0,0000	0,5009	0,0438	0,0000	0,9562	0,9781	0,0000	0,0219
2	0,4709	0,0521	0,4770	0,0680	0,0716	0,8604	0,9345	0,0299	0,0356
3	0,4532	0,1019	0,4449	0,0887	0,1344	0,7769	0,8993	0,0639	0,0368
4	0,4249	0,1496	0,4255	0,1077	0,1865	0,7058	0,8503	0,1030	0,0467
5	0,3946	0,2093	0,3961	0,1269	0,2570	0,6161	0,7982	0,1394	0,0624
6	0,3738	0,2508	0,3754	0,1391	0,2910	0,5699	0,7455	0,1865	0,0680
7	0,3548	0,3031	0,3421	0,1726	0,3328	0,4946	0,6400	0,2570	0,1030
8	0,3168	0,3556	0,3276	0,2033	0,3796	0,4171	0,5695	0,3065	0,1240
9	0,3094	0,3941	0,2965	0,2571	0,4033	0,3396	0,4816	0,3615	0,1569

Fonte: ESTEBAN *et al.*, 2014.

Quadro 4.2 – Dados experimentais de ELL, em base molar (x_i), do sistema ternário S2: DMC (1) + Carbonato de Glicerol (2) + Glicerol (3).

Temperatura = 343,2 K									
Tie-Line	Composição Global			Fase rica em glicerol			Fase rica em DMC		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
1	0,4988	0,0000	0,5012	0,0488	0,0000	0,9512	0,9681	0,0000	0,0319
2	0,4846	0,0246	0,4908	0,0685	0,0163	0,9152	0,9001	0,0352	0,0647
3	0,4718	0,0548	0,4734	0,1083	0,0465	0,8452	0,8383	0,0640	0,0977
4	0,4543	0,0853	0,4604	0,1350	0,0690	0,7960	0,7640	0,0951	0,1409
5	0,4433	0,1072	0,4495	0,1807	0,0950	0,7243	0,6898	0,1214	0,1888
6	0,4296	0,1347	0,4357	0,2276	0,1187	0,6537	0,6102	0,1448	0,2450
7	0,4213	0,1513	0,4274	0,2842	0,1501	0,5657	0,5151	0,1631	0,3218
8	0,4093	0,1805	0,4101	0,3374	0,1655	0,4971	0,4399	0,1735	0,3866

Fonte: ESTEBAN *et al.*, 2014.

Para o modelo termodinâmico utilizado, NRTL, existem dois parâmetros efetivos de interação binária para um par de substâncias, portanto, seis parâmetros efetivos de interação binária são necessários para um sistema ternário (Δg_{ij}), além de outros três parâmetros de interação binária não aleatória (α_{ij}). Com isso, o Aspen Plus[®], que possui um sistema de análise de propriedade termodinâmica e um sistema de regressão de dados, foi utilizado de modo a calcular os conjuntos de parâmetros de interação binária otimizados, bem como prever o comportamento dos sistemas mencionados no ELL.

Wang e Lu (2012) otimizaram os valores dos parâmetros de interação binária não aleatória (α_{ij}) para o sistema S1. Os valores otimizados foram $\alpha_{12} = \alpha_{13} = 0,2$ e $\alpha_{23} = 0,3$, que correspondem, respectivamente, às regras adotadas para sistemas que exibem imiscibilidade líquido-líquido, hidrocarbonetos saturados com líquidos polares não associados e substâncias apolares ou polares com líquidos polares não associados com pequenos desvios da idealidade (RENON e PRAUSNITZ, 1968). Para o carbonato de glicerol devido a sua natureza similar, o mesmo conjunto de valores otimizados pode ser utilizado para fazer a regressão dos demais parâmetros efetivos de interação binária (Δg_{ij}) (ESTEBAN *et al.*, 2014).

Assim, com os parâmetros de interação binária não aleatória (α_{ij}) fixados foi feita a regressão dos parâmetros efetivos de interação binária (Δg_{ij}) para os sistemas ternários S1 e S2 em uma temperatura de 343,2 K e pressão de 101,3 kPa, cujo os valores de partida foram os parâmetros obtidos por Esteban *et al.* (2014), como mostra o Quadro 4.3, e para efeito de comparação também utilizou-se valores iniciais nulos para a regressão.

Quadro 4.3 – Parâmetros efetivos de interação binária (Δg_{ij}) do modelo NRTL para os sistemas S1 e S2 na temperatura de 343,2 K.

Sistema	i-j	Δg_{ij} (J/mol)	
S1	1-2	-30190,38	2972,84
	1-3	7598,33	4839,41
	2-3	-2902,50	-27817,40
S2	1-2	24457,04	-8697,03
	1-3	6789,46	4990,40
	2-3	-5910,34	19617,80

Fonte: ESTEBAN *et al.*, 2014.

A partir do módulo de regressão do Aspen Plus[®] para cada conjunto de valores iniciais propostos gerou-se um conjunto de parâmetros efetivos de interação binária do modelo termodinâmico NRTL em cada um dos sistemas estudados, como mostra o Quadro 4.4.

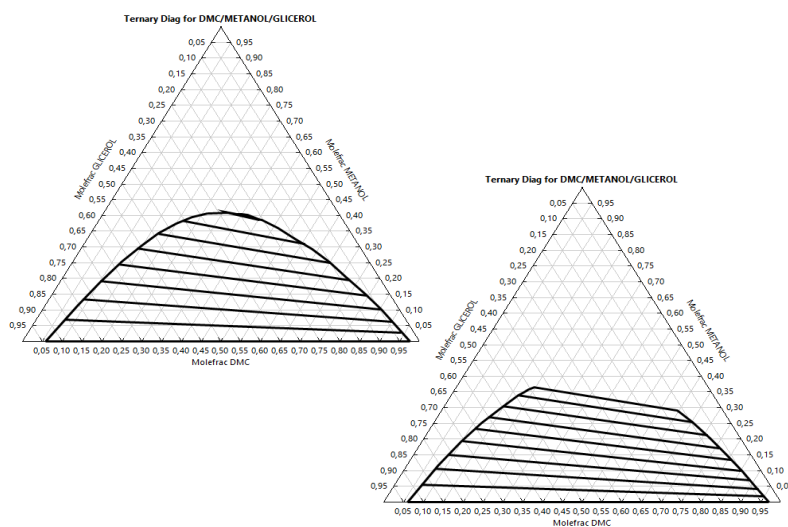
Quadro 4.4 – Parâmetros efetivos de interação binária (Δg_{ij}) do modelo NRTL regredidos com Aspen Plus[®] na temperatura de 343,2 K e pressão de 101,3 kPa para os sistemas ternários S1 e S2.

Sistema	i-j	Δg_{ij} (J/mol)			
		Valores iniciais: Nulo		Valores iniciais: Esteban <i>et al.</i> (2014)	
S1	1-2	-5324,87	12427,56	-25899,35	3975,34
	1-3	8010,32	4422,37	7440,12	4572,48
	2-3	-2312,12	-494,74	-2498,32	-23803,11
S2	1-2	-3850,47	360,29	22497,26	-7212,09
	1-3	6122,42	4985,74	6293,43	4832,44
	2-3	-4364,41	4919,12	-4592,11	18686,29

Fonte: Acervo pessoal.

Ainda com o auxílio do Aspen Plus[®] e com os parâmetros termodinâmicos obtidos no Quadro 4.4 foram gerados os diagramas ternários para os sistemas ternários estudados, como mostram as Figuras 4.1 e 4.2.

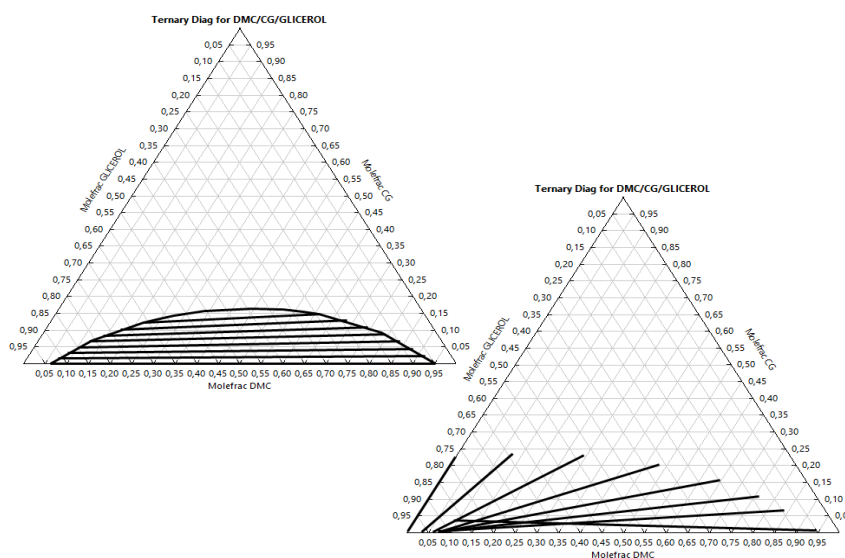
Figura 4.1 – Diagrama ternário para o sistema S1: (a) valores iniciais nulos e (b) valores iniciais de Esteban *et al.* (2014).



Fonte: Acervo pessoal.

Tanto para o sistema ternário S1 quanto para o sistema ternário S2, os diagramas ternários gerados utilizando os parâmetros obtidos com chutes iniciais baseados em Esteban *et al.* (2014) não se mostraram satisfatórios, pois não houve reprodutibilidade quando comparados aos diagramas gerados por Esteban *et al.* (2014) apresentados na seção 2.4.

Figura 4.2 – Diagrama ternário para o sistema S2: (a) valores iniciais nulos e (b) valores iniciais de Esteban *et al.* (2014).



Fonte: Acervo pessoal.

Contudo quando se utilizou os parâmetros gerados a partir de valores iniciais nulos os diagramas ternários gerados mostraram compatibilidade com aqueles encontrados por Wang e Lu (2012) e Esteban *et al.* (2014) em seus trabalhos para os sistemas S1 e S2.

Tanto o metanol quanto o carbonato de glicerol são solúveis em cada uma das fases, mas não na mesma quantidade. O metanol apresenta uma maior solubilidade na fase predominantemente constituída de glicerol, já o carbonato de glicerol apresenta uma maior solubilidade na fase rica em DMC, essas características se devem a similaridade na natureza entre álcoois e carbonatos orgânicos (ESTEBAN *et al.*, 2014).

O estudo realizado por Esteban *et al.* (2014) ressaltou que o carbonato de glicerol possui uma solubilidade relativamente maior dentro dos sistemas avaliados quando comparado com o metanol. Para o primeiro sistema, Esteban *et al.* (2014) obteve uma composição molar máxima de metanol de 0,40 para a temperatura de 343,2 K. Por outro lado, para o sistema S2 obteve uma fração molar máxima de carbonato de glicerol de 0,19,

além disso, a partir nas Figuras 4.1 e 4.2 verificam-se frações molares máximas de 0,40 e 0,17, respectivamente para cada um dos sistemas testados, que transmite e valida a maior capacidade de solubilização do carbonato de glicerol e o fato do sistema evoluir a um sistema monofásico com a evolução da reação.

De acordo com os dados de Wang e Lu (2012) e Esteban *et al.* (2014) para os sistemas ternários e quaternários, a temperatura tem uma pequena influência em relação à solubilização de ambas as fases e não há nenhuma alteração significativa na curva binodal.

4.2 MODELO TERMODINÂMICO E MISTURA AZEOTRÓPICA

Para realizar a separação do destilado da coluna de destilação reativa que conterá o azeótropo DMC/metanol, em um sistema de destilação extrativa ou um sistema de separação equivalente, é necessário garantir que o modelo termodinâmico utilizado possa prever com acurácia a composição e temperatura do azeótropo formado.

