

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

CÉSAR AUGUSTO ANDRADE

VIABILIDADE TÉCNICA DA SÍNTESE DE
EPICLORIDRINA A PARTIR DE GLICEROL: simulação
comparativa da reação crítica em três processos

SÃO CARLOS - SP

2022

CÉSAR AUGUSTO ANDRADE

VIABILIDADE TÉCNICA DA SÍNTESE DE EPICLORIDRINA A PARTIR DE
GLICEROL: simulação comparativa da reação crítica em três processos

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade
Federal de São Carlos, para obtenção
do título de bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva
Queiroz

São Carlos-SP

2022

A Júlio, Vitor, Ana Júlia e Vânia, por cuidarem das minhas raízes.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou o Trabalho de Conclusão de Curso do candidato César Augusto Andrade, apresentado em 12/09/2022:

Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz
Universidade Federal de São Carlos

Enga. Maika Zocoller Borba
Solvay

RESUMO

O glicerol é, atualmente, um produto de baixo valor agregado, coproduzido em larga escala junto ao biodiesel e sendo por isso de origem majoritariamente renovável. Na busca pela transformação do glicerol em compostos de maior valor agregado (*upgrading*), destaca-se a síntese de epícloridrina, um monômero de resinas epóxi que é tradicionalmente sintetizado a partir do propeno em um processo notoriamente poluente. O sucesso da substituição do propeno por glicerol nesta síntese, com vantagens econômicas e ambientais, tem motivado estudos que buscam compreender melhor e otimizar o processo. Este trabalho se insere nesse cenário buscando avaliar a viabilidade técnica da reação mais crítica da síntese, a hidrocloreção do glicerol a 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), simulando de forma comparativa três processos baseados na literatura e em patentes. Após estudar-se a cinética da reação para escolha do modelo reacional e dos dados a serem usados, foram simulados no *software* Aspen Plus um processo com uso de reator do tipo CSTR, um processo com coluna reativa e um processo que associa os dois equipamentos em série. Partindo das condições operacionais das referências, buscou-se otimizar os processos com foco na produção de 1,3-DCP e na viabilidade dos equipamentos. O processo com uso de CSTR mostrou-se o mais viável, apesar dos resultados inferiores ao disponível na patente de referência, como o rendimento de 68% para o 1,3-DCP limitado pelo volume do reator. O processo exclusivamente em coluna reativa foi absolutamente inviável devido ao tempo de residência na coluna ser muito inferior ao que seria necessário para o avanço satisfatório da reação, algo evidenciado pelo dimensionamento de internos da coluna. O processo que alia os dois equipamentos reativos demonstrou novamente que a reação praticamente não ocorre na coluna mesmo quando ela é dimensionada para além do realizável; os resultados ficam progressivamente melhores conforme se desloca a produção completamente para o CSTR. Os três processos mostraram alta capacidade na purificação do 1,3-DCP. Concluiu-se que, apesar de viável, são necessárias mais informações sobre o processo com CSTR para que as simulações atinjam a eficácia relatada na patente de referência; e que a viabilidade do uso de coluna reativa depende de avanços que possibilitem maior tempo de residência dos reagentes na coluna sem que se extrapole as dimensões realizáveis.

Palavras-chave: Glicerol. Epícloridrina. Dicloropropanol. Coluna reativa. Viabilidade técnica. Simulação de processos.

ABSTRACT

Glycerol is currently a low-value commodity co-produced in large quantities in the synthesis of biodiesel, which renders its production mostly renewable. In the search for more valued substances that can be made from glycerol, epichlorohydrin stands out as the main upgrading option. This substance is a monomer of epoxy resins traditionally synthesized from propene in a particularly polluting process. The successful replacement of propene with glycerol in this synthesis, with economic and environmental gains, has motivated studies dedicated to further understand and optimize the process. This work takes place in the current research scenario as an evaluation and comparison of the technical feasibility of the synthesis through the simulation of its critical reaction, the hydrochlorination of glycerol to 1,3-dichloropropanol (1,3-DCP), in three different processes based on available literature and patents. After studying the kinetics of the reaction and choosing the best reactional model and kinetic data, the software Aspen Plus was used to simulate a process using a reactor in the CSTR model, a second process using a reactive column, and a third one combining both of these equipments in series. Departing from the operational conditions described in the references, the processes were optimized for 1,3-DCP production and equipment feasibility. The process with a CSTR proved to be the most feasible, in spite of the inferior results when compared to the claims of the reference patent, such as the yield of 68% for 1,3-DCP that was strongly limited by the volume of the reactor. The process that used only the reactive column was shown to have no feasibility whatsoever due to the residence time in the column being much inferior to what would be required to yield noticeable amounts of product. The process that combines the two reactive equipments showed once again that the reaction virtually does not happen in the column, even when it is dimensioned beyond realistic sizes; the results got increasingly better as the production shifted towards being fully done in the CSTR. The three processes showed high performance in the purification of 1,3-DCP. The conclusions were that although feasible, the CSTR process lacks the information needed to lead the simulations to achieve the efficiency claimed in the reference patent; and that the feasibility of using a reactive column in this process depends on technical advances that allow for a larger residence time of the reagents within reasonable column sizes.

Keywords: Glycerol. Epichlorohydrin. Dichloropropanol. Reactive column. Technical feasibility. Process simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Visão do mercado de biodiesel e glicerol bruto até 2015 e projeção para os anos seguintes	15
Figura 2 - Principais formas de <i>upgrading</i> do glicerol e empresas desenvolvedoras	16
Figura 3 - Método atual de síntese da epicloridrina a partir do propeno	21
Figura 4 - Reações de hidroclicação do glicerol na síntese de epicloridrina	23
Figura 5 - Diagrama da hidroclicação do glicerol catalisada por um ácido carboxílico	29
Figura 6 - Fluxograma do método otimizado do processo Epicerol como descrito em sua patente.....	34
Figura 7 - Visualização de dados inseridos na aba Kinetics da funcionalidade Reactions para uma reação no Aspen Plus v. 11.....	42
Gráfico 1 - Ajuste do logaritmo natural do fator cinético da Reação 1 inversa em relação ao termo $-1/RT$, com reta de ajuste por MMQ, sua equação e valor de R^2 ..	50
Gráfico 2 - Ajuste do logaritmo natural do fator cinético da Reação 3 inversa em relação ao termo $-1/RT$, com reta de ajuste por MMQ, sua equação e valor de R^2 ..	50
Figura 8 - Fluxograma do processo de hidroclicação do glicerol em CSTR	51
Quadro 1 - Dados principais das correntes de entrada do processo em CSTR	53
Quadro 2 - Dados principais das correntes que entram e saem da coluna COLPURG	54
Quadro 3 - Dados principais de dimensionamento da coluna COLPURG	54
Quadro 4 - Resultados principais do reator (REAC).....	57
Quadro 5 - Dados principais das correntes que entram e saem do reator (REAC)...	58
Quadro 6 - Dados principais de dimensionamento da coluna DESTCOL	59
Quadro 7 - Dados principais das correntes que entram e saem da coluna DESTCOL	59
Quadro 8 - Dados principais das correntes de saída do processo usando CSTR.....	60
Figura 9 - Fluxograma do processo de hidroclicação do glicerol em coluna reativa.	62
Quadro 10 - Dados principais das correntes de entrada do processo em coluna reativa	63
Quadro 11 - Dados principais das correntes que entram e saem da coluna REACCOL (primeira simulação, com 8 estágios reativos)	65
Quadro 12 - Dados principais de dimensionamento da coluna REACCOL (primeira	

simulação, com 8 estágios reativos)	65
Quadro 13 - Dados principais das correntes que entram e saem da coluna REACCOL (segunda simulação, com 15 estágios reativos).....	68
Quadro 14 - Dados principais de dimensionamento da coluna REACCOL (segunda simulação, com 15 estágios reativos)	68
Figura 9 - Fluxograma do processo de hidrocloreção do glicerol em CSTR+coluna reativa em série.....	72
Quadro 15 - Dados principais das correntes de entrada do processo em CSTR+coluna reativa em série.....	73
Quadro 16 - Dados principais das correntes de entrada e saída do CSTR no processo com CSTR+coluna reativa em série.....	74
Quadro 17 - Resultados principais do CSTR no processo com CSTR+coluna reativa em série.....	75
Quadro 18 - Dados principais das correntes de entrada e saída da coluna reativa no processo com CSTR+coluna reativa em série	76
Quadro 20 - Dados principais das correntes de saída do processo com CSTR+coluna reativa em série	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fator cinético das reações 1 a 4 ($\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) e constante de equilíbrio das reações 1 e 3 de acordo com a temperatura ($^{\circ} \text{C}$).....	44
Tabela 2 – Dados de energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), logaritmo natural do fator pré-exponencial para cada reação direta.	44
Tabela 3 - Fator cinético das reações inversas 1 e 3 ($\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) de acordo com a temperatura ($^{\circ} \text{C}$).....	49
Tabela 4 - Produção final de 1,3-DCP (kmol/h) e volume do reator (m^3) de acordo com a pressão no reator (bar), à temperatura de 130°C , TRL de 10h e razão de reciclo de 0,92	55
Tabela 5 - Produção final de 1,3-DCP (kmol/h) e volume do reator (m^3) de acordo com a temperatura do reator ($^{\circ} \text{C}$), à pressão de 1 atm, TRL de 10h e razão de reciclo de 0,92	55
Tabela 6 - Produção final de 1,3-DCP (kmol/h) e volume do reator (m^3) de acordo com o tempo de residência da fase líquida (TRL, em h), à pressão de 1 atm, temperatura de 130°C e razão de reciclo de 0,92	56
Tabela 7 - Produção final de 1,3-DCP (kmol/h) e volume do reator (m^3) de acordo com a razão de reciclo, à temperatura de 130°C , pressão de 1 atm e TRL de 10h.....	56
Tabela 8 - Concentração molar relativa entre ácido malônico, glicerol e 3-MCP nos estágios da coluna.	67
Tabela 9 - Sensibilidade da produção de 1,3-DCP ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$), temperatura da corrente de fundo da coluna reativa ($^{\circ} \text{C}$), volume do CSTR (m^3) e conversão global de HCl à variação das vazões molares das correntes HCL1 e HCL2 ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	78
Tabela 10 - Sensibilidade da produção de 1,3-DCP ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$), temperatura da corrente de fundo da coluna reativa ($^{\circ} \text{C}$), volume do CSTR (m^3) à variação da razão molar de refluxo e da razão molar de destilado para alimentação.....	80
Tabela 11 - Sensibilidade da produção de 1,3-DCP ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$), temperatura da corrente de fundo da coluna reativa ($^{\circ} \text{C}$), volume do CSTR (m^3) à variação da razão de reciclo da corrente de fundo da coluna.....	81

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 EPICLORIDRINA: VISÃO GERAL.....	18
2.2 VIAS DE PRODUÇÃO DA EPICLORIDRINA.....	20
2.3 SÍNTESE A PARTIR DO GLICEROL	24
2.3.1 Mecanismos de reação.....	25
2.3.2 Estado da arte dos processos.....	32
3 MÉTODO	39
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	49
4.1 CINÉTICA DAS REAÇÕES	49
4.2 REAÇÃO EM CSTR	51
4.3 REAÇÃO EM COLUNA REATIVA.....	62
4.4 REAÇÃO EM CSTR E COLUNA REATIVA EM SÉRIE	71
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	84
6 CONCLUSÃO	87
7 REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Produzir compostos de alta performance que sejam ao mesmo tempo sustentáveis e lucrativos tem sido um dos principais desafios a serem enfrentados pela indústria química. Desafio esse que tem levado ao abandono de processos considerados “sujos” por terem grande impacto ambiental, e ao mesmo tempo, à busca acelerada por novas rotas sintéticas que possam substituí-los. Produtos vindos de matérias-primas renováveis têm gradativamente tomado os nichos de produtos tradicionais, obtidos a partir do petróleo e do gás natural, conforme se discute o esgotamento das fontes fósseis e o papel que elas desempenham no efeito estufa. Essas soluções têm se tornado da maior relevância com a pressão crescente de consumidores mais críticos, de uma economia cada vez mais complexa e menos previsível, e da urgência em evitar-se o aprofundamento das catástrofes ambientais causadas pela mudança climática.

Nesse contexto, a Inovação e a pesquisa científica têm sido os motores da mudança em todas as indústrias. Com tantos fatores a serem considerados antes de se instalar uma planta ou de oferecer ao mercado um novo produto, não há mais espaço para decisões que não sejam baseadas na ciência. Cresce assim a importância da pesquisa científica sobre processos industriais, em todos os seus níveis, voltada a todos os horizontes de inovação, e realizada em qualquer espaço, incluindo as universidades. Dos triunfos da pesquisa científica que demonstram sua importância, destaca-se a convergência, em uma proposta, das soluções para diversos problemas. Esse é o caso do processo químico estudado neste trabalho: a produção de epícloridrina a partir do glicerol.

A epícloridrina é uma substância com demanda crescente e aplicações muito importantes e consolidadas (como as resinas epóxi), dificultando sua substituição. Porém, sua síntese é reconhecida há décadas como especialmente poluente, devido ao alto volume de efluentes gerados, contendo inclusive compostos de extremo risco ambiental e à saúde humana. Para além disso, ela é tradicionalmente sintetizada a partir do propeno, de origem fóssil. A substituição desse processo por outros que mitiguem esses fatores é, portanto, de crescente importância.

Ao mesmo tempo, o glicerol é atualmente um subproduto do biodiesel que tem sido gerado em volumes cada vez maiores, acompanhando a produção crescente de biocombustíveis; o que o tornou uma *commodity* desvalorizada nas últimas duas décadas. Apesar de seu apelo sustentável por, na maioria dos casos, advir de fontes renováveis, o mercado não tem conseguido absorver todo o volume gerado, algo que prejudica inclusive a viabilidade econômica do próprio biodiesel. No Brasil, segundo maior produtor deste biocombustível, a utilização do glicerol para produzir compostos de maior valor agregado levanta especial interesse.

A ciência fez a ponte entre essas duas problemáticas através de pesquisas que comprovaram a possibilidade já conhecida de se produzir epicloridrina em larga escala a partir do glicerol advindo do processo do biodiesel. Como as sínteses por glicerol e por propeno convergem nos mesmos intermediários (dicloropropanóis, ou DCPs), a etapa final do processo do glicerol é a mesma que é usada no do propeno, o que é favorável visto que a via do propeno tem sido estudada e otimizada há décadas e a conversão de dicloropropanóis a epicloridrina já é consolidada. Porém, do glicerol até os DCPs há um conjunto de reações, denominadas hidroclorações, que são especialmente desafiadoras. Desde o início deste século, pesquisadores de todo o mundo, em universidades e instituições privadas, têm se debruçado sobre as especificidades da hidrocloração do glicerol, como transpô-la para a escala industrial e como torná-la economicamente viável. Essas pesquisas culminaram em patentes de sucesso, destacando-se a do processo Epicerol, depositada pela multinacional belga Solvay em 2007 e atualmente pertencente à empresa estadunidense Technip. O Epicerol já foi usado em múltiplas plantas ao redor do mundo para produção de epicloridrina a partir de glicerol, incluindo uma planta na Tailândia com capacidade produtiva de 120.000 ton/ano. A importância ambiental deste processo levou a Solvay a ganhar diversos prêmios de Sustentabilidade e Inovação, e ele é atualmente o novo paradigma para produção da epicloridrina.

Apesar do atestado sucesso dessa síntese, há lacunas no entendimento de sua viabilidade, bem como possibilidades em aberto para a otimização do processo. Destacam-se dentre essas lacunas a reprodutibilidade de processos de hidrocloração propostos tanto nas patentes, quanto em artigos científicos; e também a viabilidade de alguns processos sugeridos e parcialmente investigados por pesquisadores. Este

trabalho buscou contribuir com a compreensão mais ampla dessa síntese através da análise e comparação da viabilidade técnica de alguns dos processos propostos, utilizando um *software* de simulação de processos químicos.

Os três processos simulados neste trabalho foram baseados na patente do processo Epicerol, na literatura disponível sobre a hidrocloreção do glicerol e em especial, no trabalho desenvolvido sobre o uso de coluna reativa. Simulando a síntese em um reator contínuo tradicional, no modelo *Continuous Stirred Tank Reactor* (CSTR), em coluna reativa e também na associação desses dois equipamentos em série, foram gerados três processos que puderam ser analisados quanto às suas viabilidades técnicas, seguindo parâmetros estabelecidos e discutindo a aderência dos resultados aos dados disponíveis na literatura. Os resultados dos processos foram comparados entre si para concluir qual seria o mais viável do ponto de vista técnico, e foram feitas ponderações sobre o que limita a viabilidade dos processos e como contornar essas limitações.

Ao atingir seus objetivos, este trabalho contribuiu com o desenvolvimento de processos industriais mais sustentáveis, preenchendo, através dos conhecimentos da Engenharia Química, algumas lacunas na compreensão de um processo que tem se mostrado um dos mais relevantes na busca pela conformidade com os novos paradigmas de nossa relação com o planeta.

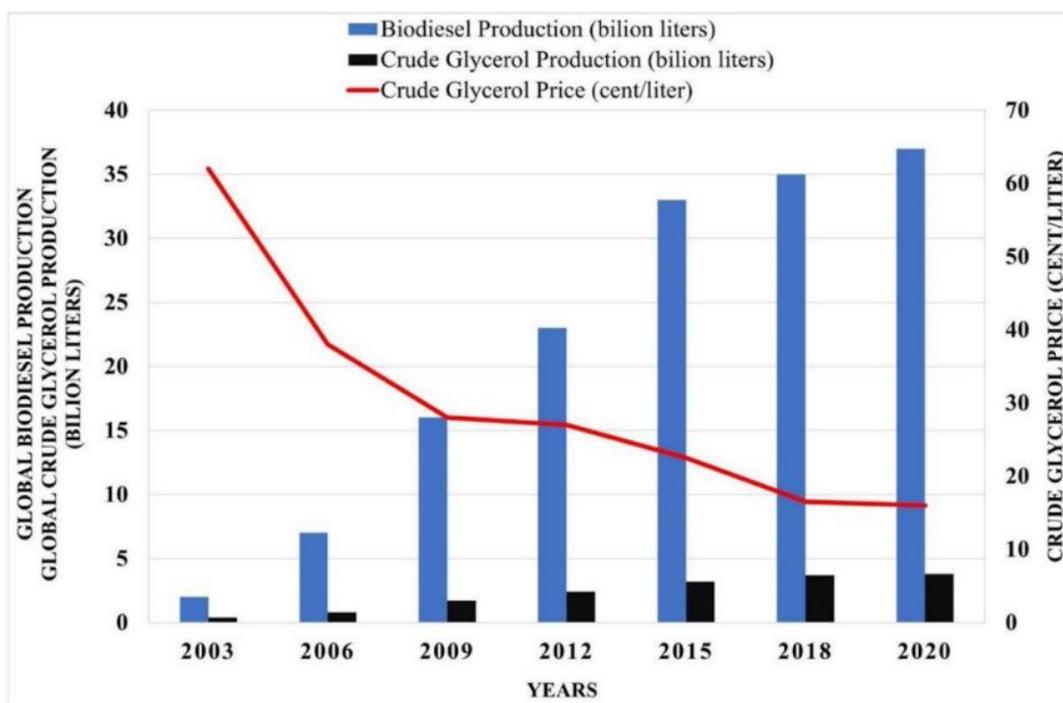
2 REVISÃO DA LITERATURA

O *upgrading* de um produto se refere a convertê-lo em substâncias de maior valor agregado, e é normalmente empregado em subprodutos ou resíduos formados em grande volume. O glicerol se tornou um candidato importante a processos de *upgrading* a partir da expansão na produção de biodiesel, quando ele passou a ser gerado em quantidades significativas (PAGLIARO, 2017).

Cerca de 10% em massa dos óleos usados na produção de biodiesel se torna glicerol, que sai do processo como glicerina bruta (chamada também de glicerina loira, devido à cor que vai do amarelo ao castanho), uma mistura de glicerol e água com alto teor de impurezas (metanol, sabões, o próprio biodiesel, soda, polifenóis, lecitinas e sais). Nesse estado seu valor é mínimo, requerendo uma complicada purificação para se tornar a glicerina refinada. Essa, por sua vez, requer um teor de pelo menos 95% de glicerol e a ausência de diversos contaminantes, como metais e soda. Diferentes tipos de pureza e qualidade são requeridos por diferentes mercados, indo do Kosher ao livre de OGMs (organismos geneticamente modificados, como a soja transgênica). A glicerina refinada tem aplicações nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia. Apesar de haver um mercado para o glicerol, o alto custo de purificação e baixo preço levam produtores, especialmente os menores, a descartarem ou queimarem a glicerina bruta, o que acarreta problemas ambientais e diminui o apelo sustentável do biodiesel (QUINTELLA *et al.*, 2009; NOVI, J. C., 2017; PAGLIARO, 2017).

Apesar das muitas aplicações, o glicerol tem inundado o mercado desde 2004, fazendo seu preço ser sempre baixo. Antes do biodiesel receber incentivos e investimentos governamentais, o glicerol vinha principalmente de sínteses petroquímicas, incluindo a hidrólise da epicloriglicerina. Contudo, o *boom* do biodiesel levou a uma produção tão significativa de glicerina que a produção petroquímica foi sendo, aos poucos, abandonada (PAGLIARO, 2017). De fato, como se vê na Figura 1, a produção de glicerol bruto acompanha a de biodiesel e esperava-se que o glicerol bruto atingisse menos de US\$ 0,20/litro em 2020.

Figura 1 - Visão do mercado de biodiesel e glicerol bruto até 2015 e projeção para os anos seguintes



Fonte: OECD-FAO Agricultural Outlook - Paris (2015).

De fato, em 2019 o glicerol bruto atingiu o preço de US\$ 170/ton no mercado (aprox. 21 centavos de dólar por litro) e o glicerol refinado foi vendido em média a US\$ 0,56/litro (RUY *et al.*, 2021). Apesar de diversas oscilações, algo frequente no mercado de glicerol e que foi exacerbado durante a pandemia de COVID-19 pelas demandas relacionadas ao álcool em gel (ALMEIDA, 2021), o preço do produto bruto nos EUA era de cerca de US\$ 0,28/L em março de 2021 (OLEOLINE, 2021), ainda bastante baixo.

