

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Esterificação do glicerol.
Efeito do dibutil éter como solvente na
seletividade dos produtos.***

Tese de Mestrado

de

Eva Maria Lourenço Alves

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

Universidad Complutense de Madrid

Grupo de Investigação INPROQUIMA

Orientador na UCM: Doutora Aurora Santos López

Co-orientadora: Doutora Carmen María Domínguez Torre



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho 2016

Eterificação do glicerol. Efeito do dibutil éter como solvente na seletividade dos produtos.

Agradecimentos

O estudo agora apresentado beneficiou dos contributos e colaboração de algumas pessoas e instituições, a quem quero manifestar o meu vivo agradecimento.

As primeiras palavras são dirigidas à minha orientadora de investigação, Professora Doutora Aurora Santos López. Quero aqui, reafirmar o meu apreço pela sua capacidade, competência e entusiasmo académico. Agradeço a confiança e permanente disponibilidade que teve comigo, no apontar de caminhos e sugestões, sempre com a maior clareza e simpatia.

Quero, também, testemunhar a importância do estímulo, paciência e disponibilidade demonstradas pela Doutora Carmen Domínguez Torre, que, para além de co-orientadora, ganhei nela uma amiga.

Agradeço, ainda, a todos os restantes elementos do grupo de investigação INPROQUIMA, da Universidade Complutense de Madrid, pela sua abertura, pelo bom acolhimento e pela completa disponibilidade de recursos, humanos e técnicos, os quais contribuíram, em larga medida, para levar a bom porto o presente trabalho.

Tão pouco, posso deixar de incluir neste agradecimento os dedicados e disponíveis docentes do Departamento de Engenharia Química da FEUP, concretamente, os que comigo se cruzaram no meu percurso académico.

Aos meus pais e irmãs, sem os quais este trabalho não teria razão de ser.

Resumo

Por força da necessidade de reduzir a dependência dos recursos energéticos não renováveis, a produção de biodiesel tem vindo a crescer, donde decorre, conseqüentemente, o aumento da produção de glicerol.

O presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de aumentar o aproveitamento, do glicerol, derivado do biosiedel, que é produzido, cada vez em maiores quantidades.

Tendo por base a eterificação do glicerol com o terc-butanol, pretende-se beneficiar a produção de diéteres, alterando o equilíbrio com o acrescento de uma nova fase, através da adição de dibutil éter como solvente.

Nesse contexto, foram estudados os efeitos da adição do dibutil éter como solvente à reação de eterificação bem como a otimização do processo, através do estudo do efeito: da concentração de solvente; da concentração de catalisador; da temperatura e da relação molar entre os reagentes (terc-butanol e glicerol).

Do presente estudo, inferiu-se que a adição do dibutil éter à reação de eterificação entre o terc-butanol e glicerol apresenta um efeito benéfico na alteração do equilíbrio, na medida em que foi observável uma maior seletividade a diéteres.

Palavras Chave:

biodiesel; glicerol; eterificação; dibutil éter.

Resumen

La producción de biosiesel, debido a la necesidad de reducir la dependencia de los recursos energéticos no renovables, ha crecido desmesuradamente, lo que ha provocado consecuentemente un aumento de la producción de glicerol.

El presente trabajo ha sido desarrollado con la intención de ampliar la rentabilización del glicerol, derivado del biodiesel que es producido, cada vez en mayores cantidades.

Teniendo como base la eterificación del glicerol con el terc-butanol se pretende beneficiar la producción de diéteres alterando el equilibrio con el incremento de una nueva fase gracias a la adición de dibutil éter como disolvente.

En este contexto se estudiaron los efectos de la adición del dibutil éter como disolvente de reacción de eterificación, bien como la optimización del proceso, a través del estudio del efecto de la concentración del disolvente, de la concentración del catalizador, de la temperatura y de la relación molar entre los reactivos (terc-butanol y glicerol).

Del presente estudio se dedujo que la adición del dibutil éter a la reacción de eterificación entre el terc-butanol y el glicerol, tiene un efecto beneficioso en la alteración del equilibrio en la medida en la que fue observada una mayor selectividad de diéteres.

Palabras Clave: biodiesel; glicerol; eterificación; dibutil éter.

Abstract

By virtue of the need to reduce dependence on non-renewable energy resources, biodiesel production has been growing, consequently, increases glycerol production.