Sendo assim, utilizando a ferramenta *Azeotrope Search* do simulador foram estimadas as composições mássicas e as temperaturas para o azeótropo formado em diferentes níveis de pressão utilizando os modelos termodinâmicos NRTL e Wilson, onde os parâmetros utilizados para o primeiro modelo estão representados no Quadro 4.4 e para o segundo modelo são apresentados no Quadro 3.2. Dessa forma, a temperatura e a composição mássica obtida para o azeótropo em diferentes pressões juntamente com os valores experimentais obtidos por Koga e Tatsumi (1990) são mostradas no Quadro 4.5.

Quadro 4.5 – Composições azeotrópicas de dados experimentais e calculados em diferentes pressões.

Pressão (kPa)	Temperatura (K)			Composição DMC (% massa)			Composição Metanol (% massa)		
	Exp	NRTL	Wilson	Exp	NRTL	Wilson	Exp	NRTL	Wilson
101,3	64,00	63,90	63,74	30,00	17,46	30,36	70,00	82,54	69,64
202,6	82,00	82,60	82,65	26,60	17,53	26,30	73,40	82,47	73,70
405,2	104,00	103,84	104,11	20,70	17,23	21,23	79,30	82,77	78,77
607,8	118,00	117,64	118,02	17,50	16,84	17,63	82,50	83,16	82,37
810,4	129,00	128,14	128,58	14,80	16,44	14,70	85,20	83,56	85,30
1.013,0	138,00	136,71	137,19	12,40	16,05	12,18	87,60	83,95	87,82
1.519,0	155,00	153,31	153,83	7,00	15,15	6,97	93,00	84,85	93,03

Fonte: Acervo pessoal e KOGA e TATSUMI, 1990.

Em seguida, esses valores foram comparados através do cálculo do desvio relativo, conforme a Equação 4.1, com os dados obtidos por Koga e Tatsumi (1990) e estão apresentados no Quadro 4.6.

$$RD (\%) = \frac{|y - y_{exp}|}{y_{exp}} 100 \quad (4.1)$$

onde y_{exp} representa o valor da variável obtida experimentalmente e y representa o valor obtido na ferramenta do simulador de processos utilizando os parâmetros de cada modelo termodinâmico testado.

Quadro 4.6 – Desvio relativo percentual de temperatura e composição mássica para os modelos termodinâmicos testados.

Pressão (kPa)	NRTL – RD (%)			WILSON – RD (%)		
	Temperatura	M _{DMC}	M _{MeOH}	Temperatura	M _{DMC}	M _{MeOH}
101,3	0,16	41,80	17,91	0,41	1,20	0,51
202,6	0,73	34,10	12,36	0,79	1,13	0,41
405,2	0,15	16,76	4,38	0,11	2,56	0,67
607,8	0,31	3,77	0,80	0,02	0,74	0,16
810,4	0,67	11,08	1,92	0,33	0,68	0,12
1.013,0	0,93	29,44	4,17	0,59	1,77	0,25
1.519,0	1,09	116,43	8,76	0,75	0,43	0,03

Fonte: Acervo pessoal.

A partir dos Quadros 4.5 e 4.6 é possível verificar que os desvios relativos em relação à temperatura ficaram abaixo de 1,10 % para ambos os modelos, o que mostra que esta variável pode ser predita com acurácia por ambos os modelos, no entanto, em relação à composição mássica, o modelo NRTL apresentou desvios relativos demasiadamente elevados chegando a 116,43 % de diferença em relação ao valor experimental para o DMC, enquanto o modelo de Wilson satisfaz a predição das composições, uma vez que o maior desvio apresentado foi de 2,56 %. Isso comprova a falta de acurácia do modelo NRTL para previsão de azeótropos heterogêneos e a eficiência do modelo de Wilson, conforme descrito na seção 2.6. Assim o modelo de Wilson é adequado para as seções de destilação que envolve a presença da mistura azeotrópica e o modelo NRTL é indicada para as seções em que ocorre o equilíbrio líquido-líquido.

Todos os parâmetros termodinâmicos de interação binária utilizados para a simulação da planta utilizando o modelo de Wilson ou NRTL e para gerar os diagramas ternários de equilíbrio líquido-líquido do modelo NRTL estão contidos no Apêndice A.

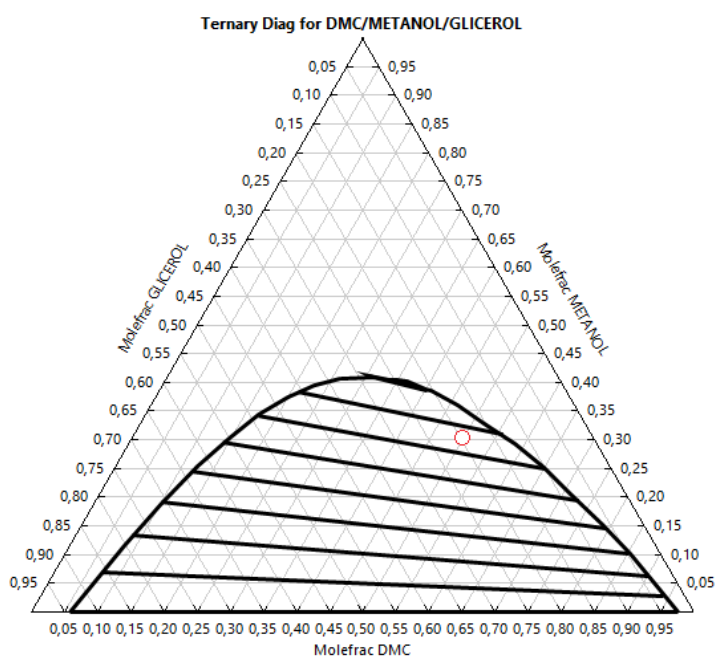
4.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL

O processo foi simulado com uma capacidade de produção de 3794,4 kg de carbonato de glicerol/dia com pureza de 97,82% em massa. A capacidade de produção de carbonato de glicerol está diretamente relacionada com a quantidade de glicerol gerada pela indústria do biodiesel. Com a produção sugerida é possível converter 45 % do glicerol gerado por uma planta de biodiesel com produção de 19.000 m³/ano, sendo que um terço das indústrias americanas de biodiesel tem capacidade menor ou igual a esse valor (EIA, 2020), enquanto que um décimo das unidades brasileiras produtoras de biodiesel tem capacidade de produção menor ou igual a esse valor (UDOP, 2020). Considerando as condições do processo e os estudos de Esteban *et al.* (2015a) que sugerem o uso de 1% p/p de catalisador, teoricamente são necessários 4,91 kg de catalisador, os cálculos são mostrados no Apêndice C. Parte das condições iniciais da coluna de destilação reativa foram baseadas nos trabalhos de Vega (2017) e Wang *et al.* (2015) que estudaram a produção de carbonato de glicerol via destilação reativa através de experimentos e simulação do processo. As condições iniciais e parâmetros para o dimensionamento das colunas de destilação extrativa e recuperação de solvente foram baseados nos modelos estudados por Hsu *et al.* (2010) e Wang *et al.* (2010) que verificaram a purificação de DMC utilizando diferente solventes. O solvente utilizado para simulação foi a anilina, pois, de acordo com estudos de Hsu *et al.* (2010) apresenta o melhor custo-benefício em relação aos solventes tradicionais testados.

O modelo de Wilson foi utilizado para calcular a não idealidade da fase líquida em todas as regiões do fluxograma. A fase vapor foi considerada ideal devido às baixas pressões envolvidas no processo. Inicialmente, se tinha a preocupação da formação da região bifásica nos equipamentos do processo, especialmente, na coluna de destilação reativa. Assim, analisando a composição molar de cada prato, conforme mostra o Apêndice B, foi possível constatar que acima do prato de alimentação de glicerol coexistia apenas DMC e metanol. Já deste prato até o refulvador a fração molar de glicerol era baixa, assim

a partir dos diagramas de equilíbrio líquido-líquido, Figuras 4.1 e 4.2, é possível afirmar que não existe formação de duas fases líquidas nesta configuração. Se considerada a composição molar do prato de alimentação de glicerol, que para a simulação é onde ocorre a reação de transesterificação catalítica, antes da ocorrência da reação e com a coluna em equilíbrio é possível verificar que a fração molar dos componentes está perto do limite da transição do regime bifásico para o regime monofásico, como é mostrado na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Diagrama ternário com ponto de alimentação dos reagentes na coluna de destilação reativa (DR-1).



Fonte: Acervo pessoal.

Com a inserção dos parâmetros do modelo de Wilson para o azeótropo DMC/metanol, além dos parâmetros do banco de dados do Aspen Plus[®] e a estimação dos parâmetros de interação binária faltantes utilizando o modelo UNIFAC, a simulação foi realizada sem erros de convergência.

4.4 DESCRIÇÃO DO FLUXOGRAMA DO PROCESSO

O fluxograma para o processo de produção e separação de carbonato de glicerol utilizando uma coluna de destilação reativa é apresentado na Figura 4.4.

de glicerol puro à coluna de destilação reativa (DR-1) se dá através da corrente S-2 com vazão molar de 1,35 kmol/h (124,33 kg/h) a 64,57 °C e 1,5 bar.

Na coluna de destilação reativa (DR-1) ocorrerá a reação indicada pela Figura 2.2. A reação ocorre a cerca de 80 °C e toda a coluna tem pressão fixada em 1,5 bar, além disso, a razão molar de alimentação global é de 4 mols de DMC para cada mol de glicerol e a razão molar efetiva no prato de número 8, isto é, onde ocorre a reação, é de aproximadamente 2,45 com a mistura reacional permanecendo um tempo de residência de 60 minutos no prato em que se dá a reação química.

O produto de topo da coluna de destilação reativa, corrente S-4, está na mesma pressão que a coluna e tem composição mássica similar à do azeótropo DMC/metanol, ou seja, 77,58 % de metanol (90,68 % em mol) e 22,41% de DMC (9,32 % em mol), além disso, sai com uma temperatura de 74,19 °C, vazão molar de 5,00 kmol/h (187,25 kg/h) e segue para a coluna de destilação extrativa (ED-1) para a separação do azeótropo. O produto de fundo, corrente S-5, é, majoritariamente, formado por DMC com composição molar de 72,74 % (67,12 % em massa) e carbonato de glicerol com composição molar de 26,88 % (32,52 % em massa), além do mais tem uma pressão de 1,5 bar, temperatura de 114,15 °C e vazão molar de 4,955 kmol/h (483,71 kg/h) e segue direto para a coluna de purificação do produto (C-1).

Na coluna de destilação extrativa (ED-1), além da corrente S-4 é alimentada a corrente S-9F, que é resultado da composição de uma alimentação de anilina pura (S-9PURA) com vazão molar de 0,000697 kmol/h (0,065 kg/h) a 70 °C e pressão atmosférica com o reciclo de anilina da coluna de recuperação de solvente (REC-1), corrente S-9, com vazão molar de 4,414 kmol/h (411,10 kg/h) a 183,88 °C e pressão atmosférica. As duas correntes se juntam e formam a corrente S-9M que segue até o trocador de calor (E-1), onde é resfriada até 70 °C e parte para a entrada da coluna de destilação extrativa (ED-1) com vazão molar de 4,415 kmol/h (411,16 kg/h), pressão atmosférica e composição molar de anilina de 99,99 % (99,99 % em massa). O produto de topo da coluna de destilação extrativa, corrente S-6, é, essencialmente, formado por metanol com composição molar de 99,87 % (99,63% em massa), vazão molar de 4,540 kmol/h (145,82 kg/h), temperatura de 64,51 °C e pressão atmosférica, que é então reciclado para a coluna de destilação reativa (DR-1), mas antes passa por uma bomba (P-1) a fim de alcançar a pressão de 1,5 bar que garante melhor desempenho da coluna de destilação reativa devido ao aumento na temperatura de ebulição proporcionando melhor taxa de reação, diminuição de DMC na composição azeotrópica e evitando que os

elementos alimentados evaporem antes de entrar na coluna. O produto de fundo, corrente S-7, possui 90,56 % em mol (90,84% em massa) de anilina e 9,44 % em mol (9,16 % em massa) de DMC a uma vazão molar de 4,875 kmol/h (452,60 kg/h), pressão atmosférica e 162,93 °C e segue diretamente para a coluna de recuperação de solvente (REC-1).