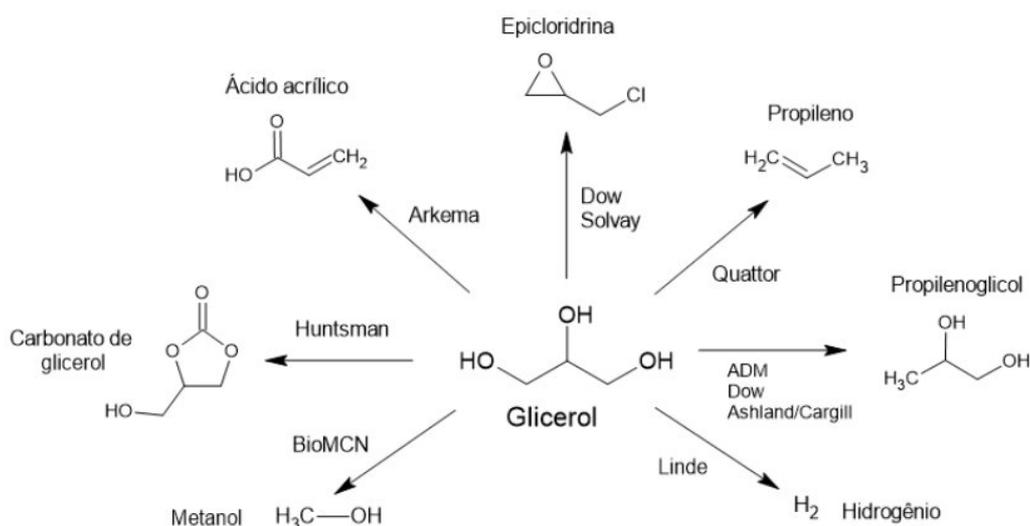
Para além de ser barato e ser produzido em grande quantidade, o glicerol tem dois outros fatores que vão a favor de seu *upgrading*. As margens de lucro do biodiesel são baixas ou até inexistentes, e a rentabilidade por empregado de uma planta de biodiesel é tipicamente metade da obtida em uma planta petroquímica. Gerar valor a partir do glicerol pode tornar o biodiesel mais rentável, garantindo que sua produção possa continuar crescendo. Soma-se a isso o alto custo de purificação da glicerina

bruta, que se tornaria mais viável com a geração de produtos mais valiosos do que a própria glicerina refinada (PAGLIARO, 2017).

Por último, o glicerol advém principalmente de óleos vegetais (maior matéria-prima do biodiesel, sobretudo no Brasil), que são renováveis, característica que é estendida também aos seus derivados. A preocupação crescente com a mudança climática, o esgotamento de recursos fósseis e a sustentabilidade do consumo humano faz com que compostos químicos renováveis tenham valor cada vez maior no mercado, especialmente quando os processos renováveis substituem processos petroquímicos. Assim, a necessidade de *upgrading* do glicerol converge junto à demanda por produtos mais sustentáveis e menos dependentes do petróleo, levando a altos potenciais de ganho financeiro e ambiental.

Processos de *upgrading* do glicerol têm sido extensivamente estudados ao longo da última década, com diversas análises comparativas e ponderações sobre a viabilidade de cada método. A Figura 2 ilustra as principais rotas industriais que estavam sendo consideradas ou de fato implementadas em 2009, citando os nomes das empresas que as desenvolviam:

Figura 2 - Principais formas de *upgrading* do glicerol e empresas desenvolvedoras



Fonte: Acervo Pessoal *apud* C&EN, v. 87, n. 22, jun. 2009.

Metanol e hidrogênio são combustíveis e sua obtenção através do glicerol é atrativa por torná-los renováveis; sendo que ambos já possuem o apelo de emitirem menos dióxido de carbono (ou zero, no caso do H₂) do que gasolina, diesel e carvão. O propeno é muito versátil e usado em diversas cadeias, desde a produção de polipropileno (um dos polímeros mais usados no mundo) até a síntese de químicos finos. O propileno glicol é semelhante ao glicerol e tem aplicações próximas a ele, como em cosméticos e anticongelantes; porém, a performance do propileno glicol é um pouco diferente da do glicerol e seu mercado é bem estabelecido. O glicerol se insere então como matéria-prima renovável para essa molécula, que é tradicionalmente produzida usando propeno fóssil (PAGLIARO, 2017).

O ácido acrílico é um monômero em si e também um precursor de outros monômeros, especialmente para polímeros superabsorventes, tendo usos de alto valor agregado e aplicações de ponta; também é tradicionalmente sintetizado a partir do propeno. O carbonato de glicerol é um solvente, plastificante e precursor químico de ponta, com usos de alto valor agregado como solvente arrojado e de baixa toxicidade para cosméticos e revestimentos. Por fim, a epicloridrina é um precursor de resinas epóxi com alta demanda, sendo tradicionalmente feita a partir do propeno em um processo especialmente ineficaz (PAGLIARO, 2017).

Um processo específico foi desenvolvido no Brasil pela Solvay através de sua subsidiária Rhodia, em que solventes de alta performance (linha Augeo) foram desenvolvidos utilizando acetona e glicerol. O solvente tem sido produzido em dezenas de toneladas por ano e exportado para diversos países, se apoiando em seu baixo odor e baixa toxicidade para adentrar em mercados de tintas, cuidados pessoais e limpeza doméstica. Com isso, a empresa tem tido sucesso no *upgrading* da glicerina brasileira, sendo, contudo, um exemplo singular e que não deve ser replicado por outras companhias, devido ao nicho limitado e à patente exclusiva.

Os produtos mais inovadores incluem os poli-hidroxicanoatos (PHAs), polímeros feitos a partir da fermentação da glicerina bruta e com aplicações interessantes em plásticos biodegradáveis; bem como os produtos de oxidação não-seletiva do glicerol, especialmente di-hidroxiacetona, que tem aplicações crescentes no mercado de cosméticos por ser um agente bronzeador. Apesar de já haver plantas piloto para esses produtos, suas aplicações ainda são específicas e não justificam

uma produção maior, especialmente por serem processos que em há muito a se otimizar (PAGLIARO, 2017).

De fato, de todos os processos citados, apenas o da epicloridrina foi amplamente aplicado. Os outros encontram limitantes técnicos ou financeiros; por exemplo, o rendimento médio de 1,3 kg de glicerol para produzir 1 kg de propileno glicol já torna inviável sua síntese, especialmente porque a glicerina bruta não se mostra um bom reagente. Já o ácido acrílico sofre de altos custos na produção a partir do glicerol, casados com uma baixa nos preços devido à alta produção a partir do abundante propeno. Os combustíveis ainda precisam de mais avanços tecnológicos para serem produzidos a partir do glicerol em larga escala e a preços competitivos, enquanto o carbonato de glicerol achou seus nichos de aplicação com relativo sucesso, mas, devido ao alto preço, não tem crescido além deles (PAGLIARO, 2017).

A epicloridrina, por sua vez, tem uma demanda alta e um preço relativamente alto no mercado. Sua síntese tradicional é na verdade menos eficaz e mais poluente do que a síntese por glicerol, e por isso, há grandes vantagens técnicas, ambientais e econômicas em substituir o processo clássico por outros que partem do glicerol (ALMENA; MARTÍN, 2015). De fato, algumas empresas, destacando-se as mencionadas na Figura 2 (Dow e Solvay), conseguiram instalar plantas de produção de epicloridrina a partir do glicerol com grande sucesso, produzindo mais de 100.000 ton/ano. Como será visto adiante, esses projetos têm amplo reconhecimento como iniciativas em busca da Sustentabilidade e o uso desses processos tende a substituir, cada vez mais, a síntese a partir do propeno.

2.1 EPICLORIDRINA: VISÃO GERAL

A epicloridrina (1-cloro-2,3-epoxipropano) é uma substância líquida incolor, com solubilidade mediana em água e com odor adocicado e remanescente de alho. Seu ponto de ebulição normal é de 115,2° C e sua densidade é superior à da água. É inflamável, corrosiva e tóxica, além de mutagênica (CETESB, 2022).

Tem aplicação principal em resinas epóxi, mas está presente também na fabricação de “elastômeros, éteres glicídicos, no *cross-linking* de amidos alimentícios, em surfactantes, plastificantes, corantes, produtos farmacêuticos, emulsificantes de

óleos, lubrificantes e adesivos” (HIRAKAWA, 2014), tendo uso nas indústrias de papel e celulose, tecidos, tintas, automóveis e aeronaves, biocidas e produtos de cuidado pessoal (ABRAHAM; HÖFER, 2012). A resina epóxi mais comum consiste de uma mistura de bisfenol A e epícloridrina, sendo a última usada também em diversas outras resinas, como em algumas do tipo Novolak (PHAM; MARKS, 2005). É também usada, curiosamente, para produzir glicerol por hidrólise, uma via sintética muito usada antes da produção em larga escala de biodiesel (PAGLIARO, 2017).

A importância comercial da epícloridrina vem de seu grupo funcional epóxi, que, sob ação de um ativador (um reagente, como uma amina) consegue formar ligações poliméricas, permitindo, no caso das resinas, que o material inicialmente fluido se torne rígido após ser curado. Propriedades das resinas à base de epícloridrina incluem transparência, ótima adesão, estabilidade térmica e química, resistência mecânica, bom isolamento térmico e elétrico, além de formar compósitos com fibras, cerâmicas e metais, úteis em aplicações de nicho (MAY, 2018).

Apesar das qualidades, as resinas epóxi apresentam riscos à saúde, especialmente durante a manipulação do líquido, processo de cura e lixamento da resina curada. Os vapores podem causar irritação e lesão nos olhos e pulmões, dor de cabeça e danos neurológicos como confusão, náusea, vertigem e perda de consciência; estes últimos causados principalmente pelos vapores dos solventes. O contato da pele com a resina líquida pode causar irritação, edema, vermelhidão, coceira e descamação local. O contato com líquido, vapor e partículas sólidas por quaisquer vias pode desencadear alergias, que tornam a exposição às resinas epóxi muito mais grave. Porém, o risco mais relevante em relação à epícloridrina em si é que, enquanto contaminante, ela é a causa provável dos efeitos carcinogênicos de algumas resinas. De fato, resinas mais antigas, que possuíam maior quantidade de epícloridrina livre, causaram câncer de pele em animais testados em laboratório. (CDPH, 1989). O oligômero de bisfenol A e epícloridrina, bisfenol A diglicidil éter (BADGE), foi também reconhecido em 1989 como um carcinogênico e pode ser, como o bisfenol A, um disruptor endócrino (WANG *et al.*, 2021).

Mesmo com riscos reconhecidos, as resinas epóxi continuam a ser produzidas em larga escala e têm uso crescente em aplicações domésticas/artesanato, sendo este inclusive o fator de maior crescimento na demanda por resinas epóxi nos

próximos anos, juntamente com tintas e revestimentos (ALLIED MARKET RESEARCH, 2022). Se por um lado há no mercado cada vez mais resinas que oferecem risco menor à manipulação, sendo até mesmo divulgadas como “seguras para uso doméstico” ou “verdes”; por outro, há evidência da onipresença de substâncias como o BADGE no corpo humano e no ambiente, em um cenário onde não temos visão total dos perigos associados a estes compostos (WANG *et al.*, 2021).

A produção global de epícloridrina em 2020 foi estimada em 2 milhões de toneladas, e deve atingir 2,8 milhões de toneladas em 2027 (RESEARCH & MARKETS, 2021). O mercado de epícloridrina foi estimado em US\$ 2,73 bilhões em 2021 e deve atingir US\$ 4,52 bilhões em 2029, com um CAGR (*Compound Annual Growth Rate*) de 6,5% nesse período (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2022) mostrando se tratar de um produto em ascensão mesmo após décadas de presença no mercado e de uso intensivo.

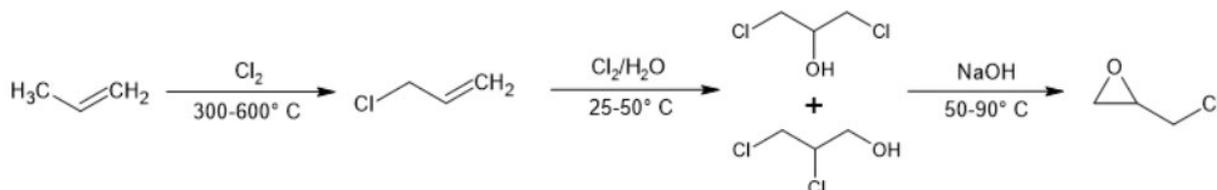
Nos últimos anos, o mercado tem sido dominado pela Ásia (65%), com expressiva participação da China. EUA e Alemanha ocupam, respectivamente, o segundo e terceiro lugar na produção mundial, enquanto o Brasil nunca produziu epícloridrina até o momento. Os principais fornecedores mundiais são as multinacionais estadunidenses Olin e Hexion, as chinesas HCC e JYC Group, a belga Solvay e a indiana Aditya Birla Group. O crescimento do mercado tem sido puxado pelas demandas de resinas e soluções para tratamento de água, com contribuição significativa também da produção de glicerina sintética, que está em crescimento apesar de todo o cenário do glicerol renovável (MORDOR INTELLIGENCE, 2021).

2.2 VIAS DE PRODUÇÃO DA EPÍCLORIDRINA

Tradicionalmente, a epícloridrina (ECH) tem como matéria-prima direta o cloreto de alila, que por sua vez é produzido pela cloração do propeno. Diversos processos já foram patenteados e aplicados industrialmente, incluindo a oxidação do cloreto de alila por oxigênio, a cloração do álcool alílico e a reação do cloreto de alila com peróxidos orgânicos. Porém, o único processo que atingiu os níveis de rendimento, escalabilidade, lucratividade e integração com outros processos petroquímicos de forma a garantir a plena exploração comercial, foi o da hipocloração

do cloreto de alila (OKHLOPKOVA; SERAFIMOV; FOLKLOVA, 2019). Esse método envolve a reação do cloreto de alila com ácido hipocloroso, formado pela reação de gás cloro e água. O processo desde o propeno é mostrado na Figura 3:

Figura 3 - Método atual de síntese da epicloridrina a partir do propeno



Fonte: Acervo Pessoal *apud* Pagliaro, 2017.

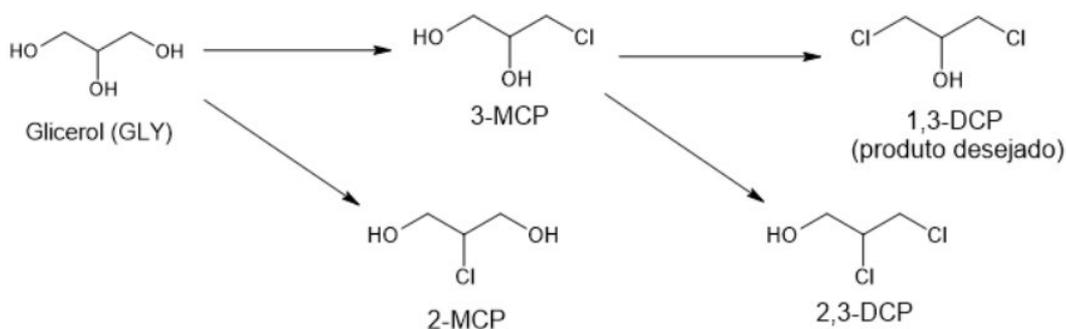
Esse processo possui alta lucratividade, mas o rendimento global em relação ao propeno gira em torno de 73%. Outros problemas dessa via sintética incluem a alta produção de efluentes aquosos (35 m³/ton de epicloridrina), o alto consumo de energia e a presença de compostos clorados de alta toxicidade persistentes no meio ambiente, como o tricloropropano, nos resíduos gerados (OKHLOPKOVA; SERAFIMOV; FOLKLOVA, 2019). Há também um notório desperdício de átomos; dos quatro átomos de cloro usados para chegar-se a uma molécula de ECH, apenas um está no produto final, enquanto os outros se tornam cloreto de sódio e ácido clorídrico, dissolvidos nos efluentes (PAGLIARO, 2017).

Por advir do petróleo, o propeno faz com que a cadeia de valor da epicloridrina tenha origem não renovável. Com os novos paradigmas de Sustentabilidade, a síntese a partir do propeno tem sofrido pressão para ser substituída ou melhorada, de forma a mitigar o impacto de sua origem fóssil e dos outros problemas ambientais já mencionados. Há também pressão econômica, dado que plásticos sustentáveis têm maior valor de mercado. O processo a partir do glicerol tem melhor economia de átomos e menor geração de efluentes tóxicos (o que será visto adiante), além de ter como matéria-prima principal uma substância de origem renovável. O apelo para a substituição do propeno por glicerol nesse processo é, portanto, cada vez maior e mais difícil de ser ignorado.

O processo do propeno tem se mantido como rota principal de síntese da ECH devido a ser bem estabelecido, com plantas em funcionamento no mundo todo, e economicamente viável, dado que o preço do propeno é normalmente inferior ao da epicloridrina (PAGLIARO, 2017). Em 10 de agosto de 2022, a cotação da ECH no mercado chinês estava em US\$ 1670/ton, enquanto o propeno era vendido a US\$ 1050/ton. Porém, este nem sempre é o caso: em janeiro de 2017, o propeno era apenas 10% mais barato do que a ECH no mercado chinês. Isso se deve ao propeno ser uma matéria-prima usada em um sem-número de processos, sujeita, portanto, aos impactos de muitos mercados diferentes e a eventos de escassez. No mesmo período, porém, o glicerol (enquanto glicerina refinada, 95%) estava cotado a 45% do preço da ECH na China, se mostrando, naquele momento, uma matéria-prima mais atrativa. Mesmo quando o propeno apresenta viabilidade como suprimento, em geral, o glicerol é mais barato; em 10 de agosto de 2022, a glicerina refinada era vendida a US\$ 990/ton na China (ECHEMI, 2022).

Já a síntese de epicloridrina a partir de glicerol segue, em todas as suas versões até hoje, uma mesma via sintética, desde quando foi descoberta experimentalmente por Berthelot e Luca em 1854 (OKHLOPKOVA; SERAFIMOV; FOLKLOVA, 2019). Ela se inicia pela hidrocloração do glicerol, isto é, a reação de glicerol e ácido clorídrico, formando primeiramente monocloropropanodióis (MCPs) e posteriormente, dicloropropanóis (DCPs) (PAGLIARO, 2017). Esses produtos podem ser sintetizados numa etapa única ou em duas etapas de hidrocloração consecutivas; por conta das diferenças de mecanismo entre a primeira e a segunda hidrocloração, métodos reacionais diferentes podem ser usados para otimizá-las, justificando a separação das etapas (BELL *et al.*, 2008). A Figura 4 ilustra as reações mencionadas:

Figura 4 - Reações de hidrocloração do glicerol na síntese de epicloridrina



Fonte: Acervo Pessoal.

Os compostos principais desta síntese são, portanto:

- 3-MCP (3-cloro-propano-1,2-diol);
- 2-MCP (2-cloro-propano-1,2-diol);
- 1,3-DCP (1,3-dicloro-propan-1-ol);
- 2,3-DCP (2,3-dicloro-propan-1-ol).

Todos estes compostos são líquidos oleosos à temperatura ambiente, levemente amarelados, inflamáveis, solúveis em água e mais densos que ela; além de possuírem toxicidade aguda, serem corrosivos e potencialmente danosos à reprodução humana (LGC STANDARDS, 2022). Os monocloropropanóis (também chamados de monocloridrinas) são exclusivos desta via, enquanto os dicloropropanóis (ou dicloridrinas) são também intermediários na via do propeno, ainda que sintetizados em reações muito diferentes; por isso, a partir da formação dos DCPs, os processos do glicerol e do propeno se tornam iguais, com a mesma necessidade de formação do epóxido por reação alcalina.

Nota-se que o composto 2-MCP não sofre uma segunda hidrocloração em quantidades significativas, algo que é explicado pelo mecanismo reacional, a ser discutido posteriormente. Ele é produzido em quantidades menores do que o 3-MCP, intermediário de maior interesse. De forma semelhante, o 2,3-DCP é menos reativo na etapa posterior, e também é formado em quantidades muito menores do que o 1,3-DCP. A hidrocloração completa, isto é, a formação de tricloropropano, não ocorre

nessa via de síntese, e não há outros subprodutos, para além dos intermediários de reação, que sejam gerados em quantidades significativas (TESSER *et al.*, 2007; NOGUEIRA; OLIVEIRA; ROCHA, 2020).

No que tange a economia de átomos, o processo do glicerol consegue se destacar por eliminar como resíduo apenas um dos dois átomos de cloro usados para cada molécula de epícloridrina. Isso significa um uso menor do agente clorante, HCl, que por si só já apresenta vantagens em relação ao cloro gasoso (Cl₂) usado na via do propeno, por ser mais seguro no transporte, estocagem e manuseio. Para além disso, o processo do glicerol gera uma quantidade e variedade menor de compostos clorados como subproduto, levando a efluentes menos tóxicos. Por fim, enquanto a síntese através do propeno tende a gerar proporções de 70:30 entre 1,3-DCP e 2,3-DCP, a hidrocloração do glicerol gera estes compostos em razões da ordem de 1:100, o que é um destaque positivo deste processo. De fato, há a necessidade de uma etapa de isomerização do 2,3-DCP no processo do propeno para que o rendimento seja o esperado, o que não é necessário no processo do glicerol (PAGLIARO, 2017; BELL *et al.*, 2008; SANTACESARIA *et al.*, 2010).

Esses fatores combinam-se de forma tal que o processo mais primitivo de produção de ECH a partir do glicerol tem, em relação à via do propeno, um impacto 83% menor no aquecimento global, 78% menor na depleção da camada de ozônio, 36% menor na acidificação dos oceanos e 62% menor na formação fotoquímica de ozônio troposférico (PAGLIARO, 2017). Com isso, não restam dúvidas de que a substituição do propeno por glicerol nesse processo tem um impacto muito positivo no planeta e está alinhada com os objetivos de Sustentabilidade que empresas, organizações e sociedade em geral buscam atualmente.

2.3 SÍNTESE A PARTIR DO GLICEROL

A síntese de epícloridrina a partir de glicerol se inicia, como visto, pela hidrocloração do glicerol. Esse processo requer uma fonte de HCl, que pode ser o cloreto de hidrogênio puro, que é um gás, ou o ácido clorídrico, que é vendido como uma solução aquosa com cerca de 30% em massa de HCl. Apesar de tentativas de desenvolvimento do processo a partir de glicerina bruta, tipicamente é usada a

glicerina com algum grau de refino para garantir um teor de água menor que 5% e um baixo teor de metais, sais e álcalis, que podem atrapalhar a reação. Limitantes importantes incluem a temperatura, que não deve exceder os 150° C para que o glicerol não se decomponha (BELL *et al.*, 2008) e a presença de água na reação, que deve ser minimizada, visto que ela dificulta e reverte as reações de interesse (TESSER *et al.*, 2007). O catalisador da hidrocloreção é tipicamente um ácido carboxílico simples, como visto em diversas pesquisas e patentes, com destaque para o ácido acético (LUO; YOU; LI, 2010; BELL *et al.*, 2008), o ácido malônico (TESSER *et al.*, 2007) e o ácido adípico (KRAFFT *et al.*, 2009). A reação pode ser conduzida em batelada, em semibatelada ou de forma contínua, em reatores do tipo *continuous stirred tank reactor* (CSTR) ou em coluna reativa, seja de *stripping* ou de destilação fracionada. O sucesso da reação gira em torno de produzir DCPs, preferencialmente o isômero 1,3, que reage aproximadamente 300 vezes mais rápido na formação da epicloridrina do que o isômero 2,3 (BELL *et al.*, 2008). Minimizar a perda de catalisador, o consumo e perda de HCl e a formação de compostos indesejados também fazem parte dos objetivos de síntese (TESSER *et al.*, 2007; BELL *et al.*, 2008; KRAFFT *et al.*, 2009).

