



Simulação e Análise Econômica da Produção de Acroleína e Carbonato de Glicerol a partir do Glicerol

Pedro Henrique Paes de Sousa Guedes

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

Junho de 2021

SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA E CARBONATO DE GLICEROL A PARTIR DO GLICEROL

Pedro Henrique Paes de Sousa Guedes

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Heloisa Lajas Sanches, D. Sc.

Isabelle Cândido de Freitas, D. Sc.

Orientado por:

Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

André Ferreira Young, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2021

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Celita e Januário, por todo amor, sacrifício, carinho e apoio condicional a quem eu sou e aos caminhos que escolhi. Tudo que conquistei e um dia conquistarei será sempre dedicado a vocês.

Ao meu irmão João, meu amigo mais antigo e parceiro de longas conversas. Poder partilhar de sonhos, pensamentos e risadas em tão boa companhia é uma sorte pela qual sou eternamente grato.

Aos meus orientadores, André Young e Raquel Massad, por toda paciência, cuidado e aprendizado durante a escrita desse trabalho, acalmando meu espírito nas horas difíceis e iluminando os caminhos a serem trilhados.

À minha avó Auta, por todo o amor, cuidado, as mais deliciosas refeições, longas tardes sentindo o vento em cadeiras de balanço e mostrar que tudo aquilo que sabemos sempre vem de muito antes de nós.

À minha irmã Isadora, que mesmo longe sempre fez questão de mostrar o quanto deseja o meu bem e meu sucesso. Carrego teu afeto sempre comigo, pois é curta a distância até o coração.

Ao meu tio Rômulo, que sempre enxergou em mim o potencial para ir além, e com seu apoio, afeto e conselhos faz com que eu possa enxergar também.

Aos meus tios e tias Nelita, Nércia, Hena, Márcio e Lourdes. Poder contar com uma rede de afeto tão grande me deu segurança para trilhar caminhos que desconhecia.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, à Escola de Química, seus professores e todos os seus funcionários.

A todos os meus familiares.

À Maria e Raimunda. O cuidado está nos detalhes, e se em cada detalhe me senti cuidado foi porque vocês estiveram lá.

Aos meus amigos e amigas Dino, Russo, Ana Clara, Philipe, Beatriz, Jazz, Fellipe, Ribeiro, Marcela, Eduardo, Mello, Bruna, Helloa, Gabrielle, Maia, Jullyana, Celeide, Juca, Franco, Jullyana e a todos aqueles com quem pude passar bons momentos e criar boas memórias.

Ao professor Joáurio (*in memoriam*), que primeiro me despertou a curiosidade a respeito da engenharia química.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA E CARBONATO DE GLICEROL A PARTIR DO GLICEROL

Pedro Henrique Paes de Sousa Guedes

Junho, 2021

Orientadores: Prof. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

A produção de biodiesel no Brasil vem crescendo continuamente desde 2005, a partir do estabelecimento de um percentual mínimo de adição de biodiesel ao óleo diesel. Uma consequência do aumento da produção de biodiesel é o aumento da oferta do glicerol, o seu principal subproduto. O volume de glicerol gerado excede em muito a demanda proveniente de suas aplicações tradicionais. Logo, a conversão em produtos de maior valor agregado se mostra uso de grande potencial para o glicerol. Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar técnica e economicamente a produção de acroleína e carbonato de glicerol tendo o glicerol oriundo da produção de biodiesel como principal matéria-prima. O simulador comercial Aspen HYSYS[®] v8.8 foi utilizado para simular ambos os processos e os resultados foram usados, juntamente com informação disponível na literatura, para estimar os custos de produção e avaliar a viabilidade econômica dos processos. Concluiu-se que, dentre os dois processos analisados, apenas o de produção de carbonato de glicerol é economicamente viável no cenário-base, devido à alta reatividade do catalisador selecionado e simplicidade das etapas de produção e separação. Além de necessitar de um sistema de separação mais complexo, o alto grau de diluição da corrente de entrada na produção da acroleína acarreta custo elevado para alguns equipamentos, assim como dispêndio significativo com utilidades e disposição de efluentes. Tais características elevam tanto o investimento total quanto o custo de produção, de forma a inviabilizar o processo economicamente.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Biodiesel e Glicerol	6
3.2. Gliceroquímica.....	8
3.2.1. Acroleína	8
3.2.1. Carbonato de glicerol	9
3.3. Produção de acroleína.....	10
3.3.1. Catalisadores.....	10
3.3.2. Cinética da reação	12
3.4. Produção de carbonato de glicerol.....	17
3.4.1. Catalisadores.....	17
3.4.2. Cinética da reação	17
4. PREPARAÇÃO DO AMBIENTE DE SIMULAÇÃO.....	22
4.1. Considerações iniciais	22
4.2. Modelo Termodinâmico.....	22
4.3. Estado da matéria-prima	23
4.4. Modelagem Cinética	24
4.4.1. Cinética de Produção de Acroleína.....	24
4.4.2. Cinética de Produção de Carbonato de Glicerol	27
5. SIMULAÇÃO	29
5.1. Acroleína	29
5.1.1. Reator	32
5.1.2. Trocadores de calor	34
5.1.3. Sistema de Separação	36
5.1.3.1. Dimensionamento do Vaso de <i>Flash</i>	38
5.1.3.2. Dimensionamento das colunas de destilação.....	40
5.2. Carbonato de glicerol	43
5.2.1. Reator	45
5.2.2. Trocadores de calor	46
5.2.3. Sistema de separação.....	47
6. ANÁLISE ECONÔMICA DOS PROCESSOS.....	50

6.1. Estimativa de custo dos equipamentos	51
6.1.1. Bombas	51
6.1.2. Compressores	52
6.1.3. Trocadores de calor	53
6.1.4. Colunas de destilação	55
6.1.5. Vaso de <i>flash</i>	57
6.1.6. Reatores	58
6.1.7. Hidrociclone	59
6.2. Custo de produção	59
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
7.1. Acroleína	62
7.2. Carbonato de glicerol	67
8. CONCLUSÃO E SUGESTÕES	73
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Reação de transesterificação.....	2
Figura 3.1 – Aplicações tradicionais do glicerol na indústria.....	7
Figura 3.2 – Reação de desidratação do glicerol.....	9
Figura 3.3 – Síntese de carbonato de glicerol a partir de reação de glicerol e dimetilcarbonato.....	10
Figura 3.4 - Principais rotas reacionais do glicerol em água supercrítica.....	12
Figura 3.5 - Via de reação da desidratação do glicerol sobre os catalisadores.....	13
Figura 3.6 - Mecanismo de reação de desidratação de glicerol para acroleína e rotas de reação simplificadas para cálculo de parâmetros cinéticos.....	15
Figura 5.1 – Fluxograma gerado no Aspen HYSYS® v8.8 para produção de acroleína.....	30
Figura 5.2 – Fração mássica dos componentes da produção de acroleína na fase líquida da mistura em função da temperatura.....	37
Figura 5.3 - Esquema das dimensões do vaso de flash.....	39
Figura 5.4 – Fluxograma gerado no Aspen HYSYS® v8.8 para produção de carbonato de glicerol.....	44
Figura 7.1 – Distribuição dos custos dos equipamentos para produção do acroleína.....	63
Figura 7.2 – Distribuição dos custos de produção da acroleína.....	65
Figura 7.3 – Distribuição de custos dos equipamentos para produção de carbonato de glicerol.....	68
Figura 7.4 – Distribuição dos custos de produção de carbonato de glicerol.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Catalisadores usados na reação de síntese da acroleína e parâmetros de melhor conversão e seletividade.....	11
Tabela 3.2 – Catalisadores usados na reação de síntese do carbonato de glicerol e parâmetros de melhor conversão e seletividade.....	17
Tabela 4.1 – Constantes cinéticas das reações de desidratação do glicerol.....	25
Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos da desidratação do glicerol.....	26
Tabela 4.3 – Valores de conversão e seletividade na desidratação do glicerol.....	27
Tabela 5.1 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de acroleína.....	30
Tabela 5.2 – Caracterização das correntes do processo de produção de acroleína.....	31
Tabela 5.3 - Propriedades do catalisador SiW ₂₀ -Al/Zr ₁₀ aplicado à produção de acroleína.....	33
Tabela 5.4 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de acroleína...36	
Tabela 5.5 – Volatilidade relativa dos componentes na produção da acroleína.....	38
Tabela 5.6 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de acroleína).....	43
Tabela 5.7 – Especificações da coluna de destilação T-101 (produção de acroleína).....	43
Tabela 5.8 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de carbonato de glicerol.....	44
Tabela 5.9 – Caracterização das correntes do processo de produção de carbonato de glicerol.....	45
Tabela 5.10 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de carbonato de glicerol.....	47
Tabela 5.11 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de carbonato de glicerol).....	49

Tabela 5.12 – Especificações da coluna de destilação T-101 (produção de carbonato de glicerol).....	49
Tabela 5.13– Especificações da coluna de destilação T-102 (produção de carbonato de glicerol).....	49
Tabela 6.1 – Espessuras mínimas de vasos verticais.....	56
Tabela 6.2 – Preços dos componentes envolvidos nos processos.....	60
Tabela 6.3 – Correlações para o cálculo dos diferentes custos de produção.....	61
Tabela 7.1 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de acroleína.....	62
Tabela 7.2 – Custo de produção de acroleína.....	64
Tabela 7.3 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de carbonato de glicerol.....	68
Tabela 7.4 – Custo de produção de carbonato de glicerol.....	70

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis têm sido a fonte primária de energia da humanidade desde a Revolução Industrial. Sua distribuição global, entretanto, é desigual e as reservas estão concentradas em determinadas regiões do mundo. Essa concentração, somada à insatisfação da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) com os baixos *royalties*, resultou no aumento em cinco vezes dos preços mundiais do petróleo em 1973-1974, e em quatro vezes em 1979-1980. Esses períodos, que ficaram conhecidos como Crises do Petróleo, foram de grave descompasso econômico mundial, marcados por alta inflação e redução significativa do crescimento econômico (SMIL, 2017).

Nesse cenário de insegurança energética, as pesquisas por fontes de energia alternativas ganharam força no Brasil. Esses esforços resultaram no lançamento do Programa Nacional do Alcool (Pró-álcool) em 1975, cujo objetivo era diminuir as importações de petróleo através da substituição da gasolina pelo etanol de maneira gradativa. No mesmo ano, surgiu também o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-Óleo), com a finalidade de aumentar a geração de óleo vegetal para que seus custos de produção se tornassem competitivos com os do óleo diesel (BIODIESELBR, 2006). Apesar do Pró-álcool ter obtido relativo sucesso, o Pró-óleo não foi bem-sucedido. A barreira do alto custo de produção não foi transposta e com a queda do preço do petróleo em 1986 o programa foi abandonado (BIODIESELBR, 2014).

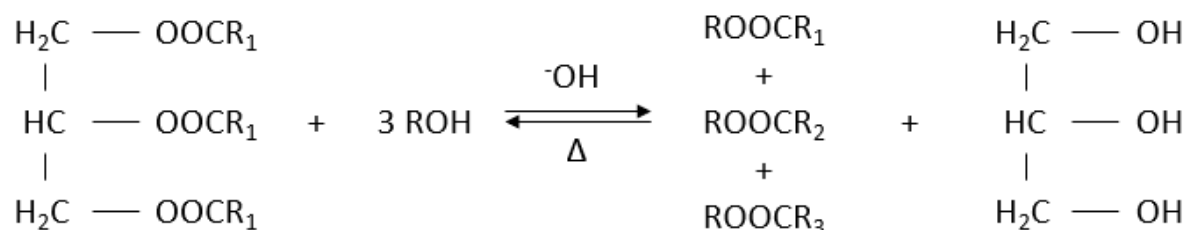
O interesse no biodiesel ressurgiria nos anos 2000, quando a conscientização sobre o meio ambiente atingiu as decisões governamentais (BIODIESELBR, 2014). A alta emissão de gases do efeito estufa na atmosfera, ocasionada em boa parte pelo uso dos combustíveis fósseis, traz consigo o agravamento das consequências das chamadas mudanças climáticas. Estima-se que as atividades humanas já tenham causado aproximadamente 1 °C de aquecimento do planeta acima dos níveis pré-industriais. Quanto mais a temperatura da Terra aumenta, maior é o aprofundamento de consequências como o aumento do nível do mar, da poluição atmosférica e o colapso de ecossistemas, além de maior probabilidade de eventos climáticos extremos como secas prolongadas, queimadas, enchentes e ciclones, todos com potencial de impacto negativo drástico para as populações humanas e não-humanas (IPCC, 2018)

Levando em consideração esse cenário, a vantagem na utilização de combustíveis de fontes renováveis é que a quantidade de gases do efeito estufa emitidos na combustão é

compensada pela absorção deste gás através da fotossíntese, realizada durante o período de crescimento da biomassa (GHG PROTOCOL, 2010). Assim sendo, a necessidade de mitigar os efeitos das mudanças climáticas incentivou a implementação do biodiesel com combustível renovável dentro da matriz energética brasileira.

A rota de síntese do biodiesel empregada de forma mais ampla na indústria é a transesterificação com catálise alcalina, apresentada na Figura 1.1. Nessa reação, um mol de triglicerídeos reage com três mols de álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, produzindo ésteres graxos (biodiesel) e glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006).

Figura 1.1 – Reação de transesterificação.



Fonte: adaptado de Leung *et al.* (2010).

A produção de biodiesel brasileira vem crescendo continuamente desde 2005, quando foi promulgada a Lei 11.097, que instituiu um percentual mínimo de 2%, em volume, de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, 2005). O valor vigente chegou a 13% em março de 2021 (BIODIESELBR, 2021), porém foi reduzido temporariamente para 10% a partir de abril de 2021, sendo facultativa a adição de até 15%. Tal mudança teve ampla repercussão negativa entre os produtores, que estimaram grandes prejuízos (EPBR, 2021). Esse evento evidencia que, apesar dos avanços do biodiesel, sua penetração no mercado ainda é amplamente dependente da legislação, inclusive com produtores de pequeno porte tendo dificuldades para se manterem na indústria (EPBR, 2020)

Uma consequência do aumento da produção de biodiesel é o aumento da oferta de glicerol no mercado, do qual em 2019 estima-se que tenham sido produzidas 0,6 milhão de toneladas no Brasil (EPE, 2020). Tradicionalmente, esse coproduto é aproveitado pelas

indústrias de cosméticos, higiene pessoal, farmacêutica e alimentícia (MOTA *et al.*, 2017). Além disso, é empregado na indústria têxtil, na fabricação de tintas e resinas, e no processamento de produtos derivados do tabaco (KNOTHE *et al.*, 2006; SINGHABHANDHU, 2010).

Todavia, esses setores não têm sido capazes de absorver todo o excedente gerado. Com isso, o preço do glicerol tem reduzido drasticamente. Atualmente, o valor de mercado do glicerol bruto está entre US\$ 0,09 e US\$ 0,20 por kg, enquanto o preço do glicerol puro varia entre US\$ 0,60 e US\$ 0,91 por kg (MOTA, 2017). A exportação de glicerol bruto em 2019 foi de 283 mil toneladas, 2,8% inferior ao ano anterior. Já a receita obtida com a exportação de glicerina bruta foi de 46,3 milhões de dólares, 52,7% a menos do que foi obtido em 2018, devido à maior oferta no mercado provocando queda no preço internacional deste produto. A mesma tendência, pelo mesmo motivo, se aplicou ao glicerol puro (EPE, 2020).

Considerando tanto as questões econômicas relacionadas à viabilidade da produção do biodiesel e à geração excedente de glicerol como coproduto, percebe-se a necessidade de se buscar novas aplicações para esse produto. A aplicação mais promissora é na indústria química, como matéria-prima barata e renovável para a produção de polímeros e espécies químicas de maior valor agregado.

Dentre os possíveis produtos a serem obtidos a partir do glicerol, a acroleína e o carbonato de glicerol são espécies químicas promissoras. A acroleína, devido principalmente ao seu papel como componente intermediário na fabricação de diversas substâncias químicas, possui um mercado global de 1,52 bilhões de dólares em 2020, com potencial para chegar a 1,75 bilhões de dólares em 2026 (MARKETWATCH, 2021). Já o carbonato de glicerol possui potencial como químico de plataforma e substituto verde para compostos petroquímicos, como carbonato de etileno ou carbonato de propileno. Pode ser usado como solvente nas indústrias de tintas, baterias e detergentes, bem como na síntese de intermediários muito valiosos como o glicidol, que é usado em produtos têxteis, plásticos, farmacêuticos e cosméticos (NDA-UMAR *et al.*, 2019).

A seleção desses dois produtos para serem analisados em um mesmo trabalho é interessante devido ao fato de que, apesar de poderem ser sintetizados a partir de um mesmo composto, ambos possuem estágios muito distintos de maturidade comercial. A acroleína já é um químico estabelecido no mercado na rota petroquímica (DALIL *et al.*, 2015) e o carbonato

de glicerol é um produto para o qual ainda se vislumbra o potencial para vir a se tornar valioso na indústria, com potencial verde e diversificado (NDA-UMAR *et al.*, 2019).

Entretanto, levando em consideração que o estudo dessas aplicações do glicerol ainda é um trabalho em andamento (NDA-UMAR *et al.*, 2019), há a necessidade de se ter o máximo de clareza possível da viabilidade técnica e econômica dos processos que dariam origem a esses compostos antes que sejam gastos tempo, mão de obra e capital testando fisicamente o projeto no mundo real. Nesse contexto, a simulação tem um papel de fornecer elaboração e análise preliminares de um processo químico, avaliando como especificações de matérias-primas, produtos, correntes e equipamentos podem afetar a viabilidade econômica de um projeto de planta química.

Portanto, visando o aproveitamento do glicerol gerado na produção de biodiesel, este trabalho analisa a viabilidade econômica da utilização do glicerol como matéria-prima para a produção de acroleína e carbonato de glicerol.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal a simulação de dois processos de valorização do glicerol oriundo da produção de biodiesel, bem como as suas avaliações técnica e econômica. O primeiro processo envolve a obtenção de acroleína, a partir da desidratação do glicerol. O segundo processo trata da transesterificação do glicerol com dimetilcarbonato, produzindo o carbonato de glicerol. É importante ressaltar que todas as simulações foram realizadas no simulador comercial Aspen HYSYS® v8.8.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i. Simular os processos de produção de acroleína e carbonato de glicerol, destacando os principais aspectos técnicos envolvidos em cada uma das rotas.
- ii. Avaliar a viabilidade econômica desses processos.
- iii. Determinar os *hot-spots* e as modificações necessárias para tornar os processos viáveis economicamente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel e Glicerol

De acordo com a Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014), o biodiesel é definido como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras e óleos de origem vegetal ou animal, e que atenda à especificação contida no Regulamento Técnico, que é parte integrante da Resolução.

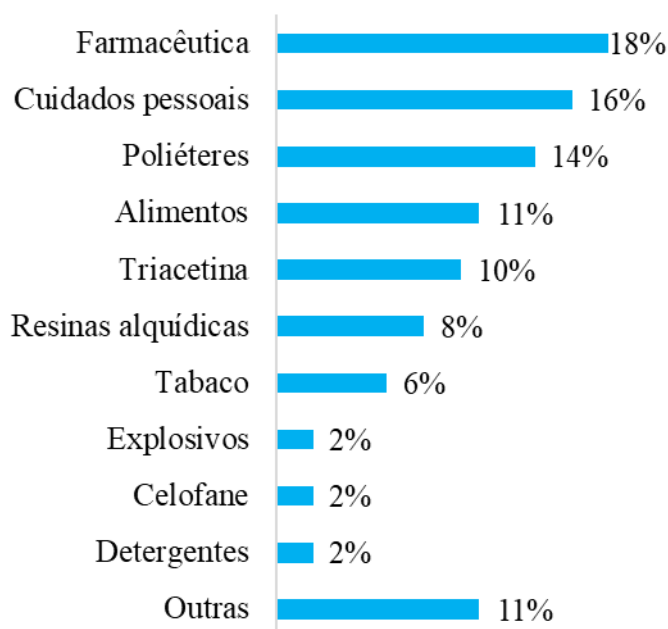
As matérias-primas mais utilizadas na reação de transesterificação no Brasil são o óleo de soja e o metanol (ANP, 2020). Devido ao seu baixo custo, os catalisadores mais comumente utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (LEUNG *et al.*, 2010).