A coluna de recuperação de solvente (REC-1) tem como objetivo reciclar anilina para o processo de destilação extrativa, o produto de fundo, corrente S-9, apresenta uma composição molar e mássica deste componente de 99,99 %, enquanto que o produto de topo, corrente S-8, apresenta uma composição molar de DMC de 99,85 % (99,84 % em massa) e uma composição molar de anilina de 0,069 % (0,155 % em massa) com uma vazão molar de 0,461 kmol/h (41,50 kg/h) a pressão atmosférica e 90,25 °C sendo, portanto, viável a sua reciclagem para a coluna de destilação reativa.

A corrente S-5, proveniente da coluna de destilação reativa, alimenta a coluna de purificação do produto (C-1) a 4,955 kmol/h (483,71 kg/h), com objetivo de separar o DMC do carbonato de glicerol. O produto de topo, S-10, cuja vazão é de 3,585 kmol/h (322,90 kg/h) é formado por 99,99 % em mol e em massa de DMC e está a pressão atmosférica e temperatura de 89,80 °C podendo ser reciclado para o processo. Assim, as correntes S-8 e S-10, que são formadas, majoritariamente, de DMC são unificadas na corrente S-10M, que é então pressurizada a 1,5 bar com motivação idêntica à pressurização da corrente S-6 e enviada a coluna de destilação reativa (DR-1). Por fim, a corrente de fundo, S-11, com vazão de 1,371 kmol/h (160,84 kg/h) deixa a coluna de purificação a 275,77 °C e pressão atmosférica com composição molar de carbonato de glicerol de 97,19 % (97,82 % em massa), sendo que as principais impurezas são glicerol com 1,310 % em mol (1,028% em massa) e DMC com 1,450 % em mol (1,113 % em massa). A corrente S-11 é enviada a um trocador de calor (E-2) onde é resfriada a 35 °C para posterior armazenamento.

4.5 CONFIGURAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E DESEMPENHO

Para cada uma das colunas de destilação utilizadas foi tomado um conjunto de parâmetros que resultou em um processo que atende às especificações exigidas na qual o produto pode ser comercializado. Para essa configuração uma quantidade de água de resfriamento e vapor é demandada, de forma que os equipamentos possam atingir seus objetivos específicos. Nesta seção serão apresentadas as configurações utilizadas, bem

como as quantidades de energia que são necessárias para o processo, de modo que nas próximas seções sejam avaliadas alternativas à configuração inicial que continuem a atender o objetivo do processo e reduzam o consumo de energia.

A configuração da coluna de destilação reativa (DR-1) e o seu consumo energético estão apresentados no Quadro 4.7 e alguns parâmetros, como o número de pratos e tempo de residência, foram baseados naqueles obtidos por Vega (2017).

Quadro 4.7 – Parâmetros de entrada da coluna de destilação reativa (DR-1) e consumo energético.

Especificações DR-1	
Número de estágios	15
Pressão (bar)	1,5
Posição da alimentação	
Glicerol	8
DMC	10
Reciclo	1
Taxa de destilado (kmol/h)	5
Razão de refluxo	1
Estágio reacional	8
Tempo de residência (min)	60
Tipo de condensador	Total
Energia do condensador (kW)	-76,84
Energia do refeedor (kW)	89,91

Fonte: Acervo pessoal.

Para a coluna de destilação extrativa (ED-1) e para a coluna de recuperação de solvente (REC-1) os dados de entrada e os dados relacionados à questão energética estão apresentados no Quadro 4.8, sendo que a configuração utilizada, como prato de alimentação, número de pratos e razão de solvente na alimentação, foi pautada no estudo realizado por Hsu *et al.* (2010). Ainda para a coluna de recuperação de solvente outros parâmetros foram obtidos através da simulação desta coluna por meio do bloco DSTWU para atingir uma pureza hipotética de 99,99 % em massa para o DMC.

Quadro 4.8 – Configuração e consumo energético da coluna de destilação extrativa (ED-1) e coluna de recuperação de solvente (REC-1).

Especificações	ED-1	REC-1
Número de estágios	32	18
Pressão (bar)	1,01325	1,01325
Posição da alimentação		
Solvente	5	-
Mistura azeotrópica	27	-
Mistura DMC/solvente	-	7
Razão de refluxo	1,1	3
Taxa de destilado (kmol/h)	4,54	-
Razão destilado/alimentação	-	0,0945
Tipo de condensador	Total	Total
Energia do condensador (kW)	-93,41	-17,35
Energia do refeedor (kW)	118,21	21,62

Fonte: Acervo pessoal.

Por fim para a coluna de purificação do produto (C-1) a configuração utilizada foi baseada em parâmetros obtidos através da simulação da coluna de destilação por meio do bloco DSTWU para se obter o produto final com pureza hipotética de 99,99 % em massa. A configuração utilizada e o consumo de energia são mostrados no Quadro 4.9.

Quadro 4.9 – Dados de entrada e consumo energético da coluna de purificação do produto (C-1).

Especificações C-1	
Número de estágios	52
Pressão (bar)	1,01325
Posição da alimentação	
Mistura carbonato de glicerol/DMC	21
Razão destilado/alimentação	0,723
Razão de refluxo	1
Tipo de condensador	Total
Energia do condensador (kW)	-67,16
Energia do refeedor (kW)	75,58

Fonte: Acervo pessoal.

Para os demais equipamentos do processo, isto é, os trocadores de calor (E-1 e E-2) e as bombas (P-1 e P-2) os parâmetros utilizados e o consumo energético são apresentados no Quadro 4.10.

Quadro 4.10 – Configuração e consumo energético das bombas (P-1 e P-2) e dos trocadores de calor (E-1 e E-2).

Equipamento	
Bomba (P-1)	
Pressão de descarga (bar)	1,5
Trabalho líquido requerido (kW)	0,00895
Bomba (P-2)	
Pressão de descarga (bar)	1,5
Trabalho líquido requerido (kW)	0,018
Trocador de calor (E-1)	
Carga de calor trocado (kW)	-30,49
Temperatura de saída fluido quente (°C)	70
Fração de vapor	0
Trocador de calor (E-2)	
Carga de calor trocado (kW)	-18,48
Temperatura de saída fluido quente (°C)	35
Fração de vapor	0

Fonte: Acervo pessoal.

O Quadro 4.11 resume as quantidades de calor que devem ser inseridas e removidas do processo através do uso de vapor e água de resfriamento para cada quilograma de produto manufaturado.

Quadro 4.11 – Calor inserido e removido para o processo de produção de carbonato de glicerol.

Calor inserido (kJ/kg _{produto})	Calor removido (kJ/kg _{produto})
6987,57	-6951,18

Fonte: Acervo pessoal.

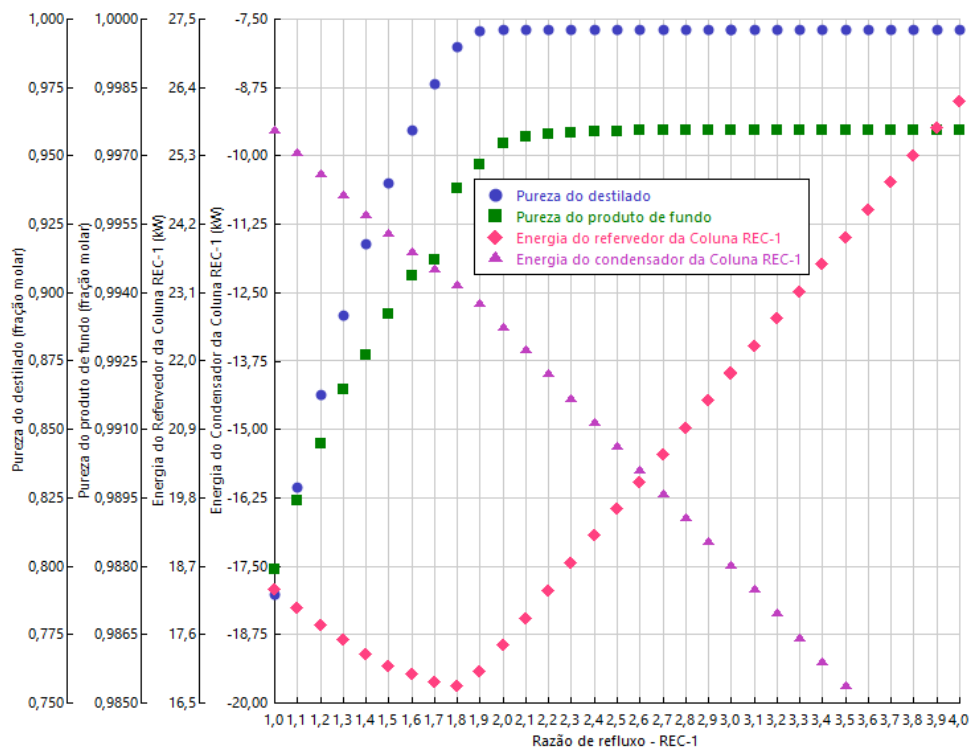
4.6 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Foram realizadas análises de sensibilidade nas seguintes variáveis: razão de refluxo da coluna de destilação extrativa (ED-1), da coluna de recuperação de solvente (REC-1) e da coluna de purificação do produto (C-1), estágio de alimentação do solvente e do azeótropo na coluna de destilação extrativa (ED-1), estágio de alimentação da mistura na coluna de recuperação de solvente (REC-1) e estágio de alimentação da mistura contendo o produto na coluna de purificação do produto (C-1). O intervalo de análise de cada variável foi baseado nas simulações que apresentaram resultados convergentes.

4.6.1 Razão de refluxo e estágio de alimentação da coluna de recuperação de solvente (REC-1)

A razão de refluxo da coluna de recuperação de solvente foi variada no intervalo de 1,0 a 4,0 e os resultados são mostrados na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de recuperação de solvente variando a razão de refluxo.



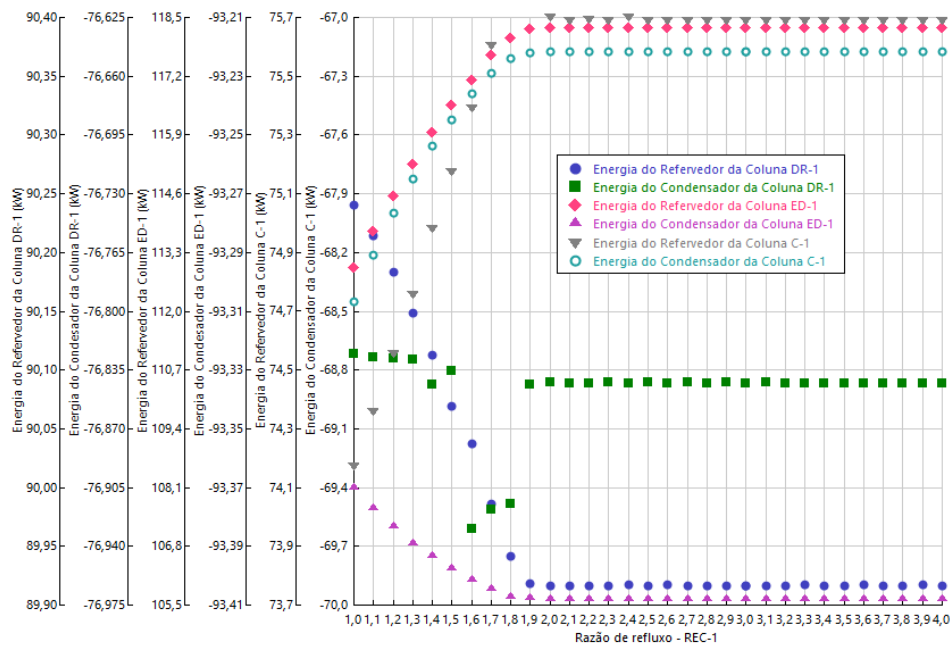
Fonte: Acervo pessoal.