Após serem sintetizados e separados dos reagentes e subprodutos, os DCPs são tradicionalmente adicionados ao topo de uma coluna de *stripping* junto de uma solução concentrada de hidróxido de sódio, enquanto vapor é injetado na base da coluna. A reação ocorre no contato entre o DCP e os íons hidroxila, e este contato deve ser breve para evitar reações indesejadas (BIJSTERBOSCH; DAS; KERKHOF, 1994). O processo é bastante direto e relativamente simples devido a ser também presente na via do propeno, ou seja, por já ter sido desenvolvido e otimizado por muito tempo. Por outro lado, a hidrocloreção do glicerol se mostra menos direta, o que levou a uma quantidade considerável de estudos para compreender estas reações, bem como quais condições levariam a melhores conversões e seletividades.

2.3.1 Mecanismos de reação

A substituição de álcoois para formar haletos de alquila é considerada desafiadora. Ela é descrita como uma substituição nucleofílica, que em cadeias

alifáticas pode ocorrer por dois mecanismos diferentes (ABDUGADAR, 2012).

O mecanismo tipo 1 (S_N1) consiste na formação de um carbocátion pela saída de um grupo (aniônico ou neutro) da molécula. O carbocátion é então facilmente atacado por um nucleófilo mais forte do que o grupo de saída. Este mecanismo é explorado na hidrocloreção de álcoois usando o reagente de Lucas, uma mistura de cloreto de zinco e ácido clorídrico concentrado. O ácido protona a hidroxila do álcool, formando água, que se separa da molécula original. O cloreto ataca logo em seguida o carbocátion formado (KJONAAS; RIEDFORD, 1991). Porém, para o sucesso da reação S_N1 , é preciso que o carbocátion seja formado, o que não tende a ocorrer em álcoois primários ou secundários de cadeia curta como o glicerol; isto porque apenas carbonos terciários, ou secundários de cadeia maior, conseguem formar um carbocátion estável (BRUICE, 2016). Sendo assim, a hidrocloreção por S_N1 do glicerol não tende a ocorrer.

Outro tipo de substituição nucleofílica é a S_N2 , em que o composto que sofre a substituição passa por um intermediário de reação no qual tanto o grupo que sairá da molécula, quanto o grupo que está entrando, “competem” pela ligação com o carbono. O grupo que apresentar maior afinidade pelo carbono (maior nucleofilicidade) e menor estabilidade no meio reacional é o que se manterá ligado ao carbono, enquanto o outro grupo, denominado grupo lábil ou de saída, será “expulso” da ligação. De forma oposta à S_N1 , esta reação é favorecida em moléculas menores e carbonos primários, que oferecem menor impedimento estérico para o ataque do nucleófilo e formação do intermediário reacional. Porém, a substituição só ocorre de fato se o nucleófilo que ataca o composto for um grupo de saída pior do que o grupo que estava ligado inicialmente ao carbono atacado (BRUICE, 2016).

Aparece então a dificuldade na substituição de álcoois para formar haletos de alquila: o fato de que a hidroxila é um grupo de saída pior do que qualquer haleto (HAMLIN; SWART; BICKELHAUPT, 2018). Com isso, a reação seria inviável caso o grupo de saída fosse a hidroxila, e o que possibilita que ela ocorra é novamente a protonação da hidroxila. Desta vez, a água formada se mantém ligada à molécula até o último momento, evitando a formação de um carbocátion. Após o ataque do cloreto, a competição pelo carbono eletrófilo é vencida pelo haleto, visto que a água é um nucleófilo mais fraco (BRUICE, 2016).

Percebe-se então que a reação pode ocorrer com sucesso em meios ácidos, sugerindo o ácido clorídrico como reagente ideal. A reação pelo mecanismo 2 de substituição apresenta a vantagem de favorecer a formação de 3-MCP na primeira hidrocloreção, devido à maior facilidade de ataque do cloreto a um carbono primário. Há vantagens também na segunda hidrocloreção, em que o 1,3-DCP é favorecido em relação ao 2,3-DCP, pelo mesmo motivo.

Apesar da viabilidade da reação S_N2 para a síntese de cloropropanóis, a presença de água no meio reacional é inevitável, dado que ela é um dos produtos, e apresenta diversos desafios ao bom rendimento da hidrocloreção. Sendo um solvente polar prótico, ela tende a solvatar nucleófilos de forma muito eficaz. A diferença de labilidade (tendência a ser um grupo de saída) entre cloreto e água não é grande o suficiente para gerar uma reação imediata, e a solvatação dos íons cloreto consegue dificultar mais ainda o mecanismo (BRUICE, 2016).

Para além disso, sendo a água um produto, sua presença sempre favorecerá a regeneração dos reagentes, pelo equilíbrio químico. Vê-se, portanto, que a presença de água no meio reacional é um impeditivo importante ao bom rendimento da hidrocloreção de álcoois. Limitação essa agravada pelo fato de que o ácido clorídrico, que serviria como reagente da hidrocloreção, é produzido industrialmente como solução aquosa, e não puro.

Dadas as limitações mostradas, é fácil compreender porque a maior parte dos trabalhos atuais sobre hidrocloreção de álcoois se dedica a estudar catalisadores que permitam mecanismos alternativos de reação e métodos reacionais que possam contornar ou diminuir a importância da água na reação.

Os principais catalisadores estudados atualmente são os ácidos carboxílicos, tanto mono- quanto poliácidos. Diversos estudos têm demonstrado a efetividade destas substâncias enquanto catalisadores homogêneos, apresentando vantagens como baixo preço (em relação a catalisadores metálicos ou cerâmicos) e por serem, em boa parte, facilmente separados dos produtos e reciclados no processo.

Referenciados em grande parte destes trabalhos, Tesser, Santacesaria e seus colegas fizeram estudos amplos e detalhados que possibilitaram avanços na compreensão do mecanismo reacional da catálise por ácidos carboxílicos. Em um dos trabalhos (SANTACESARIA *et al.*, 2010), concluiu-se que o pK_a do ácido é um dos

determinantes de sua atividade. Ácidos com $pK_a > 4$ formam principalmente DCPs, e aqueles com pK_a entre 1,2 e 3 formam principalmente MCPs. Ácidos com pK_a menor do que 1,2 não têm atividade catalítica.

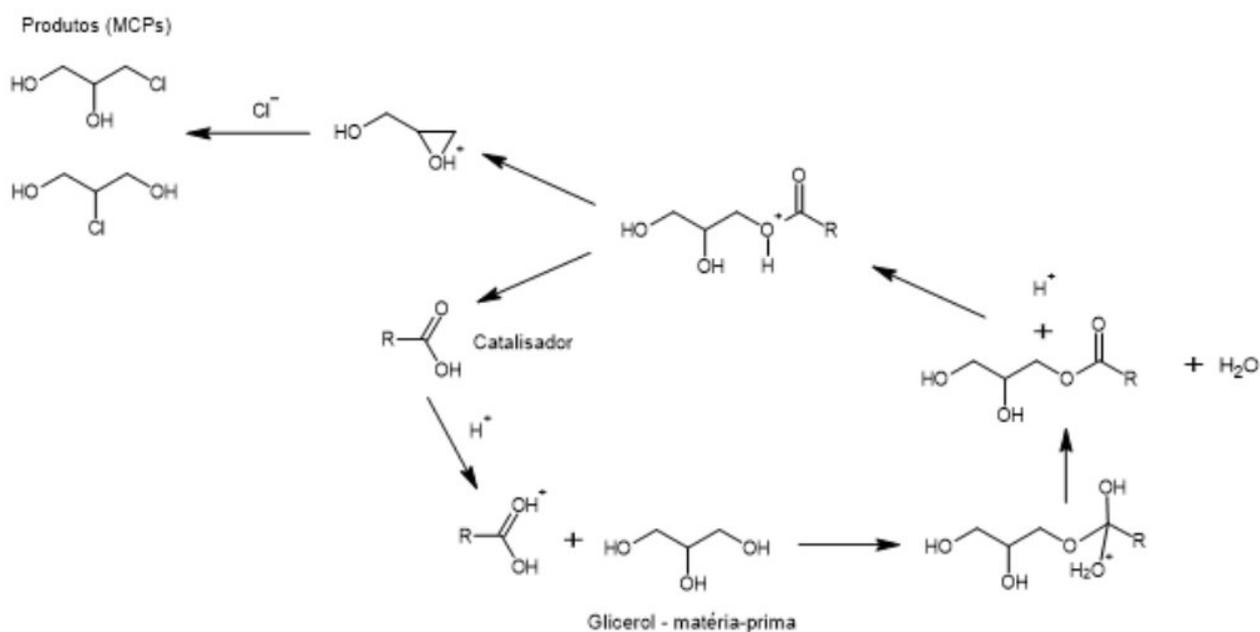
O ácido acético foi investigado como catalisador em detalhes por Luo, You e Li, que em um artigo (2010) demonstraram a síntese de 1,3-DCP a partir de glicerol com este catalisador e propuseram um modelo cinético. Este modelo envolvia uma etapa de esterificação do glicerol (lenta) seguida de uma etapa de substituição do acetato pelo cloreto (rápida). O modelo foi considerado válido pela energia de ativação das hidroclorações ser bastante próxima do valor esperado para a esterificação do glicerol por S_N2 . Para além disso, os autores tiraram conclusões importantes sobre o processo, como a confirmação de que a primeira hidrocloração ocorre mesmo sem catalisador, enquanto a segunda hidrocloração praticamente não ocorre sem catálise.

Tesser, Santacesaria e seus colaboradores estudaram a performance catalítica de diversos ácidos carboxílicos em um trabalho de 2007, gerando dados que são usados em virtualmente todos os trabalhos sobre hidrocloração do glicerol com catálise homogênea. Os autores propuseram um modelo cinético em que as reações de interesse são reversíveis, enquanto as reações paralelas, que ocorrem mais devagar e são menos termodinamicamente favoráveis, são consideradas como irreversíveis. As reações quebradas em uma série de reações elementares que incluem o ciclo do catalisador, da seguinte forma (TESSER *et al.*, 2007):



Neste modelo, o catalisador (um ácido carboxílico) é ativado por protonação e reage com o glicerol para formar o cátion intermediário I_1^+ , que se desproporciona em éster de glicerol, água e um próton. O éster então é protonado para formar um cátion que se desproporciona novamente para formar o cátion intermediário I_2^+ , regenerando o catalisador. Por fim, o cátion intermediário 2 reage com um cloreto livre para formar a monocloridrina (3-MCP ou 2-MCP). O processo da segunda hidrocloreção é descrito como sendo semelhante a este, com o MCP substituindo o glicerol em (1). A Figura 5 descreve como seriam essas etapas:

Figura 5 - Diagrama da hidrocloreção do glicerol catalisada por um ácido carboxílico



Fonte: Acervo Pessoal.

Os autores assumiram que a etapa mais lenta, e portanto, determinante na velocidade da reação, é a de regeneração do catalisador e formação do íon oxônio. Esta premissa foi confirmada posteriormente por simulações em Química Quântica (mais precisamente, Teoria da Densidade Funcional e Modelo do Contínuo Polarizável) em um estudo da UFRJ feito por Nogueira, Oliveira e Rocha (2020). Este estudo também confirmou a viabilidade da primeira hidrocloreção na ausência de

catalisador. Para a segunda hidroclicação, o estudo mostra que no mecanismo sem catálise, uma molécula de água protonada (H_3O^+) é capaz de formar um complexo estável com o MCP, causando uma deslocização do próton que impede a formação de água como grupo de saída. Já o mecanismo catalítico proposto por Tesser *et al.* (2007) conseguiu, nas simulações, conduzir a termo tanto a primeira, quanto a segunda hidroclicação do glicerol. A esterificação com posterior formação do íon oxônio mostrou-se favorável, ainda que, na primeira hidroclicação, a energia de ativação dessa via seja maior do que a do mecanismo S_N2 direto, indicando que a primeira reação não precisa ser catalisada para ocorrer. De toda forma, a abertura do anel epóxido pelo íon cloreto mostrou-se praticamente livre de barreiras termodinâmicas, mostrando que após a etapa lenta de formação do éster a reação avança muito facilmente. Não obstante, a presença de água afeta as reações, especialmente a segunda hidroclicação, devido à possibilidade de ataque ao anel epóxido pela água em vez do cloreto, regenerando o reagente. Isso demonstra que ao menos a segunda reação deve ser limitada pelo equilíbrio entre a reação direta, favorecida pela concentração de ácido e MCP, e inversa, favorecida pela concentração de água. A primeira reação sofre menos com esse equilíbrio por ocorrer tanto no mecanismo com íon oxônio, quanto pela S_N2 direta.

Todos os estudos citados demonstram que a primeira hidroclicação forma 3-MCP em quantidades muito maiores do que o 2-MCP (da ordem de 10:1), com ou sem catálise; que o 2-MCP não sofre uma segunda hidroclicação, mesmo sob catálise; e que a formação de 1,3-DCP é fortemente favorecida em relação à de 2,3-DCP (da ordem de 50:1). Esses resultados estão, portanto, em concordância com o que era esperado teoricamente para essas reações.

Dos ácidos carboxílicos estudados por Tesser, Santacesaria e seus colegas, o ácido acético foi o de melhor desempenho na primeira hidroclicação, enquanto a segunda foi melhor favorecida pelo ácido malônico. Além disso, demonstraram que a seletividade dos ácidos para formar 3-MCP em detrimento do 2-MCP é no geral alta e varia pouco entre os catalisadores, enquanto a seletividade da segunda hidroclicação (1,3-MCP em detrimento de 2,3-MCP) foi alta e semelhante em todos os ácidos, exceto pelo valor muito mais alto de seletividade exibido pelo ácido cítrico. Porém, isso é pouco útil devido à baixa conversão do ácido cítrico nas hidroclicações.

Apesar de se destacar em atividade catalítica, o relativamente baixo ponto de ebulição do ácido acético dificulta a operação industrial, pois sairia constantemente do meio reacional junto dos produtos na fase vapor, exigindo uma etapa de separação e posterior reciclo. Ácidos carboxílicos maiores permaneceriam dissolvidos no líquido do reator, não sendo retirados na fase vapor e mantendo uma concentração relativamente constante ao longo do tempo, com mínimas perdas. Esse fator somado à alta seletividade para formação de DCPs fez com que Tesser e seus colegas escolhessem o ácido malônico para estudar mais a fundo em seu artigo de 2007, estimando valores para as constantes da equação de Arrhenius e também para a constante de equilíbrio da reação em diversas temperaturas.

A formação da epícloridrina na segunda parte do processo de síntese se dá por um ataque da hidroxila vinda da solução de NaOH aos DCPs, numa reação conhecida como desidrocloração. A reação compete com a hidrólise dos DCPs, que é altamente indesejada, pois os retorna a MCPs. Ambas as reações são descritas por cinéticas de segunda ordem, e, nas condições de operação industrial, a constante cinética da desidrocloração é muito maior que a da hidrólise, o que garante a viabilidade do processo final. Se aproveitando disso, e como forma de evitar a hidrólise, o tempo de contato entre solução alcalina e DCPs deve ser minimizado, o que explica o uso de uma coluna reativa de *stripping*. De fato, em simulações, a coluna consegue tornar a hidrólise desprezível nas temperaturas operacionais comuns. (MA *et al.*, 2007).

A epícloridrina, por se tratar de um epóxido, é bastante reativa, estando sujeita também à hidrólise (que a converte de volta a um DCP), bem como a reações indesejadas de polimerização ou condensação com os intermediários. A coluna de *stripping* também mitiga este problema, pois a epícloridrina é arrastada pelo vapor d'água devido a sua alta pressão de vapor, o que a retira rapidamente do meio reacional, tornando estas reações colaterais também desprezíveis (MA *et al.*, 2007). Conclui-se, portanto, que as reações de hidrocloração do glicerol são sujeitas a muito mais desafios do que a já consolidada desidrocloração dos dicloropropanóis, e por isso, são o gargalo operacional desta síntese.

2.3.2 Estado da arte dos processos

A síntese industrial da epícloridrina a partir do glicerol é tecnicamente viável desde 2007, quando a empresa checa Spolchemie iniciou sua produção de 18.000 ton/ano na cidade de Usti nad Labem, a partir de um processo desenvolvido desde 1999 e patenteado pela companhia (PAGLIARO, 2017). Um ano antes, a multinacional estadunidense Dow anunciou o lançamento de uma planta piloto na Alemanha usando um processo próprio patenteado como GTE (*glycerin to epichlorohydrin*) (OKHLOPKOVA; SERAFIMOV; FOLKLOVA, 2019), que foi detalhado pela companhia em um artigo (BELL *et al.*, 2008) que inclui o caminho para as otimizações feitas.

O processo consiste de um reator semibatelada em que as duas hidroclorações ocorrem, usando o ácido acético como catalisador e com alimentação de HCl sob demanda. Considerando a reação de hidrocloração do glicerol como limitada pelo equilíbrio químico, os criadores do processo GTE testaram aumentar a concentração de HCl na reação de duas maneiras: usando HCl gasoso (puro) em vez de HCl aquoso, e aumentando a pressão no reator. Foi observado que, de fato, a combinação dos dois fatores levava a uma conversão maior de glicerol a cloropropanóis.

Os autores identificaram como ótimo operacional a condição de 110 psi (7,5 atm), 110° C e 4h de reação; a alimentação inicial foi uma mistura de glicerina úmida (glicerol+9% de água em massa) e ácido acético (5% em mols). Após o tempo de reação, a mistura obtida continha 93% em mols de DCPs e seus ésteres, com uma razão de 1,3-DCP/2,3-DCP de 46:1, em concordância com a literatura. Outros 6% da mistura em mols consistiam de MCPs e seus ésteres, na razão de 3-MCP/2-MCP de 1:2; essa proporção está em conformidade com os mecanismos reacionais pois, apesar de ser gerado em quantidade muito menor do que seu isômero, o 2-MCP praticamente não é convertido a DCPs e acaba por se acumular no reator.

O resultado foi considerado extremamente promissor por atingir as vantagens já esperadas (seletividade dos produtos superior à atingida pelo processo do propeno e nenhuma geração de tricloropropano), além de conseguir realizar as duas hidroclorações em um único reator e atingir um ótimo rendimento. Por outro lado, as condições de operação oneram e dificultam a execução do processo, especialmente devido à alta pressão e ao uso de HCl gasoso. O fato de não ser uma operação

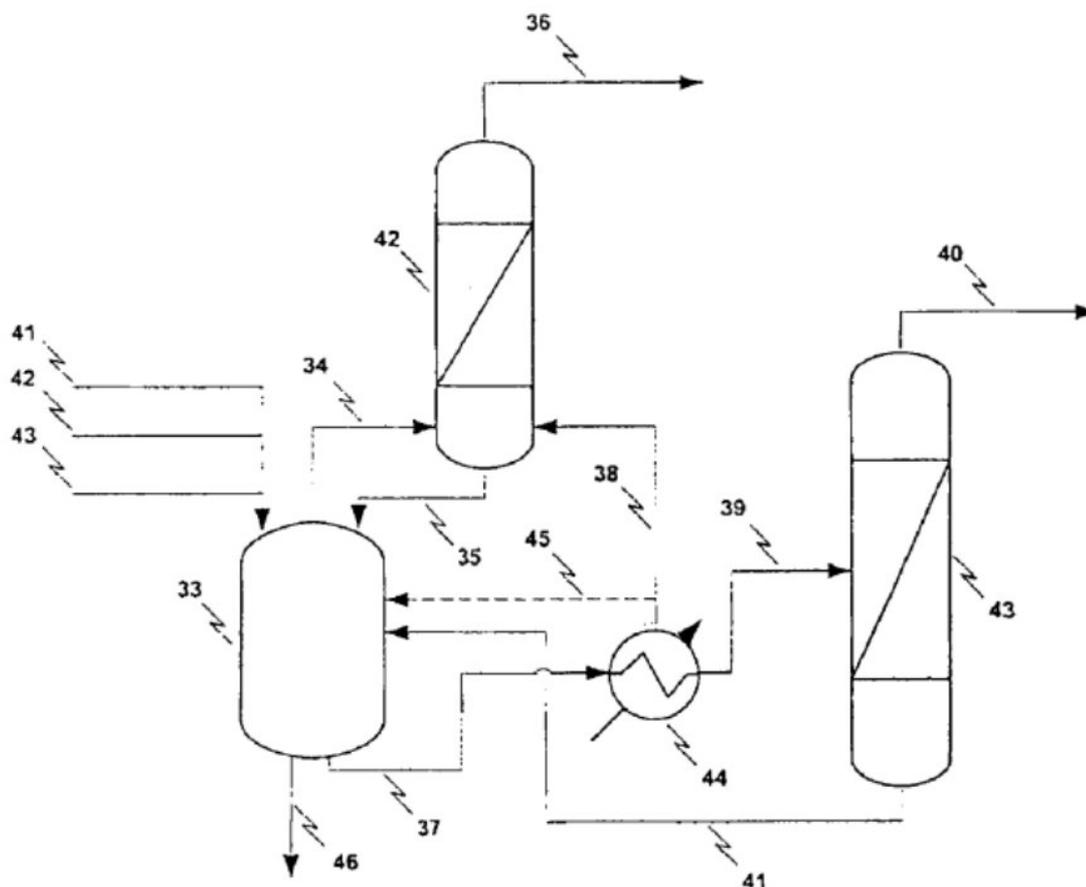
contínua também é um problema, tornando mais desafiadora a produção em larga escala e a integração com as etapas de purificação e posterior desidrocloração, que são tipicamente operações contínuas.

A patente do processo GTE nos EUA (HOOK *et al.*, 2007) aborda de forma genérica qualquer processo de hidrocloração de glicerol bruto ou refinado, usando HCl puro ou aquoso e uma infinidade de ácidos carboxílicos e seus ésteres como catalisadores. Os fluxogramas mostram blocos genéricos e diversas opções de disposição das correntes de entrada e saída, além de ciclos. A generalidade da patente é comum a outras referentes a esse processo, e dificulta (provavelmente de forma proposital) o entendimento do método ótimo escolhido pela empresa. É reforçado no texto, porém, que se trata de um processo em pressões supra-atmosféricas e sem o uso de qualquer método para retirada da água do meio reacional. Portanto, a informação mais completa do processo está no artigo de Bell e seus colaboradores (2008), e pode-se assumir que as condições usadas pela Dow foram semelhantes à condição ótima descrita no artigo.

A Dow chegou a produzir epicloridrina em larga escala usando o processo GTE em duas plantas: uma em Freeport, EUA, e outra em Stade, na Alemanha. Todavia, em 2015 a companhia vendeu toda a área de negócios de ECH e outros compostos clorados para a empresa estadunidense Olin, sob pressão de investidores para reduzir seu portfólio e eliminar operações de baixo retorno financeiro (FINANCIAL TIMES, 2015). Atualmente, as duas plantas citadas são operadas pela Olin, somando uma capacidade produtiva que excede 450 kton/ano (OLIN, 2016). Em março de 2022, a Olin anunciou a suspensão da produção de resinas epóxi na planta de Stade, devido aos efeitos da Invasão Russa à Ucrânia sobre a economia e a cadeia de suprimentos global (ECHEMI, 2022).