This work was developed in order to increase the use of glycerol, derived from biosiedel, which is produced on a large scale.

Based on the glycerol etherification with tert-butanol, is to increase the production of diethers, by changing the balance with the addition of a new phase adding dibutyl ether as solvent.

In this context, we studied the effects of adding dibutyl ether as solvent in the etherification reaction as well as optimization process, through the study of the effect of: concentration of solvent; catalyst concentration; temperature and molar ratio of reactants (tert-butanol and glycerol).

From this study, it inferred that the addition of dibutyl ether in the etherification reaction between terc-butanol and glycerol has a beneficial effect on a change of balance, once it was observed a higher diethers selectivity.

Keywords: biodiesel; glycerol; etherification; dibutyl ether.

Eterificação do glicerol. Efeito do dibutil éter como solvente na seletividade dos produtos.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Eva Maria Lourenço Alves

Segunda-feira, 4 de Julho de 2016

Eterificação do glicerol. Efeito do dibutil éter como solvente na seletividade dos produtos.

Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades do biodiesel comparadas com o diesel e diesel verde.	3
Tabela 2: Principais propriedades físico-químicas do glicerol (ACI-Science).	4
Tabela 3: Reagentes usados no trabalho experimental.	11
Tabela 4: Propriedades do catalisador comercial usado, Amberlys 15, na reação de eterificação.	12
Tabela 5: Volume dos compostos usados para a análise da solubilidade.	12
Tabela 6: Reações de eterificação efetuadas e suas condições experimentais, a 3 bar de sobrepessão, volume total de 50 mL e tempo de reação de 360 minutos.	15
Tabela 7: Especificações do método na análise com CG-FID.	16
Tabela 8: Tempos de retenção correspondentes para cada composto identificado.	17
Tabela 9: Reagentes usados na determinação da concentração de água	18
Tabela 10: Distribuição dos componentes nas duas fases, em termos percentuais.	20
Tabela 11: Constantes de equilíbrio e seletividade ao isobuteno da reação de eterificação em estudo com e sem a presença de dibutil éter.	21
Tabela 12: Concentração, em $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, de cada reagente e do ISTD na solução mãe e nas sete diluições usadas na determinação das retas de calibração.	45
Tabela 13: Condições de operação de #1.	50
Tabela 14: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc- butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.	50
Tabela 15: Condições de operação de #2.	51
Tabela 16: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc- butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.	51
Tabela 17: Condições de operação de #3.	52
Tabela 18: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc- butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.	52
Tabela 19: Condições de operação de #4.	53
Tabela 20: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc- butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.	53

Tabela 21: Condições de operação de #5.....	54
Tabela 22: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg ⁻¹ , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.	54
Tabela 23: Condições de operação de #6.....	55
Tabela 24: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg ⁻¹ , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #6.	55
Tabela 25: Condições de operação de #7.....	56
Tabela 26: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg ⁻¹ , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #7.	56
Tabela 27: Condições de operação de #8.....	57
Tabela 28: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg ⁻¹ , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #8.	57
Tabela 29: Condições de operação de #9.....	58
Tabela 30: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg ⁻¹ , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #9.	58
Tabela 31: Condições de operação de #10.	59
Tabela 32: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg ⁻¹ , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #10.	59

Índice de Figuras

Figura 1: Principais matérias-primas para a obtenção de biodiesel (adaptado de Atabani et al., 2012).	2
Figura 2: Reações reversíveis e consecutivas da formação de glicerina a partir de triglicéridos.....	3
Figura 3: Estrutura molecular do glicerol.	4
Figura 4: Imagem de SEM da Amberlyst 15 a diferentes zooms óticos (Pico, et al., 2013).....	9
Figura 5: Esquema da reação de eterificação de glicerol com terc-butanol (Pico et al., 2013).	10
Figura 6: Reator miniclave Buchiglauster.....	13
Figura 7: Esquema da instalação da eterificação de glicerol com terc-butanol.	14
Figura 8: Equipamento usado GC-FID Agilent 6850.....	16
Figura 9: Método de análise usado no CG-FID para a reação de eterificação estudada.	17
Figura 10: Equipamento de quantificação de água, TitroMatic KF 1S.	18
Figura 11: Fotografia do vial depois da separação das fases.	19
Figura 12: Conversão de terc-butanol (TB) e glicerol (G) a distintas concentrações de DBE (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	23
Figura 13: Seletividade dos monoéteres (M) e diéteres (D) a distintas concentrações de DBE (equações (8) e (9)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	24
Figura 14: Selectvidade do isobuteno (IB) a distintas concentrações de DBE (equação (5)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).....	25
Figura 15: Conversão de terc-butanol (TB) e glicerol (G) a distintas concentrações de A15 (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, P=4 bar).	26
Figura 16: Seletividade de monoéteres e diéteres a distintas concentrações de A15 (equações (8) e (9)). (Condições de operação: 70°C, relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, P=4 bar).	27
Figura 17: Seletividade ao isobuteno a distintas concentrações de A15 (equação (5)). (Condições de operação: 70°C, relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, P=4 bar).	28

