

PROCESSO SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA A PARTIR DO GLICEROL

R. S. Guillen¹, J. B. O. Santos^{1*}

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

*E-mail: joaobatista@ufscar.br

Nos últimos anos, a busca por combustíveis de origem renovável tem crescido rapidamente. A produção de biodiesel possui grande relevância neste cenário, sendo um combustível produzido através da transesterificação de óleos vegetais, se destacando por sua rápida expansão. No entanto, seu processo de produção gera grandes quantidades de glicerol, cerca de 10% em massa do total produzido. O acúmulo deste componente no mercado pode prejudicar o avanço da produção de biodiesel. Desenvolver processos químicos para a valorização do glicerol é de grande importância. Nesse contexto, a acroleína pode ser um produto viável, na qual utiliza-se o glicerol como matéria-prima. Seu processo de produção ocorre pela desidratação do glicerol em fase gasosa, em um reator PBR, seguida pela sua separação em uma coluna de destilação. A simulação do processo de produção de acroleína a partir do glicerol foi realizada utilizando-se o *software* Aspen Plus V.10 com o objetivo de analisar todas as etapas do processo de produção. A simulação resultou em uma conversão superior a 90% e uma seletividade acima de 85% para a acroleína.

Palavras-chave: glicerol; biodiesel; acroleína.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem crescido o interesse por rotas alternativas e sustentáveis de produção de produtos químicos. Nesse contexto, a produção de biocombustíveis, como etanol e biodiesel, tem se intensificado em todo mundo. No Brasil, em 2022, é obrigatório a utilização de 10% de biodiesel no diesel, segundo decisão tomada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) (GOV, 2022).

Segundo Parente (2003), o biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sendo composto por uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos, no qual é obtido pela transesterificação (Figura 1) de triglicerídeos com álcool de cadeia curta. Diversas matérias primas podem ser utilizadas como fonte de óleos para produção do biodiesel, como óleos vegetais, animais e de resíduos agroindustriais e domésticos (Osaki, 2011). No Brasil, cerca de 70% de todo biodiesel produzido utiliza o óleo de soja como matéria prima (ANP, 2020).

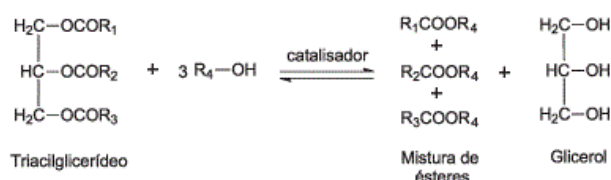


Figura 1. Reação de transesterificação.

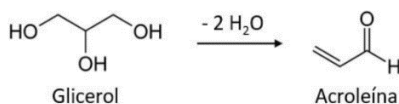
Na cadeia produtiva do biodiesel, é gerado o glicerol como subproduto, representando cerca de 10% em massa do total da produção. Com o crescente aumento da produção deste biocombustível, aumenta-se, consequentemente, a geração de glicerol, o acúmulo desse subproduto no mercado pode prejudicar a expansão da utilização do biodiesel, por isso, é necessário desenvolver processos utilizando o glicerol como matéria prima, gerando produtos de alto valor agregado. Nessa perspectiva, a produção de acroleína e ácido acrílico pode ser uma rota viável para a utilização e valorização do glicerol.

Atualmente, a maior parte da acroleína e do ácido acrílico produzido mundialmente ocorre através da oxidação parcial do propileno. O mecanismo geral consiste em duas reações em série, sendo a primeira a oxidação do propileno gerando a acroleína e água e, posteriormente, a oxidação da acroleína produzindo o ácido acrílico (Júnior *et al.*, 2017). Abaixo estão as reações envolvidas no processo:



No entanto, o propileno é um composto derivado do petróleo, sendo assim, não renovável e tende a não atender demandas futuras. O mercado global de acroleína foi estimado em 1,52 bilhões de dólares em 2021, com expectativa de 1,75 bilhões de dólares em 2026 (Guedes, 2021). Já o mercado do ácido acrílico está estimado em 22,55 bilhões de dólares em 2022 (Harkovsky, 2018).