Outro processo de destaque na síntese de ECH é o Epicerol, desenvolvido e patenteado pela empresa belga Solvay. A patente é também bastante abrangente, mas o processo preferencial da invenção segue as seguintes especificações para a hidrocloração do glicerol, ilustradas no fluxograma da Figura 6 e descritas abaixo:

Figura 6 - Fluxograma do método otimizado do processo Epicerol como descrito em sua patente



Fonte: Solvay's US Patent "Process for producing Epichlorohydrin", 2009.

- Reator contínuo do tipo tanque agitado (33), operando a 130° C e pressão atmosférica, alimentado com glicerol (41), catalisador (42) e HCl (43), com tempo de residência de 20h;
- Ácido adípico como catalisador, a 3 mol/kg de mistura;
- Ácido clorídrico aquoso a 33% em massa como agente hidroclorinante, alimentado em uma razão mássica de 2,36 vezes a vazão de alimentação de glicerol;
- Coluna de destilação (42) alimentada com a fase vapor do reator, cujo destilado (36) contém 1,3-DCP, água e HCl em mistura azeotrópica e cujo fundo (35) é reciclado para o reator;
- Corrente saindo do reator (37), passando por um trocador de calor (44) para ser

adequada às condições de alimentação da coluna de destilação (43) cujo fundo (41) é reciclado para o reator e cujo topo (40) é também rico em 1,3-DCP em uma mistura com água e HCl;

- Purga do fundo do reator para eliminação de poligliceróis condensados e outros subprodutos pesados (46).

A etapa de desidrocloração é conduzida na forma tradicional, sendo apenas adicionada a opção de se recuperar a mistura aquosa formada como subproduto usando osmose com uma mistura básica livre de NaCl, gerando assim uma mistura básica com algum teor de sal que pode ser usada como a solução alcalina da reação. Nota-se que esse passo não é incluído no fluxograma, pois não há inovação nos equipamentos usados nesta reação e em suas disposições ou condições.

A patente alega que foi possível obter um rendimento de 93% para dicloropropanol em geral. Após ser decantado para separação das fases, o destilado rende uma fase orgânica com mais de 99,5% de DCPs em massa e proporção de 95% ou mais de 1,3-DCP em relação ao total de DCPs. Os resultados são, portanto, muito promissores, especialmente pela simplicidade do processo.

Parte crucial do funcionamento do processo como descrito é a existência do azeótropo de HCl, água e 1,3-DCP, que permite a remoção dessas substâncias juntas, preservando na fase líquida os outros compostos, incluindo o catalisador. Para aproveitar esse azeótropo é preciso, além de ajustar cuidadosamente a temperatura e a pressão das operações, controlar também o teor de água no reator de forma a garantir que o HCl não esteja em concentrações iguais ou superiores à de seu azeótropo com água. Isso porque caso haja HCl o suficiente na mistura, o azeótropo binário com água ocorrerá em detrimento do ternário com 1,3-DCP. A patente alega sucesso na operação das colunas a, preferencialmente, 0,2 bar, e temperaturas entre 170° C e 25° C.

Por fim, é preciso também que o catalisador seja pouco volátil para que se mantenha no reator e não afete os equilíbrios na coluna e no decantador; o que descarta o ácido acético, por exemplo, mas permite o uso de ácido adípico (ponto de fusão normal de 152° C). O ácido adípico entra na categoria de ácido dicarboxílico, ou seja, com maior seletividade para DCPs em relação a MCPs; a escolha específica

desse ácido, para além de sua baixa volatilidade, pode ter a ver com o fato de que a própria Solvay produz ácido adípico, inclusive em uma de suas plantas no Brasil.

Nota-se que o Epicerol possui como vantagens em relação ao processo GTE a reação contínua, o uso de HCl aquoso e não anidro, e as condições mais fáceis de operação no geral. As dificuldades do processo desenvolvido pela Solvay, especialmente para os não detentores da patente, é o controle delicado das condições para aproveitamento do azeótropo mencionado, bem como o elevado volume do reator necessário para atingir um tempo de residência de 20 horas. Num cálculo aproximado, para uma produção de 100 kton/ano, o volume total do(s) reator(es) usado(s) seria de pelo menos 450 m³.

O processo Epicerol foi instalado inicialmente em uma planta da Solvay em Tavaux, na França, que antes produzia glicerol a partir da epícloridrina. A readequação da planta para o processo Epicerol foi anunciada em 2016, e, no ano seguinte, foi inaugurada a nova operação, com capacidade produtiva inicial de 10 kton/ano que seria facilmente expansível para atender ao crescimento da demanda (MANSELL, 2007). Foi aplicado posteriormente em uma planta pertencente à Advanced Biochemical Thailand Co. (subsidiária da Solvay à época), instalada em Map Tha Put, Tailândia, e inaugurada em fevereiro de 2012. Sua capacidade produtiva inicial de 100 kton/ano foi ampliada em 2020 para 120 kton/ano após otimizações (BAILEY, 2020).

O processo Epicerol ganhou diversos reconhecimentos em Sustentabilidade e Inovação, incluindo o Prêmio JEC Ásia de Inovação (SOLVAY, 2015) e o Certificado RSB, que atesta a credibilidade, sustentabilidade e origem ética de biomateriais (SUSTAINABILITY CONSULT, 2015). Com isso, o Epicerol passou a ser visto como o processo de vanguarda na produção de epícloridrina, e o novo padrão para a síntese a partir de glicerol. Em 2018, a propriedade do processo Epicerol foi adquirida pela empresa estadunidense Technip (BAILEY, 2018). A *joint venture* sul-coreana Ocikumho assinou em 2022 uma licença junto à Technip para a instalação de uma planta desse processo na Malásia, com capacidade produtiva de 100 kton/ano. (LARIONOVA, 2022).

Nota-se que o processo GTE otimizou a reação de hidrocloração em semibatelada e o Epicerol o fez para a reação contínua em tanque agitado; há ainda

pesquisas voltadas para outros métodos para a hidrocloração, que vão desde o emprego de catalisadores sólidos (LARI *et al.*, 2017) até o uso de uma coluna reativa (LUO; YOU; ZHONG, 2010).

A coluna reativa é um equipamento que alia a separação de compostos (pela destilação fracionada ou pela transferência entre fases), com a atividade reativa ao longo dos estágios. A coluna de *stripping* em que se produz epicloridrina a partir dos DCPs é um exemplo de coluna reativa. Na reação de hidrocloração do glicerol, o uso desse tipo de equipamento teria como vantagens a capacidade de remover água da reação e purificar os produtos enquanto ela ocorre, evitando ou diminuindo a necessidade de uma posterior coluna de separação. Como as hidroclorações, especialmente a segunda, são desfavorecidas pela presença de água, a remoção contínua dela poderia elevar o rendimento da reação. Se por um lado a coluna tende a ter um tempo de residência muito menor do que o reator tipo tanque agitado (KISTER, 2019), esse fator de remoção da água poderia compensar isso, garantindo o sucesso da operação com uma coluna não muito maior do que a que já seria empregada para a etapa de separação. Efetivamente, teria-se a condensação de dois equipamentos em um só.

Para esse processo, a coluna reativa trata-se normalmente de uma coluna de pratos ou de recheio que possibilite a completa mistura dos reagentes, não havendo necessidade de catalisadores sólidos (visto que o catalisador é o ácido carboxílico em solução). O esforço para chegar a uma coluna efetiva tanto em reação quanto em separação concentra-se em equilibrar o tempo de residência da coluna, determinante na reação, com os parâmetros que a permitem funcionar de fato (vazão interna de líquido e vapor, gradiente de pressão e temperatura, etc.).

Santacesaria e seus colaboradores (2010) avaliaram as possibilidades de síntese da ECH usando diferentes catalisadores e modelos experimentais de reação, chegando à conclusão de que é possível realizar a hidrocloração do glicerol em *stripping*, usando HCl gasoso e recolhendo continuamente os vapores formados, mantendo o líquido no reator. Esse formato de reação chegou a produzir uma corrente final com 95% de 1,3-DCP, se mostrando promissor. Por ser uma operação de *stripping*, poderia ser realizada em uma coluna de recheio, sendo preciso outras investigações e simulações para determinar a eficácia desse equipamento.

O trabalho de Luo, You e Zhong (2010) sugere o uso da associação de reator tanque agitado com coluna reativa, de forma a combinar as vantagens dos dois equipamentos. O trabalho usa o *software* Aspen Plus para simular o processo. Nele, o CSTR é mantido a 100° C, usando HCl gasoso como reagente e ácido acético como catalisador; após isso, os produtos do reator são conduzidos a uma coluna de recheio cerâmico. A coluna foi simulada usando estágios reativos e não reativos, isto é: uma seção da coluna foi simulada com reações ocorrendo a cada estágio, e outra seção foi tomada apenas como etapa de separação. Usando pressão atmosférica, taxa de refluxo 1,5 e 8 pratos reativos (de um total de 16), obtiveram uma corrente de fundo que foi destilada em coluna (desta vez, apenas de separação) gerando um destilado próximo do azeótropo água-1,3-DCP-HCl, contendo 55% de DCPs. Posteriormente, usaram uma planta piloto para verificar esses resultados. Foi utilizada uma coluna de 2,25 m de altura e 6 cm de diâmetro, com fator de empacotamento de 0,7. Os valores obtidos na coluna real foram bastante similares aos da simulação, nomeadamente a vazão de 1,3-DCP no destilado, que foi de 836 mol/h no piloto vs. 844 mol/h na simulação. A coluna real atingiu conversão de glicerol de 98,6%, rendimento de DCPs de 93,2% e seletividade de 96% para DCPs. Os autores concluíram que é viável fazer a hidrocloreção do glicerol juntando CSTR e coluna reativa.

Apesar dos resultados promissores, ainda existem lacunas na compreensão desse tipo de processo, como a viabilidade de se realizar a hidrocloreção somente em coluna reativa, a validade dos dados da escala piloto para a coluna reativa quando transpostos para a escala industrial e finalmente, uma comparação do processo contando apenas com CSTR, do processo que usa apenas coluna reativa e do que usa ambos; sendo esta última a proposta principal deste trabalho.

3 MÉTODO

As reações de hidrocloração do glicerol foram simuladas usando o *software* Aspen Plus, versão 11. Cálculos e ajustes lineares adicionais foram feitos usando o *software* Microsoft Excel 2016.

A simulação das reações de hidrocloração em um *software* como o Aspen requer o conhecimento de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, do estado inicial (pressão, temperatura) dos reagentes, bem como a escolha do modelo de reator e da quantidade de reagentes a ser usada. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram encontrados no processo de compreensão das reações. Como visto na Revisão de Literatura, a cinética proposta por Tesser et al. (2007) é detalhada e está em concordância com os achados de outros pesquisadores. Por isso, foi a escolhida para este trabalho. Dentre os catalisadores estudados no trabalho de Tesser e seus colaboradores, o ácido malônico foi o escolhido para a análise em diferentes temperaturas, gerando dados mais completos. Como visto, o ácido malônico tem uma boa performance catalítica, alta seletividade para formação de 1,3-DCP e baixa pressão de vapor (mantendo-se na fase líquida do reator, diminuindo perdas e mistura com os produtos). Por esses fatores, foi o ácido escolhido como catalisador para as simulações deste trabalho.

O modelo termodinâmico, como apontado por Luo, You e Zhong (2010) tem como demanda mais importante calcular o coeficiente de atividade das misturas do processo, visto que elas são fortemente não-ideais (algo causado por serem polares e formarem ligações de hidrogênio entre si) e tendem a formar múltiplos azeótropos. Os autores usaram o modelo NRTL (*non-random two liquids*), que havia sido usado em outros trabalhos semelhantes e contém um bom método de cálculo de coeficiente de atividade, baseado em parâmetros experimentais. O modelo UNIFAC (*universal quasichemical functional-group activity coefficients*) também se destaca por ser bastante preciso na resolução de equilíbrios líquido-vapor, especialmente na ausência de parâmetros experimentais abrangentes. Em alguns experimentos envolvendo glicerol em misturas polares em equilíbrio líquido-vapor, o NRTL foi mais preciso que o UNIFAC (COELHO *et al.*, 2011; BASSO; MEIRELLES; BATISTA, 2012). Em um estudo com mais de trinta misturas consideradas relevantes na síntese de biodiesel

(muitas contendo glicerol), chegou-se à conclusão de que o NRTL é o método mais preciso para o cálculo das propriedades das misturas em equilíbrio líquido-líquido (MERZOUGUI *et al.*, 2015). Tendo isso em vista, o método NRTL foi escolhido para este trabalho, e todos os parâmetros de mistura que não estavam disponíveis no Aspen para esse modelo (como parâmetros de interação binária em pares formados por cloropropanóis, ácido malônico ou HCl) foram estimados usando o UNIFAC.

Todas as simulações foram feitas tendo como base o consumo de 156 ton de glicerina refinada por dia (95% glicerol em massa e o restante, água); esta quantidade foi estimada considerando uma produção final de epicloridrina de 50.000 ton/ano (metade da capacidade inicial da planta de Map Ta Phut, referência nesse processo) com o rendimento típico do processo Epicerol. O catalisador foi utilizado na mesma proporção do trabalho de referência para os dados cinéticos (8% em mols em relação ao glicerol), algo necessário para se fazer uso desses dados. As simulações foram feitas com HCl aquoso a 33% em massa (o grau comercial) para as reações em CSTR e HCl gasoso puro na alimentação da coluna reativa.

A simulação consistiu na construção de três fluxogramas de processo no Aspen Plus, descritos a seguir:

- a) No primeiro, a reação de hidrocloreção do glicerol foi realizada em um CSTR, com posterior separação dos produtos em coluna de destilação fracionada. O modelo para essa simulação foi o processo Epicerol, adaptado para o uso de ácido malônico como catalisador. Assim, partiu-se das temperaturas, pressões e dimensões de equipamento usadas no Epicerol e foram feitos ajustes a partir disso para otimizar os resultados;
- b) No segundo, a reação foi totalmente conduzida em uma única coluna reativa. Não há um bom modelo para essa reação em específico, e portanto, os valores foram estimados com base na coluna usada no trabalho de Luo, You e Zhong (2010) e otimizados para garantir o melhor resultado nas novas condições reacionais.
- c) No terceiro, a reação foi feita parcialmente em um CSTR e depois, terminada em uma coluna reativa. O modelo para essa simulação foi o trabalho de Luo, You e Zhong (2010), com adaptações para o catalisador escolhido. Novamente,

partiu-se das condições termodinâmicas e dimensionais do artigo, mas foram feitos ajustes como otimização; nesse último processo em especial, foram usadas as informações obtidas na simulação do processo anterior para otimizar a viabilidade da coluna reativa.

Para todos os processos simulados, o modelo de CSTR usado foi o disponível no Aspen sob o nome "RCSTR", e as colunas foram simuladas usando o bloco "RadFrac". Quando necessário, os misturadores foram blocos "Mixer", os separadores de corrente foram blocos "FSplit", e os trocadores de calor simples foram simulados pelo "Heater".

Quando usadas fora das colunas, as reações químicas foram inseridas no programa usando a funcionalidade "Reactions". Nela, é possível inserir um número qualquer de reações e decidir se as constantes fornecidas serão de equilíbrio ou cinética. Dado que não é garantido que os sistemas chegarão ao equilíbrio químico no tempo reacional disponível, e considerando os valores da literatura de referência, foi escolhido o modelo cinético. Nele, é possível escolher uma equação cinética (nesse caso, do tipo lei de potências, conforme a referência usada) e então, inserir as constantes necessárias. Por fim, insere-se a ordem cinética de cada substância envolvida na reação (expoente na equação de velocidade). Na Figura 7, vê-se um exemplo de dados inseridos na aba "Kinetic" da funcionalidade Reactions, bem como as equações adotadas pelo Aspen e o significado de cada termo delas.

Figura 7 - Visualização de dados inseridos na aba Kinetics da funcionalidade Reactions para uma reação no Aspen Plus v. 11

The screenshot shows the Aspen Plus Kinetics configuration window for a Powerlaw reaction. The window is divided into several sections:

- Reaction class:** POWERLAW
- Rate Expression:** $r = [\text{Kinetic factor}][\text{Driving force}]$
- Kinetic factor:**
 - If T_0 is specified: Kinetic factor = $k(T/T_0)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_0]}$
 - If T_0 is not specified: Kinetic factor = $kT^n e^{-E/RT}$
 - k:** 19,8886
 - n:** 0
 - E:** 35.2 kJ/mol
 - T_0 :** C
 - Reaction rate units:** kmol/cum-s
- Driving Force:**
 - Reacting phase:** Liquid
 - [Ci] basis:** Molarity
 - [Ci] units:** kmol/cum
 - Rate basis:** Reac (vol)
- Driving force expression:**
 - Reverse rate calculation option:**
 - Compute reverse rate using microscopic reversibility
 - Specify rate const. and conc. exponents for forward and reverse reactions
 - Concentration exponents:**
 - Specify parameters for forward reaction rate

Reactants		Exponent	Products		Exponent
GLYCEROL		1	3-MCP		0
HCL		1	WATER		0

Fonte: Acervo Pessoal.

As equações usadas são:

$$v_x = k_x \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot (\dots) \cdot C_N^n \quad (6)$$

em que v_x é a velocidade da reação direta X em $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; k_x é o fator cinético desta reação, cujas unidades são consistentes com a equação; os valores " C_N " são a concentração da substância N em $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, e estão elevados ao expoente n, que equivale à ordem de reação para aquela substância. O valor v_x é obtido multiplicando, portanto, o valor k_x pelas concentrações de todos os reagentes elevadas a seus respectivos expoentes. Essa expressão é a descrição matemática da Lei da Velocidade de Reação.

$$k_x = k'_x \cdot e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

em que k'_x é a constante cinética específica da reação direta X, também chamada de fator pré-exponencial, nas mesmas unidades de k_x ; “e” é o número de Euler (aproximadamente 2,71828); E_a é a energia de ativação da reação em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R é a constante universal dos gases perfeitos em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (aproximadamente $8,31446 \times 10^{-3}$) e T é a temperatura da reação em K. Essa expressão é conhecida como Equação de Arrhenius e é comumente usada para modelar a cinética de uma reação química.

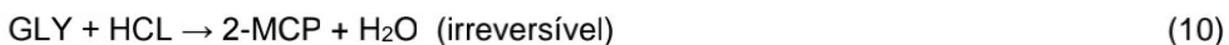
Para reações em coluna, o modelo reacional é idêntico, sendo apenas inserido em uma aba diferente: na funcionalidade “Blocks”, escolhe-se a que corresponde à coluna, e dentro dela se escolhe a pasta “Specifications” e então, a opção “Reactions”. Com isso, cria-se um novo sistema de reações que aparece então na funcionalidade “Reactions” (mesma onde se inseriu os dados para as reações fora das colunas), no formato específico requerido para colunas. O formato é muito parecido com o anterior, com algumas diferenças no local onde os dados são inseridos.

Como considerou-se que as reações são controladas pela cinética, para contabilizar as reações inversas foi preciso derivar o valor das constantes cinéticas para elas, usando a Eq. 8 e as informações da literatura de referência:

$$K_{eq,x} = v_x / v_{-x} \quad (8)$$

em que $K_{eq,x}$ é a constante de equilíbrio da reação X nas condições da reação e v_{-x} é a velocidade da reação inversa de X.

Como visto na literatura, a hidrocloreção do glicerol pode ser descrita por um sistema de reações, nomeadas e detalhadas abaixo:



Nota-se que as reações consideradas irreversíveis são aquelas que ocorrem em extensão muito menor do que as principais (por limitações cinéticas), e por isso, essa simplificação é possível de ser feita sem comprometer o modelo reacional. As velocidades de reação, energias de ativação, fatores pré-exponenciais e constantes de equilíbrio dessas reações são dados nas Tabelas 1 e 2, conforme a literatura de referência:

Tabela 1 - Fator cinético das reações 1 a 4 ($\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) e constante de equilíbrio das reações 1 e 3 de acordo com a temperatura ($^{\circ} \text{C}$)

T	k_1	k_2	k_3	k_4	$K_{eq,1}$	$K_{eq,3}$
80	7667	450	714	8	3846	194
90	11704	764	1109	13	3064	167
100	13274	1089	1784	26	2470	146
110	19433	1464	2383	32	2015	128
120	27411	2215	2179	31	1660	113

Fonte: Acervo Pessoal apud Tesser et al., 2007.

Tabela 2 – Dados de energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), logaritmo natural do fator pré-exponencial para cada reação direta.

Reação	E_a	$\ln k'$
1	35,2	20,9
2	44,3	21,3
3	34,9	18,6
4	42,1	16,5

Fonte: Acervo Pessoal apud Tesser et al., 2007.

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos das reações inversas de 1 e 3, foi calculada a velocidade da reação inversa em cada temperatura pela Eq. 8. Posteriormente, foi

feito um ajuste dos resultados usando a linearização da Eq. 13:

$$\ln(k_x) = \ln(k'_x) - E_a/RT \quad (13)$$

Assim, ajustou-se no Excel pelo Método dos Mínimos Quadrados uma reta do tipo $y=ax+b$, com y sendo os valores de $\ln(k)$ e x , os de $-1/RT$. Foi possível então obter os valores mais verossímeis de a e b , isto é, de E_a e $\ln(k'_x)$, respectivamente.

Com todos os parâmetros de reação prontos para uso, foram especificados os equipamentos. Como já mencionado, as reações em CSTR foram simuladas pelo bloco "RCSTR", que segue as equações típicas do modelo de CSTR ideal. Esse bloco requer, para a resolução dessas equações, a determinação de dois parâmetros termodinâmicos e de um tipo de especificação, que por sua vez gera mais dois valores a serem preenchidos. Para as variáveis termodinâmicas, foram escolhidas pressão e temperatura, por serem os dados disponíveis nas patentes e artigos de referência. O tipo de especificação usado foi "*Phase residence time & volume fraction*", que requer a inserção de um tempo de residência para uma das fases e uma fração volumétrica desta fase em relação a todo o volume do reator. O tempo de residência, assim como os parâmetros termodinâmicos, foram escolhidos com base na literatura; a fase de referência para o tempo de residência foi a condensada, e foi determinado que ela ocuparia 80% do volume do reator em todos os cenários. A escolha do tipo de especificação permite uma compreensão fácil da ação do tempo de residência sobre os resultados, e a fração volumétrica da fase condensada serve basicamente para que o programa estime o volume total do reator, não afetando a reação em si. É válido ressaltar que não se espera que a reação ocorra na fase vapor devido ao mecanismo reacional, que requer íons em solução e a presença do catalisador, que no caso do ácido malônico, não é volátil o suficiente para estar presente na quantidade adequada na fase vapor.