Entre os valores de 1,0 a 1,8 há um declínio da energia consumida no refeedor, porém ocorre um aumento na energia a ser trocada no condensador. Após esse intervalo ocorre também um aumento na energia consumida pela refeedor da coluna. Em relação à pureza do produto de fundo e do destilado dessa coluna não foram observadas alterações significativas a partir do ponto com razão de refluxo de 1,9, já para os pontos dentro do intervalo de 1,0 a 1,9 ocorre um crescimento na pureza juntamente com o aumento da razão de refluxo até chegar a níveis de 99,5 % de pureza molar.

Para os condensadores e refeedores das demais colunas entre os pontos 1,0 e 1,9 foi observado um aumento na quantidade de energia a ser trocada pelo condensador da

coluna ED-1 e aumento do consumo de energia nos refeedores das colunas ED-1 e REC-1, além de uma diminuição da energia a ser trocada no condensador da coluna REC-1, como mostra a Figura 4.6. Nos demais pontos a energia dos condensadores e refeedores se manteve estável com variações inferiores a 0,5 kW.

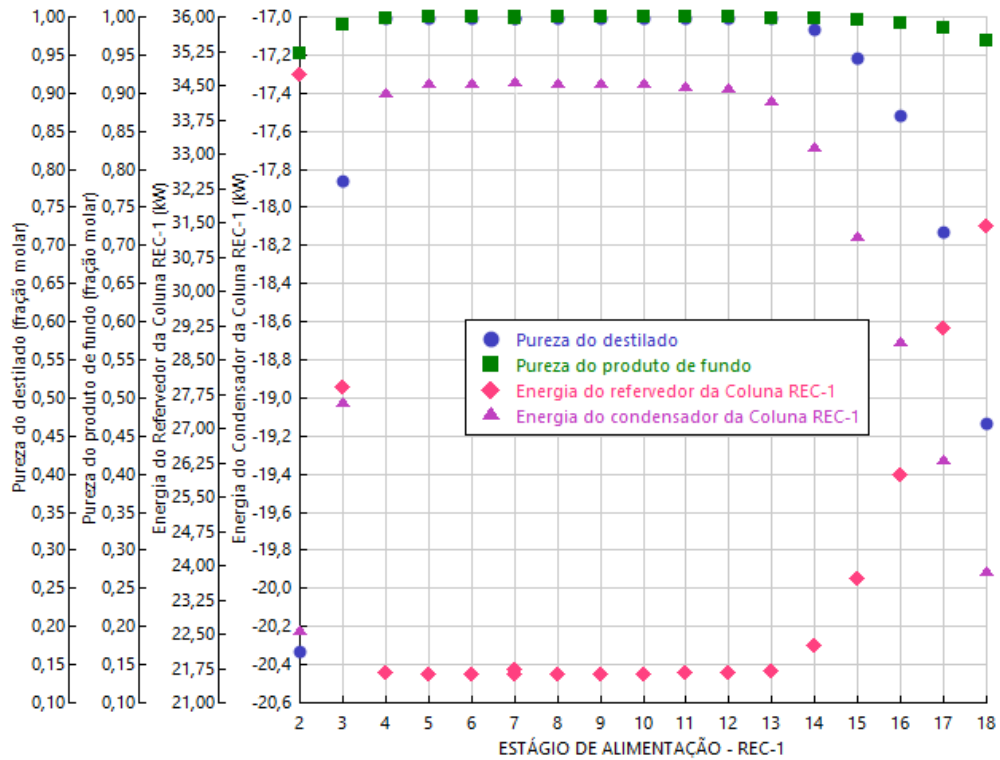
Figura 4.6 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando a razão de refluxo da coluna REC-1.



Fonte: Acervo pessoal.

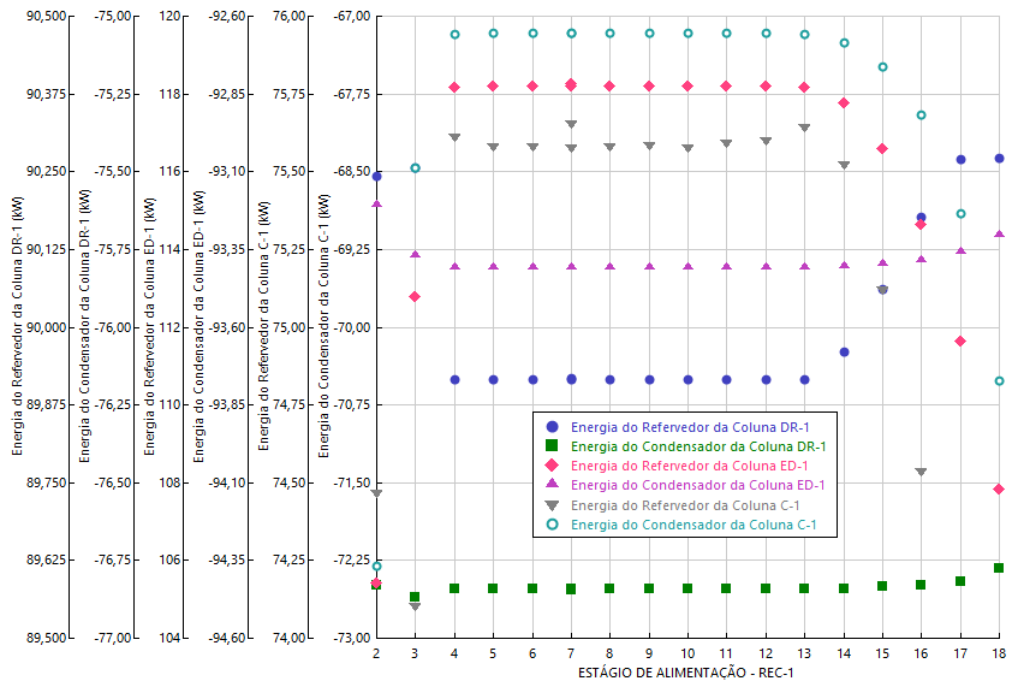
O estágio de alimentação foi estudado no intervalo de 2 a 18 e os resultados são mostrados na Figura 4.7. É possível verificar que entre os pratos 4 e 12 tanto a energia do refeedor quanto a energia do condensador são as menores possíveis sem comprometimento da pureza dos produtos retirados dessa coluna. Para os condensadores e refeedores das outras colunas, a Figura 4.8 mostra que nos extremos, isto é, nos pratos de 2 a 3 e 15 a 18, há alterações significativas na energia dos equipamentos, principalmente no refeedor da coluna de destilação extrativa (ED-1) e no condensador da coluna de purificação do produto (C-1), além de uma diminuição na pureza das correntes que deixam o processo.

Figura 4.7 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de recuperação de solvente variando o prato de alimentação.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.8 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando o prato de alimentação da coluna REC-1.



Fonte: Acervo pessoal.

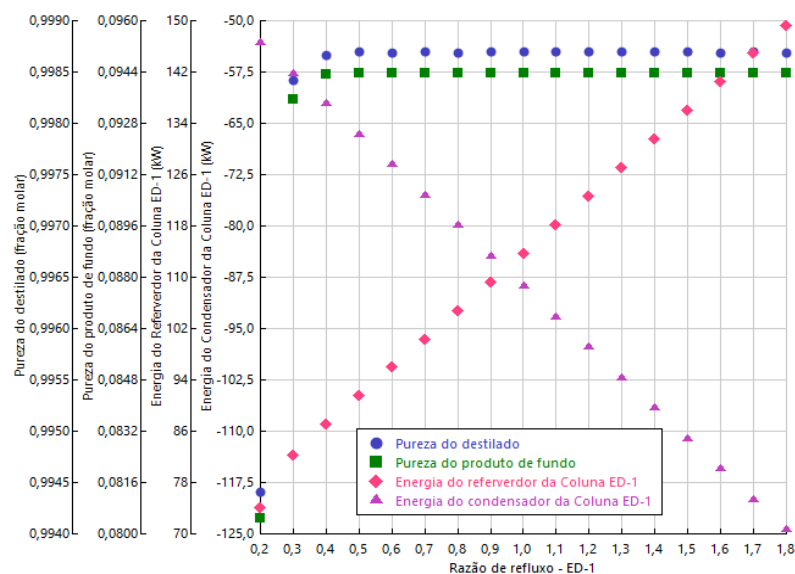
4.6.2 Razão de refluxo e estágio de alimentação da coluna de purificação de carbonato de glicerol (C-1)

Para a coluna de purificação do produto (C-1) a razão de refluxo e o prato de alimentação foram analisados, mas nenhuma das variáveis modificadas apresentou impacto nas respostas observadas. Assim, os resultados obtidos estão contidos no Apêndice D.

4.6.3 Razão de refluxo e estágio de alimentação de solvente e azeótropo da coluna extrativa (ED-1)

Na coluna de destilação extrativa (ED-1) a razão de refluxo foi variada no intervalo de 0,2 a 1,8 e os resultados são mostrados na Figura 4.9. Com o aumento da razão de refluxo da coluna notou-se um aumento da energia consumida no refeedor e da energia trocada pelo condensador, em relação à pureza do produto de fundo, isto é, a quantidade de DMC presente na corrente e que deve ser maximizada, na menor razão de refluxo apresentou diminuição de 0,013 em sua composição molar, já para a pureza do destilado dessa coluna não foram observadas alterações significativas.

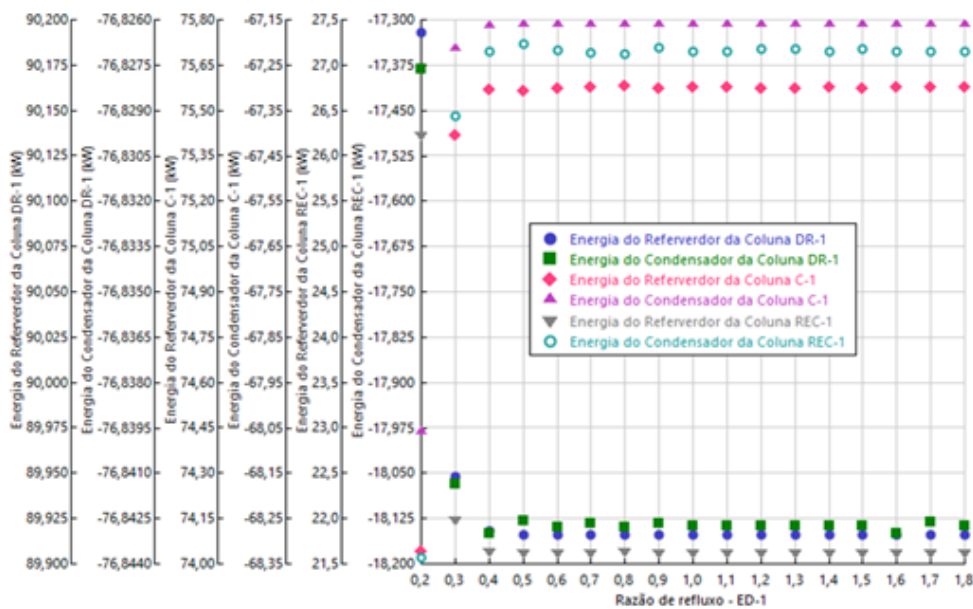
Figura 4.9 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa variando a razão de refluxo.



Fonte: Acervo pessoal.

Para os condensadores e refeedores das demais colunas mudanças consideráveis foram notadas na menor razão de refluxo, onde os refeedores das colunas DR-1 e REC-1 apresentaram um consumo energético de 0,25 e 4,2 kW maior do que nas demais razões de refluxo e o refeedor da coluna C-1 apresentou um menor consumo, cerca de 1,5 kW, em comparação com os demais pontos testados. Por outro lado os condensadores das colunas C-1 e REC-1 apresentaram maior necessidade de troca de térmica na menor razão de refluxo, 0,84 kW e 0,73 kW, respectivamente. Os resultados podem ser observados na Figura 4.10.