Nesse contexto, o glicerol pode ser uma solução para a produção de acroleína e ácido acrílico de maneira sustentável e renovável, no qual, o glicerol utilizado é proveniente da cadeia produtiva do biodiesel. A acroleína pode ser obtida pela desidratação do glicerol em fase gasosa, de acordo com a reação a seguir.



Grande parte da acroleína é utilizada na síntese da metionina, uma proteína usada como suplemento na alimentação de animais, também pode ser utilizada como intermediário para a produção de biocidas e agente de tingimento de couro (Poço *et al.*, 2011).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é implementar e validar um processo de produção de acroleína utilizando glicerol como matéria prima. Utilizou-se como referência o trabalho realizado por Dimian *et al.* (2019), em que os autores simularam um processo para a produção de ácido acrílico. Para isso, a utilização de um simulador de processo é indispensável, neste estudo o processo foi simulado no Aspen Plus.

METODOLOGIA

O projeto do processo químico estudado segue a proposta inicial elaborada por Dimian *et al.* (2019), na qual, implementou-se um esquema de produção de ácido acrílico a partir do glicerol, baseando-se em dados cinéticos e termodinâmicos. No entanto, o enfoque do nosso trabalho é a produção da acroleína, um intermediário para a produção de ácido acrílico.

A reação que acontece no reator é a desidratação do glicerol, no entanto, o glicerol não é 100% convertido em acroleína, existem outras reações paralelas, no qual produzem outros compostos em menor quantidade, como: acetol, acetona, acetaldeído e ácido propiônico. Para realizar a separação destes compostos, é necessária uma coluna de destilação após a saída do reator. A corrente de acroleína é destinada para a posterior produção de ácido acrílico ou para a utilização em outros produtos químicos (Figura 2).

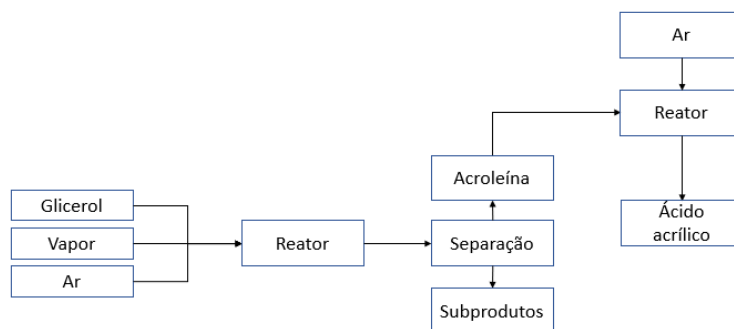


Figura 2. Fluxograma simplificado para produção de ácido acrílico.

Os dados cinéticos utilizados foram obtidos a partir do estudo de Dimian *et al.* (2019). A Tabela 1 apresenta todas as reações envolvidas no processo e também os parâmetros cinéticos utilizados na simulação.

Tabela 1. Reações e parâmetros cinéticos para a desidratação do glicerol sob catalisador de Ácido Silicotungstico.

Reações	Constante cinética (m ³ /Kg _{cat} s)	Fator preexponencial (m ³ /Kg _{cat} s)	Energia de ativação (kJ/mol)
Glicerol = Acroleína + 2H₂O	1,86 x 10 ⁻³	20,7	46
Glicerol = Acetol + H₂O	2,61 x 10 ⁻⁴	12,1	53,3
Acroleína = Acetaldeído + CO	2,31 x 10 ⁻⁵	6,3 x 10 ⁻⁵	5,0
Acroleína + H₂O = Ácido Propiônico	5,41 x 10 ⁻⁵	1,8 x 10 ⁻⁴	6,1
Acetol = Acetona + 0,5O₂	1,86 x 10 ⁻⁴	2,6	46,6