Foi relatado na literatura que de 10 a 20% do total de biodiesel produzido é composto de glicerol. Ou seja, para cada 100 kg de biodiesel produzido, são gerados de 10 kg a 20 kg de glicerol. O glicerol é um álcool polihídrico, cujo nome oficial (IUPAC) é 1,2,3-propanotriol, com três grupos hidroxila hidrofílicos, cada um ligado a um carbono, que são responsáveis por suas reações e aplicações estáveis e versáteis (NDA-UMAR *et al.*, 2018). Glicerina é o nome dado ao glicerol impuro, que pode ser comercializada em três níveis de qualidade: bruta, loira e bidestilada (grau USP). Esse glicerol bruto é obtido após a separação do biodiesel e trata-se de um líquido viscoso pardo escuro, contendo de 20 a 30% de impurezas (SANTANA *et al.*, 2016). A composição do glicerol bruto varia com o tipo de catalisador, matéria-prima empregada, eficiência do processo e recuperação de metanol e/ou catalisadores usados (NDA-UMAR *et al.*, 2018). A chamada glicerina “loira” possui um grau de pureza por volta de 85% e a bidestilada (grau USP) tem no mínimo 99,5% (BIODIESELBR, 2012).

O glicerol é um líquido transparente à temperatura ambiente, polar, higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado (KNOTHE *et al.*, 2006). Ademais, o glicerol é reconhecido como atóxico pela *Food and Drug Administration* (FDA), a agência reguladora de alimentos e medicamentos dos Estados Unidos, e seu uso é permitido no Brasil em produtos alimentícios de acordo com a Resolução nº 45, de 3 de novembro de 2010 da Anvisa.

O glicerol é uma matéria-prima renovável versátil, utilizada principalmente na indústria química. Pode ser utilizado como umectante em doces, bolos, carnes e queijos, e como solvente, adoçante e conservante em bebidas e alimentos, dando sabor e cor a alimentos e refrigerantes (MONTEIRO *et al.*,2018). Nas indústrias de cuidados pessoais e farmacêutica, o glicerol tem aplicação como ingrediente na formulação de cremes dentais, laxantes, plastificantes, lubrificantes, enxaguantes bucais, cosméticos, sabonetes, xaropes para a tosse, expectorantes e elixires. Dentre suas aplicações nas indústrias química e automotiva pode ser listado seu emprego na fabricação de lubrificantes, anticongelantes, agentes preservantes, explosivos, resinas, polímeros e combustíveis. Possui aplicação também como suplemento alimentar animal e como crioprotetor para tecidos vivos em laboratório, evitando o dano causado pelo congelamento (NDA-UMAR *et al.*, 2018). A Figura 3.1 mostra como estão distribuídos percentualmente os usos industriais do glicerol em relação ao volume utilizado. Mesmo com essa vasta gama de utilidades, a quantidade utilizada por estas indústrias ainda é muito menor do que o volume fornecido na produção de biodiesel (MONTEIRO *et al.*, 2018).

Figura 3.1 – Aplicações tradicionais do glicerol na indústria.



Fonte: Adaptado de Monteiro *et al.* (2018)

3.2. Gliceroquímica

A gliceroquímica é o estudo do glicerol e dos compostos químicos que podem ser gerados tendo o glicerol como matéria-prima (UMPIERRE e MACHADO, 2013). Esses compostos químicos possuem aplicação presente ou potencial como precursores sintéticos e/ou materiais de maior valor agregado e possibilidade de inserção em diversas áreas. Isso foi verificado por Monteiro *et al.* (2018), ao reportar que, em estudo de patentes depositadas em múltiplas bases de dados entre 1993 e 2015, 85,7% de um universo de 1716 patentes estão relacionados à produção de compostos químicos, polímeros e biocombustíveis a partir do glicerol ou ao tratamento e purificação do glicerol. Os compostos químicos podem ser obtidos a partir de diferentes rotas, como transesterificação, desidratação, esterificação, eterificação, oxidação, hidrogenólise, oligomerização, dentre outras. Neste trabalho foram abordadas as sínteses de dois dos possíveis produtos da desidratação e transesterificação do glicerol: a acroleína e o carbonato de glicerol, respectivamente.

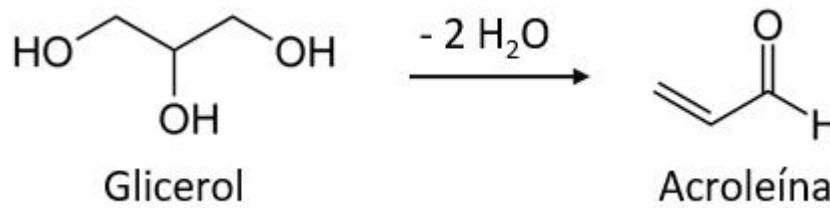
3.2.1. Acroleína

A acroleína, cujo nome IUPAC é prop-2-enal, é o mais simples aldeído insaturado. Trata-se de um composto altamente tóxico e utilizado como reagente na produção de metionina, ésteres acrílicos, polímeros superabsorventes (poliacrilato de sódio), medicamentos, detergentes e ácido acrílico (ALMENA *et al.*, 2018), sendo esse último o produto para o qual é mais aplicado como precursor (PESTANA *et al.*, 2013). É um composto de severa toxicidade reconhecida, sendo também um poluente frequentemente encontrado no ar (BEIN e LEIKAUF, 2011).

A oxidação em fase gasosa do propeno, obtido a partir do petróleo bruto, com catalisadores óxidos mistos de Bi/Mo, é a principal rota comercial de obtenção da acroleína (DALIL *et al.*, 2015). No entanto, a dependência dos custos dos combustíveis fósseis e a demanda por ácido acrílico, assim como o agravamento de problemas e preocupações ambientais, fornecem uma forte motivação para a implementação industrial de processos alternativos para a produção de acroleína. (PARK *et al.*, 2015).

Um desses processos alternativos para a obtenção da acroleína é a desidratação do 3-hidróxi-propanal, produzido na desidratação do glicerol, via catálise ácida (ALHANASH *et al.*, 2010). As reações de obtenção da acroleína por essa rota são mostradas na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Reação de desidratação do glicerol.



Fonte: Adaptado de Alhanash *et al.* (2010).

3.2.1. Carbonato de glicerol

A crescente atenção industrial ao carbonato de glicerol é baseada em suas propriedades físicas, bem como em sua reatividade. O carbonato de glicerol é um líquido não inflamável, solúvel em água, facilmente biodegradável, atóxico, viscoso e com uma taxa de evaporação muito baixa (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2012). Somado a tudo isso tem-se também o fato de que, por ter origem biológica, é visto como uma alternativa “verde” a diversos compostos derivados do petróleo (NDA-UMAR *et al.*, 2018).

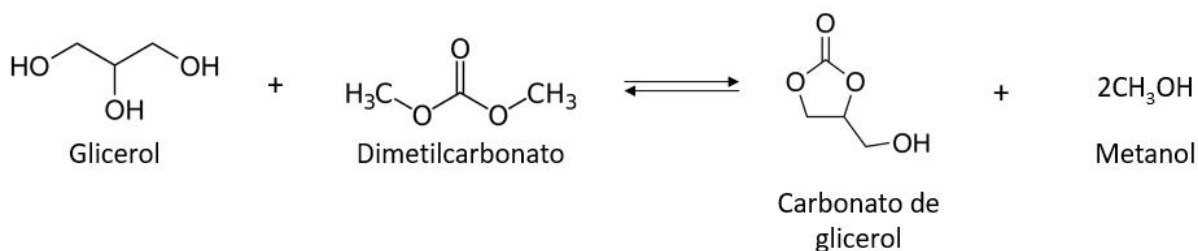
O carbonato de glicerol possui potencial de aplicação em diversos setores, podendo ser utilizado como solvente, ingrediente eletrolítico e transportador líquido em baterias à base de lítio, precursor do 1,3-diglicerídeo na indústria de alimentos, em membrana de separação de gases, agente umectante em cosméticos e agente de cura na indústria de concreto (KAUR e ALI, 2020). Também há a possibilidade do uso do carbonato de glicerol como matéria-prima na síntese de intermediários químicos, bem como de poliésteres, policarbonatos, poligliceróis hiper-ramificados, poliuretanos e poliuretanos não isocianatos (NIPUs), com muitas aplicações potenciais na fabricação de materiais úteis, como revestimentos, adesivos, espumas e lubrificantes (OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2012). Somado a isso, é considerado um substituto direto a compostos como carbonato de etileno e carbonato de propileno, derivados do petróleo (YADAV e CHANDAN, 2014).

Diversas rotas para a produção do carbonato de glicerol a partir do glicerol são apresentadas na literatura. Tendo como uma das matérias-primas o glicerol, pode-se ter como fontes de carbonato a ureia, o monóxido de carbono, o fosgênio, o dióxido de carbono, o etilcarbonato e o dimetilcarbonato (PARAMESWARAM *et al.*, 2018). A reação com ureia exige um investimento inicial muito alto em equipamentos pois requer condições de vácuo

para remoção contínua da amônia formada como subproduto (QING *et al.*, 2018). A dificuldade na ativação do CO₂ e o baixo rendimento são desvantagens na reação com dióxido de carbono (DAS *et al.*, 2019). A toxicidade do fosgênio e do monóxido de carbono limita o uso destes como reagentes (WU *et al.*, 2018).

A reação com o dimetilcarbonato desponta então como a opção mais promissora devido à sua não-toxicidade e baixo ponto de ebulição, características que favorecem a purificação do produto. O fato de a reação ocorrer em apenas uma etapa, mostrada na Figura 3.3, é uma característica a favor do uso do dimetilcarbonato (OKOYE *et al.*, 2016). Entretanto, é importante pontuar que, além do carbonato de glicerol, a reação com o uso do dimetilcarbonato também gera metanol, produto de alta toxicidade, que pode levar à morte ou dano permanente à saúde. (ROBERTS *et al.*, 2015)

Figura 3.3 – Síntese de carbonato de glicerol a partir de reação de glicerol e dimetilcarbonato.



Fonte: Adaptado de Okoye *et al.* (2016).

3.3. Produção de acroleína

3.3.1. Catalisadores

Diversos catalisadores ácidos foram utilizados na literatura para promover a reação de desidratação do glicerol e então ter suas cinéticas descritas, além de obter os parâmetros que maximizassem as reações desejadas, como se observa na Tabela 3.1. Com essa pequena revisão já se pode observar que o emprego de catalisadores heterogêneos tem sido mais amplo para essa reação.

Tabela 3.1 – Catalisadores usados na reação de síntese da acroleína e parâmetros de melhor conversão e seletividade.

Catalisador	Temperatura (°C)	Velocidade espacial (h ⁻¹)	Tempo de contato	Conversão (%)	Seletividade em acroleína (%)	Referência
WO ₃ /TiO ₂	400	-	1,6 x 10 ³ (kg _{cat} .s/m ³)	92	58	AKIZUKI E OSHIMA, 2012
HZSM-5	300	-	25 (g _{cat} .h/mol)	100	65	PARK <i>et al.</i> , 2015
ASPEN-40	300	-	25 (g _{cat} .h/mol)	100	50	PARK <i>et al.</i> , 2015
HSiW/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	300	1200		97	88	TALEBIAN-KIAKALAIEH e AMIN, 2015
HSiW/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	300	1200		99	78	TALEBIAN-KIAKALAIEH e AMIN, 2017
BAO-1	300	-	0,828 (g _{cat} .min/L)	99	68	DANOV <i>et al.</i> , 2017

A seletividade referida na Tabela 3.1 pode ser descrita pela Equação 3.1:

$$Seletividade = \frac{M_{produto}}{M_{Gl,entrada} - M_{Gl,saida}} \quad (3.1)$$

onde:

seletividade é a do produto a que se refere;

M_{produto} é o número de mols do produto na saída do reator;

M_{Gl,entrada} é o número de mols de glicerol na entrada do reator;

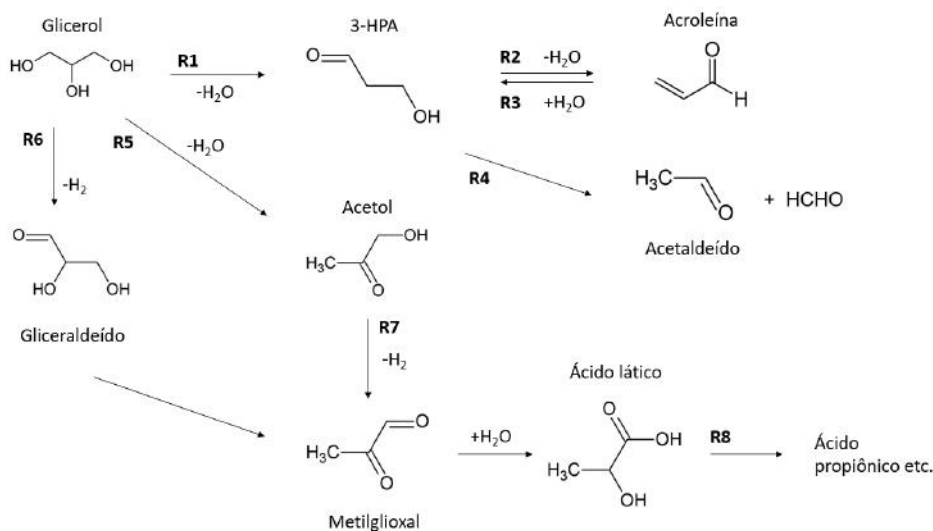
$M_{Gl,saída}$ é o número de mols de glicerol na saída do reator.

O tempo de contato representa a razão entre a massa de catalisador utilizada e a vazão da alimentação, seja ela volumétrica, molar ou mássica. A velocidade espacial é o inverso do tempo de contato quando a vazão utilizada é mássica (YANG *et al.*, 2017).

3.3.2. Cinética da reação

Akizuki e Oshima (2012) realizaram estudos cinéticos utilizando catalisador à base de trióxido de tungstênio (WO_3) e dióxido de titânio (TiO_2) em meio de água supercrítica a 400 °C e 33 MPa, sendo avaliada a conversão e a eficiência de diferentes frações mássicas de tungstênio, entre 0% e 17%. No trabalho em questão, os principais produtos obtidos foram a acroleína e o acetaldeído, e foi detectada degradação da acroleína. As rotas reacionais plausíveis utilizadas no trabalho são mostradas na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Principais rotas reacionais do glicerol em água supercrítica



Fonte: Adaptado de Akizuki e Oshima (2012)

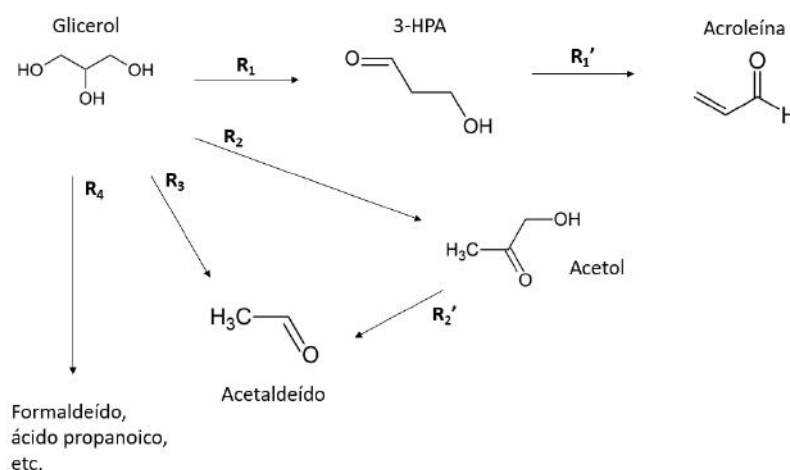
Na análise cinética, R1, R4 e R5 foram consideradas reações de primeira ordem e presumiu-se cinética de primeira ordem também nas outras reações. Embora a concentração de água possa afetar algumas reações, como R-2, elas foram consideradas de pseudo-primeira ordem pois a concentração de água é consideravelmente alta. A taxa de reação de R_i (r_i) é descrita pela Equação 3.2:

$$r_i = k_i C_{\text{reagente}} \quad (i = 1 \text{ a } 8) \quad (3.2)$$

onde k_i é a constante de taxa cinética de pseudo-primeira ordem e C_{reagente} é a concentração de cada reagente. Os valores das constantes cinéticas foram obtidos para todas as reações com cinco concentrações distintas de tungstênio no catalisador. Os valores da energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) não foram reportados, uma vez que os estudos experimentais do trabalho em questão foram realizados em apenas uma temperatura de reação.

Outro modelo para a formação da acroleína foi proposto por Park *et al.* (2015), em estudo que abrangeu dois catalisadores comerciais: a zeólita HZSM-5 e nanosferas de aluminossilicofosfato (ASPN-40). O processo avaliado foi contínuo, com alimentação de solução aquosa de 28% de glicerol em massa. O estudo foi realizado para uma faixa de tempo de contato entre 2,08 e 104,17 $g_{\text{catalisador}} \cdot h/mol$ e a três temperaturas distintas: 250, 275 e 300 °C. Com base na distribuição do produto obtida, presumiu-se para os catalisadores as vias de reação ilustradas na Figura 3.5.

Figura 3.5 - Via de reação da desidratação do glicerol sobre os catalisadores.



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

Com base em modelagem cinética heterogênea, um modelo cinético simplificado para a desidratação do glicerol foi desenvolvido presumindo-se primeira ordem para as reações. Dentre as vias de reação, as moléculas de água são liberadas durante as etapas de desidratação. No entanto, a quantidade total de água pode ser considerada constante devido à proporção excessivamente grande de água e à baixa concentração de glicerol na solução de

alimentação. Assim, as etapas de desidratação são consideradas reações de pseudo-primeira ordem. A taxa de reação de cada etapa é descrita conforme as seguintes equações:

$$r_1 = k_1 C_{\text{glicerol}} \quad (3.3)$$

$$r_1' = k_1' C_{3\text{-HPA}} \quad (3.4)$$

$$r_2 = k_2 C_{\text{glicerol}} \quad (3.5)$$

$$r_2' = k_2' C_{\text{acetol}}$$

$$r_3 = k_3 C_{\text{glicerol}} \quad (3.6)$$

$$r_4 = k_4 C_{\text{glicerol}} \quad (3.7)$$

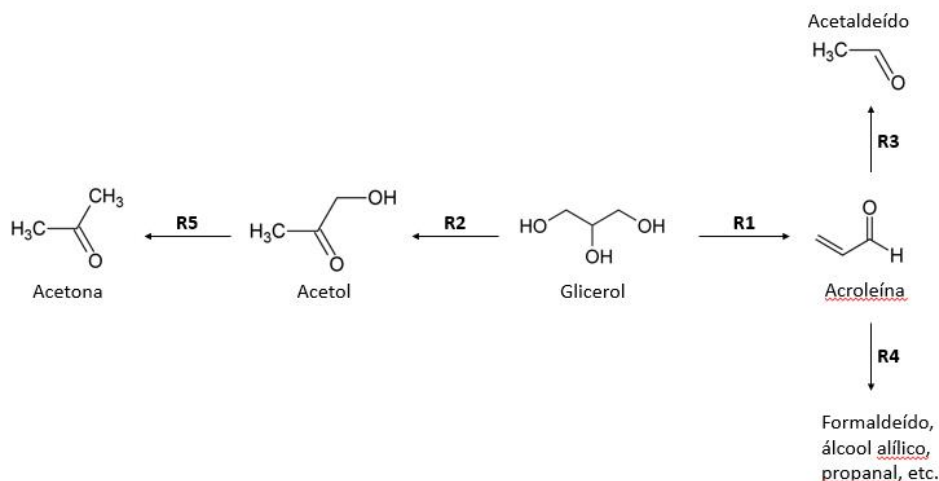
Onde r_i representa a taxa de reação e k_i representa a constante de taxa cinética de pseudo-primeira ordem de R_i , e C_j é a concentração molar do componente j . As equações diferenciais ordinárias são funções do tempo de contato. O trabalho apresentou as constantes de todas as reações para todas as temperaturas estudadas, de forma a tornar possível calcular o fator pré-exponencial. As energias de ativação para cada reação também foram reportadas.