No caso da coluna de destilação, o bloco RadFrac exige a determinação do modelo de cálculo, que define como serão resolvidos os equilíbrios nos estágios. O método "*Equilibrium*" usa o equilíbrio líquido-vapor, enquanto o "*Rate-based*" usa a simulação da transferência de massa. Escolheu-se "*Equilibrium*" em todas as colunas.

Após isso, são escolhidos os tipos de condensador e refeedor, o número de

estágios e as especificações de operação, que podem ser, por exemplo, taxa de refluxo, vazão de destilado, demanda térmica do refeedor, entre outros. Essas informações foram escolhidas inicialmente com base na literatura de referência, sendo feitos ajustes iterativos para otimização quando conveniente. Quando há reação na coluna, o *software* exige a informação do tempo de residência ou, alternativamente, do *holdup* de líquido nos estágios (medida do volume de líquido retido na seção da coluna durante a operação).

O tempo de residência nos estágios foi usado quando inserido diretamente na simulação, visto que é o parâmetro informado na referência (LUO; YOU; ZHONG, 2010). Porém, para cálculos com base em internos da coluna, o Aspen fornece dados que permitem o cálculo do *holdup* de líquido nos pratos, que em uma coluna reativa serve como o equivalente ao volume do reator e é a medida de líquido represado em um estágio durante a operação (KISTER, 2019). Pelas mesmas razões ditas sobre o CSTR, não se considera que haja reação na fase vapor nas condições em que se espera operar o processo.

O *holdup* é dado diretamente pelo Aspen quando se simula uma coluna de recheio; mas, para uma coluna de pratos, ele precisa ser calculado manualmente. Neste trabalho, o cálculo foi pensado e executado usando a seguinte relação:

$$H_L = wh_{NA} \cdot A_{prato} + V_{downc.} \cdot 0,3 \quad (14)$$

em que H_L é o *holdup* em m^3 ; wh_{NA} é a altura do líquido represado no prato (*weir height*) em m, descontada a aeração (valor fornecido pelo Aspen); A_{prato} é a área do prato que comporta o líquido em m^2 (Aspen); e $V_{downc.}$ é o volume do *downcomer* do prato em m^3 (Aspen). O fator 0,3 é o recomendado pela literatura para corrigir a aeração do líquido no *downcomer* em um sistema com componentes muito viscosos, como o glicerol (KISTER, 2019).

As colunas tiveram seus internos simulados adequadamente (como pratos perfurados/*bubble cap* ou recheio) usando heurísticas disponíveis em referências como o *Perry's Chemical Handbook 9th Edition* (KISTER, 2019) e a Enciclopédia Ullmann (PHAM; MARKS, 2005). Os internos foram dimensionados garantindo o bom funcionamento hidrodinâmico da coluna, ou seja, certificando-se que todos os

estágios estão operando dentro dos limites hidrodinâmicos informados pelo Aspen na funcionalidade “*Column Internals*”, em especial na aba “*Hydraulic Plots*”. Além disso, os internos foram simulados de forma a prover o melhor tempo de residência ou *holdup* para as reações nas colunas.

Foram também utilizadas funcionalidades de otimização do Aspen, como a *Design Spec*, que permite vincular o valor de variáveis inseridas a relações entre outras variáveis de processo (por exemplo: determinar a vazão de entrada de catalisador a partir de sua concentração no reator); e a *Sensitivity*, que fornece uma análise da sensibilidade de um resultado do processo às variações no valor de uma variável inserida (por exemplo: obter os valores de produção de 1,3-DCP de acordo com o tempo de residência do CSTR).

As análises de sensibilidade, bem como as otimizações como um todo, foram focadas nos equipamentos reativos e no desempenho reacional; de forma que as outras operações foram simuladas e aprimoradas em torno de se obter os melhores parâmetros reacionais, nomeadamente:

- a) Rendimento/produção de 1,3-DCP;
- b) Teor de 1,3-DCP na corrente de saída;
- c) Seletividade para 1,3-DCP;
- d) Conversão do glicerol;
- e) Conversão de HCl.

Além disso, secundariamente, buscou-se otimizar também outros parâmetros:

- a) Dimensão dos equipamentos (com foco nos reativos e buscando tamanhos menores e estruturas mais simples);
- b) Temperatura e pressão das operações (buscando estados mais próximos das condições normais de temperatura e pressão);
- c) Uso menor de utilidades.

As análises foram conduzidas num processo iterativo, em que se partiu das condições de referência e fez-se a análise de sensibilidade variando apenas um valor de

interesse de cada vez, mantendo os outros fixos. Após isso, o processo foi repetido, tomando então como novo valor inicial os números ótimos encontrados na análise anterior. Essa iteração serviu para obter-se maior segurança sobre os valores e para observar a interação entre os parâmetros conforme cada um deles é individualmente otimizado; isso é relevante pois uma coleção de valores ótimos individuais não forma necessariamente um ponto ótimo real do processo. As iterações na análise de sensibilidade foram repetidas até que os valores ótimos não variassem mais.

Todas as alterações propostas visam a garantir um processo com menor custo, que leve a uma maior produção de epiclorigrina, com menor complexidade operacional e maior confiabilidade. O processo foi considerado ótimo quando não havia como melhorar algum parâmetro sem prejudicar consideravelmente os outros.

Posteriormente, os processos foram comparados usando os mesmos parâmetros já elencados, na mesma hierarquização proposta acima. A simulação provê, portanto, a possibilidade de ponderar sobre a viabilidade de cada processo, entender suas vantagens e desvantagens, bem como decidir qual oferece melhor desempenho para a síntese de epiclorigrina.

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 CINÉTICA DAS REAÇÕES

A partir dos dados disponíveis na literatura e usando as equações descritas na Seção 3., foram calculados os valores faltantes para a simulação das reações químicas do processo, nomeadamente os fatores cinéticos, os fatores pré-exponenciais e a energia de ativação das reações inversas 1 e 3.

Os resultados para o fator cinético das reações mencionadas, calculados pela Eq. 7, são vistos na Tabela 3:

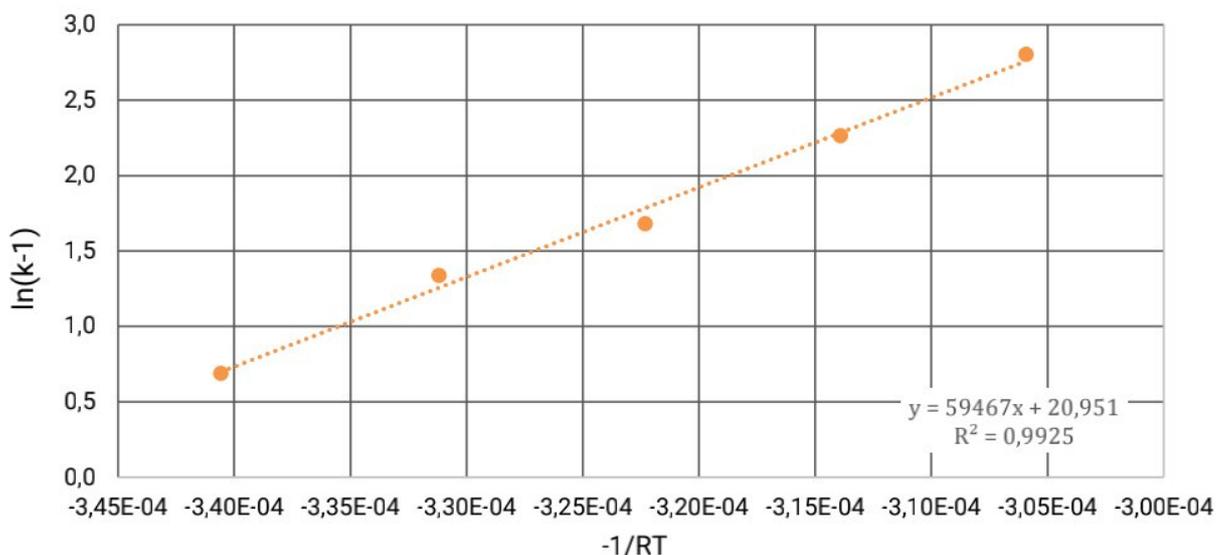
Tabela 3 - Fator cinético das reações inversas 1 e 3 ($\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) de acordo com a temperatura ($^{\circ} \text{C}$)

T	k-1	k-3
80	1,993	3,68
90	3,820	6,64
100	5,374	12,2
110	9,644	18,6
120	16,51	19,3

Fonte: Acervo Pessoal apud Tesser et al., 2007.

Abaixo vê-se os Gráficos 1 e 2, feitos a partir dos dados obtidos para encontrar a energia de ativação e o fator pré-exponencial de acordo com a Eq. 13; bem como a reta de ajuste obtida pelo Método dos Mínimos Quadrados.

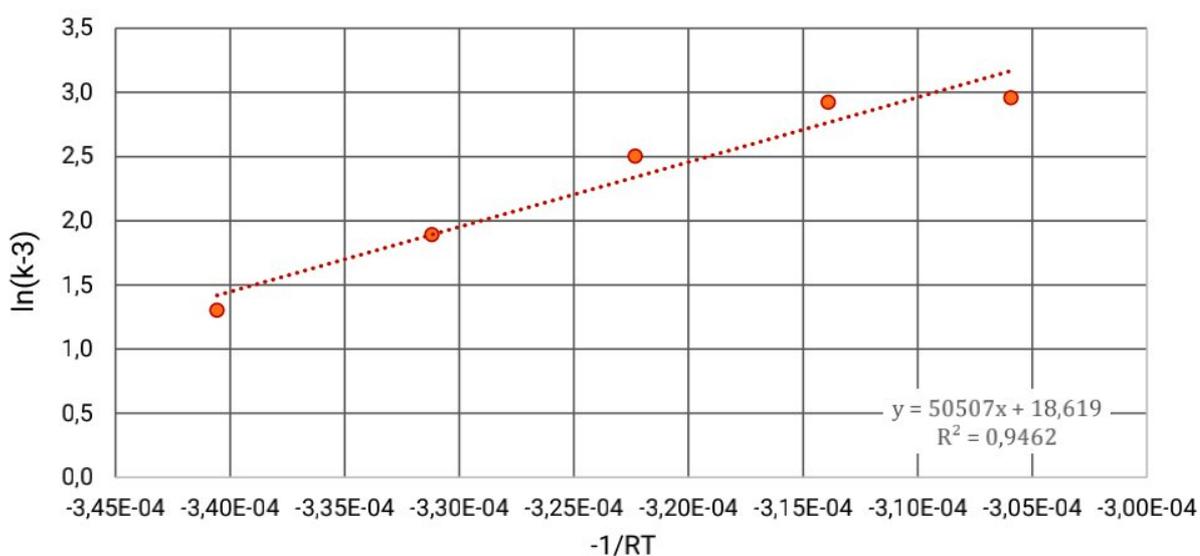
Gráfico 1 - Ajuste do logaritmo natural do fator cinético da Reação 1 inversa em relação ao termo $-1/RT$, com reta de ajuste por MMQ, sua equação e valor de R^2



Fonte: Acervo Pessoal.

A partir desse ajuste, foi possível determinar que a energia de ativação da Reação 1 inversa é de $59,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e o logaritmo de seu fator pré-exponencial é 20,95.

Gráfico 2 - Ajuste do logaritmo natural do fator cinético da Reação 3 inversa em relação ao termo $-1/RT$, com reta de ajuste por MMQ, sua equação e valor de R^2



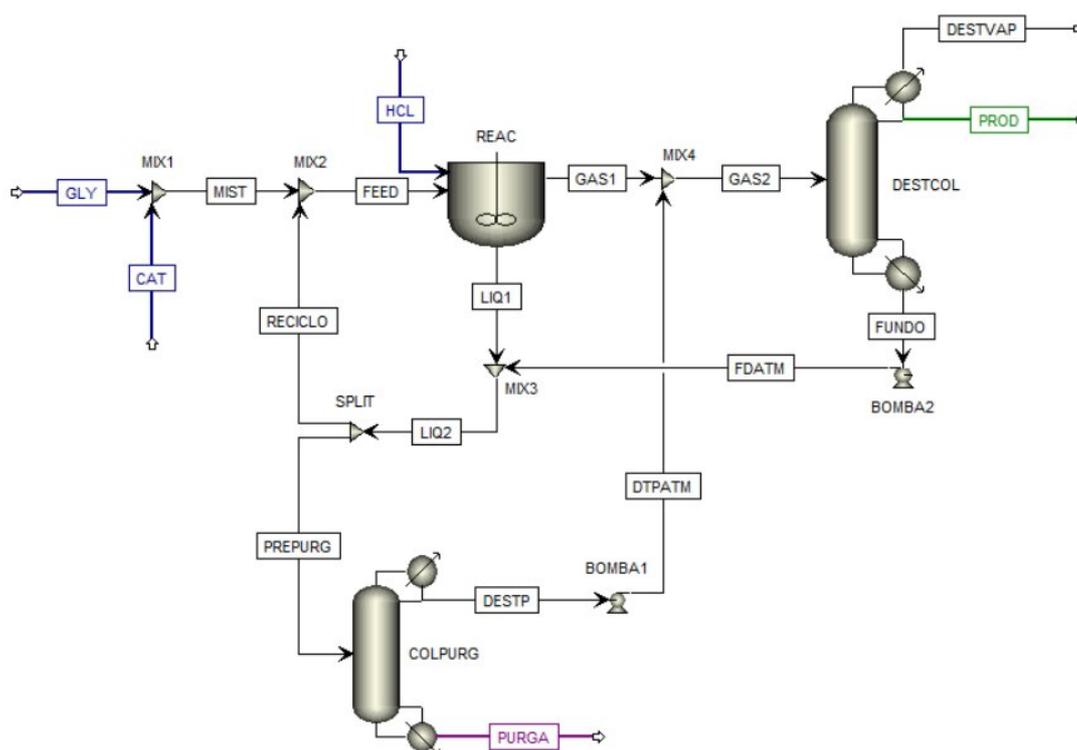
Fonte: Acervo Pessoal.

A partir desse ajuste, foi possível determinar que a energia de ativação da Reação 3 inversa é de $50,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e o logaritmo de seu fator pré-exponencial é 18,6.

4.2 REAÇÃO EM CSTR

O processo em que a reação de hidrocloração ocorre apenas em um CSTR (ou equivalentemente, em alguns CSTRs em paralelo) foi simulado com base no processo Epicerol e posteriormente otimizado, rendendo o fluxograma da Figura 8:

Figura 8 - Fluxograma do processo de hidrocloração do glicerol em CSTR



Fonte: Acervo Pessoal.

O processo se inicia com a alimentação de glicerina dada pela corrente GLY. Essa corrente é misturada com a de reposição do catalisador (CAT) no misturador MIX1. Após isso, a corrente formada (MIST) é misturada com o reciclo do processo (RECICLO) no misturador MIX2, resultando na corrente FEED que alimenta o reator.

Por sua vez, o reator (REAC) também recebe a corrente de HCl, gerando o produto na forma de vapor (GAS1). A corrente LIQ1 representa a retirada de líquido do reator de forma a manter o balanço de massa, e é parcialmente reciclada para o reator após ser misturada (MIX3) com o fundo da coluna de destilação (FDATM). A corrente gerada (LIQ2) é separada em SPLIT, gerando a corrente PREPURG e o já mencionado reciclo.

PREPURG é direcionada a uma coluna (COLPURG) que serve para separar uma fração rica em produtos desejados (que saem no topo, DESTP) do restante do líquido, que consiste principalmente de subprodutos, glicerol e catalisador, com algum teor de água. Esse líquido desprovido de produto sai no fundo da coluna e se torna a corrente PURGA, que é removida do processo. O destilado da coluna, que foi totalmente condensado, é trazido à pressão adequada por uma bomba (BOMBA1) gerando a corrente DPATM. Essa corrente é misturada ao produto do reator (GAS1) no misturador MIX4, rendendo a corrente GAS2, que alimenta a coluna final do processo (DESTCOL).

A coluna DESTCOL gera um destilado condensado rico em 1,3-DCP (PROD), um destilado vapor pobre em propanóis e rico em HCl+água (DESTVAP) e um fundo (FUNDO) pobre em 1,3-DCP, água e HCl, rico em MCPs. A corrente FUNDO é levada à pressão adequada por outra bomba (BOMBA2) e segue para MIX3, formando a corrente que gera a purga e o reciclo do processo.

A alimentação do processo foi mantida nas condições do Epicerol, ou seja: glicerina com 5% de água em massa (e considerada livre de impurezas) e ácido clorídrico a 33% em massa. A razão mássica HCl:glicerol foi mantida como na patente (2,36). Por serem questões básicas, esses pontos foram considerados aqui não como otimizações, mas como condições a serem avaliadas antes de se otimizar o processo, visto que mudanças nesses valores alteram radicalmente as condições de operação. Foi avaliado que pequenas alterações na razão HCl:glicerol desotimizaram a simulação; razões maiores geram mais produto, mas com o custo de um volume maior de reator e uma coluna final com destilado mais frio (maior teor de HCl). Já razões menores produzem menos 1,3-DCP sem uma diminuição em utilidades e tamanho do reator que justifique a escolha. Por isso, a razão foi mantida a mesma ao longo da simulação. De forma semelhante, a escolha de HCl puro em vez de aquoso não gera

resultados melhores, exceto por uma grande redução no volume do reator, que é contrabalanceada por uma dificuldade maior na destilação. Isso pode ser explicado pela perda do azeótropo 1,3-DCP-água-HCl, que é importante na obtenção do destilado rico em produto. Por fim, o catalisador (ácido malônico) foi repostado pela corrente CAT de forma a sempre manter o equivalente a 8% em mols da quantidade de glicerol no reator.

No Quadro 1 se encontram as informações básicas das correntes de entrada:

Quadro 1 - Dados principais das correntes de entrada do processo em CSTR

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)	Consumo (ton/ano)
		Mássica	Molar					
GLY	Glicerol	95%	79%	25	1,013	6.500	85,09	56.940
	Água	5%	21%					
CAT	Ác. Malônico	100%	100%	25	1,013	59,50	0,57	521
HCL	HCl	33%	20%	25	1,013	14.570	673,9	127.633
	Água	67%	80%					

Fonte: Acervo Pessoal.

A primeira alteração em relação ao Epicerol foi a mudança da purga, que no processo patenteado sai diretamente do reator. Dada a possibilidade de recuperação de produto de qualquer corrente que saia do reator, a purga foi retirada como fundo (PURGA) da coluna de destilação intermediária (COLPURG); isso permitiu retirar 98,6% do 1,3-DCP da corrente PREPURG, garantindo uma purga praticamente livre do produto de maior interesse, e levando um total de 5,96 kmol/h de 1,3-DCP para a coluna final. A coluna intermediária era prevista no Epicerol, mas sua corrente de fundo era completamente reciclada para o reator.

A coluna COLPURG opera com pressão no condensador de 0,2 bar (como sugerido na patente do Epicerol), o que garante que o fundo (contendo glicerol e pesados em geral) não seja refervido a uma temperatura muito alta, para evitar a decomposição do glicerol e de outros pesados. Essa pressão também garante que o topo saia a uma temperatura que permita que o condensador seja resfriado simplesmente com água à temperatura ambiente (algo importante, pois a

condensação é total). As especificações escolhidas, para além da já citada pressão, foram razão de refluxo e razão de destilado para alimentação. Por último, as condições adotadas garantem o bom funcionamento hidrodinâmico da coluna, considerando os internos como sendo pratos perfurados. As informações sobre essa coluna podem ser vistas nos quadros 2 e 3:

Quadro 2 - Dados principais das correntes que entram e saem da coluna COLPURG

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)
		Mássica	Molar				
PREPURG (Alimentação)	1,3-DCP	22%	16%	132	1,013	3.553	38,86
	Total MCPs	66%	55%				
	Glicerol	5%	5%				
	Outros	7%	24%				
DESTP (Destilado)	1,3-DCP	63%	34%	51,3	0,200	1.228	17,49
	Total MCPs	22%	14%				
	Água	12%	49%				
	Outros	3%	3%				
PURGA (Fundo)	Total MCPs	89%	88%	176	0,228	2.325	21,37
	Glicerol	8%	9%				
	Ác. malônico	3%	3%				
	Outros	<1%	<1%				

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro 3 - Dados principais de dimensionamento da coluna COLPURG

Razão molar de refluxo	0,50	Altura (m)	2,65
Razão molar destilado/alimentação	0,45	Nº de estágios	6
Recuperação molar do 1,3-DCP no destilado	98,6%	Diâmetro dos pratos (m)	0,90
Fração de vapor da alimentação	0,00	Prato de alimentação	3
Calor requerido pelo condensador (kW)	-401	Pressão no condensador (bar)	0,20
Calor requerido pelo refeedor (kW)	409	Perda de carga (bar)	0,028

Fonte: Acervo Pessoal.

O reator (REAC) foi simulado nas condições de operação de 1 atm, 130° C (isotérmico) e tempo de residência da fase líquida (TRL) de 10h; ou seja, o mesmo que o Epicerol, exceto pelo TRL, que foi metade do valor descrito na patente. Para além disso, a razão de reciclo do processo (definida no bloco SPLIT) foi de 0,92. Todas as condições resultaram num volume total de reator 458 m³. As análises de sensibilidade (vistas abaixo) justificam a escolha desses valores:

Tabela 4 - Produção final de 1,3-DCP (kmol/h) e volume do reator (m³) de acordo com a pressão no reator (bar), à temperatura de 130° C, TRL de 10h e razão de reciclo de 0,92

Pressão no reator	Produção de 1,3-DCP	Volume do reator
0,811	42,0	393
1,013	45,3	458
1,064	45,0	463
1,317	40,9	536
1,571	34,1	648

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 5 - Produção final de 1,3-DCP (kmol/h) e volume do reator (m³) de acordo com a temperatura do reator (° C), à pressão de 1 atm, TRL de 10h e razão de reciclo de 0,92

Temperatura no reator	Produção de 1,3-DCP	Volume do reator
110	17,4	874
120	36,9	608
130	45,3	458
140	39,6	310

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 6 - Produção final de 1,3-DCP (kmol/h) e volume do reator (m³) de acordo com o tempo de residência da fase líquida (TRL, em h), à pressão de 1 atm, temperatura de 130° C e razão de reciclo de 0,92

TRL	Produção de 1,3-DCP	Volume do reator
5	39,7	275
10	45,3	458
15	47,6	615
20	49,0	762
25	49,9	902

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 7 - Produção final de 1,3-DCP (kmol/h) e volume do reator (m³) de acordo com a razão de reciclo, à temperatura de 130° C, pressão de 1 atm e TRL de 10h

Razão de reciclo	Produção de 1,3-DCP	Volume do reator
0,86	40,5	302
0,88	42,0	339
0,90	43,6	389
0,92	45,3	458
0,94	47,1	564

Fonte: Acervo Pessoal.