Figura 4.10 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando a razão de refluxo na coluna ED-1.

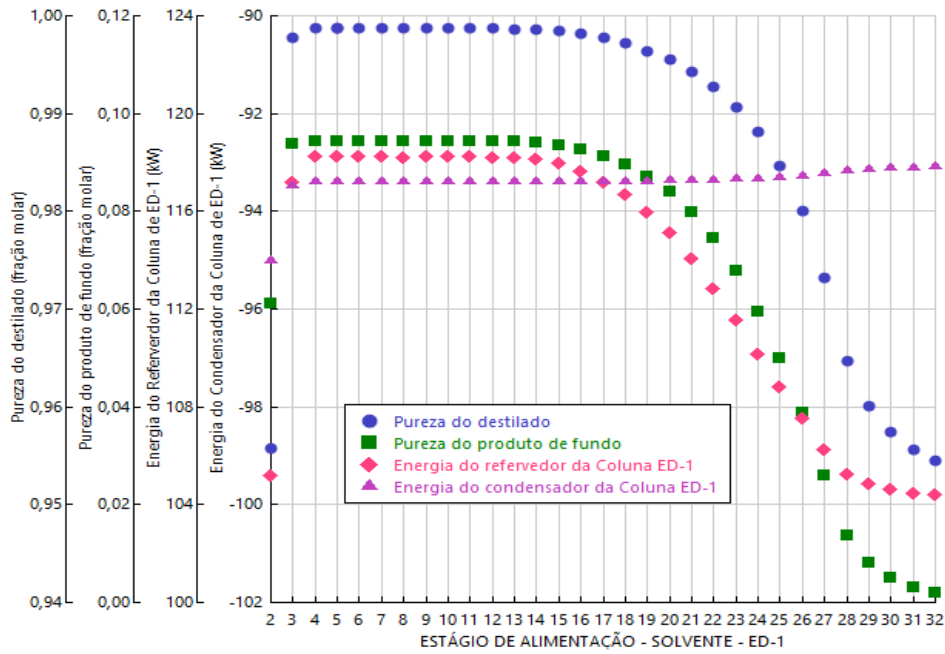


Fonte: Acervo pessoal.

O estágio de alimentação do solvente foi variado no intervalo de 2 a 32 e os resultados são mostrados na Figura 4.11. No intervalo estudado tanto a energia do refeedor quanto a energia do condensador apresentaram variações significativas, no caso do refeedor alimentando a corrente mais próxima ao fundo da coluna foi notado um menor consumo com uma variação de até 12 kW, já para o condensador a variação do consumo energético é menor, sendo 0,3 kW. Apesar do ganho energético, a pureza dos produtos é comprometida sendo decrescente a partir do nono prato, o destilado apresenta composição molar de 95,45 % de metanol quando a corrente é alimentada no último prato,

contudo o produto de fundo praticamente não apresenta traços de DMC na sua saída tornando a operação inviável.

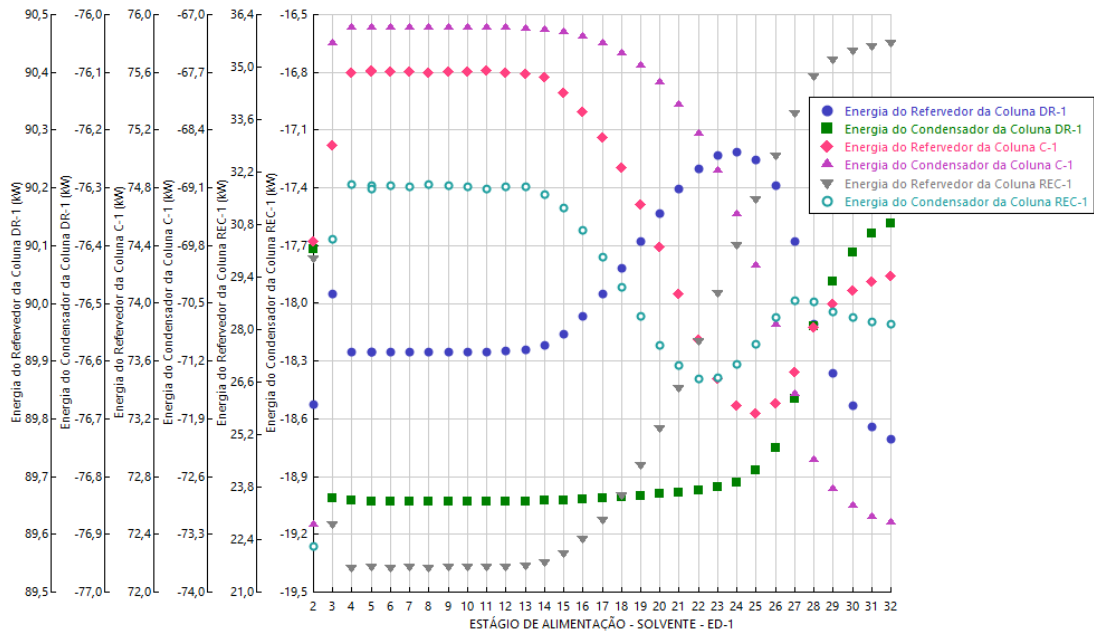
Figura 4.11 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa variando o prato de alimentação do solvente.



Fonte: Acervo pessoal.

Para os condensadores e refeedores das outras colunas notou-se que o mínimo de energia consumida é atingido entre os pratos 4 e 15 sem comprometimento da pureza dos produtos da coluna analisada, a Figura 4.12 mostra os resultados alcançados.

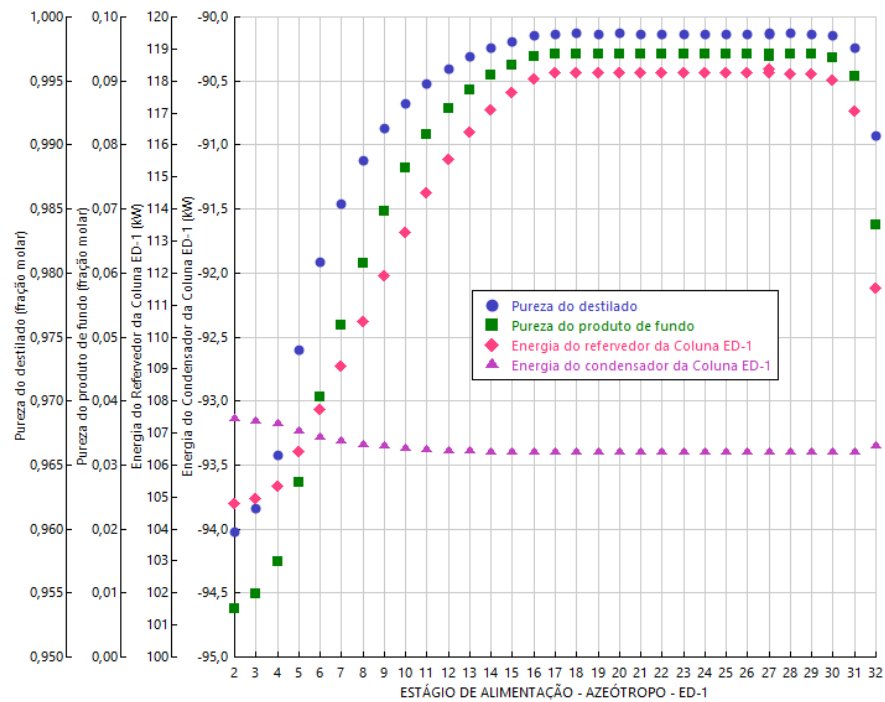
Figura 4.12 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando o prato de alimentação do solvente na coluna ED-1.



Fonte: Acervo pessoal.

Por outro lado, o estágio de alimentação do azeótropo também foi estudado no intervalo de 2 a 32 e os resultados são mostrados na Figura 4.13. Entre os pratos 15 e 31 tanto a pureza do destilado quanto a do produto de fundo se mantém em um nível adequado para as demais partes do processo, no entanto fora desse intervalo é observado um decréscimo muito grande em relação à quantidade de DMC no produto de fundo. Entre os pratos 2 e 17, a energia consumida pelo refeitores apresenta um crescimento com variação de 14 kW, no intervalo de 17 a 30 apresenta estabilidade e volta a decair entre os pratos 31 e 32. O condensador apresenta pouca variação de energia no intervalo estudado chegando a uma variação máxima de 0,25 kW.

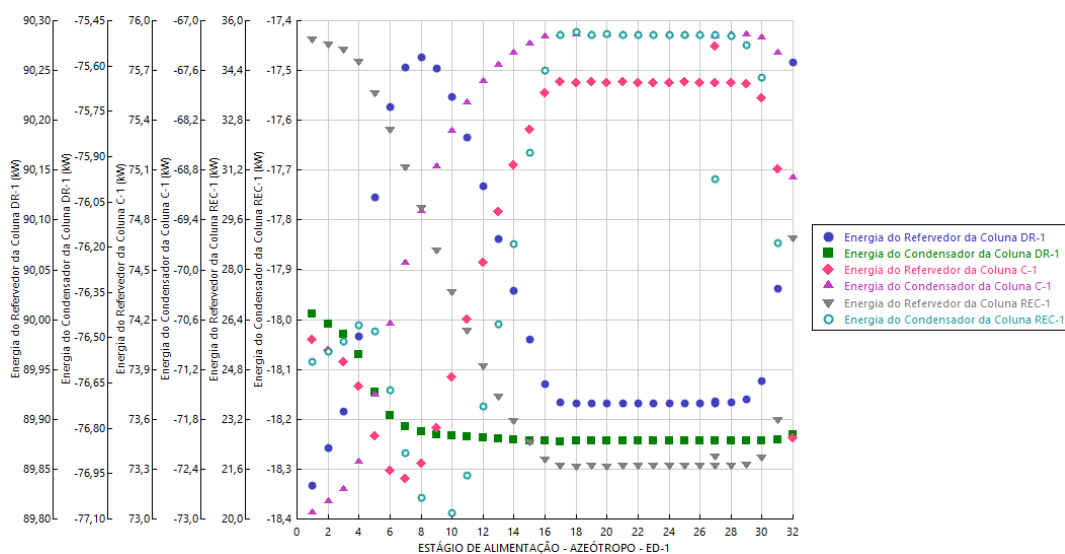
Figura 4.13 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de destilação extrativa variando o prato de alimentação da mistura azeotrópica.



Fonte: Acervo pessoal.

Para os condensadores e retores das outras colunas notou-se que o mínimo de energia consumida também é atingido entre os pratos 15 e 31 sem comprometimento da pureza dos produtos da coluna, a Figura 4.14 mostra os resultados alcançados.

Figura 4.14 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando o prato de alimentação da mistura azeotrópica na coluna ED-1.



Fonte: Acervo pessoal.

4.6.4 Processo otimizado

Com base nas seções anteriores foram definidos novos parâmetros otimizados para a redução do consumo energético no processo de produção do carbonato de glicerol, de modo a manter a composição molar dos produtos a serem reciclados em um nível maior ou igual a 90,0 % e do produto final em um estágio de composição molar maior ou igual a 95,0 %. Sendo assim, com a análise dos parâmetros de forma independente concluiu-se que o estágio de alimentação e a razão de refluxo que minimiza a energia dispendida sem afetar a pureza dos produtos da coluna de recuperação de solvente (REC-1) foi alocar a alimentação no prato 4 e a razão de refluxo em 1,9. Já para a coluna de purificação do carbonato de glicerol (C-1), apesar da pouca variação da energia consumida nas análises realizadas, foi determinado que o prato de alimentação ideal é o 23 e a razão de refluxo deve ser mantida em 0,2. Por fim, para a coluna de destilação extrativa (ED-1) foi definido que a alimentação de solvente deve ser alocada no prato 8, a alimentação da mistura azeotrópica deve ser feita no prato 23 e a razão de refluxo ideal é 0,3.