Figura 18: Conversão de terc-butanol (TB) e glicerol (G) a distintas temperaturas (equações (6) e (7)) (Condições de operação: relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	29
Figura 19: Seletividade dos monoéteres e diéteres a distintas temperaturas (equações (8) e (9)). (Condições de operação: relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	30
Figura 20: Seletividade ao isobuteno a distintas temperaturas (equação (5)). (Condições de operação: relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	30
Figura 21: Conversão de terc-butanol (TB) e glicerol (G) a distintas concentrações de TB (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	31
Figura 22: Seletividade aos monoéteres e diéteres a distintas concentrações de TB (equações (8) e (9)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	32
Figura 23: Seletividade ao isobuteno (IB) a distintas concentrações de TB (equação (5)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	33
Figura 24: Conversão de terc-butanol e glicerol a vários usos de A15 (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1 e TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	34
Figura 25: Selectividade dos monoéteres e diéteres a vários usos de A15 (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1 e TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	34
Figura 26: Selectividade ao isobuteno a vários usos de A15 (equação (5)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1 e TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).	35
Figura 27: Reta de calibração do terc-butanol.	46
Figura 28: Reta de calibração do dibutil éter.	46
Figura 29: Reta de calibração do 3- tert-butoxy-1,2 propanediol.	47
Figura 30: Reta de calibração do glicerol.	47

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Introdução teórica	1
1.2	Objetivos	5
1.3	INPROQUIMA	6
1.4	Estrutura da tese.....	6
2	Contexto e estado da arte	7
3	Descrição técnica	11
3.1	Reagentes e catalisador.....	11
3.2	Procedimento Experimental	12
3.2.1	Estudo da solubilidade	12
3.2.2	Reação de eterificação.....	13
3.3	Métodos de análise	15
3.3.1	Cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (GC-FID).....	15
3.3.2	Karl-Fischer	18
4	Resultados e discussão.....	19
4.1	Distribuição dos compostos usando dibutil éter como solvente	19
4.1.1	Experimentação prévia.....	19
4.1.2	Efeito do dibutil éter como solvente na reação de eterificação	20
4.2	Estudo das condições de operação	22
4.2.1	Efeito da concentração de dibutil éter	23
4.2.2	Efeito da concentração de catalisador	26
4.2.3	Efeito da temperatura	28
4.2.4	Relação molar entre tebutanol e glicerol	31
4.3	Estabilidade do catalisador.....	33
4.4	Limitações e trabalho futuro	35
5	Conclusões	37
	Referências bibliográficas.....	39

Anexo 1	45
Anexo 2	50

Notação e Glossário

D	diéteres (1,3-di-terbutoxi-propan-2-ol e 1,2-di-terbutoxi-propan-3-ol)
DBE	Dibutil Éter
D1	1,3-di-terbutoxi-propan-2-ol
D2	1,2-di-terbutoxi-propan-3-ol
D_p	diâmetro da partícula
G	glicerol
IB	isobuteno
M	monoéteres (1-terbutoxi-propano-2,3-diol e 2-terbutoxi-propano-1,3-diol)
M1	1-terbutoxi-propano-2,3-diol
M2	2-terbutoxi-propano-1,3-diol
S_{BET}	área superficial BET
T	triéter (1,2,3-tri-terbutoxi-propano)
TB	terc-butanol
V_p	volume da partícula
wt	peso total (total weight)

Eterificação do glicerol. Efeito do dibutil éter como solvente na seletividade dos produtos.