A partir desses dados, fica claro que as condições assumidas são ótimas para pressão e temperatura. Quanto à razão de reciclo, quanto maior seu valor, maior a produção de 1,3-DCP; porém, o volume do reator cresce mais de 100 m³ (22%) quando se aumenta a razão de 0,92 para 0,94, enquanto a produção só cresce cerca de 4%. Como o volume do reator já é bastante elevado para todas as condições, esse aumento expressivo não se justifica, a princípio. Sobre o tempo de residência da fase líquida, algo semelhante ocorre: o aumento de 10h para 15h aumenta o reator em 157 m³ (34%), enquanto a produção de 1,3-DCP só cresce em 5%.

É válido ressaltar que, em todas as condições exploradas nas análises de

sensibilidade, as colunas operaram dentro de limites razoáveis, sem impedir o funcionamento do processo; ou seja, suas performances não afetaram significativamente os resultados-chave, não sendo especialmente sensíveis às condições do reator, pelo que se entende que estão próximas do ótimo operacional.

O Quadro 4 contém os dados principais do reator e o Quadro 5, a relação de suas correntes de entrada e saída na condição ótima do processo, exceto pela corrente HCl (já vista no Quadro 1):

Quadro 4 - Resultados principais do reator (REAC)

Volume requerido (m ³)	458	Rendimento de 1,3-DCP no reator	51%
Tempo de residência da fase líquida (h)	10	Conversão do glicerol no reator	73%
Fração do volume ocupada pela fase líquida	0,80	Conversão do HCl no reator	81%
Temperatura de operação isotérmica (° C)	130	Concentração molar do catalisador na fase líquida	1,5%
Pressão (bar)	1,013	Calor requerido (kW)	8430

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro 5 - Dados principais das correntes que entram e saem do reator (REAC)

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)
		Mássica	Molar				
FEED (Alimentação + reciclo)	Total MCPs	57%	46%	25	1,013	47.338	532,21
	1,3-DCP	19%	13%				
	Glicerol	17%	17%				
	Água	4%	22%				
	Outros	3%	2%				
LIQ1 (Reciclo + purga)	Total MCPs	65%	53%	130	1,013	42.657	470,32
	1,3-DCP	22%	16%				
	Glicerol	5%	5%				
	Água	4%	23%				
	Outros	8%	3%				
GAS1 (Produto)	Água	62%	90%	130	1,013	19.251	735,78
	1,3-DCP	27%	5%				
	Total MCPs	7%	2%				
	Outros	4%	3%				

Fonte: Acervo Pessoal.

A coluna final (DESTCOL) foi operada com condensador à pressão de 0,2 bar, ou seja, nas condições sugeridas na patente do Epicerol. O perfil de temperaturas foi semelhante ao da coluna COLPURG, com o condensador operando a 25° C (o valor sugerido para o Epicerol). Depois de atingido o pleno funcionamento da coluna DESTCOL, variações nos parâmetros escolhidos (razão molar de refluxo e razão molar entre destilado e alimentação) não melhoraram a saída de 1,3-DCP na corrente de produto (PROD). Variações na pressão da coluna apenas alteraram o perfil de temperaturas, sem trazer melhores resultados. A condensação seria otimizada, do ponto de vista de utilidades, se pudesse ser usada água a cerca de 25° C para resfriar o condensador; apesar disso, temperaturas mais altas no condensador (que permitiriam essa condição) levaram sempre a quantidades menores de 1,3-DCP na corrente de produto. Os internos foram simulados como pratos perfurados e dimensionados de forma a garantir o pleno funcionamento hidrodinâmico da coluna; o que neste caso significou um diâmetro de pratos elevado, de no mínimo 3,4 metros. Outro parâmetro que atingiu um valor bastante atípico foi a razão molar entre destilado e alimentação, que é de no mínimo 0,98. Esses dois parâmetros têm valores maiores do que o comum para colunas devido ao fato de que o 1,3-DCP e a água são sempre

removidos juntos na operação; como esses compostos juntos somam 95% da alimentação em mols, a vazão de vapor deve ser muito expressiva para que a maior parte da água e do 1,3-DCP saiam no destilado. Os resultados principais da coluna DESTCOL e os dados relevantes de suas correntes podem ser vistos respectivamente nos Quadros 6 e 7:

Quadro 6 - Dados principais de dimensionamento da coluna DESTCOL

Razão molar de refluxo	0,70	Altura (m)	5,90
Razão molar destilado/alimentação	0,98	N° de estágios	8
Fração molar de vapor da alimentação	0,98	Prato de alimentação	3
Recuperação molar do 1,3-DCP no destilado	99,8%	Diâmetro dos pratos (m)	3,40
Calor requerido pelo condensador (kW)	-15710	Pressão no condensador (bar)	0,20
Calor requerido pelo refeedor (kW)	6104	Perda de carga (bar)	0,076

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro 7 - Dados principais das correntes que entram e saem da coluna DESTCOL

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)
		Mássica	Molar				
GAS2 (Alimentação)	Água	59%	89%	124	1,013	20.475	753,25
	1,3-DCP	29%	6%				
	Total MCPs	8%	2%				
	Outros	4%	3%				
DESTVAP (Destilado vapor)	HCl	90%	84%	25	0,200	652,22	19,232
	Água	8%	15%				
	Outros	2%	1%				
PROD (Destilado cond.)	Água	66%	93%	25	0,200	18.158	718,95
	1,3-DCP	32%	6%				
	Outros	2%	1%				
FUNDO	Total MCPs	99%	99%	178	0,276	1.664,6	15,065
	Outros	1%	1%				

Fonte: Acervo Pessoal.

Observou-se duas coisas sobre as correntes da coluna final: o fundo consiste em praticamente apenas MCPs (74% 3-MCP, 25% 2-MCP), o que oferece a opção de retirá-la do processo como mistura de MCPs caso haja alguma vantagem na venda desses compostos ou de outros derivados deles, sob pena de reduzir em algum nível o rendimento do processo. Além disso, a corrente DESTVAP é praticamente apenas ácido clorídrico, e poderia ser recirculada para o reator, aumentando a concentração de HCl nele. Porém, nas tentativas executadas, esse reciclo de 20 a 80% da corrente impediu os cálculos do processo de convergirem, mesmo usando recursos como trocar o método de resolução para *Equation Oriented*, reconciliar os valores das correntes, indicar *Tear Streams* e trocar os métodos de convergência dos balanços nos blocos, entre outros. Ou seja, apesar de uma opção viável e que traria economia ao processo, o reciclo de HCl dificulta a convergência do processo, o que pode ser simplesmente uma limitação do *software*, mas pode sugerir instabilidade no ponto de equilíbrio do processo ou a ausência de um ponto de equilíbrio singular. Por isso, a adoção desse reciclo exige estudos mais detalhados.

Consolidando os resultados de processo, vê-se no Quadro 8 as especificações das correntes de saída do processo e no Quadro 9, valor final dos parâmetros-chave:

Quadro 8 - Dados principais das correntes de saída do processo usando CSTR

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)	Produção anual (ton/ano)
		Mássica	Molar					
PURGA	Total MCPs	89%	88%	176	0,228	2.325	21,37	20.367
	Glicerol	8%	9%					
	Ác. malônico	3%	3%					
	Outros	<1%	<1%					
DESTVAP	HCl	90%	84%	25	0,200	652,22	19,232	5.713,4
	Água	8%	15%					
	Outros	2%	1%					
PROD	Água	66%	93%	25	0,200	18.158	718,95	159.064
	1,3-DCP	32%	6%					
	Outros	2%	1%					

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro 9 - Resultados principais do processo usando CSTR

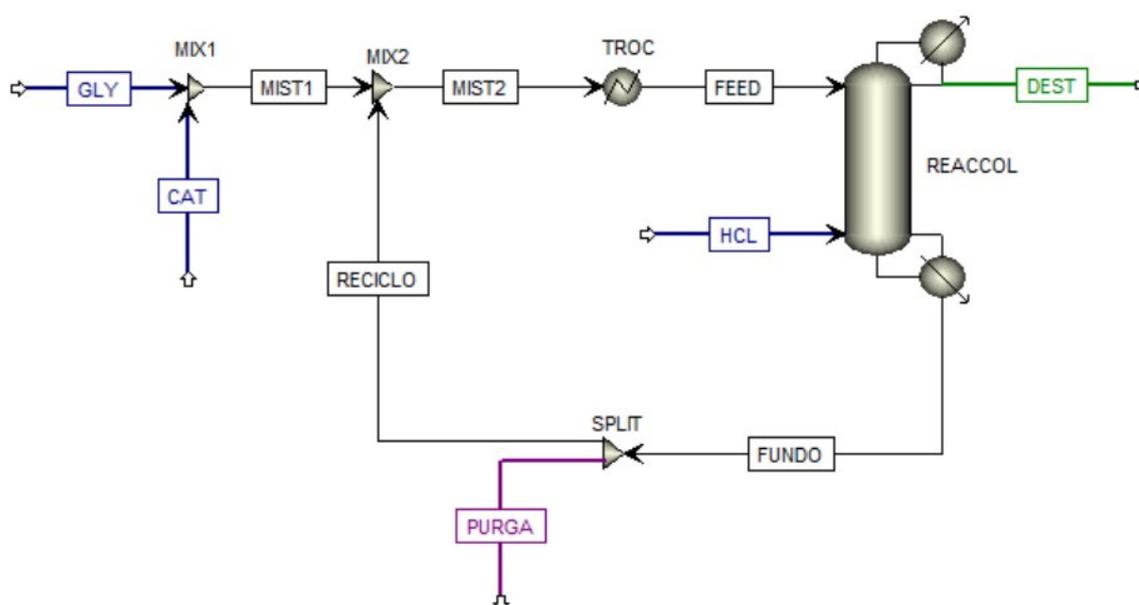
Rendimento de 1,3-DCP	68%	Saldo de utilidades (kW)	-1.145
Rendimento total de DCPs	69%	Total utilidades quentes (kW)	14.943
Produção de 1,3-DCP (ton/ano)	51.195	Total utilidades frias (kW)	-16.088
Conversão do glicerol	97%	Total utilidades elétricas (kW)	0,1795
Conversão do HCl	84%	Temperatura mais baixa do processo (° C)	25
Seletividade para 1,3-DCP	2,10	Temperatura mais alta do processo (° C)	178
Geração de resíduos e subprodutos (ton/ano)	134.053	Pressão mais baixa do processo (bar)	0,200
Volume do equipamento reacional (m³)	458	Pressão mais alta do processo (bar)	1,013

Fonte: Acervo Pessoal.

4.3 REAÇÃO EM COLUNA REATIVA

O processo em que a reação de hidrocloração ocorre apenas em coluna reativa foi simulado de acordo com o fluxograma da Figura 9:

Figura 9 - Fluxograma do processo de hidrocloração do glicerol em coluna reativa



Fonte: Acervo Pessoal.

O processo se inicia com a alimentação de glicerina dada pela corrente GLY. Essa corrente é misturada com a de reposição do catalisador (CAT) no misturador MIX1. Após isso, a corrente formada (MIST) é misturada com o reciclo do processo (RECICLO) no misturador MIX2, resultando na corrente MIST2, que tem sua temperatura ajustada pelo trocador TROC e se torna a corrente FEED, que alimenta o início da coluna reativa (REACCOL). A outra alimentação desta coluna ocorre no final, pela corrente de cloreto de hidrogênio gasoso (HCL).

Os produtos da coluna são a corrente de fundo (FUNDO), rica em glicerol e MCPs, e a corrente de destilado condensado (DEST), rica em 1,3-DCP. A corrente DEST é a de produto, e a corrente FUNDO é parcialmente reciclada e parcialmente

purgada para eliminar pesados e evitar o acúmulo de 2-MCP no processo.

A alimentação do processo é composta pela glicerina com 5% de água em massa (GLY), a reposição do catalisador ácido malônico (CAT) e a corrente de HCl gasoso (HCL). A corrente GLY foi dimensionada de forma idêntica aos outros dois processos; a corrente CAT foi calculada para manter a proporção molar entre ácido malônico e glicerol em 8%; a corrente HCL foi dimensionada para fornecedor pelo menos 2 mols de HCl para cada de glicerol, com valor otimizado posteriormente com base em pequenos ajustes. A temperatura do HCl foi ajustada para que ele não resfriasse a coluna demasiadamente ao entrar no penúltimo estágio e sua pressão, para que não houvesse problemas na sua entrada na coluna (ou seja, que sua pressão nunca fosse menor que a do estágio onde é alimentado). As informações sobre as correntes de entradas se encontram no Quadro 10:

Quadro 10 - Dados principais das correntes de entrada do processo em coluna reativa

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)	Consumo (ton/ano)
		Mássica	Molar					
GLY	Glicerol	95%	79%	25	1,013	6.500,0	85,09	56.940
	Água	5%	21%					
CAT	Ác. Malônico	100%	100%	25	1,013	45,101	0,43340	395,08
HCL	HCl	100%	100%	160	2,000	4.922,2	135,00	43.118

Fonte: Acervo Pessoal.

O processo é relativamente simples, contendo apenas a coluna como equipamento de maior porte. O desafio, porém, é atingir boa separação de produtos e boa reação simultaneamente. A simulação foi feita inicialmente dimensionando a coluna contendo 16 pratos, sendo 8 deles reativos (5 a 12) como descrito na literatura de referência. A alimentação FEED foi feita no primeiro prato teórico (descontado o condensador) e a alimentação de HCL foi feita no décimo quinto prato teórico. Os parâmetros informados foram razão molar de refluxo (1,5) e razão molar de destilado para alimentação (0,70), o primeiro com o mesmo valor da referência e o segundo

otimizado para o melhor desempenho da coluna, partindo do valor da referência (0,52). Quaisquer alterações nos valores de ambos tornaram a coluna menos eficaz, e, portanto, foram assumidos esses valores para toda a simulação. De forma semelhante, a razão de reciclo do fundo da coluna foi mantida em 92% pois alterações, mesmo que pequenas, não trouxeram resultados melhores. A alimentação foi levada pelo trocador TROC à temperatura de 90° C para garantir a consistência das simulações, amortecendo as variações de temperatura do reciclo, e certificando que a temperatura da alimentação fosse compatível com a do alto da coluna para não resfriá-la demasiadamente. Por fim, a coluna foi dimensionada para que sua pressão no condensador fosse a atmosférica.

O primeiro ciclo de simulações foi feito assumindo que o tempo de residência do líquido nos estágios reativos era o mesmo da referência (750 s por estágio, 6000 s no total) e sem dimensionar os internos da coluna. Diferentemente do usado na literatura, a coluna foi simulada de forma a obter-se o produto na corrente de topo, e não fundo; o que pode parecer contraintuitivo pensando que a alimentação de glicerol também ocorre próxima ao topo. Porém, como visto nos processos anteriores, o 1,3-DCP tende a sair no topo sempre acompanhado de água e alguma quantidade de HCl, e nunca totalmente no fundo. Além disso, dado que o fundo da coluna contém obrigatoriamente os pesados, glicerol e MCPs, retirar o 1,3-DCP por essa corrente tornaria necessária uma operação extra de separação. Após otimizado, porém, o primeiro ciclo gerou um processo capaz de converter mais de 85% do glicerol em 1,3-DCP, com recuperação de praticamente todo esse produto no destilado e produção de 57,7 kmol/h de 1,3-DCP. Vale ressaltar que a coluna foi simulada com condensador total por ser uma simplificação possível, visto que a temperatura obtida com esse modelo permite ainda o resfriamento usando água em temperatura ambiente.

Os dados principais da coluna e de suas correntes para essa primeira simulação se encontram respectivamente nos Quadros 11 e 12:

Quadro 11 - Dados principais das correntes que entram e saem da coluna REACCOL (primeira simulação, com 8 estágios reativos)

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)
		Mássica	Molar				
FEED (Alimentação)	Total MCPs	52%	43%	90	1,013	14.979	162,04
	Glicerol	42%	42%				
	Ác. Malônico	4%	3%				
	Água	2%	11%				
	Outros	<1%	1%				
HCL	HCl	100%	100%	160	2,000	4.922,2	135,00
DEST (Destilado)	1,3-DCP	69%	27%	45	1,013	10.734	213,87
	Água	24%	67%				
	HCL	3%	5%				
	Outros	4%	1%				
FUNDO	Total MCPs	93%	93%	222	1,038	9.167,2	83,172
	Ác. Malônico	6%	6%				
	Outros	1%	1%				

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro 12 - Dados principais de dimensionamento da coluna REACCOL (primeira simulação, com 8 estágios reativos)

Razão molar de refluxo	1,50	N° de estágios	16
Razão molar destilado/alimentação	0,70	N° de estágios reativos	8
Recuperação molar do 1,3-DCP no destilado	99,5%	Primeiro estágio reativo	5
Fração de vapor da alimentação (FEED)	0,00	Estágio de alimentação (FEED)	2
Fração de vapor da alimentação (HCL)	1,00	Estágio de alimentação (HCL)	15
Pressão no condensador (bar)	1,013	Tempo de residência do líquido em cada estágio reativo (s)	750
Calor requerido pelo condensador (kW)	-7.393	Conversão de glicerol	99%
Calor requerido pelo refeedor (kW)	6.284	Rendimento de 1,3-DCP	85%

Fonte: Acervo Pessoal.

Já se observa aqui uma limitação importante: a alta temperatura do fundo da coluna, que, para além de ser uma condição muito energética, levando a alta demanda de utilidades quentes, é também ruim por favorecer a formação de compostos indesejados por decomposição térmica do glicerol e de seus produtos. Mesmo em uma simulação a 0,2 bar, a temperatura do fundo da coluna não ficou abaixo de 210° C; optou-se aqui por não diminuir a pressão, por não ter impacto relevante o suficiente na diminuição da temperatura do refeedor. Por isso, por mais que o processo tenha atingido o valor satisfatório de 85% de conversão do glicerol a 1,3-DCP, suas condições são desfavoráveis e podem não representar a realidade do processo.

Outra questão relevante é que, apesar da literatura considerar que a reação ocorre apenas nos 8 pratos centrais, desde que as razões molares entre ácido malônico e glicerol, e entre ácido malônico e MCPs, estejam iguais ou maiores que 8%, pode-se entender que a reação é viável naquele estágio. De fato, como se vê pela Tabela 8 abaixo, o valor é acima de 8% em quase todos os estágios:

Tabela 8 - Concentração molar relativa entre ácido malônico, glicerol e 3-MCP nos estágios da coluna.

Estágio	Razão ác. mal./gly	Razão ác. mal./3-MCP
1	0,02	0,02
2	0,08	0,82
3	0,08	0,62
4	0,08	0,37
5	0,10	0,17
6	0,16	0,11
7	0,31	0,09
8	0,70	0,09
9	1,7	0,10
10	5,0	0,12
11	21	0,14
12	132	0,17
13	130	0,15
14	126	0,16
15	110	0,21
16	139	1,0

Fonte: Acervo Pessoal.

Com isso, foi simulada a coluna com o mesmo tempo de residência do líquido por estágio de antes, mas com todos os estágios ativos para as reações exceto o condensador (1). Com isso, os seguintes resultados foram obtidos, como vistos nos Quadros 13 e 14:

Quadro 13 - Dados principais das correntes que entram e saem da coluna REACCOL (segunda simulação, com 15 estágios reativos)

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)
		Mássica	Molar				
FEED (Alimentação)	Total MCPs	51%	43%	90	1,013	16.049	170,70
	Glicerol	38%	39%				
	1,3-DCP	4%	3%				
	Água	2%	11%				
	Outros	5%	4%				
HCL	HCL	100%	100%	160	2,000	4.922,2	135,00
DEST (Destilado)	1,3-DCP	68%	26%	42	1,013	10.641	213,12
	Água	24%	67%				
	HCL	4%	5%				
	Outros	4%	2%				
FUNDO	Total MCPs	86%	86%	215	1,038	10.330	92,587
	1,3-DCP	7%	6%				
	Ác. Malônico	5%	6%				
	Outros	2%	2%				

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro 14 - Dados principais de dimensionamento da coluna REACCOL (segunda simulação, com 15 estágios reativos)

Razão molar de refluxo	1,50	Nº de estágios	16
Razão molar destilado/alimentação	0,70	Nº de estágios reativos	15
Recuperação molar do 1,3-DCP no destilado	99,2%	Primeiro estágio reativo	2
Fração de vapor da alimentação (FEED)	0,00	Estágio de alimentação (FEED)	2
Fração de vapor da alimentação (HCL)	1,00	Estágio de alimentação (HCL)	15
Pressão no condensador (bar)	1,013	Tempo de residência do líquido em cada estágio reativo (s)	533
Calor requerido pelo condensador (kW)	-7.398	Conversão de glicerol	0,46%
Calor requerido pelo refeedor (kW)	6.286	Rendimento de 1,3-DCP	0,05%

Fonte: Acervo Pessoal.

Pode-se considerar esse resultado mais realista, visto que a reação em catálise homogênea não ocorre em pratos teóricos selecionados, mas ao longo de toda a coluna desde que haja catalisador o suficiente para garantir a cinética da reação. Apesar da temperatura do fundo da coluna ter caído em 7° C, o resultado geral dessa simulação é pior do que o anterior, com menor recuperação de 1,3-DCP, menor rendimento para 1,3-DCP (83% vs. os anteriores 85%), corrente de fundo com maior vazão e maior concentração de produto, gerando no todo uma produção menor do produto de interesse (55,8 kmol/h vs. os anteriores 57,7 kmol/h). Os resultados menos satisfatórios podem ser explicados pelo fato de que há 1,3-DCP sendo gerado nos últimos pratos, inclusive no refeedor, de forma que ele não consegue transpor a coluna e acaba saindo no fundo dela. A presença de 1,3-DCP no fundo diminui a temperatura do refeedor por sua volatilidade ser maior do que a dos MCPs e do ácido malônico, mas por aumentar o volume de líquido nos últimos estágios, a necessidade de utilidades quentes é ligeiramente maior. Em testes simples, alterar a razão de reciclo, a razão de refluxo da coluna ou a razão de destilado para alimentação em torno do valor adotado anteriormente não trouxe melhorias, e por isso, os valores foram mantidos.

Apesar dos resultados piores, por se tratar de um cenário mais realista, daqui em diante a simulação foi feita considerando todos os estágios (exceto condensador) como ativos para as reações, especialmente porque todos esses estágios mantiveram-se com razões molares de ácido malônico para reagente acima de 8%. Esses resultados mostram mais uma limitação do processo que pode não ter sido considerada na literatura.

Foi feita uma terceira análise para dimensionar os internos da coluna e entender se seria possível atingir de fato o tempo de residência que levou ao sucesso da primeira simulação. Inicialmente, houve uma tentativa de simular a coluna como sendo de recheio. O material escolhido para o recheio foi cerâmica, dado que é o usado na referência. O tipo de recheio escolhido foi a sela de Berl, que é considerada resistente, barata e funcional (KISTER, 2019). Um limitante adicional foi imposto ao sistema, a partir desta referência de heurísticas: a perda de carga deve ser menor do que 0,25 pol. de água/m de coluna, o que é necessário para proteger o fluxo na coluna

em condições propícias à formação de espuma, que ocorrem quando há substâncias viscosas como o glicerol na coluna (KISTER, 2019).