A cinética da desidratação do glicerol em fase gasosa em um reator de leito fixo sobre um catalisador de ácido silicotúngstico altamente ativo e estável com óxido de zircônio e óxido de alumínio nanométrico foi investigada por Talebian-Kiakalaieh e Amin (2015). No estudo foi testado o efeito da temperatura (270-330 °C), porcentagem em massa de catalisador (0,1-0,9%) e porcentagem em massa de glicerol na alimentação (0,5-20%). A Equação 3.8, para o que se conclui ser a taxa de uma reação irreversível da desidratação do glicerol à acroleína, seguiu a cinética de primeira ordem, com energia de ativação e fator de frequência $E = 27,5 \text{ kJ / mol}$ e $A = 5,35 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

$$-r_1 = k_1 C_{\text{glicerol}} \quad (3.8)$$

Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017) aprofundaram a elaboração do modelo cinético para esse catalisador, englobando na análise outras quatro reações paralelas, mostradas na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Rotas de reação simplificadas para cálculo de parâmetros cinéticos da síntese de acroleína.



Fonte: Adaptado de Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017)

Os experimentos foram realizados com alimentação de solução aquosa de 10% de glicerol em massa, avaliando temperatura no intervalo 280-340 °C e tempo de contato de no máximo $3 \times 10^3 \text{ kg}_{\text{catalisador}} \cdot \text{s}/\text{m}^3$. Com base no modelo utilizado e estudos anteriores, presumiu-se no trabalho cinéticas de primeira ordem para todos os produtos. As etapas de desidratação (R1 e R2) foram consideradas reações de pseudo-primeira ordem. Moléculas de água são liberadas durante essas etapas. No entanto, assumiu-se que a quantidade total de água é constante devido à grande proporção (90% em peso) e pouca quantidade de glicerol (10% em peso) na solução de alimentação. Assim, as taxas de reação r_i podem ser descritas como segue na Equação 3.9:

$$r_i = k_i C_r \quad (i = 1 \text{ a } 5) \quad (3.9)$$

onde k_i é a constante de taxa cinética de pseudo-primeira ordem e C_r é a concentração de cada reagente. A energia de ativação e o fator pré-exponencial foram obtidos para todas as reações estudadas no trabalho.

Danov *et al.* (2017) estudaram a desidratação em fase vapor do glicerol usando catalisador heterogêneo $0,5\text{B}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BAO-1). Os experimentos foram realizados na

faixa de temperatura de 300-375 °C, à pressão atmosférica, em uma unidade de laboratório em operação contínua. A solução aquosa de glicerol foi alimentada a uma taxa constante, com valores na faixa de 10-30% em massa sendo testados nos experimentos. As equações obtidas respectivamente para a geração de acroleína, acetol e acetaldeído foram as seguintes, respectivamente:

$$r_1 = k_1 e^{\frac{E_{a,1}}{RT}} C_4^{0,47} \quad (3.10)$$

$$r_2 = k_2 e^{\frac{E_{a,2}}{RT}} C_4^{0,90} \quad (3.11)$$

$$r_3 = k_3 e^{\frac{E_{a,3}}{RT}} C_4^{0,59} \quad (3.12)$$

onde r_1 , r_2 e r_3 são a taxa de formação dos produtos [mol / (min.g_{cat})]; k_i é o fator pré-exponencial; C_4 é a concentração de glicerol na saída do reator (mol / L); o expoente de C_4 é a ordem da reação; $E_{a,i}$ é a energia de ativação (J / mol); R é a constante dos gases [J / (mol.K)] e T é a temperatura.

Um ponto em comum entre os diferentes estudos cinéticos analisados é o fato de todos descreverem a reação de síntese da acroleína em fase gasosa. Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017) pontuam que as maiores seletividades encontrada em estudos sobre a síntese de acroleína foram obtidas com catalisadores ácidos e em fase gasosa. Dalil *et al.* (2015) comentam que os processos de obtenção da acroleína em fase líquida apresentam diversos complicadores como a corrosão, gestão de efluentes mais complexa e baixa potencial de reciclo dos catalisadores.

Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017) também pontuam acerca dos estudos sobre o tema a recorrência da geração de coque como o obstáculo principal à aplicação industrial bem-sucedida dos catalisadores que vem sendo estudados.

O trabalho de Corma *et al.* (2008) evidencia que a realização da síntese da acroleína à altas temperaturas reduz a geração de coque, aumentando a conversão e a seletividade da reação. Além disso, os autores pontuam que o alto grau de diluição da corrente de entrada,

característica presente em todos os trabalhos analisados neste trabalho, permite maior rendimento da reação de obtenção da acroleína.

3.4. Produção de carbonato de glicerol

3.4.1. Catalisadores

Na literatura, encontram-se disponíveis estudos avaliando a atividade de diferentes catalisadores e condições operacionais que maximizem as reações de transesterificação do glicerol, além da elaboração de modelos cinéticos. A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos em alguns desses estudos. Percebe-se que na busca foram encontrados estudos feitos tanto com o uso de catalisadores homogêneos quanto heterogêneos.

Tabela 3.2 – Catalisadores usados na reação de síntese do carbonato de glicerol e parâmetros de melhor conversão e seletividade.

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade em carbonato de glicerol (%)	Referência
CHT-HMS	170	150	85%	84%	YADAV e CHANDAN,
K ₂ CO ₃	70	180	100	100	ESTEBAN <i>et al.</i> , 2015b
CH ₃ OK	70	240	96	100	ESTEBAN <i>et al.</i> , 2015a
DBU (1,8-diazabicycloundec-7-eno)	40	60	90	84	QING <i>et al.</i> , 2018
Ti-SBA-15	87,5	420	94	87	DEVI, DAS e DALAI, 2018
20-Li/ZrO ₂ -700	95	120	91	100	KAUR E ALI, 2020

3.4.2. Cinética da reação

Yadav *et al.* (2014) realizaram um estudo cinético utilizando hidrotalcita calcinada suportada em sílica hexagonal (CHT-HMS) como catalisador. Os experimentos foram conduzidos em uma autoclave por três horas. Foi avaliado o efeito dos seguintes parâmetros

na reação: velocidade de agitação (600-1000 rpm); concentração do catalisador (0,01-0,04 g/cm³); razão entre o carbonato de glicerol e o dimetilcarbonato (1:1-1:4) e a temperatura (150-180 °C). A seguinte equação foi obtida para a geração de carbonato de glicerol:

$$r_1 = k_1 C_{glicerol} C_{DMC} w \quad (3.13)$$

onde r_A é a taxa na qual o glicerol reage, k_r é a constante cinética da reação, $C_{glicerol}$ é a concentração de glicerol, C_{DMC} é a concentração de dimetilcarbonato e w é a concentração de catalisador. Adicionalmente foi obtida energia de ativação no valor de 12,56 kcal/mol a partir da plotagem de gráfico de Arrhenius, do qual é possível extrair o fator pré-exponencial.

Outro modelo para formação de carbonato de glicerol foi proposto por Esteban *et al.* (2015b), elaborado a partir da reação catalisada pelo carbonato de potássio. Com resultados desse estudo, modelos cinéticos distintos foram propostos e ajustados aos dados experimentais obtidos após a conclusão de uma série de experimentos variando temperatura (66-70 °C), razão molar de dimetilcarbonato para glicerol (1,5-3) e carga de catalisador (0,75-1,25% m/m). O modelo selecionado, mostrado nas Equações 3.14 e 3.15, foi capaz de descrever o estágio bifásico inicial e o estágio monofásico, que decorre do fato da solubilidade do glicerol em dimetilcarbonato (DMC) aumentar à medida que o carbonato de glicerol e o metanol se tornam presentes na mistura.

$$r_1 = k_1 \cdot C_{cat1} \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMCSol} \quad se \ X < X_{crit} \quad (3.14)$$

$$r_2 = k_1 \cdot C_{cat} \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMC} \quad se \ X \geq X_{crit} \quad (3.15)$$

Nas equações acima, r_1 e r_2 são taxas de reação para os estágios bifásico e monofásico, respectivamente. $C_{glicerol}$, C_{cat1} e C_{DMCSol} são as concentrações de glicerol, catalisador e dimetilcarbonato na fase rica em glicerol, respectivamente. X_{crit} é a conversão crítica de troca de regimes, k_1 é a constante cinética da reação e C_{cat} e C_{DMC} são as concentrações de catalisador e dimetilcarbonato. Na elaboração do modelo foram obtidos o fator pré-exponencial no valor de $e^{55,43}$ e energia de ativação no valor de 179,2 kJ.mol⁻¹.

O trabalho de Esteban *et al.* (2015a) apresenta a produção de carbonato de glicerol por meio da transesterificação do glicerol com DMC. CH₃OK foi usado como catalisador, com experimentos sendo conduzidos com variação nas seguintes condições de operação: temperatura (50–70 °C), excesso molar de dimetilcarbonato em relação ao glicerol (1,5–3) e cargas de catalisador (1000–2500 ppm para DMC). Modelos cinéticos foram propostos, ajustados e verificados considerando a transição de um sistema bifásico para um monofásico e desativação de primeira ordem do catalisador. O modelo selecionado é descrito pelas seguintes equações:

$$r_1 = k_1 \cdot C'_{cat} \cdot ((1 - \beta \cdot \exp(-k_d \cdot t) + \beta) \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMCSol} \quad \text{se } X < X_{crit} \quad (3.16)$$

$$r_2 = k_1 \cdot C_{cat} \cdot \beta \cdot C_{glicerol} \cdot C_{DMC} \quad \text{se } X \geq X_{crit} \quad (3.17)$$

onde r_1 e r_2 são taxas de reação para os estágios bifásico e monofásico, respectivamente. C'_{cat} e C_{DMCSol} são as concentrações de catalisador e dimetilcarbonato na fase rica em glicerol, respectivamente. X_{crit} é a conversão crítica de troca de regimes, k_1 é a constante cinética da reação, β é a constante de desativação do catalisador e C_{cat} e C_{DMC} são as concentrações de catalisador e dimetilcarbonato.

Qing *et al.* (2018) utilizaram o 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU), uma base orgânica forte e não-polar, como catalisador para a síntese do carbonato de glicerol. Na preparação dos experimentos, DBU e glicerol com uma razão molar de 3:1 foram adicionados a um frasco de fundo redondo e gás CO₂ seco foi borbulhado continuamente na mistura a 50 °C sob agitação magnética. Os experimentos foram conduzidos com variação nas seguintes condições de operação: temperatura (30–80 °C), excesso molar de dimetilcarbonato em relação ao glicerol (2–5), carga de catalisador (2–6% m/m) e tempo de reação (10-120 min). Verificou-se que, para esse catalisador, ocorrem duas reações distintas, uma reversível e a outra não, mostradas nas equações abaixo:



onde GLY é o glicerol, DMC é o dimetilcarbonato, GC é o carbonato de glicerol, GD é o glicidol e CO₂ é o dióxido de carbono.

Para investigar a cinética aparente do glicerol e do DMC, para simplificação, assumiu-se que o sistema de reação é pseudo-homogêneo pois, embora o DMC e o glicerol sejam imiscíveis, presume-se que o efeito da transferência de massa no estágio inicial é desprezível, pois a reação foi realizada sob forte agitação. Além disso, tanto o DBU quanto o metanol podem promover a inter-solubilidade do glicerol e do DMC. Nos experimentos, notou-se que mesmo com a conversão de glicerol tão baixa quanto ~28%, o sistema de reação pode se tornar homogêneo. Devido à rápida taxa de reação, o estado heterogêneo dura apenas um breve período, que foi desprezado. Além disso, o comportamento cinético com alta conversão de glicerol é mais importante em comparação com o estágio inicial de baixa conversão e pode ser tratado como pseudo-homogêneo. Como resultado, as taxas de reação aparentes para as reações mostradas anteriormente foram expressas nas seguintes equações:

$$r_1 = k_1 \cdot C_{\text{glicerol}} \cdot C_{\text{DMC}} - k_{-1} \cdot C_{\text{GC}} \cdot C_{\text{MeOH}}^2 \quad (3.20)$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_{\text{GC}} \quad (3.21)$$

onde r_1 e r_2 são, respectivamente, as taxas de geração de carbonato de glicerol e glicidol e k_1 , k_{-1} e k_2 são as constantes de taxa de reação para as reações direta e reversa da Equação 3.18 e a constante de taxa da reação da Equação 3.19, respectivamente. C_i é a concentração do composto i . Foram reportadas as constantes cinéticas para todas as reações em todas as temperaturas estudadas, assim como suas energias de ativação.

Devi *et al.* (2018) utilizaram o catalisador ácido sólido a base de titânio e silicato ti-SBA-15. Foram avaliados nos experimentos catalisadores com diferentes razões de silício e titânio na sua composição (8-32). Os efeitos individuais e de interação de variáveis independentes, como temperatura de reação (65–110 °C), razão molar de glicerol para DMC (1:1–1:5) e carga de catalisador (1–10% em massa) foram determinados. A reação de obtenção do carbonato de glicerol na presença do catalisador Ti-SBA-15 teve sua taxa definida pela seguinte equação:

$$r_1 = k_1 \cdot C_{\text{glicerol}} \quad (3.22)$$

Onde r_1 é a taxa de reação, k_1 é a constante cinética e C_G é a concentração de glicerol. Foi obtida energia de ativação no valor de 39,2 kJ/mol a partir da plotagem de gráfico de Arrhenius, do qual também é possível extrair o fator pré-exponencial.

Catalisadores de óxido de zircônio carregados com lítio foram empregados como catalisadores heterogêneos ativos para a síntese do carbonato de glicerol por Kaur e Ali (2020). Os experimentos foram conduzidos com variação nas seguintes condições de operação: temperatura (65–105 °C), excesso molar de dimetilcarbonato em relação ao glicerol (1–5), carga de catalisador (1–7% m/m), temperatura de calcinação do catalisador (500–800 °C) e concentração de lítio no catalisador (0–25%). A fim de estudar a cinética da reação, a transesterificação do glicerol com dimetilcarbonato foi realizada na presença do catalisador 20-Li/ZrO₂-700 em diversas temperaturas de reação (65–95 °C) empregando a razão molar DMC / GL de 1:3 por 2 h. A reação de síntese do carbonato de glicerol, para a qual o catalisador utilizado teve seletividade de 100% no trabalho em questão, foi definida como de segunda ordem pelo estudo cinético, podendo ser descrita pela seguinte equação:

$$r_1 = k_1 \cdot C_{\text{glicerol}} \cdot C_{\text{DMC}} \quad (3.24)$$

onde r_1 e r_2 é a taxa de geração de carbonato de glicerol, k_1 é a constante cinética da reação e C_i é a concentração do composto i . O modelo de Arrhenius foi empregado para estimar a energia de ativação no valor de 93,7 kJ.mol⁻¹. Também é possível obter o fator pré-exponencial a partir do gráfico correspondente ao modelo. Foi dado como exemplo de valor para a taxa de reação o valor de 0,07 M⁻¹s⁻¹ a 95 °C.

4. PREPARAÇÃO DO AMBIENTE DE SIMULAÇÃO

Para a simulação do processo foi empregado o simulador comercial Aspen HYSYS® v8.8

4.1. Considerações iniciais

Antes de dar início à simulação propriamente dita, é necessária a definição dos componentes químicos e de suas propriedades, do modelo termodinâmico e da cinética das reações envolvidas, assim como o estado em que as matérias-primas entram no processo.

Todas as substâncias químicas necessárias para a simulação se encontram disponíveis no banco de dados do simulador Aspen HYSYS® v8.8, exceto o reagente hidrogênio no processo de produção da acroleína, o reagente dimetilcarbonato (DMC) e o produto carbonato de glicerol (CGL), esses dois últimos no processo de produção do próprio carbonato de glicerol.

O hidrogênio, no processo de produção da acroleína, origina-se do catalisador ácido (dos sítios ácidos de Lewis) e espécies de coque (TALEBIAN-KIAKALAIIEH; AMIN, 2017). Apesar da substância estar presente no banco de dados do Aspen HYSYS® v8.8, optou-se por considerá-lo substância hipotética para que pudesse reagir de acordo com a cinética proposta no processo, porém sem associá-lo a uma estrutura UNIFAC.

DMC e CGL, no processo de produção do carbonato de glicerol, foram considerados substâncias hipotéticas e foram criados utilizando a ferramenta *UNIFAC Component Builder*.

4.2. Modelo Termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico possui importância crucial para que a simulação possa estar de acordo com a realidade. A principal influência desta escolha é notada nas unidades de separação da mistura de produtos obtida após a etapa de reação.

Os trabalhos de Banu *et al.* (2015) e Posada, Rincón e Cardona (2012) indicaram ter realizado simulações bem-sucedidas da desidratação do glicerol à acroleína. Porém, em

ambos os casos, os autores não explicitaram no texto dos artigos qual teria sido o modelo termodinâmico utilizado para as simulações.

Já em sua simulação do processo de síntese do carbonato de glicerol, que foi feita juntamente à simulação de um processo de produção de biodiesel, Xu e Xu (2018) utilizaram o modelo NRTL. Neste trabalho houve a tentativa de utilização do modelo NRTL para a simulação do processo de obtenção do carbonato de glicerol, entretanto foram encontradas dificuldades de replicar os resultados obtidos por Xu e Xu (2018).

Uma vez que houve intenção de avaliar as condições de pressão da operação de separação nesse processo (destilação) quando sub-atmosféricas, o modelo termodinâmico escolhido deve realizar o cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) dentro ou próximo destas condições operacionais com acurácia. Desse modo, o modelo empregado na simulação do processo de obtenção de carbonato de glicerol foi o modelo UNIQUAC. A fim de manter a uniformidade do trabalho, optou-se por empregar também o modelo UNIQUAC para a simulação da produção da acroleína.

4.3. Estado da matéria-prima

O estudo cinético com base no qual a produção de acroleína foi desenvolvida no presente trabalho utilizou como matéria-prima uma mistura de 10% glicerol e 90% água (porcentagem mássica) (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN, 2017). Para garantir a veracidade da simulação das reações, decidiu-se que a corrente de entrada deve ser o mais próximo possível destas condições. Desta forma, foi considerado que a corrente fornecedora da matéria-prima seria a corrente obtida após o processo de purificação do glicerol, para que seja possível atingir a composição requerida mediante a adição de água, na ausência de impurezas. Considerou-se a fonte da água adicionada como a mesma água de resfriamento usada como utilidade.