4.7 COMPARAÇÃO ENTRE A SIMULAÇÃO INICIAL E A OTIMIZADA

Os fatores variados e seus respectivos níveis em comparação à simulação inicial são mostrados no Quadro 4.12.

Quadro 4.12 – Fatores modificados e comparação com a simulação inicial.

Fatores	Simulação	
	Inicial	Otimizada
Razão de refluxo – REC-1	3	1,9
Posição da alimentação – REC-1	7	4
Razão de refluxo – C-1	1	0,2
Posição da alimentação – C-1	21	23
Razão de refluxo – ED-1	1,1	0,3
Posição da alimentação (solvente) – ED-1	5	8
Posição da alimentação (azeótropo) – ED-1	27	23

Fonte: Acervo pessoal.

As respostas da simulação otimizada a esses fatores são apresentadas no Quadro 4.13 e foram comparadas com os valores da simulação inicial.

Quadro 4.13 – Resultados da simulação antes e após otimização do processo de produção de carbonato de glicerol.

Variável	Simulação	
	Inicial	Otimizada
Vazão CG (kmol/h;kg/h)	1,330/157,30	1,327/156,58
Pureza do CG (% mol;% massa)	97,19/97,82	95,92/96,83
Massa de catalisador (kg)	4,91	4,60
Energia do condensador – DR-1 (kW)	-76,84	-76,84
Energia do refeedor – DR-1 (kW)	89,91	90,26
Energia do condensador – ED-1 (kW)	-93,41	-57,81
Energia do refeedor – ED-1 (kW)	118,21	79,96
Energia do condensador – REC-1 (kW)	-17,35	-13,36
Energia do refeedor – REC-1 (kW)	21,62	20,00
Energia do condensador – C-1 (kW)	-67,16	-40,64
Energia do refeedor – C-1 (kW)	75,58	47,62
Carga de calor trocado – E-1 (kW)	-30,49	-30,41
Carga de calor trocado – E-2 (kW)	-18,48	-17,10

Fonte: Acervo pessoal.

A pureza do carbonato de glicerol apresentou um decréscimo de 1,27 %, mas ainda está dentro dos padrões necessários para a comercialização. A respeito da energia dos refeedores, a coluna DR-1 sofreu um aumento no consumo energético, enquanto todas as outras colunas experimentaram um decréscimo no valor, no geral houve uma redução de 22,10 % no consumo de energia. Em relação aos condensadores das colunas e condensadores de processo todos apresentaram um decréscimo na quantidade de energia a ser trocada, sendo que o único que permaneceu inalterado foi o condensador da coluna DR-1, a redução total foi 22,25 %. Para efeito de comparação, o Quadro 4.14 resume as quantidades de calor que devem ser inseridas e removidas no processo inicial e otimizado através do uso de vapor e água de resfriamento para cada quilograma de produto manufaturado.

Quadro 4.14 – Calor inserido e removido para o processo inicial e otimizado de produção de carbonato de glicerol.

Inicial	Otimizada
Calor inserido (kJ/kg _{produto})	Calor inserido (kJ/kg _{produto})
6987,57	5468,17
Calor removido (kJ/kg _{produto})	Calor removido (kJ/kg _{produto})
-6951,18	-5429,54

Fonte: Acervo pessoal.

4.8 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS E A LITERATURA

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos nas simulações deste trabalho com a literatura, dados referentes à produção de carbonato de glicerol foram organizados no Quadro 4.15. Os valores de consumo de energia são apresentados em kJ/kg de carbonato de glicerol produzido.

Quadro 4.15 – Comparação entre o consumo energético do processo estudado e a literatura.

Operação	Reagente	Catalisador	Fonte	Consumo energético (kJ/kg_{produto})
Destilação reativa	DMC	K ₂ CO ₃ (homogêneo)	Autor	6987,57 (caso base)
Destilação reativa	DMC	K ₂ CO ₃ (homogêneo)	Autor	5468,17
Reator batelada	Ureia	Co ₃ O ₄ /ZnO (heterogêneo)	Lertlukkanasuk <i>et al.</i> (2013)	10433,90
Destilação reativa	Ureia	Co ₃ O ₄ /ZnO (heterogêneo)	Lertlukkanasuk <i>et al.</i> (2013)	6559,32
Reator batelada	DMC	K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ (heterogêneo)	Xu e Xu (2018)	5911,55 (caso base)
Reator batelada	DMC	K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ (heterogêneo)	Xu e Xu (2018)	5884,05
Reator batelada	DMC	K ₂ CO ₃ (homogêneo)	Celiberto <i>et al.</i> (2017)	7852,47

Fonte: Acervo pessoal.

Ao comparar a destilação reativa com um reator batelada utilizando o mesmo reagente e catalisador observou-se que a simulação proposta apresentou um consumo energético 7,07 % menor do que aquele obtido por Xu e Xu (2018) com catalisador

heterogêneo e 30,36 % menor do que no processo simulado por Celiberto *et al.* (2017) utilizando catalisador homogêneo. Por sua vez, utilizando o processo de destilação reativa, mas obtendo o produto por reação do glicerol com ureia, como em Lertlukkanasuk *et al.* (2013), nota-se um melhor desempenho da simulação estudada, sendo que o consumo energético é 16,63 % menor ao se utilizar a rota proposta neste trabalho. Por fim, ainda utilizando a rota proposta por Lertlukkanasuk *et al.* (2013), comparou-se o processo proposto neste trabalho com a utilização de um reator batelada e síntese com ureia e verificou-se que o consumo energético é dobrado ao se utilizar a proposta proveniente da literatura.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho propôs um processo para produzir carbonato de glicerol tendo como operação unitária principal a destilação reativa. Foi possível descrever um processo de produção industrial por meio de dados coletados na literatura em conjunto com o simulador Aspen Plus[®]. Em um primeiro momento, a planta de processo foi apenas avaliada para operar em condições em que a produção atenda aos limites mínimos para comercialização de um produto, isto é, pureza molar ou mássica maior que 95,0%, posteriormente por meio de uma avaliação de análise de sensibilidade foi possível determinar novos parâmetros de operação de modo a otimizar o consumo energético do processo produtivo mantendo a exigência de comercialização.

Ao confrontar os resultados da simulação inicial com a simulação otimizada, observou-se que houve redução de cerca de 22 % tanto para o consumo energético nos refeedores quanto na energia trocada pelos condensadores no processo. A fim de realizar uma síntese geral sobre este tema foram contrapostos os resultados obtidos neste trabalho com a literatura. Todas as simulações propostas obtiveram pureza de carbonato de glicerol acima de 95,0 % em mol, o menor consumo energético foi apresentado pelo processo otimizado descrito neste trabalho, ou seja, destilação reativa utilizando carbonato de potássio (homogêneo) como catalisador (5468,17 kJ/kg de carbonato de glicerol). O processo proposto sem otimização apresentou desempenho superior a planta química que utiliza um reator batelada e o mesmo catalisador, como realizado por Celiberto *et al.* (2017), além de apresentar melhor desempenho que a rota com ureia em um reator batelada sugerido por Lertlukkanasuk *et al.* (2013), entretanto, apresentou pior desempenho quando

se utiliza a destilação reativa para a rota de processamento com ureia, além de um pior desempenho quando comparado com o trabalho de Xu e Xu (2018) que propõe o uso de um reator batelada e carbonato de potássio como catalisador na forma heterogênea.

Dessa forma, comprovou-se que a metodologia proposta no presente trabalho, utilizando simulação no Aspen Plus[®] e análise de sensibilidade, foi eficiente para a determinação de um processo produtivo conveniente e viável.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Em relação ao processo de recuperação do azeótropo que deixa a coluna de destilação reativa, estudos futuros podem ser realizados com diferentes tipos de solventes com ideal de substituir a anilina e similares por compostos amigáveis ao meio ambiente, de forma a tornar o todo o processo ambientalmente favorável. Além disso, um planejamento estatístico de otimização multivariável pode ser inserido, de modo que o processo possa ser ainda mais aprimorado e um estudo dedicado somente à compreensão das variáveis da coluna de destilação reativa ajudaria a tornar o processo mais próximo da realidade e mais eficiente.

Apesar de ser um processo recente e pouco utilizado industrialmente podem-se melhorar os dados de entrada por meio de dados industriais, planta piloto ou dados em escala de bancada, como por exemplo, a inserção da eficiência de pratos das colunas de destilação, determinação experimental dos pratos onde ocorre a reação química, perfis de pressão, melhores dados a respeito do equilíbrio líquido-líquido da mistura quaternária formada (glicerol/DMC/CG/metanol) e do azeótropo DMC/metanol.

REFERÊNCIAS

AGIRRE, I.; BARRIO, V.L.; GUEMEZ, M.B.; CAMBRA, J.F.; ARIAS, P.L. Acetals as Possible Diesel Additives. In: BERNARDES, S.A.M. (Ed.). **Economic Effects of Biofuel Production**. Chemical and Environmental Engineering Department, Engineering School of Bilbao, Espanha, 2011. p. 299-316. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/economic-effects-of-biofuel-production/acetals-as-possible-diesel-additives>>. Acesso em: 20 jul. 2020.

ARAUJO, R.G.R. **Abordagem tecnológica da síntese de carbonato de glicerina: ensaios físico-químicos, espectroscópicos e viabilidade econômica**. 2016, 161 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen Physical Property System: Physical Property Models**. Version Number: v7.2. Burlington: Aspen Technology, 2010.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A.Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.6, n.5, p. 2671-2686, jun. 2012.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Panorama Internacional do Petróleo**. ANP. [S.I.] 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2017/Textos/Secao1.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

CARLSON, E.C. Don't Gamble with Physical Properties For Simulations. **Chemical Engineering Progress**, v.10, p. 35-46, out. 1996.

CELIBERTO, B.P.; FICO, C.C.; RUSSO, G.; NAME, L.L.; BARROS, V.M.B.; FERREIRA, N.L. Projeto de instalação de produção industrial de carbonato de glicerina. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v.3, n.2, p.121-129, 2017.

CHAVES, I.D.G.; LÓPEZ, J.R.G.; ZAPATA, J.L.G.; ROBAYO, A.L.; NIÑO, G.R. **Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering**. 1ª. Ed. Springer International Publishing, 2016.

DEMIREL, S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.70, p. 637-643, 2007.

DEMIREL, Y.; NGUYEN, N. Economic Analysis of Biodiesel and Glycerol Carbonate Production Plant by Glycerolysis. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, v.3, n.3, p.209-216, set. 2013.

DEVOE, H. **Thermodynamics and Chemistry**. 1ª. Ed., New Jersey: Prentice Hall, 2001.

EDWARDS, J.E. **Process modelling selection of thermodynamic methods**. In: UK ChemCAD Seminar, 2000.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. U.S. Energy Information Administration (EIA). **U.S. Biodiesel Plant Production Capacity**. EIA. [S.I.] 2020. Disponível em: <<https://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/capacity/>>. Acesso em: 05 nov. 2020.

ESTEBAN, J.; LADERO, M.; MOLINERO, L.; GARCIA-OCHOA, F. Liquid–liquid equilibria for the ternary systems DMC–methanol–glycerol, DMC–glycerol carbonate–glycerol and the quaternary system DMC–methanol–glycerol carbonate–glycerol at catalytic reacting temperatures. **Chemical Engineering Research and Design**, v.92, p. 2797-2805, 2014.

ESTEBAN, J.; LADERO, M.; GARCIA-OCHOA, F.; FUENTE, E.; BLANCO, A. Phenomenological kinetic model of the synthesis of glycerol carbonate assisted by focused beam reflectance measurements. **Chemical Engineering Journal**, v.260, p. 434-443, 2015a.

ESTEBAN, J.; LADERO, M.; GARCIA-OCHOA, F.; DOMÍNGUEZ, E. Kinetics of the production of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl and ethylene carbonate using potassium methoxide, a highly active catalyst. **Fuel Processing Technology**, v.138, p.243-25, 2015b.