Nas simulações, porém, a coluna de recheio só convergiu para um perfil hidráulico aceitável (dentro das especificações do Aspen e do limitante adicional imposto) com um diâmetro entre 2,5 e 3,5 metros e uma altura acima de 12 metros. Vê-se como razão principal para isso a alta vazão de líquido e vapor na coluna; diâmetros pequenos levam a uma perda de carga muito alta. Porém, como descrito na referência de heurísticas, colunas de recheio não são adequadas para diâmetros de coluna muito maiores do que 1 m, indicando que é necessário mudar os internos para pratos.

A partir da simulação com 15 estágios reativos, foi feita a análise de internos da coluna como pratos *bubble-cap*, que são os pratos mais indicados quando é necessário ter um maior tempo de residência do líquido (KISTER, 2019). A coluna operou confortavelmente do ponto de vista hidráulico com um diâmetro de 2,4 m para os pratos, altura total de 12,8 m e altura da barreira de represamento dos pratos em 100 mm (recomendado pela literatura). Com isso, é possível realizar a iteração para o cálculo das reações com base no *holdup* de líquido nos pratos, baseado na Eq. 14. Para o estado inicial obtido, w_{NA} foi em média 0,0188 m, A_{prato} foi de 3,93 m² e V_{downc} foi em média 0,130 m³. Com isso, H_L foi de 0,113 m³.

A simulação foi atualizada inserindo esse valor como *holdup* dos pratos reativos, e os resultados foram completamente alterados, levando a uma produção de 1,3-DCP praticamente nula e a uma conversão de glicerol na coluna inferior a 3%. Vale ressaltar que esse valor de *holdup* ainda é levemente superestimado por não descontar no prato o volume que os *bubble caps* ocupam, que desconta do volume que o líquido ocuparia. Ou seja, mesmo com um *holdup* um pouco maior do que o real, a simulação anterior foi completamente corrompida, indicando que há uma disparidade imensa entre o tempo de residência usado na literatura e o tempo de residência real de uma coluna realista. Apesar dos novos resultados requererem novas análises para otimização do reciclo e das razões operacionais da coluna, não há como obter uma quantidade viável de produto com *holdups* tão baixos.

Numa simulação rápida, mesmo considerando o *holdup* reacional como tendo o impossível valor de 6 m³ por prato, mantendo paradoxalmente as dimensões

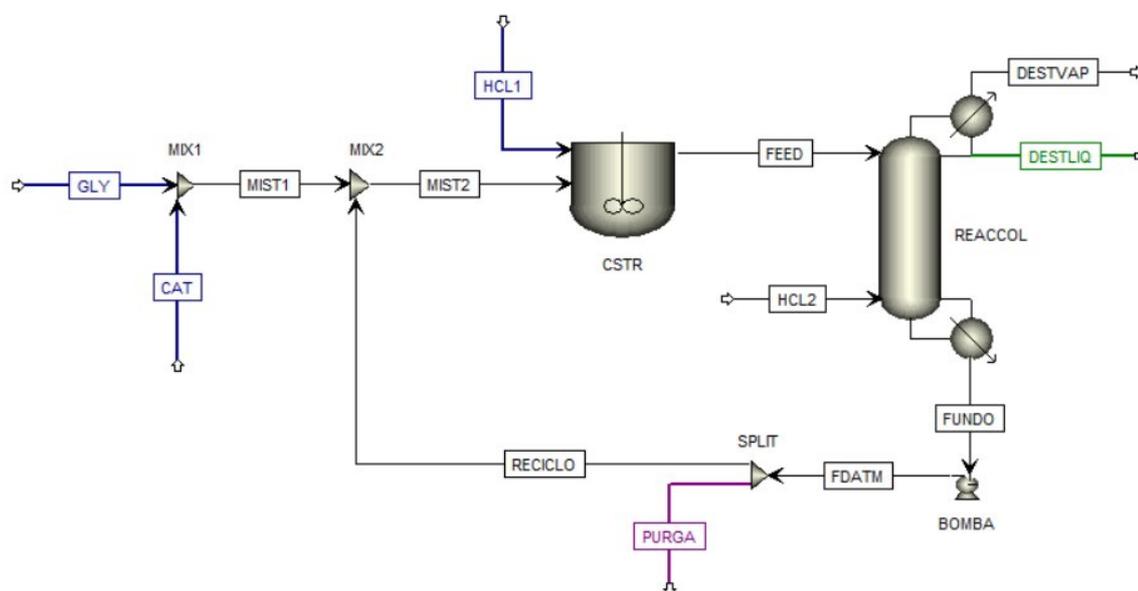
anteriores para que a coluna opere normalmente (visto que o holdup de 6 m³ equivale a pratos de cerca de 10 m de diâmetro, irrealizáveis), a coluna produz pouco acima de 5 kmol/h de 1,3-DCP.

Para fins de comparação, a simulação com o tempo de residência da literatura (6000 s) e 15 pratos reativos, usando o recheio cerâmico nas condições otimizadas, rendeu um diâmetro de coluna de 3 m e uma altura de 14 m. Nessas condições, o Aspen calculou o *holdup* líquido por estágio como sendo 0,294 m³, o que ainda leva a uma conversão ínfima do glicerol. Com isso, a simulação do processo com apenas uma coluna reativa não prosseguiu, dado que há uma desconexão completa entre os resultados ideais da coluna e os valores que aconteceriam na operação real, tanto usando pratos, quanto recheio cerâmico.

4.4 REAÇÃO EM CSTR E COLUNA REATIVA EM SÉRIE

O processo em CSTR e coluna reativa em série foi simulado se baseando nos dois processos anteriores, mantendo como referência o trabalho de Luo, You e Zhong (2010). O fluxograma do processo pode ser visto abaixo, na Figura 9:

Figura 9 - Fluxograma do processo de hidrocloração do glicerol em CSTR+coluna reativa em série.



Fonte: Acervo Pessoal.

O processo se inicia com a alimentação de glicerina dada pela corrente GLY. Essa corrente é misturada com a de reposição do catalisador (CAT) no misturador MIX1. Após isso, a corrente formada (MIST1) é misturada com o reciclo do processo (RECICLO) no misturador MIX2, resultando na corrente MIST2 que alimenta o CSTR.

Por sua vez, o reator CSTR recebe a corrente de ácido hidroclorídrico HCL1 gerando a corrente única de produto (FEED). Essa corrente alimenta diretamente a coluna reativa (REACCOL), sendo inserida no alto dela; enquanto a segunda alimentação, HCl gasoso, ocorre pela corrente HCL2 no final da coluna. As saídas da coluna reativa são as correntes de destilado vapor (DESTVAP) e líquido (DESTLIQ), sendo a primeira rica em HCl e água e a segunda rica em produtos; bem como a corrente de fundo da coluna (FUNDO), que é rica em glicerol e catalisador. Esta corrente é levada à pressão adequada no bloco BOMBA, sendo levada ao separador SPLIT para ser parcialmente purgada (corrente PURGA) para evitar o acúmulo de subprodutos. O restante da corrente forma o reciclo do processo.

As condições de alimentação de glicerol e de catalisador foram as mesmas dos outros dois processos. Para o HCl, porém, há o diferencial de se ter duas correntes de HCl neste processo, o que exige entender quanto do ácido entrará no CSTR e quanto entrará na coluna, e em que concentração. O HCl do CSTR foi mantido como no Epicerol (solução aquosa, 33% em massa), enquanto o HCl da coluna foi simulado como puro, que é a condição da referência para este processo. A primeira proporção testada que levou a coluna a convergir sem maiores problemas foi de 450 kmol/h de HCl aquoso no CSTR e 160 kmol/h de HCl gasoso na coluna, o que equivale a aproximadamente 250 kmol/h de HCl puro total no processo (bastante superior ao valor de 134,78 kmol/h da simulação apenas com CSTR). Posteriormente foi feita uma análise de sensibilidade do processo às proporções entre HCl no CSTR e na coluna, mantendo sempre o mesmo valor total de HCl alimentado. Seguem no Quadro 15 os dados principais das correntes de entrada:

Quadro 15 - Dados principais das correntes de entrada do processo em CSTR+coluna reativa em série

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)	Consumo (ton/ano)
		Mássica	Molar					
GLY	Glicerol	95%	79%	25	1,013	6.500,0	85,091	56.940
	Água	5%	21%					
CAT	Ác. Malônico	100%	100%	25	1,013	45,101	0,62910	395,08
HCL1	Água	67%	80%	25	1,013	9.731,5	450,00	85.248
	HCl	33%	20%					
HCL2	HCl	100%	100%	160	1,013	5.833,7	160,00	51.103

Fonte: Acervo Pessoal.

O CSTR foi simulado de forma próxima ao processo Epicerol, visto que no trabalho de referência para este processo de reação em dois equipamentos não há especificação de volume do reator ou tempo de residência, apenas de temperatura. Assim, o reator foi inicialmente simulado da mesma forma como feito na seção 4.1., detalhando um tempo de residência da fase líquida, decidindo que ela ocupará 80% do volume total do reator, e usando a pressão de 1 atm. A temperatura de operação

isotérmica, porém, foi a da referência atual: 100° C. Como é esperado que a combinação de CSTR e coluna seja mais eficaz do que apenas o CSTR, o TRL inicial foi de 6h, menor do que o usado anteriormente. Por fim, a razão de reciclo para da coluna para o reator foi estabelecida como 92%. Seguem no Quadro 16 os dados principais das correntes de entrada e saída do reator CSTR, e no Quadro 17, os principais resultados deste equipamento:

Quadro 16 - Dados principais das correntes de entrada e saída do CSTR no processo com CSTR+coluna reativa em série

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)
		Mássica	Molar				
MIST2 (Alimentação + reciclo)	Glicerol	65%	62%	113	1,013	13.760	156,21
	Total MCPs	27%	21%				
	Ác. Malônico	5%	5%				
	Água	2%	12%				
	Outros	1%	<1%				
HCL1	Água	67%	80%	25	1,013	9.731,5	450,00
	HCl	33%	20%				
FEED (Saída)	Total MCPs	40%	14%	100	1,013	23.492	606,21
	Água	35%	75%				
	Glicerol	13%	5%				
	1,3-DCP	7%	2%				
	Outros	5%	4%				

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro 17 - Resultados principais do CSTR no processo com CSTR+coluna reativa em série

Volume requerido (m ³)	157	Rendimento de 1,3-DCP no reator	13%
Tempo de residência da fase líquida (h)	6	Conversão do glicerol no reator	66%
Fração do volume ocupada pela fase líquida	0,80	Conversão do HCl no reator	87%
Temperatura de operação isotérmica (° C)	100	Concentração molar do catalisador na fase líquida	1,3%
Pressão (bar)	1,013	Calor requerido (kW)	-246

Fonte: Acervo Pessoal.

Nota-se que, com tempo de residência e alimentação de ácido clorídrico menores, o reator nesse processo é significativamente menor do que no processo que conta apenas com o CSTR. O rendimento de 1,3-DCP e a conversão de glicerol são naturalmente mais baixos do que no processo com maior tempo de residência, mas a conversão de HCl é maior, mostrando que há menor excesso desse reagente nas condições deste processo. A temperatura do reator é menor do que a da corrente MIST2, e isso somado à exotermicidade da reação fazem com que o reator demande resfriamento (em vez de aquecimento, como no caso da subseção 4.2).

Apesar do trabalho de Luo, You e Zhong (2010) ser especificamente sobre esse processo, a simulação da coluna reativa mostrou a inviabilidade de se considerar o tempo de residência na coluna que foi indicado por eles. Com isso, a coluna neste terceiro processo já foi simulada partindo do *holdup* médio encontrado na seção anterior (0,113 m³). Foram considerados também os mesmos 15 estágios reativos, e com checagem posterior foi confirmado que há catalisador em todos os estágios necessários, como no processo anterior. A decisão de retirar o produto no destilado da coluna reativa, e não no fundo, se mantém, em oposição à referência, visto que o fundo contém compostos pesados que precisariam ser removidos em uma etapa extra de separação, e o diferencial de uma coluna reativa no processo seria justamente a capacidade de separar e reagir simultaneamente.

Para a simulação inicial, os valores de pressão, temperatura do condensado, razão de refluxo e razão destilado sobre alimentação foram testados a partir dos valores da referência até que a coluna convergisse satisfatoriamente. No passo seguinte, as razões da coluna passarão por uma análise de sensibilidade; porém, não foi possível aumentar a pressão da coluna sem gerar temperaturas excessivamente altas no refeedor, pelo que a pressão foi mantida em 0,2 bar ao longo das simulações. Os resultados das correntes que entram e saem da coluna e as condições da simulação são vistos abaixo nos Quadros 18 e 19:

Quadro 18 - Dados principais das correntes de entrada e saída da coluna reativa no processo com CSTR+coluna reativa em série

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)
		Mássica	Molar				
FEED (Alimentação principal)	Total MCPs	40%	14%	100	1,013	23.492	606,21
	Água	35%	75%				
	Glicerol	13%	5%				
	1,3-DCP	7%	2%				
	Outros	5%	4%				
HCL2	Água	67%	80%	160	1,013	5.833,7	160,00
	HCl	33%	20%				
DESTLIQ (Destilado condensado)	Água	48%	84%	40	0,200	14.006	443,09
	Total MCPs	38%	11%				
	1,3-DCP	11%	3%				
	Outros	3%	2%				
DETVAP (Destilado vapor)	HCl	79%	65%	40	0,200	7.499,3	246,50
	Água	20%	34%				
	Outros	1%	1%				
FUNDO	Total MCPs	51%	47%	199	0,488	7.820,5	76,621
	Glicerol	38%	42%				
	Ác. Malônico	10%	10%				
	Outros	1%	1%				

Fonte: Acervo Pessoal.

Quadro 19 - Resultados principais da coluna reativa no processo com CSTR+coluna reativa em série.

Razão molar de refluxo	0,70	N° de estágios	16
Razão molar destilado/alimentação	0,90	N° de estágios reativos	15
Recuperação molar do 1,3-DCP no destilado	>99,9%	Primeiro estágio reativo	2
Fração de vapor da alimentação (FEED)	0,03	Estágio de alimentação (FEED)	2
Fração de vapor da alimentação (HCL)	1,00	Estágio de alimentação (HCL)	15
Pressão no condensador (bar)	0,200	Holdup de líquido por estágio (m³)	0,113
Calor requerido pelo condensador (kW)	-12.879	Conversão de glicerol	0,46%
Calor requerido pelo refeedor (kW)	13.261	Rendimento de 1,3-DCP	0,05%

Fonte: Acervo Pessoal.

A partir dos resultados, fica claro que a coluna reativa tem desempenho insignificante no processo enquanto equipamento de reação; a formação de 1,3-DCP foi quase nula, e mesmo a quantidade de MCPs gerada não é boa o suficiente dado que há menos de 1% de conversão para o glicerol. Esse resultado já era esperado, pois como mostrado na seção 4.2., a reação requer *holdups* muito maiores para que chegue a um resultado relevante. Fica claro que a reação ocorre praticamente apenas no CSTR. Como equipamento de separação, porém, sua performance é bastante satisfatória em relação ao 1,3-DCP, ainda que o destilado contenha mais MCPs do que DCPs devido à baixa conversão geral do processo. A temperatura no fundo da coluna foi mantida abaixo de 200° C pelo uso de pressão baixa e pelo ajuste da temperatura no condensador.

Concluindo os dados obtidos pela simulação, o Quadro 20 mostra a relação das correntes de saída do processo:

Quadro 20 - Dados principais das correntes de saída do processo com CSTR+coluna reativa em série

Corrente	Materiais	Concentração		T (°C)	P (bar)	Vazão máss. (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)	Produção (ton/ano)
		Mássica	Molar					
DESTLIQ (Destilado condensado)	Água	48%	84%	40	0,200	14.006	443,09	122.693
	Total MCPs	38%	11%					
	1,3-DCP	11%	3%					
	Outros	3%	2%					
DESTVAP (Destilado vapor)	HCl	79%	65%	40	0,200	7.499,3	246,50	65.694
	Água	20%	34%					
	Outros	1%	1%					
PURGA	Total MCPs	51%	47%	199	1,013	625,69	6,1297	5.481,0
	Glicerol	38%	42%					
	Ác. Malônico	10%	10%					
	Outros	1%	1%					

Fonte: Acervo Pessoal.

Para tentar resultados aprimorados, foram feitas algumas análises de sensibilidade no processo. Na primeira delas, a proporção de HCl alimentado no reator CSTR (aquoso) e na coluna (puro) foram variados (mantendo um total de 250 kmol/h de HCl entrando no processo), e estudou-se a sensibilidade da produção de 1,3-DCP, da temperatura no fundo da coluna, do volume do CSTR e da conversão global de HCl do processo. Os resultados são vistos na Tabela 9 abaixo:

Tabela 9 - Sensibilidade da produção de 1,3-DCP ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$), temperatura da corrente de fundo da coluna reativa ($^{\circ}\text{C}$), volume do CSTR (m^3) e conversão global de HCl à variação das vazões molares das correntes HCL1 e HCL2 ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)

HCL1	HCL2	1,3-DCP	T(FUNDO)	Vol. CSTR	Conv. HCL
450,0	160,0	11,88	199	157	32%
500,0	150,0	12,88	197	160	32%
550,0	140,0	13,89	195	163	33%
600,0	130,0	14,91	194	166	33%
650,0	120,0	15,92	193	169	34%

Fonte: Acervo Pessoal.

Nota-se a partir desta análise que a produção de 1,3-DCP e a conversão de HCl pioram conforme se aumenta a proporção de HCl alimentado na coluna. Apesar de razoável em todos os cenários, a temperatura no fundo da coluna aumenta quando se fornece mais HCl à coluna, mostrando que ela opera de forma mais extrema, e indicando que há mais glicerol não reagido no fundo da coluna (que por ser menos volátil aumenta a temperatura de equilíbrio do refeedor). O volume do CSTR aumenta com o fornecimento de HCl aquoso em maior quantidade, mas enquanto o volume sobe 7,6% entre os extremos da análise, a produção de 1,3-DCP aumenta em 34%. Isso revela que quanto menos reação houver na coluna e mais no CSTR, melhor é o desempenho do processo, especialmente porque o reator não escala em tamanho na mesma proporção do aumento de produção.

Posteriormente, foi feita a análise de sensibilidade da produção de 1,3-DCP, temperatura no fundo da coluna e volume do CSTR à variação nos valores de razão molar de refluxo (RR) e razão molar de destilado para alimentação (RD/A). O intervalo desses valores na análise de sensibilidade foi de 0,50 a 1,0 para RR e de 0,65 a 0,95 para RD/A. Os resultados podem ser vistos na Tabela 10 abaixo:

Tabela 10 - Sensibilidade da produção de 1,3-DCP (kmol.h^{-1}), temperatura da corrente de fundo da coluna reativa ($^{\circ}\text{C}$), volume do CSTR (m^3) à variação da razão molar de refluxo e da razão molar de destilado para alimentação.

RR	RD/A	1,3-DCP	T(FUNDO)	Vol. CSTR
0,50	0,65	18,9	187	328
0,75	0,65	18,8	187	328
1,0	0,65	18,8	187	328
0,50	0,70	18,0	187	286
0,75	0,70	18,0	187	286
1,0	0,70	17,9	187	286
0,50	0,75	17,1	188	249
0,75	0,75	17,0	188	249
1,0	0,75	17,0	188	249
0,50	0,80	16,1	189	216
0,75	0,80	16,0	189	216
1,0	0,80	15,9	189	216
0,50	0,85	14,9	192	187
0,75	0,85	14,8	192	187
0,50	0,90	11,9	199	157
0,70	0,90	11,9	199	157
1,0	0,90	11,8	199	157
0,75	0,95	6,32	248	116
1,0	0,95	6,32	248	116

Fonte: Acervo Pessoal.

Os resultados foram propositalmente ordenados do menor para o maior valor de RD/A para evidenciar que os parâmetros analisados são afetados fortemente por essa razão, e nem tanto pela de razão de refluxo. Quanto maior a razão molar de destilado para alimentação, menos produto sai no topo da coluna; isso acontece porque com uma RD/A alta, a coluna é forçada a levar compostos de volatilidade intermediária, como os MCPs, para o seu condensador, de forma a atender o alto valor de vazão de destilado requerido. Com isso, o fundo da coluna passa a ter vazão cada vez menor, reciclando menos volume para o CSTR e tornando-o menor por consequência. Porém, a eliminação maior de MCPs no topo da coluna e menor volume de reciclo levam a um rendimento pior para 1,3-DCP. A temperatura no fundo da

coluna também sobe com o aumento da RD/A devido à remoção de mais MCPs no topo, deixando o fundo mais concentrado em composto poucos voláteis como glicerol e ácido malônico.

Esses dados evidenciam mais uma vez que a coluna funciona mais como equipamento de separação do que reativo, controlando o rendimento não pelo sucesso das reações no seu interior, mas pela quantidade de reciclo enviada ao reator e pela remoção de produtos no topo. Nota-se que desta vez o volume do reator sobe rapidamente conforme se tenta retirar mais produto na coluna; o maior valor obtido para o volume nessa análise foi 183% maior que o menor valor, e para a produção de 1,3-DCP esse salto foi de 199%. A proximidade entre essas proporções mostra que o controle da produção de 1,3-DCP pelas razões da coluna afeta muito mais o volume do CSTR do que aumentar o volume de HCl aquoso inserido nele, ou seja, favorecer a reação no CSTR é uma via mais eficaz de se melhorar a qualidade do processo do que alterar os parâmetros da coluna reativa.

Apesar de relevante para o processo, a razão de reciclo do fundo da coluna demonstrou não afetar significativamente os parâmetros-chave do processo, como pode ser visto na análise de sensibilidade da Tabela 11:

Tabela 11 - Sensibilidade da produção de 1,3-DCP ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$), temperatura da corrente de fundo da coluna reativa ($^{\circ}\text{C}$), volume do CSTR (m^3) à variação da razão de reciclo da corrente de fundo da coluna

Reciclo	1,3-DCP	T(FUNDO)	Vol. CSTR
0,88	11,7	198	153
0,90	11,8	199	155
0,92	11,9	199	157
0,94	12,0	199	159
0,96	12,1	199	161

Fonte: Acervo Pessoal.

A diferença nos parâmetros com a variação da razão de reciclo foi bem menor do que com as outras variações testadas; ressaltando que apesar de os extremos de razão de reciclo dessa análise serem relativamente próximos (um incremento de

0,08), o menor valor da razão gera 3 vezes mais purga do que o maior valor, o que significa maior perda de catalisador e de glicerol não reagido, por exemplo. Considerando isso, entende-se que a melhor razão de reciclo seria determinada por fatores outros que não os considerados aqui, como necessidade de remoção de subprodutos pesados ou a meta de reposição do catalisador.

Por último, os internos da coluna foram simulados para checar a viabilidade e corrigir o valor do *holdup* de líquido nos pratos. Os pratos foram simulados como do tipo *bubble cap*, da mesma forma que na simulação com reação apenas em coluna reativa, por ser um tipo de prato que favorece o *holdup* de líquido (KISTER, 2019).