No caso da produção de carbonato de glicerol, considerando que foram avaliados dois modelos cinéticos distintos, levou-se em consideração o estado da matéria-prima. No trabalho de Esteban *et al.* (2015) é utilizado glicerol com pureza de 99,88%, entretanto no trabalho de Kaur e Ali (2020) não foi especificado o grau de pureza do glicerol utilizado. Assim sendo, optou-se por utilizar uma corrente hipotética de 100% de pureza, a fim de manter paridade com a ausência de impurezas na corrente do processo de produção da acroleína.

Cabe ressaltar que segundo a Resolução da ANP Nº 30 de 06/08/2013, normativa que rege todas as atividades de produção de biodiesel no Brasil, incluindo a etapa de construção, a etapa de purificação de glicerol deve se fazer presente em todos os processos de obtenção de biodiesel. Desse modo, em todas as plantas que se encontram em operação no Brasil se encontra disponível uma corrente próxima à necessária para ser utilizada no processo de produção no caso do carbonato de glicerol, ou uma corrente cuja composição possa ser ajustada para este fim, no caso da acroleína.

Ainda quanto ao carbonato de glicerol, a fim de manter paridade com o que foi feito trabalho de Xu e Xu (2018), optou-se por não simular o catalisador como componente e levá-los em conta na simulação somente por sua influência implícita nos modelos cinéticos. Para que fosse levado em consideração o catalisador na análise econômica, calculou-se um custo de um hidrociclone. Esse equipamento separa o catalisador, heterogêneo, e o retorna ao reator para ser utilizado novamente.

4.4. Modelagem Cinética

4.4.1. Cinética de Produção de Acroleína

Para o projeto do reator é necessário definir a cinética que descreve a reação principal, assim como as reações secundárias. A simulação foi realizada com base nas equações das taxas obtidas por Talebian-Kiakalaieh e Amin (2010), a partir de modelo adaptado. Como mencionado no Capítulo 3, esse modelo consiste em uma reação principal e quatro reações paralelas. A reação principal envolve a formação do produto acroleína a partir do glicerol e as reações paralelas envolvem a formação de acetaldeído, acetol, acetona e subprodutos menores como álcool alílico, propanal, formaldeído, 1,3-dioxan-5-ol, etc.

Como as rotas de reação no trabalho de Talebian-Kiakalaieh e Amin (2010) não são explicadas de maneira clara no texto, optou-se por realizar duas adaptações no modelo cinético para uso no simulador. A primeira é restringir os subprodutos menores da cinética a propanal e álcool alílico, gerados em proporção equimolar. A segunda adaptação é ter o formaldeído sendo gerado juntamente ao acetaldeído a partir de acroleína e água. Essa última adaptação se baseia nas rotas de reação propostas no trabalho de Tsukuda *et al.* (2007), de onde foi retirado o modelo cinético utilizado na simulação realizada por Posada, Rincón e Cardona (2012).

Nos experimentos, o catalisador utilizado foi o SiW₂₀-Al/Zr₁₀, composto de 10% de HSiW, 20% de ZrO₂ e 70% de γ -Al₂O₃ em porcentagem mássica. A melhor carga de catalisador heterogêneo, apresentada no artigo como a grandeza tempo de contato (τ) = $\left[\frac{\text{massa de catalisador}}{\text{vazão de entrada}} \right]$, é de $2,1 \frac{\text{kg-cat.s}}{\text{m}^3}$ (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN, 2017).

Os autores realizaram, então, um estudo cinético das reações de desidratação do glicerol em quatro temperaturas diferentes: 393 K, 403 K, 413 K e 423 K. As constantes cinéticas das reações estimadas para cada temperatura são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Constantes cinéticas das reações de desidratação do glicerol.

Constante cinética $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg-cat.s}} \right)$	Temperatura (°C)			
	280	300	320	340
k ₁	9,240 x 10 ⁻⁴	1,306 x 10 ⁻³	1,855 x 10 ⁻³	2,441 x 10 ⁻³
k ₂	1,270 x 10 ⁻⁴	1,326 x 10 ⁻³	2,607 x 10 ⁻⁴	3,603 x 10 ⁻⁴
k ₃	2,092 x 10 ⁻⁵	2,300 x 10 ⁻⁵	2,310 x 10 ⁻⁵	2,345 x 10 ⁻⁵
k ₄	4,777 x 10 ⁻⁵	5,373 x 10 ⁻⁵	5,408 x 10 ⁻⁵	5,487 x 10 ⁻⁵
k ₅	1,042 x 10 ⁻⁴	1,432 x 10 ⁻⁴	1,863 x 10 ⁻⁴	2,888 x 10 ⁻⁴

Fonte: Adaptado de Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017).

A partir dos dados cinéticos obtidos por Talebian-Kiakalaieh e Amin (2010), foram calculados os fatores pré-exponenciais e a energia de ativação de cada reação. Para que os fatores pré-exponenciais possam ser utilizados no HYSYS, é preciso alterar suas unidades, multiplicando-os pela densidade aparente (*bulk density*), que pode ser obtida para diferentes diâmetros de *pellets* pelas seguintes equações (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN, 2017):

$$\phi = 1 - \frac{d_p \cdot a_c}{6} \quad (4.1)$$

$$\rho_b = \rho_c(1 - \phi) \quad (4.2)$$

onde:

ϕ é a porosidade do leito

d_p é o diâmetro dos pellets

a_c é a área externa do catalisador pelo volume de reator unitário

ρ_b é a densidade aparente do catalisador

ρ_c é a densidade real do catalisador

A densidade real do catalisador pode ser estimada a partir das frações mássicas e densidades dos seus componentes. O valor da área externa pelo volume de reator unitário foi obtido por Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017) para *pellets* de 0,5, 2, 5 e 20 μm . Considerando que para o estudo cinético no mesmo trabalho utilizaram-se *pellets* de diâmetro 1-5 μm , e na análise de difusão concluiu-se pela ausência de limitações de difusão interna e externa sobre o diâmetro do pellet $d_p < 5 \text{ mm}$, optou-se por utilizar os valores para *pellets* de 2 μm . A partir da densidade aparente obtida a partir da Equação 4.2, obtiveram-se os seguintes valores para os parâmetros cinéticos:

Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos da desidratação do glicerol.

Constante cinética (s^{-1})	Fator pré-exponencial (s^{-1})	Energia de ativação (kJ/mol)
k_1	$1,6113 \times 10^4$	46,0
k_2	$9,4190 \times 10^3$	53,3
k_3	$4,9041 \times 10^{-2}$	5,0
k_4	$1,4012 \times 10^{-1}$	6,1
k_5	$2,0239 \times 10^3$	46,6

Fonte: Adaptado de Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017).

A validação da simulação foi realizada considerando as seguintes condições operacionais: $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, solução aquosa 10% m/m de glicerol. A Tabela 4.3 apresenta a comparação entre os valores experimentais e os valores obtidos no Aspen HYSYS[®] v8.8. Nota-se que o simulador encontrou uma seletividade menor para o acetol do que para o conjunto dos *minor products*, ao contrário do que foi relatado no artigo. Uma justificativa seria as adaptações feitas no modelo cinético, tanto quanto aos subprodutos gerados dentre os *minor products*, quanto à sua rota de síntese, particularmente no caso do formaldeído. Mesmo assim, as porcentagens de erro absoluto obtidas foram consideradas satisfatórias.

Tabela 4.3 – Valores de conversão e seletividade na desidratação do glicerol.

	Valor experimental (%)	Valor calculado pelo simulador (%)	Erro absoluto (%)
Conversão de glicerol	93,0	92,9	0,1
Seletividade Acroleína	83,9	80,5	3,4
Seletividade Acetaldeído	2,8	2,5	0,3
Seletividade Acetol	9,2	8,1	1,1
Seletividade Acetona	1,3	2,1	0,8
Seletividade <i>Minor Products</i>	7,5	8,3	0,8

4.4.2. Cinética de Produção de Carbonato de Glicerol

Para o projeto do reator é necessário definir a cinética que descreve a reação de transesterificação do glicerol com dimetilcarbonato para a produção do carbonato de glicerol. A simulação envolveu estudo reacional com base na equação obtida por Kaur e Ali (2020).

A simulação realizada por Xu e Xu (2018) teve como base o modelo cinético proposto por Esteban *et al.* (2010). Entretanto, nos experimentos a partir dos quais se propôs o modelo cinético o catalisador utilizado foi o carbonato de potássio (K_2CO_3), e embora os catalisadores alcalinos homogêneos como K_2CO_3 , KOH e NaOH forneçam alta conversão em condições de reação relativamente amenas, a neutralização e separação do catalisador continuam sendo uma tarefa desafiadora após a conclusão da reação (KAUR e ALI, 2020). Deste fato deriva a opção pelo modelo selecionado, elaborado a partir de experimentos com um catalisador heterogêneo.

Nos experimentos de Kaur e Ali (2020), o catalisador utilizado foi o 20-Li/ZrO₂ calcinado a 700 °C e composto, em massa, de 20% de Li e 80% de ZrO₂. A carga de catalisador foi de 5% em massa. Esse trabalho definiu um modelo de segunda ordem para a taxa da reação de síntese do carbonato de glicerol em função das concentrações de glicerol. Para a equação de Arrhenius, o valor do fator pré-exponencial pode ser encontrado a partir da energia de ativação $E_A = 93,7$ kJ/mol e a constante cinética de segunda ordem encontrada de $0,07 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 95 °C.

O trabalho de Kaur e Ali (2020) não apresenta restrição acerca da conversão de glicerol devido ao equilíbrio da reação. Então, como medida conservadora, aplicou-se o valor máximo de 96% de conversão encontrado no trabalho de Esteban *et al.* (2015a), no qual se especula que não foi obtida conversão mais alta pois o equilíbrio químico teria sido alcançado ou o catalisador teria sofrido desativação.

5. SIMULAÇÃO

Neste capítulo são apresentados aspectos técnicos e operacionais das unidades empregadas nos processos propostos de produção de acroleína e carbonato de glicerol. Os fluxogramas dos processos envolvem as etapas de preparação da matéria-prima, reação e separação dos produtos.

Segundo a ANP, no mês de março de 2018 foram produzidos 452.444 m³ de biodiesel no Brasil. Usando dados da literatura, Young (2015) calculou um valor de 897,3 kg/m³ para a densidade média do biodiesel de soja no Brasil. Convertendo, então, para base mássica, o Brasil teve uma produção de 405.978.001,2 kg de biodiesel no mês de março de 2018. Segundo a ANP, nessa data 51 plantas se encontravam em operação. O resultado é uma produção média aproximada de 10700 kg/h de biodiesel por planta. Considerando que para cada 100 kg de biodiesel produzidos são gerados 10 kg de glicerol, obtém-se uma produção de cerca de 1070 kg/h de glicerol. Portanto, este será o valor usado para o dimensionamento dos equipamentos de unidades médias de produção de acroleína e carbonato de glicerol vinculadas a uma planta de produção de biodiesel.

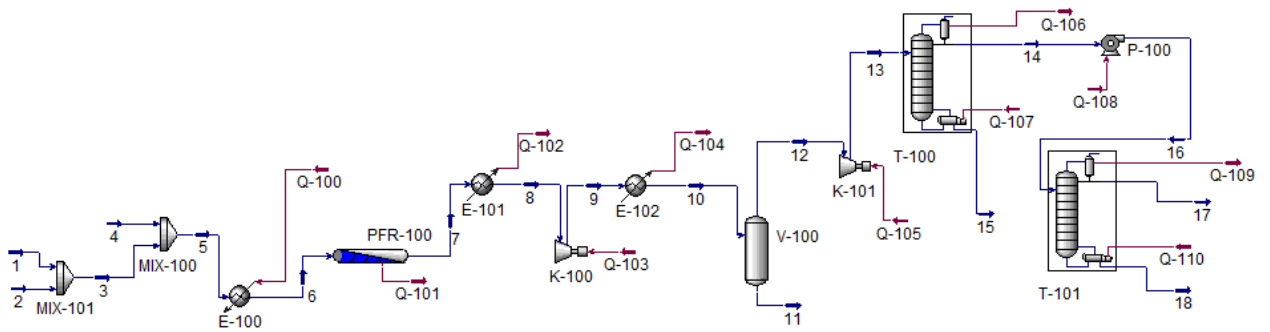
5.1. Acroleína

O fluxograma gerado no Aspen HYSYS[®] v8.8 para a produção de acroleína é dado pela Figura 5.1. Nas seções a seguir será apresentada a metodologia para o dimensionamento dos equipamentos envolvidos no processo. A Tabela 5.1 relaciona os códigos apresentados na Figura 5.1 aos equipamentos.

Tabela 5.1 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de acroleína.

Código	Equipamento
PFR-100	Reator PFR
MIX-100	Misturador
MIX-101	Misturador
E-100	Aquecedor
E-101	Resfriador
K-100	Compressor
E-102	Resfriador
V-100	Separador líquido-vapor (<i>flash</i>)
K-101	Compressor
T-100	Coluna de destilação
P-100	Bomba
T-101	Coluna de destilação

Figura 5.1 – Fluxograma gerado no Aspen HYSYS® v8.8 para produção de acroleína.



A Tabela 5.2 apresenta a caracterização das correntes do processo de produção de acroleína.

Tabela 5.2 – Caracterização das correntes do processo de produção de acroleína.

Corrente	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	300,0
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Fração de vapor	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
Vazão mássica (kg/h)	1070,0	9630,0	10700,0	1,8	10701,8	10701,8
Entalpia mássica (kJ/kg)	-7358,4	-15814	-14969	-141320	-14990	-12214
Frações mássicas						
Glicerol	1,0000	0,0000	0,1000	0,0000	0,1000	0,1000
Água	0,0000	1,0000	0,9000	0,0000	0,8998	0,8998
Hidrogênio	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0002	0,0002
Acroleína	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Acetona	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Acetaldeído	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Acetol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Álcool alílico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Formaldeído	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propanal	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	7	8	9	10	11	12
Temperatura (°C)	300,0	135,0	190,8	105,0	105,0	105,0
Pressão (kPa)	66,54	66,54	101,3	101,3	101,3	101,3
Fração de vapor	1,0000	1,0000	1,0000	0,9466	0,0000	1,0000
Vazão mássica (kg/h)	10701,8	10701,8	10701,8	10701,8	610,4	10091,5
Entalpia mássica (kJ/kg)	-12174	-12495	-12390	-12667	-14271	-12570
Frações mássicas						
Glicerol	0,0070	0,0070	0,0070	0,0070	0,1222	0,0000
Água	0,9341	0,9341	0,9341	0,9341	0,8609	0,9385
Hidrogênio	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Acroleína	0,0455	0,0455	0,0455	0,0455	0,0009	0,0483
Acetona	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0000	0,0013
Acetaldeído	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0000	0,0012
Acetol	0,0068	0,0068	0,0068	0,0068	0,0024	0,0071
Álcool alílico	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0001	0,0018
Formaldeído	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0135	0,0000
Propanal	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0000	0,0018

Tabela 7.1 – Caracterização das correntes do processo de produção de acroleína. (continuação)

Corrente	13	14	15	16	17	18
Temperatura (°C)	193,9	51,24	113,6	51,59	100,6	115,2
Pressão (kPa)	202,6	101,3	162,1	570,0	540,0	600,0
Fração de vapor	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002
Vazão mássica (kg/h)	10091,4	548,2	9543,2	548,2	60,08	488,1
Entalpia mássica (kJ/kg)	-12404	-2382,9	-15343	-2382,1	-3711,9	-2058,4
Frações mássicas						
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,9385	0,0331	0,9905	0,0331	0,0969	0,0252
Hidrogênio	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Acroleína	0,0483	0,8882	0,0000	0,8882	0,5848	0,9255
Acetona	0,0013	0,0235	0,0000	0,0235	0,0010	0,0263
Acetaldeído	0,0012	0,0221	0,0000	0,0221	0,2014	0,0000
Acetol	0,0071	0,0000	0,0075	0,0000	0,0000	0,0000
Álcool alílico	0,0018	0,0001	0,0019	0,0001	0,0000	0,0001
Formaldeído	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propanal	0,0018	0,0330	0,0000	0,0330	0,1159	0,0228

5.1.1. Reator

Devido ao fato de que nos experimentos de Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017) o catalisador foi utilizado em um suporte fixo, o reator adequado para simulação é um PFR com o catalisador em leito fixo. Nesse ponto este trabalho distingue-se do processo proposto por Banu *et al.* (2015), onde utilizou-se um reator de leito circulante com regeneração catalítica contínua, sistema semelhante ao utilizado no craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos (FCC). Apesar do trabalho de Posada, Rincón e Cardona (2012) não especificar o tipo de reator utilizado na produção da acroleína, o experimento de Tsukuda *et al.* (2007), do qual se extraiu o modelo cinético utilizado, foi realizado com o catalisador em leito fixo.

O valor de conversão do glicerol especificado por Talebian-Kiakalaieh e Amin (2010) foi de 93,0% com a reação ocorrendo a $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, com solução aquosa de glicerol 10% m/m na entrada. Para que o hidrogênio oriundo do catalisador aparecesse nas reações como substância hipotética, foi adicionada à entrada do reator uma corrente de 900 mol/h. A utilização de composto hipotético é necessária pois o hidrogênio na forma que está disponibilizado no banco de dados do simulador não chega a reagir na simulação. Logo, a utilização de um composto hipotético capaz de participar da reação foi introduzido no processo.

Sendo que o reator utilizado neste processo é do tipo PFR de leito fixo e opera isotermicamente, para o projeto optou-se por utilizar o valor de conversão encontrado por Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017) para determinar o volume de reator a ser utilizado. Já a massa de catalisador foi calculada a partir do valor de tempo de contato relatado no mesmo artigo, que é de $\tau = 2,1 \frac{kg.s}{m^3}$, onde $\tau = \left[\frac{\text{massa de catalisador}}{\text{vazão volumétrica de alimentação}} \right]$. O catalisador utilizado é sólido à base de ácido silicotungstico, suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O catalisador com todos os seus componentes é referido ao longo do trabalho pelo nome de SiW₂₀-Al/Zr₁₀. A Tabela 5.3 apresenta características desse catalisador.

Tabela 5.3 - Propriedades do catalisador SiW₂₀-Al/Zr₁₀ aplicado à produção de acroleína.

Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³)	4,226
Massa de catalisador (kg)	14,97
Área de superfície do catalisador por volume do reator (m ⁻¹)	2210400
Diâmetro do pellet (µm)	2,0

Fonte: Talebian-Kiakalaieh e Amin (2017)

A partir das condições da corrente de entrada do reator PFR obtidas no Aspen HYSYS[®] v8.8 e da conversão de glicerol desejada, obteve-se o volume do reator em 26,73 m³.