Para realizar a análise do processo químico utilizou-se o simulador de processos Aspen Plus V.10. Baseado no sistema de componentes do processo, o modelo termodinâmico escolhido para se obter os parâmetros de iteração binário foi o mesmo utilizado por Dimian *et al.* (2019), sendo o NRTL-HOC, apresentando uma aproximação satisfatória com dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta o fluxograma do processo de produção da acroleína simulado no Aspen Plus. As condições iniciais de processo utilizadas na simulação foram retiradas do trabalho de Dimian *et al.* (2019). A corrente GLICEROL possui uma composição de 85% de glicerol e 15% de água, com uma vazão total de 10000 Kg/h. Além disso, o reator é alimentado com 8500 Kg/h de vapor saturado, corrente VAPOR, a uma pressão de 6 bar e com ar comprimido a uma vazão de 1000 Kg/h na corrente AR (a função do oxigênio é reduzir a formação de coque no reator). As correntes de ar e de vapor são pré-aquecidas a 500 °C, enquanto a corrente de glicerol é aquecida a 307 °C.

O reator opera adiabaticamente, seu dimensionamento é especificado com base em seu volume (comprimento e diâmetro), densidade de partículas, fração de vazios e com o modelo cinético apresentado na Tabela 1.

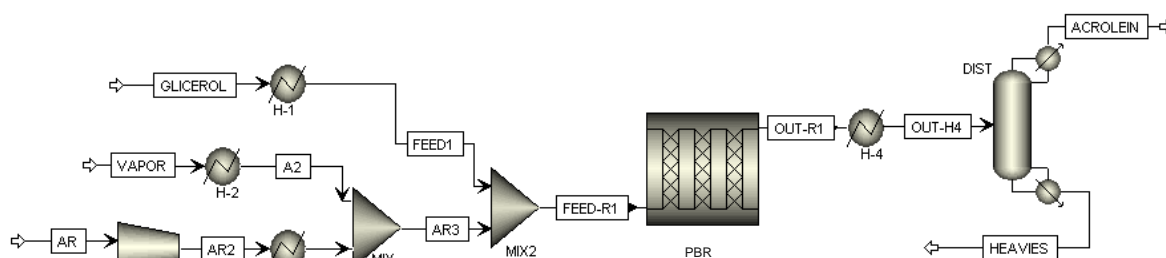


Figura 3. Fluxograma simulado para produção de acroleína.

Foi realizada uma análise de sensibilidade para verificar o comprimento ótimo do reator tubular. A Figura 4 mostra que a produção de acroleína se torna constante após o comprimento de aproximadamente 4,2 metros.