FIGUEIRÊDO, M.F. **Obtenção de etanol anidro via destilação extrativa: simulação e otimização**. 2009, 56 f. Dissertação (Mestrado), Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

FOGLER, H.S.; GURMEN, N.M. UMICH. [S.I.] c2001. **Aspen Plus™ Workshop for Reaction Engineering and Design**. Disponível em: <http://www.umich.edu/~elements/fogler&gurmen/html/course/lectures/eight/aspenv10.2/0_title.htm>. Acesso em: 17 set. 2020.

HSU, K.Y.; HSIAO, Y.C.; CHIEN, I.L. Design and control of dimethyl carbonate methanol separation via extractive distillation in the dimethyl carbonate reactive-distillation process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.49, p. 735-749, 2010.

KIAKALAEH, A.T.; AMIN, N.A.S.; MAZAHARI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v.104, p. 683-710, 2012.

KOGA, K.; TATSUMI, Y. **Separation of dimethyl carbonate**. Depositante: Daisel Chemical Industries. JPH02212456A. Depósito: 13 fev. 1989. Concessão: 23 ago. 1990.

KONG, P.S.; AROUA, M.K.; DAUD, W.M.A.W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.63, p. 533-555, set. 2016.

KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J. Biofuels–Renewable Energy Sources: A Review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v.31, n.3, p. 409-425, 2010.

- LERTLUKKANASUK, M.; PHIYANALINMAT, S.; KIATKITTIPONG, W.; ARPORNWICHANOP, A.; AIOUACHE, F.; ASSABUMRUNGRAT, S. Reactive distillation for synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.70, p. 103-109, ago. 2013.
- LI, J.; WANG, T. Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.49, p. 530-535, abr. 2010.
- LI, J.; WANG, T. Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v.43, n.5, p. 731-736, mai. 2011.
- LIU, Z.; WANG, J.; KANG, M.; YIN, N.; WANG, X.; TAN, Y.; ZHU, Y. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol and dimethyl carbonate over $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.25, n.1, p. 152-160, 2014.
- LOOKCHEM. **Potassium carbonate suppliers in China**. [S.I.] [2020?]. Disponível em: <<https://vastprotech.lookchem.com/products/CasNo-584-08-7-Potassium-carbonate-suppliers-in-China-CAS-NO-584-08-7-inventory-23330680.html>>. Acesso em: 16 ago. 2020.
- LOOKCHEM. **Potassium methoxide 32% for biodiesel**. [S.I.] [2020?]. Disponível em: <<https://sdlchem.lookchem.com/products/CasNo-865-33-8-potassium-methoxide-32-for-biodiesel-10955619.html>>. Acesso em: 16 ago. 2020.
- NOMANBHAY, N.; ONG, M.Y.; CHEW, K.W.; SHOW, P.L.; LAM, M.K.; CHEN, W.H. Organic carbonate production utilizing crude glycerol derived as by-product of biodiesel production: a review. **Energies**, v.13, n.6, p. 1483-1506, mar, 2020.
- OCDE/FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025**, Paris: OECD Publishing, 2016.
- OCHOA-GÓMEZ, J.R.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; MAESTRO-MADURGA, B.; PESQUERA-RODRÍGUEZ, A.; RAMÍREZ-LÓPEZ, C.; LORENZO-IBARRETA, L.; TORRECILLA-SORIA, J.; VILLARÁN-VELASCO, M.C. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. **Applied Catalysis A: General**, v. 366 p. 315–324, jul. 2009.
- OCHOA-GÓMEZ, J.R.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMÍREZ-LOPEZ, C.; BELSUÉ, M. A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical. **Organic Process Research & Development**, v.16, n.3, p. 389-399, jan. 2012.
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3^a. Ed., New Jersey: Prentice Hall, 1998.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE J**, v.14, n.1, p. 135-144, 1968.

SCHOLS, E.; NORTH, M.; LEITNER, W.; MUL, G.; HEYN, R.; TRAMBITAS, D.; SIGURBJORNSSON, O.; LUCAS, S. **Production of cyclic carbonates from CO₂ using renewable feedstocks**. European Commission: Seventh Framework Program, dez. 2016.

SHARMA, M.M.; MAHAJANI, S.M. Industrial Applications of Reactive Distillation. In: SUNDMACHER, K., KIENLE, A., editores. **Reactive Distillation: Status and Future Directions**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag, 2003. p. 3-29.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7^a. Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

TAN, H.W.; ABDUL AZIZ, A.R.; AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.27, p. 118-127, nov. 2013.

UDOP – UNIÃO NACIONAL DA BIOENERGIA. **UDOP: energia que inova**, 2020. Biodiesel: Empresas/Usinas Produtoras de Biodiesel. Disponível em: <<https://www.udop.com.br/index.php?item=safra>>. Acesso em: 19 dez. 2020.

VEGA, K.A.G. **Caracterización de la producción de carbonato de glicerol en una columna de destilación reactiva**. 2017, 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia e Ciência, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Monterrey.

WANKAT, P.C. **Separation Process Engineering: includes mass transfer analysis**. 3 ed., New Jersey: Prentice Hall, 2012.

WANG, H.; LU, P. Liquid-Liquid Equilibria for the System Dimethyl Carbonate + Methanol + Glycerol in the Temperature Range of (303.15 to 333.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.57, n.2, p. 582-589, jan. 2012.

WANG, H.; PANG, L.; YANG, C.; LIU, Y. Production of glycerol carbonate via reactive distillation and extractive distillation: An experimental study. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.23, n.9, p. 1469-1474, set. 2015.

WANG, S.J.; YU, C.C.; HUANG, H.P. Plant-wide design and control of DMC synthesis process via reactive distillation and thermally coupled extractive distillation. **Computers and Chemical Engineering**, v.34, p.361-373, 2010.

WEN, Y. New Uses for Crude Glycerin from Biodiesel Production. **Farm-Energy**, 2019. Disponível em: <<https://farm-energy.extension.org/new-uses-for-crude-glycerin-from-biodiesel-production/>>. Acesso em: 19 set. 2020.

XU, C.; XU, Q. A novel design for simultaneous production of biodiesel and glycerol carbonate from soybean oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.57, n.49, p. 16809-16816, 2018.

YANG, D.; WANG, Y.; LIAO, Q.; ZHANG, X. Separation technology for methanol-dimethyl carbonate system by double column distillation. **Chemical Industry and Engineering Progress**, v.31, n.5, p. 1165-1168, 2012.

ZHANG, Q.; PENG, J.; ZHANG, K. Separation of an azeotropic mixture of dimethyl carbonate and methanol via partial heat integration pressure swing distillation. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v.12, n.1, p. 50-64, fev. 2017.

APÊNDICE A

Neste apêndice estão demonstrados os parâmetros de interação binária para os modelos utilizados no trabalho, isto é, modelo de Wilson e NRTL. Todos os parâmetros que não foram mostrados nos Quadros A.1 e A.2 tem valor nulo.

Quadro A.1 – Parâmetros de interação binária do modelo NRTL.

i	DMC	DMC	CG	DMC	GLICEROL
j	CG	GLICEROL	GLICEROL	METANOL	METANOL
a_{ij}	0	0	0	0	0
a_{ji}	0	0	0	0	0
b_{ij} (° C)	-463,13	736,40	-524,95	-640,47	-59,51
b_{ji} (° C)	43,34	599,68	591,67	1494,78	-278,10
c_{ij}	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3

i	CG	METANOL	GLICEROL	DMC	CG
j	METANOL	SOLVENTE	SOLVENTE	SOLVENTE	SOLVENTE
a_{ij}	0	0	0	0	0
a_{ji}	0	0	0	0	0
b_{ij} (° C)	-242,42	180,85	53,15	731,65	1167,25
b_{ji} (° C)	373,44	89,30	408,61	-500,05	-676,87
c_{ij}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Fonte: Acervo pessoal.

Quadro A.2 – Parâmetros de interação binária do modelo Wilson.

i	DMC	DMC	CG	DMC	GLICEROL
j	CG	GLICEROL	GLICEROL	METANOL	METANOL
a_{ij}	0	0	0	-0,011	0
a_{ji}	0	0	0	0,012	0
b_{ij} (° C)	-257,95	-247,24	-221,98	-336,90	-452,65
b_{ji} (° C)	181,64	-684,61	-18,05	-155,80	121,24

i	CG	METANOL	GLICEROL	DMC	CG
j	METANOL	SOLVENTE	SOLVENTE	SOLVENTE	SOLVENTE
a_{ij}	0	0	0	0	0
a_{ji}	0	0	0	0	0
b_{ij} (° C)	-306,74	-180,29	-364,48	-106,05	-118,93
b_{ji} (° C)	177,54	-175,95	-113,67	-184,64	268,32

Fonte: Acervo pessoal.

APÊNDICE B

Nesta seção estão os resultados obtidos para a coluna de destilação reativa (DR-1) sem otimização, além disso, é mostrado que a composição da alimentação no prato em que ocorre a reação está próximo da região monofásica.

Quadro B.1 – Temperatura, pressão e vazão de líquido e vapor na coluna de destilação reativa (DR-1).

Prato	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Vazão de líquido (kmol/h)	Vazão de vapor (kmol/h)
1	74,19	1,5	10,000	0,000
2	74,17	1,5	5,006	8,128
3	74,17	1,5	5,010	8,133
4	74,18	1,5	5,015	8,138
5	74,20	1,5	5,019	8,142
6	74,24	1,5	5,024	8,147
7	74,31	1,5	4,953	8,151
8	79,82	1,5	8,130	8,080
9	88,81	1,5	8,107	8,576
10	100,32	1,5	14,245	8,553
11	104,71	1,5	14,522	9,290
12	105,97	1,5	14,607	9,566
13	106,27	1,5	14,626	9,652
14	106,40	1,5	14,367	9,671
15	114,15	1,5	4,955	9,411

Fonte: Acervo pessoal.

Quadro B.2 – Geração de componentes pela reação de transesterificação em kmol/h na coluna de destilação reativa (DR-1).

Estágio	G _{Glicerol}	G _{DMC}	G _{CG}	G _{Metanol}	G _{Solvente}
8	-1,332	-1,332	1,332	2,664	0

Fonte: Acervo pessoal.

Quadro B.3 – Composição molar dos pratos da coluna de destilação reativa (DR-1).

Estágio	X _{Glicerol}	X _{DMC}	X _{CG}	X _{Metanol}	X _{Solvente}
1	0,000000	0,093	0,000	0,907	0,0000
2	0,000000	0,111	0,000	0,889	0,0000
3	0,000000	0,126	0,000	0,874	0,0000
4	0,000000	0,142	0,000	0,858	0,0000
5	0,000000	0,159	0,000	0,841	0,0000
6	0,000000	0,178	0,000	0,822	0,0000
7	0,000000	0,203	0,000	0,797	0,0000
8	0,002208	0,242	0,164	0,592	0,0000
9	0,002215	0,629	0,164	0,204	0,0000
10	0,001261	0,869	0,094	0,036	0,0000
11	0,001237	0,898	0,092	0,009	0,0000
12	0,00123	0,906	0,091	0,002	0,0000
13	0,001229	0,907	0,091	0,000	0,0000
14	0,001254	0,906	0,093	0,000	0,0001
15	0,003622	0,727	0,269	0,000	0,0001

Fonte: Acervo pessoal.

Com os dados dos Quadros B.1, B.2 e B.3 é possível determinar a composição molar do estágio 8 no momento anterior a ocorrência da reação, sendo assim a composição molar é dada por: 31,59 % de metanol; 19,86% de glicerol e 48,55% de DMC. A vazão molar é de 6,798 kmol/h.

APÊNDICE C

Para determinar a quantidade de catalisador necessária para o processo é necessário utilizar uma equação que relaciona a vazão molar, a massa molar e a concentração de catalisador desejada. Sendo assim, a equação C.1 mostra essa relação.

$$m_{cat} = MMQC_{cat} \quad (C.1)$$

onde m_{cat} representa a massa de catalisador utilizada, MM a massa molar média da corrente, Q a vazão molar da corrente e C_{cat} a concentração de catalisador que no caso é 1% p/p.