Nas condições desta simulação, a correta performance hidráulica da coluna exige pratos com diâmetro acima de 4 m; sendo assumido para essa simulação o valor de 4,5 m. Com o espaçamento dos pratos otimizado para 0,8 m e uma altura de barreira do represamento nos pratos de 100 mm, a coluna atinge a altura de 11,2 m. O valor de perda de carga foi estimado em 0,248 bar. Os parâmetros necessários para a Eq. 14 são nesse caso w_{NA} médio de 0,0151 m, A_{prato} de 12,7 m² e $V_{downc.}$ médio de 0,399 m³. Com isso, H_L foi de 0,311 m³. Esse valor foi reinserido na simulação como novo valor de *holdup* dos pratos, gerando resultados novos mas que mantiveram o H_L calculado em 0,311 m³. Apesar do *holdup* ter mais do que dobrado em relação ao usado anteriormente, os resultados do processo se mantiveram parecidos, como pode ser visto no Quadro 21:

Quadro 21 - Resultados da simulação prévia vs. simulação com *holdup* corrigido no processo com CSTR+coluna reativa em série

Resultados de processo	Simulação prévia	Simulação com holdup corrigido
Produção de 1,3-DCP (kmol/h)	11,88	11,91
Rendimento global para 1,3-DCP	17,7%	17,8%
Conversão global de glicerol	40,7%	40,8%
Seletividade molar para 1,3-DCP	0,27	0,26
Recuperação global do 1,3-DCP	>99,9%	>99,9%
Produção de 1,3-DCP no CSTR em relação ao total	99,6%	99,6%
Volume do CSTR (m ³)	157	156
Temperatura no fundo da coluna (° C)	199	199
Total de utilidades quentes (kW)	13.261	13.259
Total de utilidades frias (kW)	-13.125	-13.124
Total de utilidades elétricas (kW)	0,382	0,382
Saldo de utilidades (kW)	136	135

Fonte: Acervo Pessoal.

Com isso, pode-se concluir que os resultados prévios do processo têm alta fidelidade aos resultados com o *holdup* corrigido, confirmando que as reações na coluna ocorrem em proporções ínfimas mesmo ajustando para um diâmetro de prato de 4,5 m³ e *holdup* por prato de mais de 300 L. Vale ressaltar que esse diâmetro de coluna não é praticável, então para além de ineficaz, a reação em coluna mostra-se inviável nesse processo. O resultado-chave final que sedimenta essa avaliação é a proporção entre o 1,3-DCP gerado no CSTR e o que sai no topo da coluna como produto, mostrando que o CSTR é praticamente o único equipamento responsável pela produção do composto de interesse.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A simulação dos processos permitiu avaliar a viabilidade dos três modelos vistos para a hidrocloreção do glicerol, obtendo informações relevantes e novas, especialmente no que se refere à viabilidade da coluna reativa.

Os problemas que foram constantes nos três processos simulados incluem a dificuldade de levar a reação a rendimentos acima de 70%, bem como as dimensões desfavoráveis e pouco viáveis dos equipamentos e a divergência em relação aos resultados das referências. O ponto positivo que une as simulações é a viabilidade de se obter altos níveis de recuperação do 1,3-DCP: facilmente acima de 98%, chegando a ser maior do que 99,9% para o processo com CSTR e coluna reativa. No geral, a separação dos produtos, subprodutos e reagentes persistentes não foi o problema crítico das simulações.

O processo com reação apenas em CSTR se mostrou o mais viável e eficaz, com produção de 45,3 kmol/h de 1,3-DCP em uma corrente com 32% dessa substância em massa e menos de 1%, em massa, de subprodutos. Em comparação com o processo de referência, o rendimento foi bastante inferior: 68%, contra os 93% do Epicerol. Apesar da alta conversão do glicerol (97%), uma parte significativa reagiu apenas a MCPs, que saem na purga do processo.

A limitação principal apresentada pelo processo foi o volume do reator, que crescia consideravelmente conforme se buscava uma maior produção de 1,3-DCP. As análises de sensibilidade mostraram que a condição ótima ocorria com tempo de residência do líquido no reator igual a 10h, metade do processo Epicerol; porém, o volume do reator atingiu 458 m³ nessa condição, o que já supera os 450 m³ estimados para o Epicerol. Na prática, um volume tão alto não seria atingido com um único reator, mas com alguns em paralelo, visto que a associação de reatores CSTR em paralelo permite atingir o mesmo tempo de residência em vários reatores de dimensão menor. Isso é especialmente importante neste caso porque, seguindo a heurística básica de um reator CSTR com diâmetro e altura iguais, essas duas medidas teriam que ser de 8,35 m para atingir o volume necessário para a reação em um único reator.

Outro limitante deste processo é o fato de se usar ácido clorídrico a 33% em massa como fonte de HCl. Apesar de ser a forma mais viável economicamente (e a

descrita na patente do Epicerol como preferencial), o alto volume de água levado ao reator desloca o equilíbrio químico na direção de hidrólise dos MCPs e DCPs. Ainda assim, é notável que tenha tido desempenho melhor do que os outros dois processos simulados neste trabalho, que recorrem ao uso de HCl gasoso. Destaca-se ainda suas temperaturas menos extremas em relação aos outros processos simulados e o seu consumo de utilidades, que foi apenas 18% maior do que o do processo com CSTR+coluna reativa mesmo garantindo uma produção cerca de 4 vezes maior do composto de interesse.

As simulações que contam com coluna reativa mostraram que apesar de ser possível atingir resultados muito bons usando os dados da referência (85% de rendimento para o 1,3-DCP usando apenas coluna reativa), esses dados não são realistas, especialmente no que se refere ao tempo de residência na coluna. A simulação de internos das colunas foi essencial para demonstrar a dificuldade extrema de se atingir um tempo de residência (ou equivalentemente, um *holdup* de líquido nos pratos) que torne a reação na coluna significativa. Mesmo contando com pratos de diâmetros muito maiores do que o viável, a retenção do líquido nos pratos não foi suficiente para permitir o desenvolvimento adequado das reações. No caso da coluna reativa como único equipamento reacional, os resultados indicam que não houve praticamente nenhuma reação ocorrendo na coluna nessas condições, e no caso da simulação que também contava com o CSTR, a reação de formação do 1,3-DCP foi quase exclusivamente realizada neste reator. Análises de sensibilidade do processo com dois equipamentos reacionais mostraram também que as otimizações que levam a uma obtenção maior de 1,3-DCP são as que vão na direção de realizar as reações somente no CSTR, deixando a coluna como equipamento apenas de separação.

É possível notar intuitivamente que a coluna oferece pouquíssima oportunidade para que as reações ocorram porque mesmo o Epicerol necessita de cerca de 450 m³ de volume reacional para ocorrer como descrito; o que, numa coluna de 16 pratos, equivaleria a mais de 28.000 L de líquido represado em cada prato, algo completamente irrealizável. Portanto, os resultados das colunas não são de todo inesperados, mas conflitam com os resultados obtidos por Luo, You e Zhong em seu artigo de 2010, especialmente por terem sido obtidos também no *software* Aspen e contarem com dados experimentais muito próximos do simulado.

Uma explicação possível para isso é a diferença de escala: o trabalho de referência executou a reação com 0,917 kmol/h de alimentação de glicerol, 73 vezes menor do que a quantidade simulada neste trabalho. A escala do artigo obteve experimentalmente 0,836 kmol/h de 1,3-DCP como produto, algo que equivale a menos de 950 ton por ano. De fato, como mencionado no artigo, é uma escala de planta piloto. Dado que nessa pequena escala a coluna usada possuía 2,25 m de altura e 20 L de volume, uma escala 73 vezes maior naturalmente exigiria dimensões extremas, que foi o observado. Com isso, vê-se que o sucesso obtido por Luo e seus colaboradores pode ser explicado pela dimensão bastante grande da coluna para um volume pequeno de produção, o que, ao ser transposto para uma escala industrial se torna completamente inviável dentro dos limites explorados neste trabalho.

Outro resultado importante é o alto volume de subprodutos dos processos, devido principalmente a dois fatores: baixas conversões e acúmulo de intermediários que, na cinética usada, não sofrem hidrocloreção. É o caso do 2-MCP, que compõe a maior parte da corrente de purga no processo com CSTR. Num processo real, essa corrente não seria tratada como efluente, devido ao possível interesse em se vender ou processar o 2-MCP. Porém, surge o questionamento se é válido ignorar a conversão do 2-MCP a dicloropropanóis, ou se sua quantidade no processo impede esse tipo de simplificação. A preocupação com os subprodutos é especialmente importante num processo como esse, que tem como argumentos para sua aplicação a substituição de uma via de síntese com alta geração de efluentes.

Observou-se também que nos dois processos com coluna reativa foram atingidas temperaturas bastante altas nesse equipamento, o que levaria à geração de compostos indesejados como oligômeros e acroleína. As altas temperaturas não puderam ser contornadas com operação a vácuo, e se devem principalmente à presença de grandes quantidades de glicerol no refeedor. Ao mesmo tempo, no processo apenas com CSTR, só foi possível manter o refeedor das colunas de destilação operando abaixo de 180° C com pressões bastante baixas. Esses dados servem como mostra da dificuldade técnica de operar com glicerol e derivados (que possuem baixa pressão de vapor) sem favorecer a geração de compostos indesejados em colunas, e que a coluna reativa não contornou isso; ao contrário, sua baixa conversão piora essa condição.

6 CONCLUSÃO

Considerando as três simulações, é possível concluir que o processo exclusivamente em CSTR é o mais viável e que garante maior produção de 1,3-DCP, enquanto o uso de coluna reativa em série com o CSTR não garante resultados melhores e não se justifica no momento. Já o uso apenas da coluna reativa é inviável para a operação industrial.

Mesmo o processo apenas em CSTR se mostrou menos eficaz do que o proposto na patente de referência. É possível que os resultados obtidos com o Epicerol se devam a condições e otimizações não descritas na patente, como dimensionamento e internos das colunas, modelo específico do reator (que, naturalmente, não se comporta de forma idêntica a um CSTR), a proporção das correntes de reciclo e purga. Outro fator relevante é o uso de ácido adípico como catalisador, e não ácido malônico, o que pode justificar o maior rendimento. Conclui-se que faltam informações para que uma simulação como a deste trabalho atinja o desempenho demonstrado na patente desse processo de referência. Esse empecilho é compreensível, por se tratar de uma tecnologia privada, cuja patente certamente não deve revelar todos os pormenores por trás de seu sucesso.

As simulações dos processos que contam com a coluna reativa permitem concluir que há uma dificuldade, vista aqui como intransponível, para a viabilidade da operação com esse equipamento nas condições propostas neste trabalho. Esta dificuldade consiste nos baixíssimos tempos de residência e *holdups* de líquido oferecidos pela coluna, mesmo em dimensões extremas. Para tornar viável o uso da coluna reativa, seria preciso uma forma de garantir maior tempo de residência do líquido na coluna sem que suas dimensões extrapolem o realizável. Pratos e recheios com *design* específico para essa função poderiam contornar em algum nível esse problema técnico, podendo, no entanto, levar a custos que não justifiquem a substituição do CSTR, sobretudo considerando a alta performance do Epicerol.

Oportunidades de avanço em relação a esse trabalho incluem a investigação e simulação de um processo em condições mais semelhantes à do processo Epicerol, para compreender sua eficácia; o uso de uma cinética sem simplificações, para mitigar o acúmulo de 2-MCP no processo e se obter resultados ainda mais sólidos;

investigação da oportunidade de reciclo do HCl que sai no topo da coluna de separação de produtos, no processo que usa CSTR; integração energética nos processos, de forma a obter mais um parâmetro de viabilidade técnica (o consumo real de utilidades); e uma análise econômica que possa definir mais precisamente os limites de viabilidade de equipamentos como o reator CSTR, as colunas que operam sob vácuo e as colunas reativas.

Conclui-se, por fim, que o trabalho teve sucesso em comparar os três formatos de processo de hidrocloração do glicerol, trazendo novos conhecimentos sobre a viabilidade do uso de coluna reativa e levantando questões a serem exploradas para ampliar a compreensão sobre essa síntese industrial tão relevante.

7 REFERÊNCIAS

ABDUGADAR, A. **Activation of alcohols toward nucleophilic substitution: conversion of alcohols to alkyl halides**. 2012. Tese (Parte dos requerimentos para aquisição do título de Mestre em Ciências). College of Natural and Health Sciences Department of Chemistry and Biochemistry, University of Northern Colorado, Greeley, 2012.

ABRAHAM, T.; HÖFER, R. Lipid-based polymer building blocks and polymers. *In: Polymer Science: A Comprehensive Reference - Polymers for a Sustainable Environment and Green Energy*. Amsterdam: Elsevier, 2012. p. 15-58.

ALLIED MARKET RESEARCH. **Epoxy Resin Market**. Pune, mai. 2022. Disponível em: <https://www.alliedmarketresearch.com/epoxy-resins-market>. Acesso em: 29 jul. 2022.

ALMEIDA, H. Glicerina: oferta restrita e demanda aquecida elevam preços. **Química.com.br**. São Paulo, nov. de 2021. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/glicerina-oferta-restrita-e-demanda-aquecida-elevam-precos/>. Acesso em: 28 ago. 2022.

ALMENA, A; MARTÍN, N. **Technoeconomic analysis of the production of epichlorohydrin from glycerol**. Salamanca: I&EC Research, 2015. 13 p.

BAILEY, M. P. **TechnipFMC acquires epichlorohydrin process technology from Solvay**. Nova York: Chemical Engineering Online, 2018. Disponível em: <https://www.chemengonline.com/technipfmc-acquires-epichlorohydrin-process-technology-from-solvay/>. Acesso em: 30 jul. 2022.

BAILEY, M. P. **Thailand plant to expand capacity for bio-based epichlorohydrin**. Nova York: Chemical Engineering Online, 2020. Disponível em: <https://www.chemengonline.com/thailand-plant-to-expand-capacity-for-bio-based-epichlorohydrin/>. Acesso em: 30 jul. 2022.

BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. C. **Liquid-liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (Crambe abyssinica) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling**. *In: Fluid Phase Equilibria*, v. 333, [s. l.], 15 nov. 2012. p. 55-62.

BELL, B. M. *et al.* **Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production: the GTE Process**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 5 p.

BIJSTERBOSCH, J. W.; DAS, A; KERKHOF, F. P. J. M. **Clean technology in the production of epichlorohydrin**. *In: Journal of Cleaner Production*, v. 2, n. 3-4, [s. l.], 1994, p. 181-184.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 620 p.

CETESB. **Epícloridrina**: Ficha de Informação de Produto Químico. São Paulo, 2022. Disponível em: https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=EPICLORIDRINA. Acesso em: 19 jul. 2022.

COELHO, R. *et al.* **(Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures**. *In: J. Chem. Thermodynamics*, v. 43, [s. l.], 2011. p. 1870–1876.

DATA BRIDGE MARKET RESEARCH. **Global Epichlorohydrin Market**: Industry Trends and Forecast to 2029. Délhi, jul. 2022. Disponível em: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-epichlorohydrin-market>. Acesso em: 31 jul. 2022.

DHS-CDPH. **Epoxy Resin Systems Fact Sheet**. Richmond: CDPH, 1989. 9 p.

ECHEMI. **Glycerol Market Price & Analysis**. Qingdao, 2022. Disponível em: https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven41077-glycerol.html. Acesso em: 4 ago. 2022.

FINANCIAL TIMES. **Dow Chemical to sell chlorine operations to Olin for \$5bn**. *Financial Times*, 1888-. Londres, 27 mar. 2015. Disponível em: <https://www.ft.com/content/d2203220-d482-11e4-8be8-00144feab7de>. Acesso em: 29 jul. 2022.

HAMLIN, T. A.; SWART, M.; BICKELHAUPT, F. M. **Nucleophilic Substitution (SN2)**: Dependence on Nucleophile, Leaving Group, Central Atom, Substituents, and Solvent. *In: ChemPhysChem*, v. 9, n. 11, Weinheim, jun. 2018. p. 1315-1530.

HIRAKAWA, B. Epichlorohydrin. **Encyclopedia of Toxicology**. 3. ed. Bethesda: Elsevier, 2021. 4 v., p. 431-432.

HOOK, B. D. *et al.* **Process for the conversion of crude glycerol, crude mixtures of naturally derived multihydroxylated aliphatic hydrocarbons or esters thereof to a chlorohydrin**. Depositante: Dow Global Technologies LLC. US 7,910,781 B2. Depósito em: 22 fev. 2007. Concedida em: 17 jan. 2008.

KISTER, H. Z. Equipment for Distillation, Gas Absorption, Phase Dispersion, and Phase Separation. *In: Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 9. ed. Nova York: McGraw-Hill, 2019. p. 2587-2900.

KJONAAS, R. A.; RIEDFORD, B. A. **A study of the Lucas test**. *In: J. Chem. Educ.*, v. 68, n. 8, [s. l.] 1991. 704 p.

KRAFFT, P. *et al.* **Process for producing epichlorohydrin**. Depositante: Solvay Société Anonyme. US 2009/0275726 A1. Depósito: 14 jul. 2009. Concessão: 5 nov. 2009.

LARI, G. M. **Catalytic technologies towards the glycerol biorefinery**. Zurique: ETH Zürich, 2017.

LARIONOVA, A. **Technip, Ocikumho ink license deal for new epicerol plant in Malaysia**. Moscou: MRCHub, 2022. Disponível em: <https://www.mrchub.com/news/402459-technip-ocikumho-ink-license-deal-for-new-epicerol-plant-in-malaysia>. Acesso em: 04 ago. 2022.

LGC STANDARDS. **Safety data sheet of 1,3-Dichloropropan-2-ol**. Teddington, 2019. Disponível em: <https://www.lgcstandards.com/BR/en/p/DRE-C12481600>. Acesso em: 15 jul. 2022.

LGC STANDARDS. **Safety data sheet of 2,3-Dichloro-1-propanol**. Teddington, 2019. Disponível em: <https://www.lgcstandards.com/BR/en/p/DRE-C12482000>. Acesso em: 15 jul. 2022.

LGC STANDARDS. **Safety data sheet of 2-Chloro-1,3-propanediol**. Teddington, 2019. Disponível em: <https://www.lgcstandards.com/BR/en/p/DRE-C12482000>. Acesso em: 15 jul. 2022.

LGC STANDARDS. **Safety data sheet of 3-Chloropropan-1,2-diol**. Teddington, 2019. Disponível em: <https://www.lgcstandards.com/BR/en/3-Chloropropane-1-2-diol/p/MM0027.22>. Acesso em: 15 jul. 2022.

LUO, Z. H.; YOU, X. Z.; LI, H. R. **A kinetic model for glycerol chlorination in the presence of acetic acid catalyst**. In: Korean J. Chem. Eng., n. 27, Seul, 2010. p. 66-72.

MA, L. *et al.* **Synthesis Of Epichlorohydrin From Dichloropropanols: Kinetic Aspects of the Process**. In: Chemical Engineering Research and Design, v. 85. n. 12, Shanghai, 2007. p. 1580–1585.

MANSELL, P. **Solvay wins plaudits for renewable epichlorohydrin process**. [s. l.]: Outsourcing Pharma, 20 mai. 2007.

MAY, C. A. Introduction to Epoxy Resins. In: **Epoxy Resins**. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1988.

MCCOY, M. Glycerin Gambit: making chemicals from the biodiesel by-product proves challenging. **Chemical & Engineering News**, Washington D.C.: v. 87, n. 22, jun. 2009. ISSN 0009-2347.

MERZOUGUI, A. *et al.* **Modeling of liquid–liquid equilibrium of systems relevant for biodiesel production using Backtracking Search Optimization**. In: Fluid Phase Equilibria, v. 388, [s. l.], 25 fev. 2015. p. 84-92.

MORDOR INTELLIGENCE. **Epichlorohydrin Market: Growth, Trends, Covid-19 Impact, and Forecasts (2022 - 2027)**. Gachibowli, 2021. Disponível em:

<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/epichlorohydrin-market>. Acesso em: 28 jul. 2022.

NOGUEIRA D.; OLIVEIRA, R. R.; ROCHA, A. B. **Glycerol chlorination reaction mechanism**. Rio de Janeiro: Wiley, 2020. 10 p.

NOVI, J. C. **Análise das alternativas de destinação do glicerol realizadas por produtores de biodiesel**: proposta de contribuição no âmbito das medidas compensatórias e mitigadoras. 2017. Tese (Doutorado em Administração de Organizações) - Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.

OECD-FAO. **Agricultural Outlook**. Paris: OECD-FAO, 2015.

OKHLOPKOVA, E. A.; SERAFIMOV, L. A.; FOLKLOVA, A. V. **Methods of Preparing Epichlorohydrin**. Moscou: Pleiades Publishing, 2013. 7 p.

OLEOLINE. **Glycerin Market Report**, Montmorency, v. 132, mar. 2021. Disponível em: <https://www.oleoline.com/products/Quarterly-Glycerine-Market-Report-3.html>. Acesso em: 15 jun. 2022.

OLIN. **Epichlorohydrin Product Stewardship Manual**. [s. l.]: Olin Corporation, 2016. 32 p.

PAGLIARO, M. **Glycerol: the renewable platform chemical**. Amsterdam: Elsevier, 2017. 133 p.

PHAM, H. Q.; MARKS, M. J. Epoxy Resins. *In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. ed. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a09_547.pub2. Acesso em: 22 jul. 2022.

QUINTELLA, C. M. *et al.* **Cadeia do biodiesel da bancada à indústria**: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova*, 2009, v. 32, n. 3.

RESEARCH & MARKETS. **Epichlorohydrin (ECH)**: Global Market Trajectory & Analytics. Dublin, abr. 2021. 293 p. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5029744/epichlorohydrin-ech-global-market-trajectory>. Acesso em: 29 jul. 2022.

RUY, A. D. S. *et al.* Market prospecting and assessment of the economic potential of glycerol from biodiesel. **Biotechnological Applications of Biomass**. Londres: Intechopen, 2021. p. 185-200.

SANTACESARIA, E. *et al.* **New Process for Producing Epichlorohydrin via Glycerol Chlorination**. *In: Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 49, [s. l.], mai. 2010. p. 964–970.

SUSTAINABILITY CONSULT. **Solvay Epicerol Earns Roundtable on Sustainable Biomaterials Certification**. [s. l.], 1 dez. 2015. Disponível em: <https://www.sustainabilityconsult.com/news/99-press-release-solvay-epicerol-earns-roundtable-on-sustainable-biomaterials-certification>. Acesso em: 30 jul. 2022.

TESSER, R. *et al.* **Kinetics of Glycerol Chlorination with Hydrochloric Acid: A New Route to 1,3-Dichlorohydrin**. *In: Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 46, [s. l.], mai. 2007. p. 6456-6465.

WANG, D. *et al.* **A comprehensive review on the analytical method, occurrence, transformation and toxicity of a reactive pollutant: BADGE**. Singapura: Elsevier, 2021.