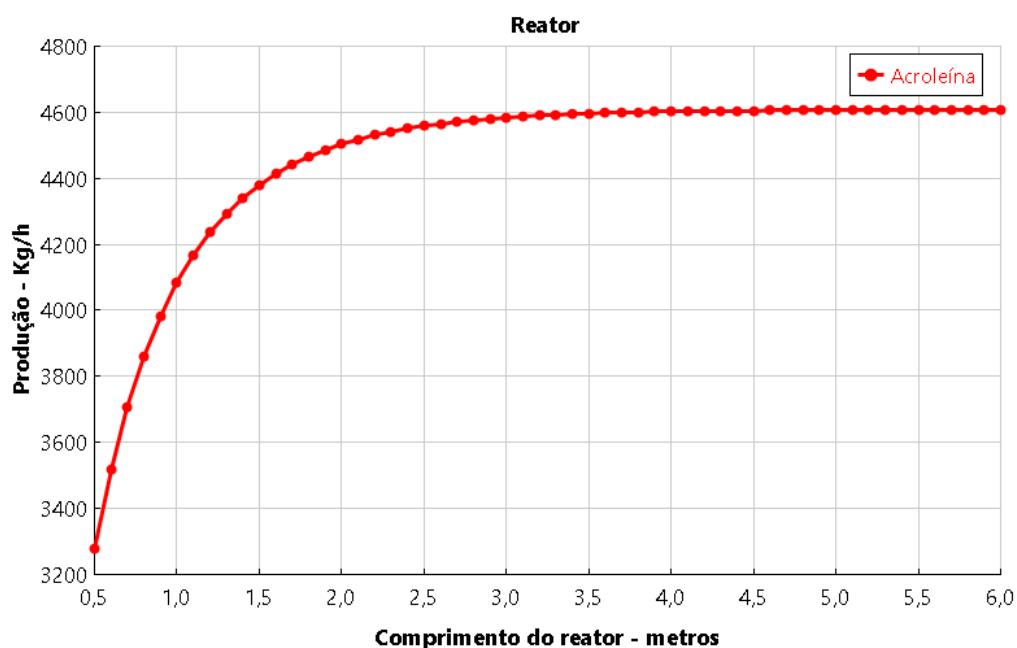


Figura 4. Análise de sensibilidade no reator.

Após a reação, a solução passa por um resfriador a 112 °C e segue para uma coluna de destilação. A coluna opera com 8 estágios, sendo alimentada no estágio 4, os parâmetros de especificação da coluna foram a vazão de destilado, sendo de 6200 Kg/h e a potência do refeedor, sendo de 1 MW. A Figura 5 mostra uma análise de sensibilidade na coluna de destilação.

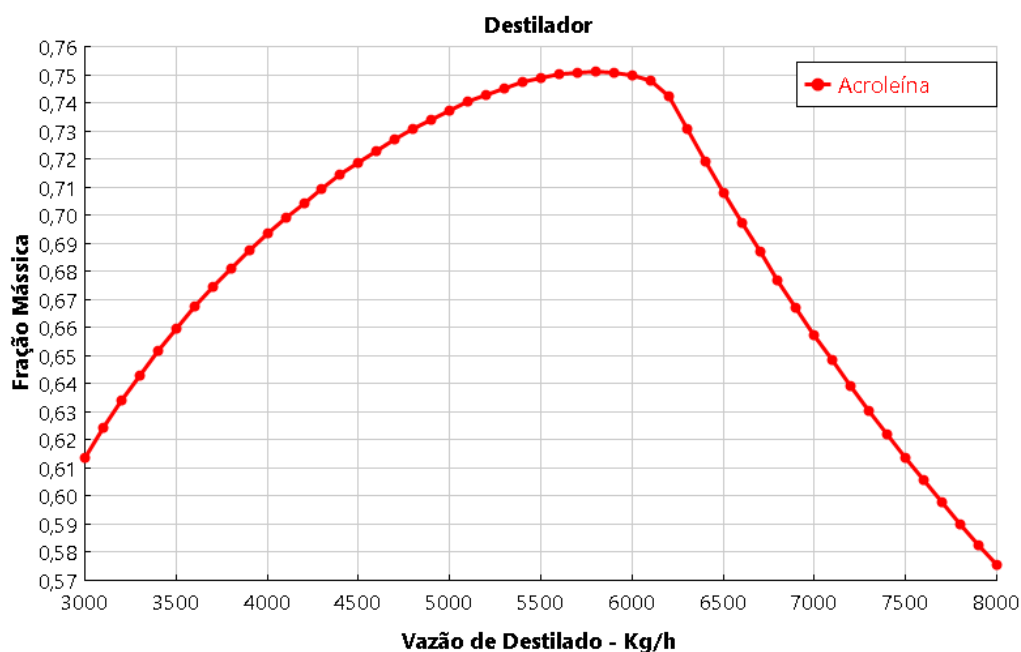


Figura 5. Análise de sensibilidade na coluna de destilação.

A Figura 6 mostra o perfil de fração mássica de acroleína na corrente de destilado em função da sua respectiva vazão. Pode-se notar que a partir de 6200 Kg/h aproximadamente, a separação deixa de ser eficiente.