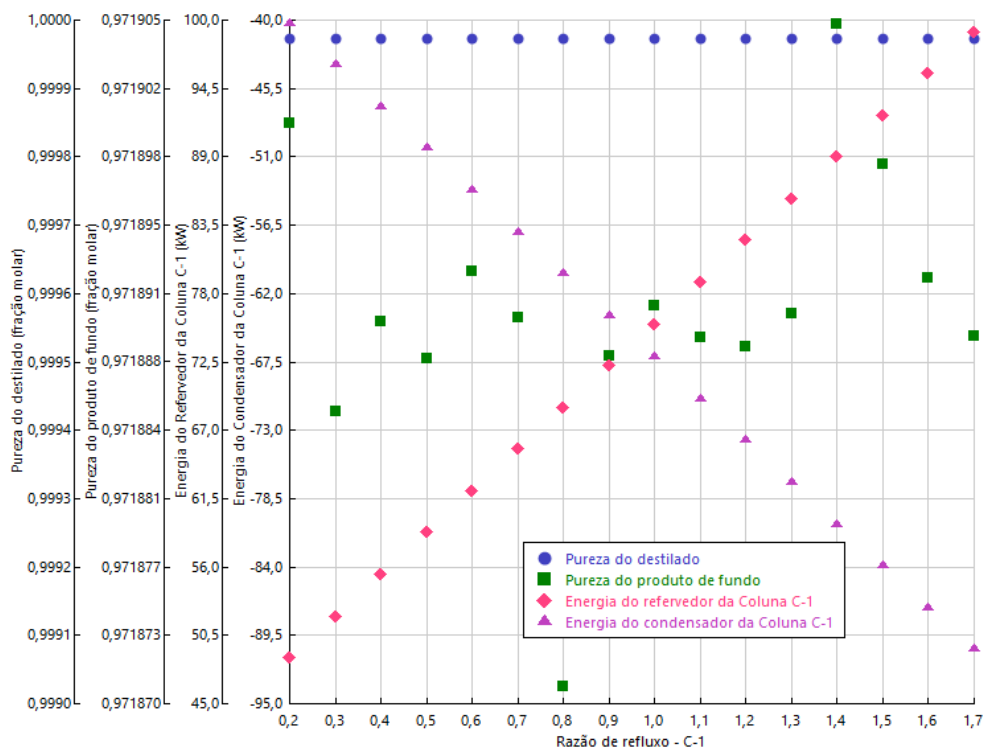
A partir das simulações foi possível verificar que a massa molar média do estágio 8 é de 60,33 g/mol e a vazão molar de líquido em 8 é de 8,13 kmol/h, conforme mostra o

Quadro B.1. Sendo assim, a massa de catalisador necessária para a reação no modelo não otimizado é de 4,91 kg. Para o processo otimizado a vazão molar no estágio 8 é de 8,164 kmol/h e a massa molar média de 56,37 g/mol, sendo necessário 4,60 kg de catalisador para a reação.

APÊNDICE D

Nesta seção são mostrados os resultados obtidos na análise de sensibilidade da razão de refluxo e prato de alimentação da mistura a ser destilada na coluna de purificação do carbonato de glicerol (C-1). Para a coluna de purificação do produto (C-1) a razão de refluxo foi variada no intervalo de 0,2 a 1,7 e os resultados são mostrados na Figura D.1

Figura D.1 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de purificação do carbonato de glicerol variando a razão de refluxo.

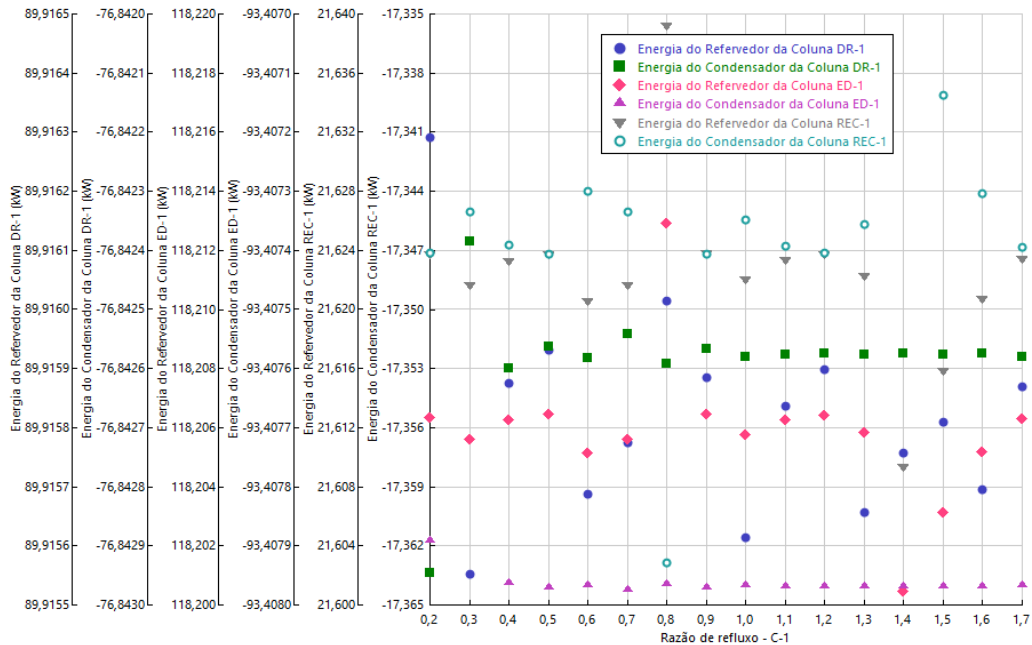


Fonte: Acervo pessoal.

Com o aumento da razão de refluxo da coluna observou-se um aumento da energia consumida no refervedor e da energia a ser trocada no condensador, no que diz respeito à pureza do produto de fundo e do destilado dessa coluna não foram observadas alterações

significativas. Para os condensadores e refeedores das demais colunas mudanças inferiores a 0,1 kW foram verificadas, como pode ser observado na Figura D.2

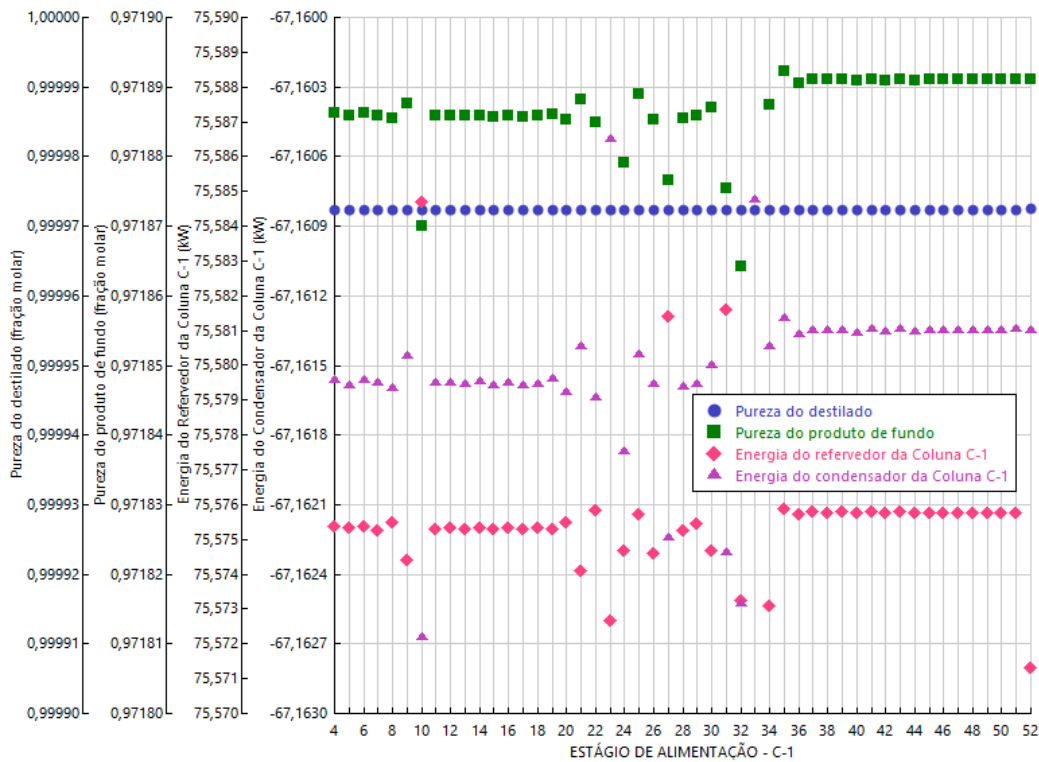
Figura D.2 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando a razão de refluxo na coluna C-1.



Fonte: Acervo pessoal.

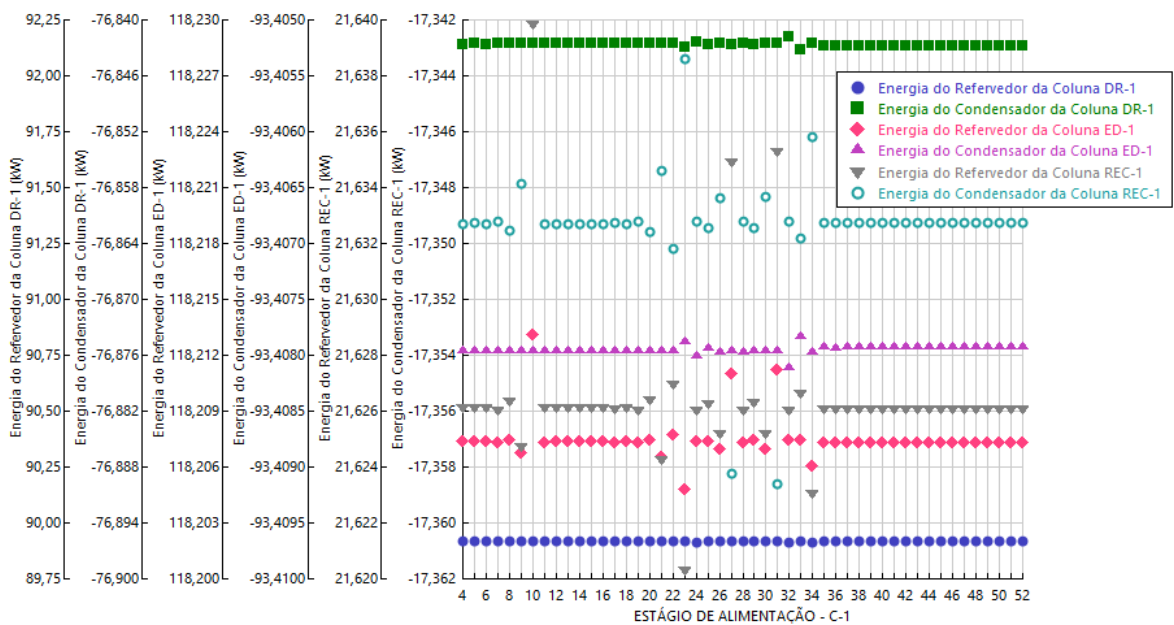
O estágio de alimentação foi estudado no intervalo de 4 a 52 e os resultados são mostrados na Figura D.3. No intervalo estudado tanto a energia do refeedor quanto a energia do condensador não apresentaram variações significativas e são as menores possíveis sem comprometimento da pureza dos retirados dessa coluna. Para os condensadores e refeedores das outras colunas o mesmo é observado, sendo assim o prato de alimentação não tem influência para a otimização da energia consumida nessa coluna e os resultados alcançados são mostrados na Figura D.4.

Figura D.3 – Resultados da análise de sensibilidade do processo de purificação do carbonato de glicerol variando o prato de alimentação.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura D.4 – Resultados da análise de sensibilidade nas demais colunas do processo variando o prato de alimentação na coluna C-1.



Fonte: Acervo pessoal.