A queda de pressão no sistema, que flui totalmente em fase vapor, foi calculada usando a equação de conservação do momento linear do sólido no leito fluidizado, particularizada para gases em leitos porosos, apresentada na Equação 5.1 (PEÇANHA, 2014), e a relação expressa na Equação 5.2 (TALEBIAN-KIAKALAEIH; AMIN, 2017). Foi encontrado o valor de 34,79 kPa para a queda de pressão no reator.

$$\frac{\Delta P}{L} = (1 - \phi)(\rho_s - \rho)g \quad (5.1)$$

$$\phi = 1 - \frac{d_p a_c}{6} \quad (5.2)$$

onde:

ΔP é a queda de pressão;

L é o comprimento do leito poroso;

ϕ é a porosidade do leito (fração de vazios);

ρ_s é a densidade do sólido (catalisador);

ρ é a densidade do fluido;

g é a aceleração da gravidade;

d_p é o diâmetro do pellet;

a_c é a área de superfícies do catalisador pelo volume do reator

5.1.2. Trocadores de calor

É sugerido por Seider *et al.* (2016) que os trocadores de calor com área de troca térmica superior a 200 ft² sejam projetados como casco-e-tubo de cabeçote flutuante, enquanto os trocadores de área de troca térmica inferior a 200 ft² sejam projetados como trocadores de duplo-tubo. Levando em consideração as utilidades térmicas disponíveis no Aspen HYSYS[®] v8.8, também se tomou como direcionamento projetar como fornos os trocadores que envolvam correntes de processo com temperatura acima dos 240 °C. Este processo possui três trocadores de calor, sendo um do tipo forno e dois do tipo duplo-tubo. O primeiro (E-100) tem por objetivo aquecer a corrente de entrada do reator, o segundo (E-102) tem a função de resfriar a corrente que sai do reator e o terceiro (E-102) tem como finalidade resfriar a corrente que sai do primeiro compressor (K-100). A necessidade da utilização dos dois últimos trocadores ao invés de apenas um decorre do fato de que é necessário aumentar a pressão após a saída do reator, obter uma corrente com duas fases para entrada do *flash* e reduzir a temperatura do processo pois reações de degradação do glicerol residual podem acontecer em temperaturas acima de 200 °C (FERREIRA, 2018). A configuração utilizada permite realizar todos esses ajustes sem reaquecimento da corrente.

Ademais, também se incluem neste projeto os condensadores e refeedores das colunas de destilação, que foram considerados trocadores de calor comuns. Já para o reator, fez-se uso de uma camisa de aquecimento para mantê-lo isotérmico.

No projeto dos trocadores de calor dos tipos casco-e-tubo e duplo-tubo, a metodologia e regras heurísticas propostas por Seider *et al.* (2016) foram utilizadas. A Equação 5.3 modela a troca térmica dentro do equipamento.

$$Q = U \times A \times \Delta T_{LM} \quad (5.3)$$

onde:

Q é a taxa de transferência de calor;

U é o coeficiente global de transferência de calor;

A é a área de troca térmica;

ΔT_{LM} é a média logarítmica da diferença de temperaturas.

Considerando que para o cálculo do custo de fornos apenas a taxa de transferência de calor é necessária (SEIDER *et al.*, 2016), a Equação 5.3. não foi aplicada na modelagem da troca térmica desse tipo de trocador.

A taxa de transferência de calor foi obtida diretamente do simulador. Os coeficientes globais de transferência de calor dependem das espécies envolvidas na troca térmica e foram extraídos de Seider *et al.* (2016) e Towler e Sinnott (2013). A área de troca térmica foi calculada usando a Equação 5.3.

No primeiro trocador, a utilidade escolhida para o aquecimento foi a *Fired Heat 1000*, disponível no Aspen HYSYS® v8.8, entrando a 1000 °C e saindo a 400 °C. No segundo e terceiro trocadores, a utilidade escolhida para o resfriamento foi água comum, identificada como *Cooling Water* no simulador, entrando a 25 °C e saindo a 50 °C. Para uma análise inicial, utilizou-se uma temperatura mínima de aproximação das correntes de 10 °C, para evitar uma área de troca térmica excessivamente grande.

O lado dos tubos do trocador geralmente é usado para fluidos corrosivos, com elevadas temperaturas, a altas pressões e com maior valor econômico (SEIDER *et al.*, 2016). Desse modo, as matérias-primas e os produtos de interesse fluirão desse lado do trocador. A Tabela 5.4 contém as especificações dos trocadores projetados.

Tabela 5.4 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de acroleína.

Equipamento	Especificação	
E-100	Q (kJ/h)	2,97 x 10 ⁷
	U (W/m ² .°C)	-
	A (m ²)	-
E-101	Q (kJ/h)	3,43 x 10 ⁶
	U (W/m ² .°C)	800
	A (m ²)	3,93
E-102	Q (kJ/h)	2,97 x 10 ⁶
	U (W/m ² .°C)	800
	A (m ²)	5,41

5.1.3. Sistema de Separação

Na separação buscou-se realizar as operações necessárias para a purificação da acroleína ao grau industrial (92%).

Para a síntese do sistema de separação será adotada a metodologia descrita por Seider *et al.* (2016), metodologia que tem como critério de avaliação a volatilidade relativa dos compostos, definida na Equação 5.4.

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (5.4)$$

onde:

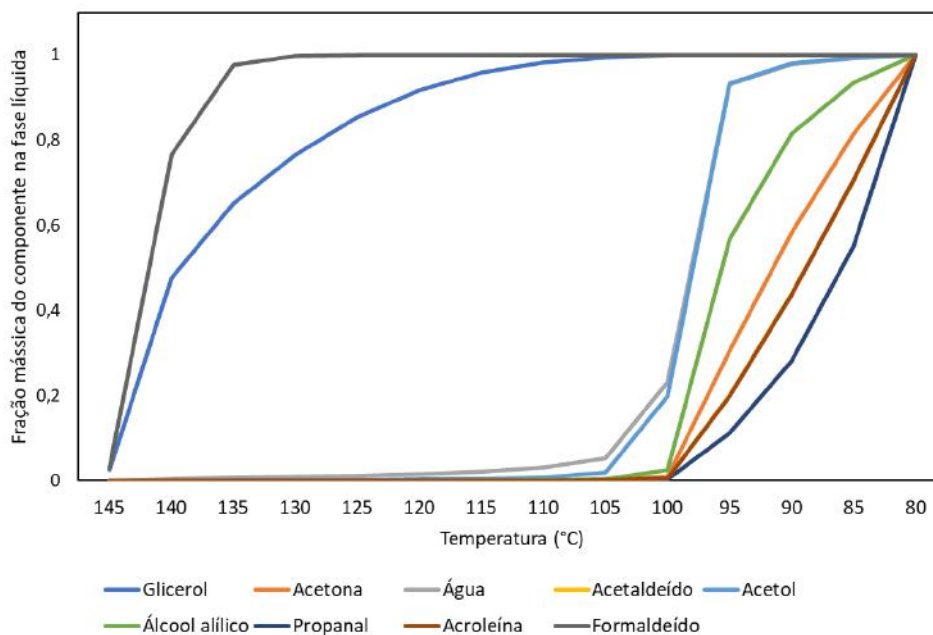
x_i e x_j são as frações molares dos componentes i e j na fase líquida;

y_i e y_j são as frações molares dos componentes i e j na fase gasosa.

A corrente de saída do reator se encontra totalmente vaporizada, composta por acroleína, acetaldeído, acetol, acetona, água, álcool alílico, propanal, formaldeído e glicerol. Devido ao fato de que a corrente se encontrava totalmente na fase vapor, foram realizados múltiplos ajustes na sua temperatura de modo a buscar um estado bifásico que favorecesse a avaliação das volatilidades. Foi estudada uma faixa de temperatura que abrangesse os pontos onde a corrente estivesse quase totalmente vaporizada e onde estivesse quase totalmente

liquefeita. Assim sendo, os resultados encontrados para as frações mássicas dos componentes encontradas na fase líquida estão apresentados na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Fração mássica dos componentes da produção de acroleína na fase líquida da mistura em função da temperatura.



Fonte: autoria própria

A partir dos dados obtidos foi selecionada a temperatura de 105 °C para a avaliação das volatilidades relativas. Na Tabela 5.5 são apresentadas as volatilidades relativas em relação ao produto de interesse (acroleína). Quanto mais próximo de 1 o fator de separação, mais difícil será o corte. Os dados para o cálculo da volatilidade relativa de cada componente foram obtidos diretamente do simulador, especificamente da corrente de saída do reator após trocar calor com a corrente de matéria-prima.

Tabela 5.5 – Volatilidade relativa dos componentes na produção da acroleína.

Componente	Volatilidade relativa
Formaldeído	1,49 x 10 ²²
Glicerol	195371,59
Água	50,82
Acetol	18,40
Álcool alílico	2,94
Acetona	1,52
Acroleína	1,00
Acetaldeído	0,75
Propanal	0,51

O glicerol é o primeiro componente que deve ser removido, já que é o reagente não-convertido e pode ser reciclado para dentro do processo, diminuindo assim o gasto com matéria-prima. Operações de um único estágio devem ser implementadas quando os valores das volatilidades relativas entre os componentes chave for muito grande, por exemplo maior que 10000 (SEIDER *et al.*, 2016). Assim, para a separação do glicerol da corrente foi usado um vaso de *flash*, optando-se por retirar também na separação parte da água e todo o formaldeído, esse último em quantidade comparativamente ínfima. Os dois cortes seguintes foram efetuados usando colunas de destilação simples.

5.1.3.1. Dimensionamento do Vaso de *Flash*

O separador líquido-gás (vaso de *flash*) foi dimensionado de acordo com a metodologia proposta por Towler e Sinnott (2013). Os autores especificam que o diâmetro do vaso deve ser suficientemente grande para que a velocidade do gás seja menor do que a velocidade de separação das gotículas de líquido. O diâmetro do equipamento pode ser calculado pela Equação 5.5.

$$D_v = \sqrt{\left(\frac{4V_v}{\pi u_s}\right)} \quad (5.5)$$

onde:

V_v é a vazão volumétrica da fase gasosa [m^3/s];

u_s é a velocidade de separação das gotículas de líquido [m/s].

A velocidade de separação das gotículas de líquido pode ser calculada pela Equação 5.6.

$$u_s = 0,0105 \times \sqrt{\left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}\right)} \quad (5.6)$$

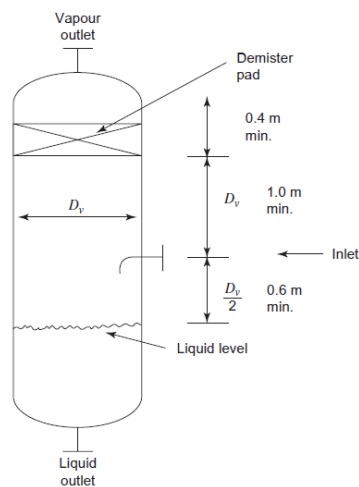
onde:

ρ_L é a densidade da fase líquida [kg/m^3];

ρ_V é a densidade da fase vapor [kg/m^3].

Os autores sugerem que a altura do vaso seja igual ao diâmetro, ou igual a 1 m caso o diâmetro seja menor do que 1 m. O nível de líquido dentro do equipamento depende do *hold up*, para o qual os autores sugerem um tempo igual a 10 min. Finalmente, a entrada da carga deve se encontrar no mínimo 60 cm acima do nível de líquido. A Figura 5.3 é um esquema das dimensões do vaso de *flash*

Figura 5.3 - Esquema das dimensões do vaso de flash.



Fonte: Towler e Sinnott (2013).

5.1.3.2. Dimensionamento das colunas de destilação

A primeira coluna (T-100) separa os componentes mais leves: água, acetol e álcool alílico. A mistura restante é separada na segunda coluna (T-102) para fornecer o produto acroleína no topo e propanal, acetaldeído e traços de acroleína no fundo. Ao fim do processo de separação obtém-se produto alinhado à pureza desejada, contendo, além de acroleína, traços de acetona, propanal, água e álcool alílico.

A determinação dos parâmetros necessários para simulação das colunas foi realizada no próprio simulador, empregando a ferramenta chamada SHORTCUT COLUMN, seguindo a seguinte heurística:

1. Estimar um valor de vazão para o componente chave-pesado no topo (T-100) e chave-leve no fundo (T-101);
2. Testar diferentes pressões de fundo para a coluna, mantendo uma diferença de 0,6 bar entre as pressões de topo e fundo.

A partir dos valores obtidos, foi possível iniciar o projeto rigoroso das colunas de destilação.

Todas as colunas de destilação foram projetadas como colunas recheadas. O recheio estruturado apresenta melhores resultados quanto à eficiência de separação e queda de pressão. Em contrapartida, o custo do equipamento é maior. Assim, as colunas foram projetadas como colunas de recheio aleatório, com anéis metálicos de Pall. Na primeira coluna, o diâmetro dos anéis é de 1,5 in, devido ao seu diâmetro, enquanto na segunda os anéis possuem 1 in de diâmetro, devido à menor largura da coluna (TOWLER e SINNOT, 2013).

Para calcular a altura do recheio da coluna foi utilizada a altura equivalente de prato teórico (HETP, na sigla em inglês). Como ambas as colunas operam com recheio aleatório, foi adotada a sugestão de Seider *et al.* (2016) para o cálculo da HETP, mostrada na Equação 5.7.

$$HETP = 1,5D_p \quad (5.7)$$

onde:

HETP é a altura equivalente do prato teórico, em ft;

D_p é o diâmetro nominal do recheio, em in.

A altura do volume recheado é obtida pela multiplicação da HETP pelo número de estágios de equilíbrio, excetuando-se condensador e refeedor. A altura total das colunas foi obtida somando-se a altura do volume recheado a três quartos do diâmetro para o condensador e a um diâmetro inteiro para o refeedor.

O cálculo do diâmetro das colunas pode ser estimado a partir da condição de *flooding*, como mostrado na Equação 5.8.

$$D_T = \sqrt{\frac{4G}{(fU_f)\pi\rho_G}} \quad (5.8)$$

onde:

G é a vazão mássica de vapor (kg/s);

f é um fator empírico, normalmente assumido igual a 0,7;

U_f é a velocidade de inundação ou *flooding* (ft/s);

ρ_G é a densidade da fase vapor (kg/ft³).

Pode-se obter estimativas razoáveis da velocidade de *flooding* a partir da correlação de Leva, por meio das seguintes equações:

$$F_{LG} = \frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5} \quad (5.9)$$

$$Y = \exp[-3,7121 - 1,0371(\ln F_{LG}) - 0,1501(\ln F_{LG})^2 - 0,007544(\ln F_{LG})^3] \quad (5.10)$$

$$Y = \frac{U_f^2 F_P}{g} \left(\frac{\rho_G}{\rho_{H_2O}} \right) f\{\rho_L\} f\{\mu_L\} \quad (5.11)$$

$$f\{\rho_L\} = -0,8787 + 2,6776 \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L} \right) - 0,6313 \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L} \right)^2 \quad (5.12)$$

$$f\{\mu_L\} = 0,96\mu_L^{0,19} \quad (5.13)$$

onde:

F_{LG} é parâmetro de razão entre vazões (adimensional);

Y é a velocidade de flooding (adimensional);

L é a vazão mássica de fase líquida (kg/s);

G é a vazão mássica da fase gasosa (kg/s);

ρ_L é a densidade da fase líquida (kg/ft³);

ρ_G é a densidade da fase gasosa (kg/ft³);

μ_L é a viscosidade da fase líquida (cP);

g é a aceleração da gravidade ($g = 32,2 \text{ ft/s}^2$);

F_P é o fator de empacotamento, relativo ao tipo de recheio (ft²/ft³).

Para anéis de Pall de 1 e 1,5 in de metal, o fator de empacotamento é igual a 56 e 29 ft²/ft³, respectivamente (SEIDER *et al.*, 2016). Os valores para as vazões mássicas da fase líquida e da fase vapor, bem como para a densidade e a viscosidade, foram obtidos diretamente do simulador. Idealmente, o procedimento de cálculo do diâmetro deveria ser realizado para cada estágio da coluna. Porém, como este trabalho é um projeto preliminar, utilizou-se o diâmetro médio da torre com base nos diâmetros calculados para os estágios localizados no fundo, no centro e no topo de cada uma das colunas.

As especificações e condições operacionais das colunas se encontram nas Tabelas 5.6 e 5.7.

Tabela 5.6 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de acroleína).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	1,358
Número de estágios	50
Temperatura do condensador (°C)	51,24
Temperatura do refeedor (°C)	113,6
Pressão no condensador (kPa)	101,3
Pressão no refeedor (kPa)	162,1
Altura da coluna (m)	34,29
Diâmetro médio (m)	0,49

Tabela 5.7 – Especificações da coluna de destilação T-101 (produção de acroleína).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	8,5
Número de estágios	100
Temperatura do condensador (°C)	100,6
Temperatura do refeedor (°C)	115,3
Pressão no condensador (kPa)	540
Pressão no refeedor (kPa)	600
Altura da coluna (m)	46,12
Diâmetro médio (m)	0,23

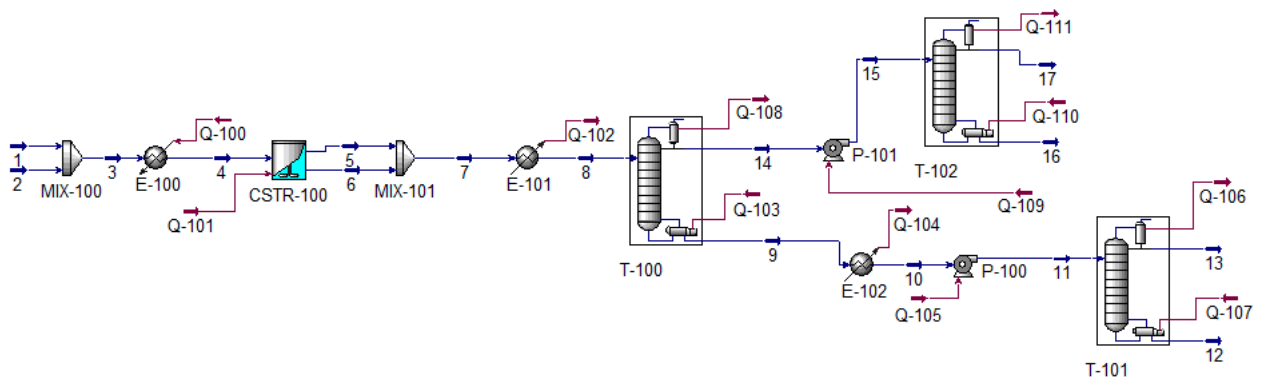
5.2. Carbonato de glicerol

O fluxograma gerado no Aspen HYSYS® v8.8 para a produção de carbonato de glicerol é dado pela Figura 5.4. Nas seções a seguir será apresentada a metodologia para o dimensionamento dos equipamentos envolvidos no processo. A Tabela 5.8 relaciona os códigos apresentados na Figura 5.4 aos equipamentos.

Tabela 5.8 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de carbonato de glicerol.

Código	Equipamento
CSTR-100	Reator CSTR
MIX-100	Misturador
E-100	Aquecedor
MIX-101	Misturador
E-101	Resfriador
T-100	Coluna de destilação
E-102	Resfriador
P-100	Bomba
T-101	Coluna de destilação
E-103	Resfriador
P-101	Bomba
T-102	Coluna de destilação

Figura 5.4 – Fluxograma gerado no Aspen HYSYS® v8.8 para produção de carbonato de glicerol.



A Tabela 5.9 descreve as condições operacionais das correntes envolvidas no processo de produção do carbonato de glicerol.

Tabela 5.9 – Caracterização das correntes do processo de produção de carbonato de glicerol.