A corrente HEAVIES, contém água e alguns compostos menos voláteis produzidos no reator, já a corrente ACROLEIN, contém majoritariamente a acroleína. Na Tabela 2 são mostrados com maiores detalhes as correntes envolvidas no processo, suas respectivas vazões, temperatura, pressão e composição.

Tabela 2. Composições das correntes do processo.

		FEED1	OUT-R1	ACROLEIN	HEAVIES
Temperatura	°C	302,4	257,8	70,8	127,7
Pressão	bar	4	3,35	2,5	2,5
Vazão Mássica	Kg/h	19500	19500	6200	13300
Glicerol	Kg/h	8500	9,5	0,0	9,5
Acroleína	Kg/h	0	4603,9	4602,6	1,3
Acetol	Kg/h	0	419,3	0,0	419,3
Acetaldeído	Kg/h	0	0,7	0,7	0,0
Acetona	Kg/h	0	253,4	253,3	0,1
Ácido Propiônico	Kg/h	0	2,6	0,0	2,6
Água	Kg/h	10006,3	13146,8	279,7	12867,1
Oxigênio	Kg/h	233,7	303,3	303,3	0
Nitrogênio	Kg/h	760	760,0	760,0	0
CO	Kg/h	0	0,4	0,4	0

Os resultados da simulação mostram que a conversão do glicerol foi de 99% e a seletividade em acroleína foi de 88,9%, em acetol de 6,9%, em acetona de 5,36%, em ácido propiônico de 0,05% e em acetaldeído de 0,024%. A eficiência da separação na coluna de destilação foi de 99%, um valor muito satisfatório, demonstrando um bom dimensionamento da coluna para se obter a separação da acroleína da corrente de produtos que deixa o reator.

CONCLUSÃO

A produção de acroleína pode ser realizada a partir do glicerol com uma conversão acima de 90% e seletividade acima de 85%. O processo de produção ocorre em fase gasosa, de forma contínua usando um reator PBR e a separação dos produtos é realizada em uma coluna de destilação. Os resultados obtidos após a implementação da simulação se mostraram consistentes com os dados experimentais de cinética do processo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI.

REFERÊNCIAS

- ANP. **Painéis Dinâmicos da ANP**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp>. Acesso em: 14 ago. 2022.
- DIMIAN, A.C.; BILDEA, C.S.; KISS, A.A. Applications in Design and Simulation of Sustainable Chemical Processes. Elsevier (Chapter 14), 2019.
- GOV. **MME reafirma o acerto da decisão do CNPE de manter o teor de biodiesel no diesel em 10% ao longo de 2022**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-reafirma-o-acerto-da-decisao-do-cnpe-de-manter-o-teor-de-biodiesel-no-diesel-em-10-ao-longo-de-2022>. Acesso em: 14 ago. 2022.
- GUEDES, P. H. P. de S. **Simulação e análise econômica da produção de acroleína e carbonato de glicerol a partir do glicerol**. Orientador: Raquel Massad Cavalcante, 2021. 81 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.
- HARKOVSKY, F. R. **Estudo prospectivo sobre a rota de produção de ácido acrílico a partir do glicerol**. Orientador: Luiz Fernando Leite. Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.



JÚNIOR, B. A. dos A.; MOREIRA, C. A.; ITO, L. K. T.; SOUZA, M. G. da S.; SAMPAIO, P. M. A.; PAIVA, V. U. E. **Produção de ácido acrílico a partir da oxidação catalítica do propileno.** Orientador: Prof. Dr. José Joaquín Linares León 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) — Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. **Produção de biodiesel e óleo vegetal no brasil: realidade e desafio.** Organizações rurais & agroindustriais. Vol. 13, núm. 2, pp. 227-242, 2011.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza: Tecbio, 2003

POÇO, J. G. R.; DE FREITAS, D. A.; GOMES, E. L. **Produção de acroleína a partir da glicerina sobre catalisadores mássicos e peneiras moleculares (I) – zeólitas HZSM-5 e HUS-Y.** Congresso Brasileiro de Catálise, 16. 2011.