Corrente	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,	95,0	95,0	95,0
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Fração de vapor	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
Vazão mássica (kg/h)	1070,0	3139,7	4209,7	4209,7	1520,3	2689,4
Entalpia mássica (kJ/kg)	-7358,3	-2187,2	-3501,6	-3336,3	-3095,8	-2703,1
Frações mássicas						
Glicerol	1,0000	0,0000	0,2542	0,2542	0,0000	0,0159
Dimetilcarbonato	0,0000	1,0000	0,7458	0,7458	0,6897	0,4039
Carbonato de glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,4897
Metanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3101	0,0905
Corrente	7	8	9	10	11	12
Temperatura (°C)	95,0	80,0	267,0	120,0	120,1	276,6
Pressão (kPa)	101,3	101,3	20,00	20,00	101,3	20,00
Fração de vapor	0,4573	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão mássica (kg/h)	4209,7	4209,7	1361,4	1361,4	1361,4	1320,5
Entalpia mássica (kJ/kg)	-2844,9	-3079,9	-1946,4	-2370,7	-2370,6	-1777,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,0101	0,0101	0,0314	0,0314	0,0314	0,0028
Dimetilcarbonato	0,5071	0,5071	0,0010	0,0010	0,0010	0,0000
Carbonato de glicerol	0,3129	0,3129	0,9676	0,9676	0,9676	0,0000
Metanol	0,1698	0,1698	0,0000	0,0000	0,0000	0,9972
Corrente	13	14	15	16	17	
Temperatura (°C)	129,1	21,12	21,18	52,97	28,24	
Pressão (kPa)	10,00	10,00	101,3	30,00	20,00	
Fração de vapor	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Vazão mássica (kg/h)	40,909	2848,3	2848,3	2130,0	718,33	
Entalpia mássica (kJ/kg)	-6843,8	-3523,2	-3523,0	-2133,7	-7413,5	
Frações mássicas						
Glicerol	0,9533	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Dimetilcarbonato	0,0346	0,2510	0,2510	0,9986	0,0090	
Carbonato de glicerol	0,0119	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Metanol	0,0002	0,7490	0,7490	0,0014	0,9910	

5.2.1. Reator

No trabalho de simulação Xu e Xu (2018), o modelo cinético utilizado foi extraído do trabalho de Esteban *et al.* (2015a). Em ambos os trabalhos a reação ocorre em um CSTR. O estudo cinético realizado no trabalho de Kaur e Ali (2020) foi realizado em um balão de fundo

redondo continuamente agitado. Considerando isso junto à intenção de manter a paridade entre trabalhos de simulação, o reator selecionado para este trabalho foi um CSTR.

O valor de conversão do glicerol especificado pelos autores em Kaur e Ali (2020) foi de 91,0% com a reação ocorrendo a $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, com introdução de glicerol e dimetilcarbonato na entrada em razão 1:3.

Sendo que o reator utilizado neste processo é do tipo CSTR, para o projeto optou-se por utilizar o valor de conversão encontrado por Esteban *et al.* (2015a) para determinar o volume de reator a ser utilizado. Já a quantidade de catalisador, apesar de não ser contabilizada na reação para manter paridade com o trabalho de Xu e Xu (2018), foi calculada para a análise econômica. Com base no valor de 5% em massa utilizado nos experimentos de Kaur e Ali (2020), obteve-se o valor de 53,5 kg/h.

A partir das condições da corrente de entrada do reator CSTR obtidas no Aspen HYSYS® v8.8 e da conversão de glicerol desejada, obteve-se o volume do reator em 0,1925 m³.

5.2.2. Trocadores de calor

Neste processo há três trocadores de calor. O primeiro (E-100) atua no aquecimento da corrente de entrada do reator. O segundo (E-101) tem a função de resfriar a corrente de glicerol para introduzi-la na primeira coluna de destilação (T-100), da qual o terceiro trocador (E-102) tem por objetivo resfriar o produto de fundo.

Seguindo a recomendação de Seider *et al.* (2016), os trocadores de calor com área de troca térmica superior a 200 ft² foram projetados como casco e tubo de cabeçote flutuante, enquanto os trocadores de área de troca térmica inferior a 200 ft² foram projetados como trocadores de duplo-tubo. Levando em consideração as utilidades térmicas disponíveis no Aspen HYSYS® v8.8, também se tomou como direcionamento projetar como *fired heater* os trocadores que envolvam correntes de processo com temperatura acima dos 240 °C.

Os condensadores e refeedores das colunas de destilação foram considerados trocadores de calor comuns. No reator, a temperatura é mantida por uma serpentina de aço inoxidável.

Assim como na Seção 5.1.2, a taxa de transferência de calor foi obtida diretamente do simulador. Os coeficientes globais de transferência de calor dependem das espécies envolvidas na troca térmica e foram extraídos de Seider *et al.* (2016) e Towler e Sinnott (2013). A área de troca térmica foi calculada usando a Equação 5.2.

Vapor saturado à baixa pressão, o *LP Steam*, é a utilidade do Aspen HYSYS® v8.8 usada no trocador E-100. No segundo e terceiro trocadores, a utilidade escolhida para o resfriamento foi água comum, identificada como *Cooling Water* no simulador, entrando a 25 °C e saindo a 50 °C. Para uma análise inicial, utilizou-se uma temperatura mínima de aproximação das correntes de 10 °C, para evitar uma área de troca térmica excessivamente grande. A Tabela 5.10 contém as especificações dos trocadores projetados.

Tabela 5.10 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de carbonato de glicerol.

Equipamento	Especificação	
E-100	Q (kJ/h)	0,70 x 10 ⁶
	U (kJ/h.°C.m ²)	900
	A (m ²)	3,71
E-101	Q (kJ/h)	9,89 x 10 ⁵
	U (kJ/h.°C.m ²)	350
	A (m ²)	15,73
E-102	Q (kJ/h)	5,78 x 10 ⁵
	U (kJ/h.°C.m ²)	350
	A (m ²)	3,10

5.2.3. Sistema de separação

Para a separação dos produtos do processo em questão, optou-se por partir da primeira coluna ótima calculada por Xu e Xu (2018). Entretanto, devido à alta temperatura resultante na simulação do refeedor, ajustou-se a pressão da coluna para que operasse no vácuo, ao invés de à pressão atmosférica. Tal alteração foi realizada pois reações de degradação do glicerol residual podem acontecer em temperaturas acima de 200 °C (FERREIRA, 2018). Desse modo, para evitar tais problemas, decidiu-se que esse equipamento deve operar a vácuo, assim como as colunas subsequentes. Ainda assim, não foi possível evitar que a temperatura do refeedor da coluna ultrapassasse os 200 °C. Por isso foi adicionado um resfriador logo após a coluna para que se diminuísse a temperatura da corrente de glicerol tão logo quanto possível, minimizando a sua degradação.

Além disso, os cortes realizados pela coluna na simulação foram distintos dos obtidos no trabalho de Xu e Xu (2018), no qual a coluna se baseou. Ao invés de obter-se a saída somente do metanol no destilado, obteve-se metanol e dimetilcarbonato (DMC) na corrente em questão. Pode-se sugerir que essa diferença decorra do fato de que os modelos termodinâmicos utilizados nos dois trabalhos são distintos.

Por terem sido obtidos resultados distintos do trabalho no qual se baseou a primeira coluna, as torres posteriores foram calculadas utilizando a ferramenta SHORTCUT COLUMN do simulador, baseando-se na mesma heurística utilizada no processo de produção da acroleína. A partir dos parâmetros encontrados, ajustou-se as colunas rigorosas mostradas na Figura 5.4. Na coluna T-102 foi realizada a separação do metanol e do DMC, pois haveria a possibilidade de reutilizar esse último no processo, assim como reciclar o metanol em um eventual processo integrado de produção de biodiesel (XU e XU, 2018).

Na coluna T-101 realizou-se o ajuste de pureza da corrente contendo carbonato de glicerol e glicerol residual, a fim de obter-se o produto final. Mesmo com a operação da coluna a vácuo, ainda se obteve altas temperaturas no refeedor, de maneira que o uso de um resfriador após essa coluna também foi necessário.

Foram utilizados anéis Pall de 1,5 in na coluna T-100, de 1 in na coluna T-101 e de 2 in na coluna T-102. Como todas as colunas foram operadas com recheio aleatório e a vácuo, foi adotada a sugestão de Seider *et al.* (2016) para o cálculo da HETP, mostrada na equação 5.14.

$$HETP = 1,5D_p + 0,50 \quad (5.14)$$

onde:

HETP é a altura equivalente do prato teórico, em ft;

D_p é o diâmetro nominal do recheio, em in.

As demais equações para o dimensionamento das colunas foram apresentadas na Seção 5.1.4. As especificações e condições operacionais das colunas se encontram nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.13

Tabela 5.11 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de carbonato de glicerol).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	0,52
Número de estágios	12
Temperatura do condensador (°C)	21,12
Temperatura do refeedor (°C)	267,0
Pressão no condensador (kPa)	10
Pressão no refeedor (kPa)	20
Altura da coluna (m)	10,06
Diâmetro médio (m)	0,91

Tabela 5.12 – Especificações da coluna de destilação T-101 (produção de carbonato de glicerol).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	8
Número de estágios	12
Temperatura do condensador (°C)	129,1
Temperatura do refeedor (°C)	276,6
Pressão no condensador (kPa)	10
Pressão no refeedor (kPa)	20
Altura da coluna (m)	8,21
Diâmetro médio (m)	0,51

Tabela 5.13– Especificações da coluna de destilação T-102 (produção de carbonato de glicerol).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	5
Número de estágios	25
Temperatura do condensador (°C)	28,24
Temperatura do refeedor (°C)	52,97
Pressão no condensador (kPa)	20
Pressão no refeedor (kPa)	30
Altura da coluna (m)	27,58
Diâmetro médio (m)	1,21

6. ANÁLISE ECONÔMICA DOS PROCESSOS

Este Capítulo tem como objetivo expor uma estimativa do investimento necessário para a construção das duas plantas descritas no Capítulo 4, assim como os custos associados à produção da acroleína e carbonato de glicerol. De posse desses dados, a viabilidade econômica dos processos propostos neste trabalho pode então ser avaliada.

A metodologia utilizada é o Método de Lang, que foi detalhado em Seider *et al.* (2016). A primeira etapa consiste na obtenção do preço *f.o.b.* dos equipamentos envolvidos no processo, podendo esses serem calculados por fórmulas empíricas disponíveis na literatura. Como essas correlações foram determinadas há alguns anos, é necessário que se atualizem os resultados. Para isso, o valor obtido é multiplicado pelo *Plant Cost Index*, fator divulgado periodicamente pela *Chemical Engineering Magazine*.

Então, faz-se o somatório dos preços atualizados e o multiplica por 1,05, fator que considera o transporte dos equipamentos até o local da planta. Por último, deve-se multiplicar o valor obtido pelo fator de Lang (f_L), obtendo-se o investimento fixo total. A Equação 6.1 sintetiza esse procedimento.

$$I_F = 1,05 \times f_L \times \sum_i \left(\frac{PCI}{PCI_b} \right) C_i \quad (6.1)$$

onde:

I_F é o investimento fixo;

f_L é o fator de Lang;

PCI é o *Plant Cost Index* para o ano de projeto;

PCI_b é o *Plant Cost Index* para o ano base;

C_i é o custo *f.o.b.* de aquisição do equipamento i .

Todas as fórmulas utilizadas para obtenção dos preços *f.o.b.* neste trabalho foram extraídas de Seider *et al.* (2016) e correspondem a dados do ano de 2013, de modo que o PCI_b

é igual a 567. O valor de PCI anual mais atual no momento da realização deste trabalho era de 607,5, relativo ao ano de 2019 (CHEMICAL ENGINEERING MAZAGINE, 2020).

O fator de Lang abrange os custos de instalação, instrumentação e controle, encanamento, rede elétrica, construções auxiliares, aquisição do terreno, custos de construção, engenharia e taxas envolvidas. Para uma planta que processa apenas fluidos, o valor de f_L é de 4,8. Caso se inclua o capital de giro, estimado em 15% do investimento total, o valor sobe para 5,7.

6.1. Estimativa de custo dos equipamentos

6.1.1. Bombas

O custo base (C_B) de uma bomba centrífuga é dado pela Equação 6.2, a qual depende do fator S , que é calculado pela Equação 6.3.

$$C_B = \exp \{12,1656 - 1,1448[\ln(S)] + 0,0862[\ln(S)]^2\} \quad (6.2)$$

$$S = Q(H)^{0,5} \quad (6.3)$$

onde:

H é a carga da bomba em ft;

Q é a vazão que passa pela bomba em gpm.

O custo final da bomba é dado pela Equação 6.4, que leva em consideração o fator do tipo da bomba (F_T) e o fator de material (F_M). Para bombas de um estágio, orientação vertical e 3600 rpm, o fator de tipo é igual a 1. Já o fator de material, em bombas de aço carbono, é igual a 1,35.

$$C_P = F_T F_M C_B \quad (6.4)$$

O custo do motor elétrico da bomba é apresentado na Equação 6.5, onde P_C é a potência consumida em Hp. Por sua vez, P_C é dado pela Equação 6.6.

$$C_B = \exp \{5,9332 + 0,16829[\ln(P_C)] - 0,110056[\ln(P_C)]^2 + 0,071413[\ln(P_C)]^3 - 0,0063788[\ln(P_C)]^4\} \quad (6.5)$$

$$P_C = \frac{QH\rho}{33,000\eta_P\eta_M} \quad (6.6)$$

onde:

H é a carga da bomba em ft;

Q é a vazão que passa pela bomba em gpm;

ρ é a densidade do líquido em lb/galão;

η_P e η_M são dados pelas Equações 6.7 e 6.8:

$$\eta_P = -0,316 + 0,24015 \ln(Q) - 0,01199 \ln(Q)^2 \quad (6.7)$$

$$\eta_M = 0,80 + 0,319 \left[\ln \left(\frac{QH\rho}{33.000\eta_P} \right) \right] - 0,00182 \left[\ln \left(\frac{QH\rho}{33.000\eta_P} \right) \right]^2 \quad (6.8)$$

6.1.2. Compressores

O custo base (C_B) de um compressor centrífugo é dado pela Equação 6.9. O custo final é dado pela Equação 6.10.

$$C_B = \exp \{9,1553 - 0,63[\ln(P_C)]\} \quad (6.9)$$

$$C_P = F_D F_M C_B \quad (6.10)$$

Nessa equação, F_D é o fator do motor, correspondente ao tipo de motor utilizado no compressor e F_M é o fator de material. Considerando que os compressores utilizados neste

trabalho são impulsionados por motores elétricos e são feitos de aço carbono, ambos os fatores são iguais a 1.

6.1.3. Trocadores de calor

O custo base dos trocadores de calor do tipo casco e tubo de cabeçote flutuante pode ser obtido pela Equação 6.11, onde A é a área de troca térmica em ft². O custo final é dado pela Equação 6.12.

$$C_B = \exp \{12,0310 - 0,8709[\ln(A)] + 0,09005[\ln(A)]^2\} \quad (6.11)$$

$$C_P = F_P F_M F_L C_B \quad (6.12)$$

Nessa equação, F_P é o fator de pressão, correspondente à pressão do lado do casco P, em psig, que é apresentado na Equação 6.13. F_M é o fator de material, que é descrito pela Equação 6.14. Os fatores a e b são iguais a 0, considerando que os tubos e o casco são feitos de aço carbono. F_L é igual a 1,25 para tubos de 8 ft de comprimento.

$$F_P = 0,9803 + 0,018 \left(\frac{P}{100} \right) + 0,0017 \left(\frac{P}{100} \right)^2 \quad (6.13)$$

$$F_M = a + \left(\frac{A}{100} \right)^b \quad (6.14)$$

Já para os trocadores de duplo-tubo, o custo base é dado pela Equação 6.15. O custo final é calculado pela Equação 6.16.

$$C_B = \exp \{7,2718 + 0,16[\ln(A)]\} \quad (6.15)$$

$$C_P = F_P F_M C_B \quad (6.16)$$

Nesse caso, F_M é igual a 2,0 para tubos de aço inox e casco de aço carbono. O fator de pressão F_P é dado pela Equação 6.17.

$$F_P = 0,8510 + 0,1292 \left(\frac{P}{600} \right) + 0,0198 \left(\frac{P}{600} \right)^2 \quad (6.17)$$

Para os fornos, o custo base é dado pela Equação 6.18, onde Q é a taxa de transferência de calor em BTU/h. O custo final é calculado pela Equação 6.18.

$$C_B = \exp \{-0,15241 + 0,785[\ln(Q)]\} \quad (6.18)$$

$$C_P = F_P F_M C_B \quad (6.19)$$

F_P é o fator de pressão, correspondente à pressão de projeto P , em psig, que é apresentado na Equação 6.20. F_M é o fator de material, que tem o valor de 1,7 para aço inoxidável.

$$F_P = 0,986 + 0,0035 \left(\frac{P}{500} \right) + 0,0175 \left(\frac{P}{500} \right)^2 \quad (6.20)$$

A serpentina, usada no controle de temperatura do reator CSTR, pode ter seu custo calculado pela Equação 6.21. Não foi encontrada na literatura uma correlação para o custo de uma camisa, e considerando a alta temperatura constante necessária no PFR, o custo de seu sistema de aquecimento foi calculado a partir das correlações para fornos.

$$C_B = \exp \{8,2015 + 0,4343[\ln(A)] + 0,03812[\ln(A)]^2\} \quad (6.21)$$

6.1.4. Colunas de destilação

O custo de uma coluna de destilação recheada é dado pela Equação 6.22.

$$C_P = F_M C_V + C_{PL} \quad (6.22)$$

Nessa equação, F_M se refere ao fator de material, que para o aço carbono é igual a 1. C_V se refere ao custo do vaso e C_{PL} se refere ao custo das plataformas e escadas. Para colunas, C_V é calculado pela Equação 6.23, onde W é o peso da coluna em libras que, por sua vez, é dado pela Equação 6.24.

$$C_V = \exp \{10,5449 - 0,4672[\ln(W)] + 0,05482[\ln(W)]^2\} \quad (6.23)$$

$$W = \pi(D_i + t_s)(L + 0,8D_i)t_s\rho \quad (6.24)$$

onde:

D_i é o diâmetro interno do equipamento, em polegadas;

L é a altura do vaso, em polegadas;

ρ é a densidade do aço carbono, que é igual a 0,284 lb/in³;

t_s é a espessura da parede do equipamento, que, para colunas a pressão atmosférica, é dada pela Equação 6.25. Já para colunas a vácuo é dada pela Equação 6.26.

$$t_s = \frac{P_d D_i}{2SE - 1,2P_d} \quad (6.25)$$

$$t_s = t_E + t_{EC} \quad (6.26)$$

$$t_E = 1,3D_o \left(\frac{P_d L}{E_M D_o} \right)^{0,4} \quad (6.27)$$

$$t_{EC} = L(0,18D_i - 2,2) \times 10^{-5} - 0,19 \quad (6.28)$$

onde:

P_d é a pressão de projeto, em psig;

D_i é o diâmetro interno, em polegadas;

S é o estresse máximo permitido para o material de construção da coluna na temperatura de operação. Neste trabalho, foi adotado o valor de 13.750 psi;

E é a eficiência da solda. Como as colunas não são muito espessas, foi adotado o valor de 0,85;

D_o é o diâmetro externo;

L é a altura da coluna;

E_M é o módulo de elasticidade do material de construção, em psi.

Além disso, deve-se atentar para o fato de que uma espessura mínima é requerida para cada diâmetro de coluna, por uma questão de segurança estrutural. A Tabela 6.1 apresenta essas especificações.

Tabela 6.1 – Espessuras mínimas de vasos verticais.

Diâmetro interno do vaso (ft)	Espessura mínima (in)
Até 4	1/4
4-6	5/16
6-8	3/8
8-10	7/16
10-12	1/2

Ao valor de espessura encontrado deve ser adicionado 1/8 polegada devido a corrosão e desgaste do material.

Além disso, é importante pontuar que placas de metal a partir das quais as colunas são fabricadas vêm em intervalos específicos de espessura. Dessa forma, a espessura final da coluna é obtida arredondando o valor encontrado de acordo com os seguintes intervalos:

incrementos de 1/16 in para espessuras entre 3/16 e 1/2 in; incrementos de 1/8 in para espessuras entre 5/8 e 2 in; incrementos de 1/4 in para espessuras entre 2¼ e 3 in.

O custo das plataformas e escadas é dado pela Equação 6.29.

$$C_{PL} = 237,1(D_i)^{0,63316}(L)^{0,80161} \quad (6.29)$$

Para colunas recheadas, deve-se adicionar o custo do recheio. Segundo Seider *et al.* (2016), anéis de Pall de aço carbono com 1 in, 1,5 in e 2 in de diâmetro custam, respectivamente, em torno de US\$ 56 / ft³, US\$ 42 / ft³ e US\$ 36 / ft³. O volume de recheio pode ser obtido a partir do diâmetro interno da coluna e da altura do vaso.

Ademais, as colunas a vácuo devem ser equipadas com um sistema de geração de vácuo, cujo custo é descrito pela Equação 6.30. Nessa equação, S se refere a um fator de tamanho que corresponde à razão entre a vazão mássica, em lb/h, e a pressão desejada, em torr, no ponto de geração de vácuo.

$$C_p = 1,8 \times 1915 \times S^{0,41} \quad (6.30)$$

6.1.5. Vaso de *flash*

O custo de um vaso de *flash* é dado pela Equação 6.31. Nessa equação, F_M é o fator de material, que para o aço carbono é igual a 1. O valor de C_V para um vaso vertical que não seja uma coluna de destilação é dado pela Equação 6.32. W é o peso da coluna em libras que, por sua vez, é dado pela Equação 6.24, a mesma utilizada para colunas de destilação. A espessura das paredes é obtida pela Equação 6.25, com as mesmas correções feitas no tópico anterior.

$$C_p = F_M C_V \quad (6.31)$$

$$C_V = \exp \{10,5449 - 0,4672[\ln(W)] + 0,05482[\ln(W)]^2\} \quad (6.32)$$

6.1.6. Reatores

O custo dos reatores varia conforme o tipo. Reatores PFR podem ser considerados vasos horizontais, já os reatores CSTR são vasos verticais. A Equação 6.33 indica o custo de um reator.

$$C_P = F_M C_V \quad (6.33)$$

Nessa equação, F_M é o fator de material, que para o aço carbono é igual a 1. C_V é o custo do vaso. Para vasos horizontais, o custo é calculado pela Equação 6.34, e para vasos verticais, o custo é obtido pela Equação 6.32, a mesma utilizada para vasos de *flash*.

$$C_V = \exp \{8,717 - 0,233[\ln(W)] + 0,04333[\ln(W)]^2\} \quad (6.34)$$

Assim como nas colunas de destilação e no vaso de *flash*, o termo W se refere ao peso do vaso e é calculado pela Equação 6.24. A espessura das paredes é obtida pela Equação 6.25, com as mesmas correções para colunas de destilação.

O reator PFR requer plataformas e escadas, que têm seu custo calculado pela Equação 6.35.

$$C_{PL} = 2275(D_i)^{0,2094} \quad (6.35)$$

O reator CSTR contém um misturador tipo turbina, cujo custo pode ser determinado pela Equação 6.36, onde S corresponde à potência do motor, em Hp. Segundo Seider *et al.* (2016), para líquidos homogêneos, S é igual 1,5 Hp/1000 galões. Para o funcionamento da turbina é necessário um motor elétrico cujo custo é calculado pela Equação 6.5.

$$C_P = 4105(S)^{0,57} \quad (6.36)$$

6.1.7. Hidrociclone

O custo de um hidrociclone é obtido pela Equação 6.37.

$$C_p = 275(Q)^{0,5} \quad (6.37)$$

onde:

Q é a vazão de líquido, em gal/min.

6.2. Custo de produção

O custo total de uma planta química deve levar em consideração outros custos além do preço de compra dos equipamentos. O custo relacionado à operação diária da planta é chamado de custo de produção e é dividido em custos diretos, indiretos e despesas gerais.

Os custos diretos envolvem a aquisição de matérias-primas, catalisadores e solventes, o custo de mão-de-obra, supervisão técnica, utilidades, disposição de efluentes, manutenção e reparos, suprimentos operacionais, encargos de laboratório, patentes e *royalties*.

Os custos indiretos contêm gastos com embalagem e estocagem de materiais, pagamento de impostos locais, juros e depreciação.

As despesas gerais incluem as despesas administrativas, o custo de distribuição e venda dos produtos e o gasto com pesquisa e desenvolvimento.

O cálculo do custo de produção foi realizado considerando que a planta opera 24 horas por dia, 330 dias por ano. O consumo anual de materiais foi obtido diretamente do simulador Aspen HYSYS® v8.8. O preço unitário dos componentes envolvidos é apresentado na Tabela 6.2.

Foram encontrados preços tanto para a acroleína quanto para o carbonato de glicerol. Para o primeiro produto, o preço foi obtido a partir da mesma referência utilizada por Banu *et al.* (2015) em seu trabalho de simulação, a partir de dados de importação para a Índia. Para o carbonato de glicerol, foi encontrado um valor de exportação a partir de uma empresa chinesa.

Não foi encontrado o custo dos catalisadores, então seus preços foram obtidos a partir dos custos de seus componentes, com peso no valor final correspondente à sua fração no catalisador.

Tabela 6.2 – Preços dos componentes envolvidos nos processos.

Matéria-prima e Produtos	Preço unitário (US\$/kg)	Fonte
Glicerol	0,43	COMEXSTAT, 2021
Dimetilcarbonato	0,63	CHEMIZO ENTERPRISE, 2021
Água	$2,22 \times 10^{-5}$	Aspen HYSYS® v8.8
Acroleína	2,61	ZAUBA, 2016
Carbonato de Glicerol	6,00	TIANJIN ENJOYCHEM, 2021
Catalisadores e Solventes		
SiW20-Al/Zr10	34,77	HEBEI SUOYI NEW MATERIAL TECHNOLOGY, 2021; INDIAN PLATINUM PRIVATE, 2021; INFRAMAT, 2021
20-Li/ZrO ₂	99,75	HEBEI SUOYI NEW MATERIAL TECHNOLOGY, 2021; SHANGHAI OUJIN LITHIUM INDUSTRIAL, 2021
Utilidades		
<i>LP Steam</i> (US\$/kJ)	$1,90 \times 10^{-6}$	Aspen HYSYS® v8.8
<i>MP Steam</i> (US\$/kJ)	$2,20 \times 10^{-6}$	Aspen HYSYS® v8.8
<i>Cooling Water</i> (US\$/kJ)	$2,12 \times 10^{-7}$	Aspen HYSYS® v8.8
<i>Fired Heat 1000</i> (US\$/kJ)	$4,25 \times 10^{-6}$	Aspen HYSYS® v8.8
<i>Refrigerant 1</i> (US\$/kJ)	$2,74 \times 10^{-6}$	Aspen HYSYS® v8.8
Eletricidade (US\$/kWh)	0,1373	ANEEL, 2021
Disposição de Efluentes	0,036	TURTON <i>et al.</i> , 2018

Os custos com mão-de-obra foram obtidos a partir do produto entre salário médio para operadores industriais no Brasil (GLASSDOOR, 2021) e o número de trabalhadores necessários, considerando que a operação seja dividida em cinco turnos, conforme descrito em Turton *et al.* (2018). O número de trabalhadores pode ser calculado pela Equação 6.31 (TURTON *et al.*, 2018).

$$N_{OL} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (6.31)$$

onde:

N_{OL} é o número de trabalhadores por turno;

P é o número de equipamentos que operam com sólidos;

N_{np} é o número de equipamentos que não envolvem o manuseio de sólidos particulados, que engloba colunas, reatores e trocadores de calor.

Os custos de produção restantes foram estimados a partir de correlações disponíveis na literatura, apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Correlações para o cálculo dos diferentes custos de produção.

Custo	Correlação
Custos diretos	
Supervisão técnica	0,18 da Mão-de-obra
Manutenção e reparos	0,06 do Investimento fixo
Suprimentos operacionais	0,15 de Manutenção e reparos
Encargos de laboratório	0,15 da Mão-de-obra
Patentes e royalties	0,03 do Custo de produção
Custos indiretos	
Empacotamento e estocagem	0,6 de (Mão-de-obra + Supervisão técnica + Manutenção e reparos)
Impostos locais	0,032 do Investimento fixo
Seguro	0,005 do Investimento fixo
Despesas gerais	
Custos administrativos	0,15 de (Mão-de-obra + Supervisão técnica + Manutenção e reparos)
Distribuição e venda dos produtos	0,11 do Custo de produção
Pesquisa e desenvolvimento	0,05 do Custo de produção

Fonte: Adaptado de Turton *et al.* (2018)

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

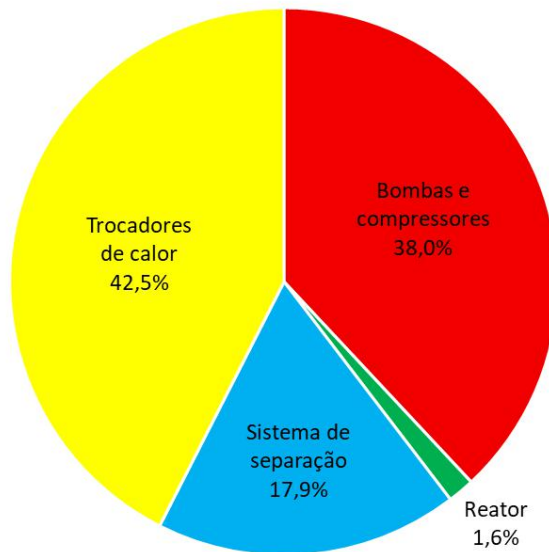
7.1. Acroleína

A Tabela 7.1 contém os preços dos equipamentos utilizados no processo de produção de acroleína, calculados pela metodologia apresentada na Seção 6.1. A Figura 7.1 ilustra a distribuição destes preços. Nota-se que os trocadores de calor e as bombas e compressores correspondem à maior parcela dos custos com equipamentos. Particularmente no trocador de calor E-100 percebe-se tanto o impacto da alta vazão na entrada do processo, decorrente do alto grau de diluição do glicerol em água, quanto da temperatura elevada exigida para a reação de síntese da acroleína no reator.

Tabela 7.1 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de acroleína.

	Equipamento	Valor (US\$)
Bombas		
	P-100	13.154,32
Compressores		
	K-100	455.865,58
	K-101	585.474,09
Trocadores de calor		
	E-100	1.101.147,74
	E-101	5.615,11
	E-102	5.908,76
Reator		
	PFR-100	43.682,44
Colunas de destilação		
	T-100	202.098,75
	T-101	281.737,35
Vaso de flash		
	V-100	11.620,96
	Total	2.706.305,10
	Custo total dos equipamentos na planta	2.771.819,74
	Investimento fixo	13.969.971,51
	Capital de giro	2.465.289,09
	Investimento total	16.435.260,60

Figura 7.1 – Distribuição dos custos dos equipamentos para produção do acroleína.



Fonte: autoria própria

O custo de produção é mostrado na Tabela 7.2 e a distribuição destes custos é apresentada na Figura 7.2. A partir da Figura, observa-se que 43,9% do custo de produção da acroleína é oriundo de outros custos diretos que não as matérias-primas e o catalisador. É pertinente pontuar o papel da disposição de efluentes, que representam 29,4% dos custos diretos. Os efluentes totalizam 245,1 ton/dia, das quais a água representa 97,8%, o glicerol representa 0,7%, a acroleína representa 0,4% e os outros subprodutos juntos representam 1,1%. A estimativa do custo da disposição de efluentes no cenário base não avaliou a possibilidade de reutilização da água contida no efluente no processo. É pertinente também pontuar que 99,9% do custo de matérias-primas e catalisadores se dá pela obtenção do glicerol.

Tabela 7.2 – Custo de produção de acroleína.

Custo de produção	Valor (US\$)
Custos diretos	
Matérias-primas	
Glicerol	3.686.140,81
Água	1.694,53
Catalisador	1.040,92
Utilidades	
<i>Cooling Water</i>	11.377,44
<i>MP Steam</i>	7.510,88
<i>Refrigerant 1</i>	16.575,84
<i>Fired Heat 1000</i>	999.623,59
Eletricidade	847.570,48
Disposição de efluentes	2.912.123,16
Mão-de-obra	57.115,25
Supervisão técnica	8.567,29
Manutenção e reparos	838.198,29
Suprimentos operacionais	125.729,74
Encargos de laboratório	8.567,29
Patentes e royalties	383.383,37
Subtotal	9.905.218,89
Custos indiretos	
Empacotamento e estocagem	542.328,50
Impostos locais	209.549,57
Seguro	69.849,86
Subtotal	821.727,93
Despesas gerais	
Custos administrativos	135.582,12
Distribuição e venda dos produtos	1.277.944,58
Pesquisa e desenvolvimento	638.972,29
Subtotal	2.052.499,00
Custo de produção	12.779.445,82
Receita	10.090.432,24
Lucro líquido anual	-2.689.013,58
Valor presente líquido (VPL)	-30.332.468,54
Taxa interna de retorno (TIR)	-
Tempo de <i>payback</i>	-

Figura 7.2 – Distribuição dos custos de produção da acroleína.



Fonte: autoria própria

Observou-se que no cenário-base para a acroleína, considerando um horizonte de três anos de construção, 20 anos de operação de planta e com uma TMA de 10%, tem-se um VPL de US\$ -30.332.468,54. Esse valor evidencia que, para o cenário avaliado, a planta não teria atratividade frente a um investimento com retorno garantido de 10% ao ano.

Alguns fatores possuem relevância destacada na obtenção desse resultado. Um deles é o alto grau de diluição do glicerol na entrada do processo, com 10% em massa em solução aquosa. Considerando que se tem uma vazão do glicerol fixada para esse trabalho, o que resulta é uma elevada vazão total de correntes do processo anteriores ao sistema de separação, tendo impacto no custo de equipamentos, marcadamente trocadores de calor e compressores, e no custo das utilidades, que juntas representam 19% dos custos diretos. Além disso, há custo elevado na disposição da água utilizada como efluente após a separação.

A disposição de efluentes também possui grande impacto nos custos de produção. Estimou-se qual seria o impacto no VPL caso a purificação do efluente, composto majoritariamente de água, fosse barata. Para isso levou-se o custo da disposição de efluentes a zero, do que se obteve como resultado um lucro líquido anual de US\$ 862.356,13. Contudo,

obteve-se um VPL de US\$ -7.876.311,27. E apesar desse valor representar a expressiva diferença de US\$ 22.456.157,27 em relação ao cenário base, ainda não representaria um cenário viável para o projeto.

Ainda sobre a alta diluição da corrente de entrada do processo, a motivação encontrada na literatura foi o maior rendimento obtido na reação de síntese da acroleína (CORMA *et al.*, 2008). Entretanto, explicações mais aprofundadas acerca do porquê do rendimento mais elevado não foram encontradas. Pode-se especular que a degradação do glicerol em temperaturas acima de 200 °C (FERREIRA, 2018) ou sua maior viscosidade quanto menor sua diluição em água (TREJO GONZÁLES; LONGINOTTI; CORTI, 2011) tenham relação causal com a diferença de rendimento verificada.

Como apresentado na Figura 7.2, 28,9% do custo de produção da acroleína é dado pelas matérias-primas. Assim sendo, buscou-se redução no preço das matérias-primas que fosse capaz de fazer o processo gerar lucro. Na Seção 4.3, determinou-se que seria utilizado no processo o glicerol com a pureza hipotética de 100%. Supondo, então, que fosse utilizado o glicerol bruto, no valor de US\$ 0,19/kg (COMEXSTAT, 2021), e que não fosse necessária nenhuma outra alteração no processo, ainda assim seria encontrado um prejuízo de US\$ -1.57.300,39. Logo, considerando que a água exerce influência muito menor do que o glicerol no custo de matérias-primas, verifica-se que o processo não é vantajoso mesmo que fosse implementada tecnologia para realizar o processamento com glicerol bruto.

O custo do catalisador representa parcela reduzida dos outros custos diretos, sendo responsável por menos de 0,1% deste. Entretanto, neste trabalho utilizou-se o prazo de 6 meses para a troca do catalisador no cenário-base devido à ausência de informações nos estudos cinéticos avaliados sobre o tempo para troca ou impacto temporal da desativação do catalisador no rendimento. É importante pontuar, contudo, que os catalisadores ácidos utilizados na síntese de acroleína tem a geração de coque como mais relevante desvantagem (TALEBIAN-KIAKALAIEH e AMIN, 2017). Portanto, o impacto do catalisador nos custos de produção pode variar de maneira relevante

Outro fator capaz de influenciar no resultado obtido é o preço de venda da acroleína. O dado da fonte utilizada para o cenário-base é referente a um volume comercializado no ano de 2016 e, embora não tenham sido encontrados outros valores para a acroleína em *grade*

industrial (92% de pureza), outras fontes podem fornecer informações que permitam uma aproximação.

Na base de dados ComexStat (2021) foi encontrado um preço médio de US\$ 3,48/kg para “Outros aldeídos cíclicos não contendo outras funções oxigenadas”, dentre os quais está incluída a acroleína. Mesmo para esse preço mais elevado, não foi obtido um VPL positivo. Verificou-se então qual seria o preço de equilíbrio da acroleína para que o VPL seja igual a zero. O valor encontrado foi de US\$ 3,86/kg. Outro valor de mercado encontrado, porém para grau de pureza 98%, mais elevado, foi de US\$ 4,5/kg (QINGDAO TWELL SANSINO IMPORT & EXPORT, 2021). Logo, é possível especular que, para um sistema de separação com objetivos mais rigorosos, poder-se-ia obter um processo viável. No entanto recomendam-se estudos adicionais para confirmar essa possibilidade.

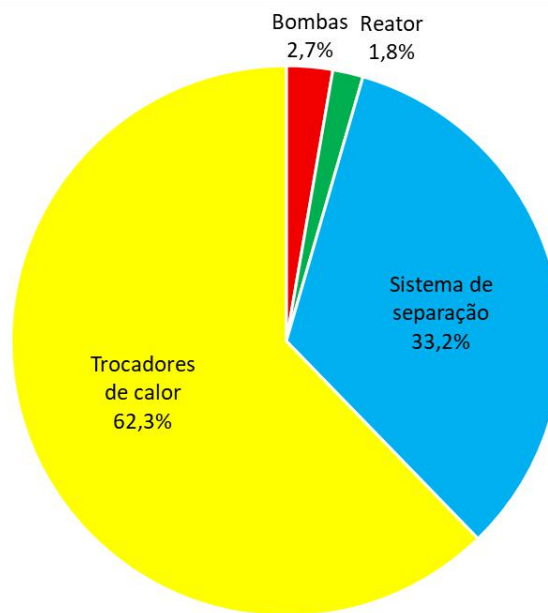
7.2. Carbonato de glicerol

Os preços dos equipamentos utilizados no processo de produção de carbonato de glicerol e o investimento fixo são descritos na Tabela 7.3. A Figura 7.3 apresenta a distribuição destes custos. Observa-se que os trocadores de calor representam 62,3% dos gastos com equipamentos no cenário base.

Tabela 7.3 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de carbonato de glicerol.

Equipamento	Valor (US\$)
Bomba	
P-100	12.714,07
P-101	9.039,79
Trocadores de calor	
E-100	5.562,74
E-101	7.009,65
E-102	5.405,34
Reator	
CSTR-100	14.363,09
Colunas de destilação	
T-100	79.775,27
T-101	38.487,04
T-102	148.796,28
Hidrociclone	
-	1.100,06
Total	321.153,27
Custo total dos equipamentos na planta	772.888,01
Investimento fixo	3.895.355,59
Capital de giro	687.415,69
Investimento total	4.582.771,28

Figura 7.3 – Distribuição de custos dos equipamentos para produção de carbonato de glicerol.



Fonte: autoria própria

O detalhamento do custo de produção é apresentado na Tabela 7.4. A Figura 7.4 mostra a distribuição dos custos relatados na Tabela 7.4. Diferentemente da produção de acroleína, o gasto com matéria-prima representa a maior parcela do custo de produção no cenário base para o carbonato de glicerol.

É importante pontuar que se supôs o prazo de troca do catalisador de 6 meses, devido à ausência de dados nos estudos cinéticos avaliados sobre o tempo para troca ou impacto temporal da desativação do catalisador no rendimento. Sendo assim, o impacto do catalisador nos custos de produção pode variar de maneira relevante.

Tabela 7.4 – Custo de produção de carbonato de glicerol.

Custo de produção	Valor (US\$)
Custos diretos	
Matérias-primas	
Glicerol	3.686.140,81
Dimetilcarbonato	7.446.183,55
Catalisador	10.673,04
Utilidades	
<i>Cooling Water</i>	324,99
<i>LP Steam</i>	120.261,77
<i>Fired Heat 1000</i>	125.552,80
<i>Refrigerant 1</i>	163.724,34
Eletricidade	267,78
Disposição de efluentes	11.664,23
Mão-de-obra	57.115,25
Supervisão técnica	8.567,29
Manutenção e reparos	233.721,34
Suprimentos operacionais	35.058,20
Encargos de laboratório	8.567,29
Patentes e royalties	446.717,66
Subtotal	12.354.540,33
Custos indiretos	
Empacotamento e estocagem	179.642,33
Impostos locais	58.430,33
Seguro	19.476,78
Subtotal	268.639,34
Despesas gerais	
Custos administrativos	44.910,58
Distribuição e venda dos produtos	1.489.058,86
Pesquisa e desenvolvimento	744.529,43
Subtotal	2.278.498,88
Custo de produção	14.890.588,65
Receita	101216810,48
Lucro líquido anual	86.326.221,83
Valor presente líquido (VPL)	531.245.200,50
Taxa interna de retorno (TIR)	308%
Tempo de <i>payback</i>	< 1 mês

Figura 7.4 – Distribuição dos custos de produção de carbonato de glicerol.



Fonte: autoria própria

Os resultados de receita anual e lucro líquido anual, mostrados na Tabela 7.4, não são suficientes para indicar a viabilidade ou não da implementação de uma planta química. Por tratar-se de um investimento de longo prazo, a análise do retorno financeiro ao longo do tempo se faz necessária para comprovar sua vantagem em relação a um outro investimento que teria retorno garantido. Dessa forma é necessário que se estabeleça a taxa mínima de atratividade (TMA), ou seja, definir o mínimo de retorno esperado para esse projeto. Através dessa taxa é possível calcular o valor presente líquido (VPL) do fluxo de caixa da planta, isto é, determinar o valor presente de cada entrada e saída, descontada a taxa de juros (TMA). Sendo assim, caso o valor do VPL seja positivo, a implementação do projeto será de fato vantajosa. É interessante também realizar, caso possível, o cálculo da taxa interna de retorno (TIR) do projeto, que é definida como a taxa de juros para a qual o VPL é igual a zero e pode ser interpretada como a taxa de rendimento deste investimento. Em suma, quando a TIR é maior que a TMA, o projeto será mais vantajoso do que a aplicação desse dinheiro em um outro investimento que rende a uma taxa conhecida (TMA).

Como pode ser observado na Tabela 7.4, o processo de produção do carbonato de glicerol gerou um lucro líquido anual de US\$ 86.326.221,83. O VPL encontrado após três anos de construção e vinte anos de operação da planta foi de US\$ 531.245.200,50 para uma TMA de 10%. A TIR do projeto resultou em 308% e o tempo de *payback* em menos de um mês.

Apesar da atratividade muito promissora do cenário-base, é necessário considerar que o carbonato de glicerol ainda é um produto emergente como químico de plataforma, cujo preço de mercado tenderia a diminuir com o ganho de escala. É possível que, por esse motivo, o preço encontrado, além de ter sido o único, esteja desproporcionalmente elevado.

Para que fosse feita uma análise mais abrangente em relação à viabilidade da planta estudada, realizou-se o cálculo do preço de equilíbrio do carbonato de glicerol para que o VPL seja igual a zero, encontrando-se US\$ 0,918/kg. Considerando que Xu e Xu (2018) utilizaram o preço de US\$ 3,50/kg em seu trabalho e o mesmo apresentou VPL positivo, tem-se como plausível a atratividade da planta como investimento mesmo em um cenário de ganho de escala e redução do preço de mercado do carbonato de glicerol.

8. CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizada a simulação dos processos de produção da acroleína e carbonato de glicerol, empregando o glicerol oriundo da produção de biodiesel como matéria-prima. As simulações foram realizadas no simulador comercial Aspen HYSYS® v8.8. A capacidade da planta foi determinada a partir da produção média nacional de biodiesel. Os balanços de massa e energia de cada equipamento foram calculados no simulador, assim com o consumo de matérias-primas e utilidades. Com esses dados foi realizado o projeto dos equipamentos, conforme metodologia apresentada no Capítulo 5. Conhecendo-se as especificações dos equipamentos, foi feita a análise de viabilidade econômica, conforme relatado no Capítulo 6.

Para a planta de produção de acroleína, o investimento total necessário foi estimado em US\$ 16,44 milhões e o custo de produção anual foi calculado em US\$ 12,78 milhões. Tendo sido assumido o valor de mercado de US\$ 2,61/kg, obteve-se um prejuízo anual de US\$ 2,69 milhões. A principal desvantagem que pode ser citada em relação ao processo foi o alto grau de diluição da corrente de entrada, o que veio a elevar o custo de vários dos equipamentos e utilidades empregados, assim como o dispêndio com a disposição de efluentes. Particularmente, o impacto no custo do trocador de calor anterior ao reator no processo também evidencia a necessidade de que sejam avaliadas formas de reduzir ou mitigar as desvantagens da síntese da acroleína em fase líquida.

Quanto ao carbonato de glicerol, o investimento total foi estimado em US\$ 4,58 milhões e o custo de produção anual foi calculado em US\$ 14,89 milhões. Supondo o valor de US\$ 6,00/kg para o carbonato de glicerol, encontrou-se lucro anual de US\$ 86,33 milhões. Apesar do valor expressivo encontrado para o lucro, é importante frisar que o valor utilizado em outro trabalho de simulação disponível na literatura é bem abaixo desse, contabilizando US\$ 3,50/kg. De qualquer forma, verificou-se que até uma redução de 84,7% do valor de venda do produto ainda era possível obter um VPL positivo. As principais vantagens do processo foram: alta reatividade e seletividade do catalisador selecionado, não geração de coprodutos além do metanol, facilidade de separação dos produtos e possibilidade de reciclar o dimetilcarbonato não reagido.

Portanto, observa-se que, no contexto econômico considerado neste trabalho, apenas o processo de produção de carbonato de glicerol é viável economicamente. A viabilidade do

processo de produção da acroleína ficaria condicionada a mudanças nos valores do produto, obtenção de produto com maior grau de pureza ou uso de catalisador que permita menor diluição da corrente de entrada.

Para além de questões econômicas, é importante também pontuar a elevada toxicidade da acroleína e do metanol, coproduto na síntese de carbonato de glicerol com o uso do dimetilcarbonato. Dessa forma, tem-se a necessidade de se pensar em soluções de segurança para ambos os processos estudados, ou em alternativas ao dimetilcarbonato que resultem em produtos mais “verdes”.

Ficam como sugestões para futuros trabalhos:

- Simular os processos de produção e avaliar a viabilidade econômica do processo de produção de acroleína com outros catalisadores, de preferência aqueles que permitam uma diluição menor do glicerol em água e realização da reação à temperaturas menores, assim como modificações no processo para a obtenção de produto com grau pureza mais elevado;
- Realizar uma análise de mercado aprofundada com relação ao carbonato de glicerol, de modo a verificar a possibilidade real de inserção deste produto nos mercados para o qual o composto apresenta potencial, principalmente como substituto de derivados do petróleo, de modo a se ter melhores estimativas para o seu preço;
- Realizar estudo de soluções de segurança na produção da acroleína e do carbonato de glicerol e, no caso do processo de carbonato de glicerol, estudar a viabilidade técnico-econômica de processos que gerem coprodutos menos tóxicos do que o metanol.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIZUKI, M.; OSHIMA, Y. Kinetics of Glycerol Dehydration with WO_3/TiO_2 in Supercritical Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12253–12257, 26 set. 2012.

ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, n. 1, p. 11–18, 15 abr. 2010.

ALMENA, A. et al. Integrated biodiesel facilities: review of glycerol-based production of fuels and chemicals. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, n. 7, p. 1639–1661, set. 2018.

ANEEL. **Consumidores, Consumo, Receita e Tarifa Média – Classe de Consumo**. Disponível em: <<https://sistemas.aneel.gov.br/concessionarios/administracao/samp/RelSampClasseCons.xlsx>>. Acesso em: 10 maio. 2021

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014**. Brasil, 2014.

BANU, I. et al. DESIGN AND PERFORMANCE EVALUATION OF A PLANT FOR GLYCEROL CONVERSION TO ACROLEIN. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 14, n. 3, p. 509–517, 2015.

BEIN, K.; LEIKAUF, G. D. Acrolein - a pulmonary hazard. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 55, n. 9, p. 1342–1360, set. 2011.

BIODIESELBR. **Brasil**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil>>. Acesso em: 21 maio. 2021.

BIODIESELBR. **Glicerina, loira fatal: o mercado brasileiro e as perspectivas**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/029/loira-fatal>>. Acesso em: 21 maio. 2021.

BIODIESELBR. **Publicado o edital do primeiro leilão de B13**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/regulacao/leilao/publicado-o-edital-do-primeiro-leilao-de-b13>>. Acesso em: 21 maio. 2021.

CHEMICAL ENGINEERING MAZAGINE. **2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average**. Disponível em: <<https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>>. Acesso em: 10 jun. 2020.

CHEMIZO ENTERPRISE. **Dimethyl Carbonate (DMC)**. Disponível em: <[https://www.chemizoenterprise.in/search.html?ss=Dimethyl+Carbonate+\(DMC\)](https://www.chemizoenterprise.in/search.html?ss=Dimethyl+Carbonate+(DMC))>. Acesso em: 10 maio. 2021.

COMEXSTAT. **Estatísticas de Comércio Exterior**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: 3 maio. 2021.

CORMA, A. et al. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 163–171, 1 jul. 2008.

DALIL, M. et al. Transient acrolein selectivity and carbon deposition study of glycerol dehydration over WO₃/TiO₂ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 557–563, jun. 2015.

DANOV, S. M. et al. Kinetics of vapor-phase dehydration of glycerol into acrolein on the BAO-1 heterogeneous catalyst. **Catalysis in Industry**, v. 9, n. 3, p. 189–197, jul. 2017.

DAS, B.; MOHANTY, K. A green and facile production of catalysts from waste red mud for the one-pot synthesis of glycerol carbonate from glycerol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102888, fev. 2019.

DEVI, P.; DAS, U.; DALAI, A. K. Production of glycerol carbonate using a novel Ti-SBA-15 catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 477–488, ago. 2018.

EPBR. **Leilão de biodiesel negocia 1,05 bilhão de litros, refletindo redução da mistura obrigatória**. Disponível em: <<https://epbr.com.br/leilao-de-biodiesel-negocia-105-bilhao-de-litros-refletindo-reducao-da-mistura-obrigatoria/>>. Acesso em: 21 maio 2021.

EPBR. **Qual será a direção dos preços do biodiesel no Brasil?** 5 mar. 2020. Disponível em: <<https://epbr.com.br/qual-a-direcao-dos-precos-do-biodiesel-no-brasil/>>. Acesso em: 26 maio 2021.

EPE. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis 2019**. Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro. 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados->

abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-489/Analise_de_Conjuntura_Ano_2019.pdf>. Acesso em 21 maio 2021.

ESTEBAN, J. et al. Kinetics of the production of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl and ethylene carbonate using potassium methoxide, a highly active catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 138, p. 243–251, out. 2015a.

ESTEBAN, J. et al. Phenomenological kinetic model of the synthesis of glycerol carbonate assisted by focused beam reflectance measurements. *Chemical Engineering Journal*, v. 260, p. 434–443, jan. 2015b.

FERREIRA, Camila. **Proposta de fluxograma para a purificação de glicerol provindo da produção de biodiesel**. 2018. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

GHG PROTOCOL. **Especificações do Programa Brasileiro GHG Protocol - Contabilização, Quantificação e Publicação de Inventários Corporativos de Emissões de Gases de Efeito Estufa**. 2008. Disponível em: <<http://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/15413/Especifica%20do%20Programa%20Brasileiro%20GHG%20Protocol.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 21 maio 2021.

HEBEI SUOYI NEW MATERIAL TECHNOLOGY. **Factory Price CAS 13463-67-7 Zirconium Oxide**. Disponível em: <<https://www.hbsuoyi.com/factory-price-cas-13463-67-7-zirconium-oxide.html>>. Acesso em: 10 maio. 2021.

INDIAN PLATINUM PRIVATE. **Silico Tungstic Acid**. Disponível em: <<https://www.palladiumchemicals.com/search.html?ss=Silico+Tungstic+Acid>>. Acesso em: 10 maio. 2021.

INFRAMAT. **Gamma Alumina Powder, Ultrapure Grade**. Disponível em: <<http://www.inframat.com/products/26R-0804UPG.htm>>. Acesso em: 10 maio. 2021.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**: 1ª ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

IPCC. **Global Warming of 1.5 °C**: an IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable

development, and efforts to eradicate poverty. Summary for Policymakers. 2018. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/sr15/>>. Acesso em: 21 maio 2021

KAUR, A.; ALI, A. Lithium Zirconate as a Selective and Cost-Effective Mixed Metal Oxide Catalyst for Glycerol Carbonate Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 7, p. 2667–2679, 19 fev. 2020.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, abr. 2010.

MARKETWATCH. **Acrolein Market 2021: Revenue, Growth Rate, Market Size, Restraints, Forecast Analysis by 2026 with Top Countries Data**. Disponível em: <<https://www.marketwatch.com/press-release/acrolein-market-2021-revenue-growth-rate-market-size-restraints-forecast-analysis-by-2026-with-top-countries-data-2021-03-18>>. Acesso em: 21 maio. 2021.

MONTEIRO, M. R. et al. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109–122, mai. 2018.

MOTA C. J. A.; PINTO, B. P.; LIMA; A. L. **Glycerol** - A versatile renewable feedstock for the chemical industry: 1ª ed. Springer International Publishing, 2017.

NDA-UMAR, U. et al. An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. **Catalysts**, v. 9, n. 1, p. 15, 27 dez. 2018.

OCHOA-GÓMEZ, J. R. et al. A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical. **Organic Process Research & Development**, v. 16, n. 3, p. 389–399, 16 mar. 2012.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. Glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate using trisodium phosphate. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 68, p. 51–58, nov. 2016.

PARAMESWARAM, G. et al. Magnesia-ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate. **Molecular Catalysis**, v. 451, p. 135–142, maio 2018.

PARK, H. et al. Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 1–10, out. 2015.

PEÇANHA, R. P. **Sistemas particulados: Operações unitárias envolvendo partículas e fluídos**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

PESTANA, C. F. M. et al. Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadium-impregnated zeolite beta. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 100–105, jan. 2013.

POSADA, J. A.; RINCÓN, L. E.; CARDONA, C. A. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 282–293, maio 2012.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. **Lei nº 11.097**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm>. Acesso em: 21 maio. 2021.

QING, Y. et al. Production of glycerol carbonate using crude glycerol from biodiesel production with DBU as a catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 9, p. 1912–1919, set. 2018.

QINGDAO TWELL SANSINO IMPORT & EXPORT. **Acrolein 98pct Min.**. Disponível em: <<https://twellsansino.en.made-in-china.com/product/OXpJyzQYsnUh/China-Acrolein-98pct-Min-by-G-C-.html>>. Acesso em: 10 maio. 2021.

ROBERTS, D. M. et al. Recommendations for the Role of Extracorporeal Treatments in the Management of Acute Methanol Poisoning: A Systematic Review and Consensus Statement. **Critical Care Medicine**, v. 43, n. 2, p. 461–472, fev. 2015.

SANTANA, K. V.; MORORÓ, M. C. C.; MANHKE, L. C.; FREITAS, J. H. E. S.; NASCIMENTO, A. E.; Glicerol residual da produção de biodiesel e suas aplicações industriais por vias químicas e biotecnológicas. **VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**. Paraíba, 2016.

SEIDER, W. D. et al. **Product and process design principles: synthesis, analysis and evaluation**. 4. ed. New York: Wiley, 2017.

SHANGHAI OUJIN LITHIUM INDUSTRIAL. **Lithium**. Disponível em: <<http://www.sh-oujin.com/en/product.asp?BigClassName=Lithium>>. Acesso em: 10 maio. 2021.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2493–2504, jun. 2010.

SMIL, V. **Energy and civilization: a history**. Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 2017.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S. Kinetic Modeling, Thermodynamic, and Mass-Transfer Studies of Gas-Phase Glycerol Dehydration to Acrolein over Supported Silicotungstic Acid Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 33, p. 8113–8121, 26 ago. 2015.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S. Thermo-kinetic and diffusion studies of glycerol dehydration to acrolein using HSiW- γ -Al₂O₃ supported ZrO₂ solid acid catalyst. **Renewable Energy**, v. 114, p. 794–804, dez. 2017.

TIANJIN ENJOYCHEM. **Product Catalog**. Disponível em: <<https://enjoychem.diytrade.com/sdp/1617759/4/pl-6302001/0.html>>. Acesso em: 10 maio. 2021.

TOWLER, G. P.; SINNOTT, R. K. **Chemical engineering design: principles, practice, and economics of plant and process design**. 2. ed. Boston, MA: Butterworth-Heinemann, 2013.

TREJO GONZÁLEZ, J. A.; LONGINOTTI, M. P.; CORTI, H. R. The Viscosity of Glycerol–Water Mixtures Including the Supercooled Region. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 4, p. 1397–1406, 14 abr. 2011.

TSUKUDA, E. et al. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 9, p. 1349–1353, set. 2007.

TURTON, R. (ED.). **Analysis, synthesis, and design of chemical processes**. 5. ed. Boston: Prentice Hall, 2018.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, 2013.

WU, Y. et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and diethyl carbonate over Ce-NiO catalyst: The role of multiphase Ni. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, p. 360–368, out. 2017.

XU, C.; XU, Q. Novel Design for Simultaneous Production of Biodiesel and Glycerol Carbonate from Soybean Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 49, p. 16809–16816, 12 dez. 2018.

YADAV, G. D.; CHANDAN, P. A. A green process for glycerol valorization to glycerol carbonate over heterogeneous hydrotalcite catalyst. **Catalysis Today**, v. 237, p. 47–53, nov. 2014.

YANG, H. et al. The effects of contact time and coking on the catalytic fast pyrolysis of cellulose. **Green Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 286–297, 2017.

YOUNG, A. **Comparação da Produção de Biodiesel a partir dos Óleos de Soja e de Dendê com Etanol via Catálise Homogênea Alcalina**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

ZAUBA. **Import Data and Price of ACROLEIN** Disponível em: <<https://www.zauba.com/import-ACROLEIN-hs-code.html>>. Acesso em: 10 maio. 2021.