1 Introdução

1.1 Introdução teórica

A energia tem um papel fundamental na sociedade, a ponto de determinar o estilo de vida da atualidade.

As fontes de energia, distribuídas por três grupos (fósseis, renováveis e nucleares), incluem o petróleo, o carvão, os compostos betuminosos, o gás natural, entre outros. Grande parte dos combustíveis e produtos químicos provenientes desta fonte de energia estão na origem da contaminação ambiental e emissão de gases de efeito de estufa (Demirbas, 2008).

Atualmente, a disponibilidade de energia está fortemente ligada ao bem-estar, à saúde e à longevidade do ser humano, situação que se reflete no facto de os países em vias de desenvolvimento apresentarem consumos mais baixos de energia enquanto que os países mais desenvolvidos utilizam grandes quantidades da mesma. No entanto, este cenário está a mudar de forma drástica, mudança que se acentuará nos próximos anos, quando se verificar um aumento crescente do consumo de energia nos países em vias de desenvolvimento devido ao incremento que terão tanto as suas populações como as suas economias. Para minimizar os malefícios que este tipo de energias produz no ambiente, as energias renováveis têm recebido cada vez mais atenção. Prevê-se que no ano 2040, aproximadamente metade da energia consumida será de fonte renovável (Demirbas, 2009).

Os biocombustíveis são definidos como combustíveis líquidos ou gasosos para os transportes, produzidos a partir de biomassa, entendendo-se por biomassa a fracção biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos (Diretiva 2009/28/CE de 25 de junho de 2009).

O biodiesel define-se como um conjunto de monoalquil-ésteres de ácidos gordos de cadeia longa obtidos a partir da reação entre óleos vegetais ou gorduras animais e um álcool com ou sem a presença de catalisador (Shahid et al., 2011; Ahmad et al., 2011). Uma alternativa ao biodiesel é o diesel renovável (ou diesel verde) que se define como o produto obtido num processo hidrocatalítico. Usa as mesmas matérias-primas que o biodiesel mas não necessita de aplicação de álcool. Por este processo, obtêm-se hidrocarbonetos em maior quantidade que ácidos gordos e alqui-ésteres e não se forma glicerina (Mikkonen et al., 2008; Kalnes et al., 2007).

Há mais de 350 potenciais fontes de cultivos identificadas para a obtenção de biodiesel. A grande quantidade de matérias-primas disponíveis para a produção de biodiesel representa

um dos fatores mais importantes da sua produção; estas matérias devem cumprir dois requisitos: baixos custos de produção e produção em grande escala. As matérias-primas representam 75% do custo total da produção de biodiesel, pelo que se deve escolher o cultivo mais barato, de forma a diminuir os custos de produção (Atadashi et al., 2010). Estas matérias-primas podem dividir-se em quatro categorias principais (Silitonga et al., 2011; Juan et al., 2011; Lim et al., 2010; Masjuki et al., 2010; Singh et al., 2010; Rashid et al., 2008):

- Óleo vegetal comestível;
- Óleo vegetal não comestível;
- Óleo inutilizável ou reciclado;
- Gorduras animais.

A disponibilidade das matérias-primas depende do clima, localização geográfica, condições locais do solo e práticas agrícolas. Na figura 1 apresentam-se algumas imagens de matérias-primas do biodiesel (Atabani et al., 2012).



Figura 1: Principais matérias-primas para a obtenção de biodiesel (adaptado de Atabani et al., 2012).

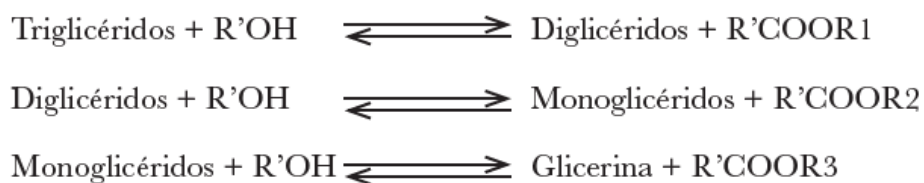
As propriedades químicas e físicas do biodiesel podem variar substancialmente em função da matéria-prima usada. Na tabela 1, apresentam-se algumas das propriedades mais importantes comparadas com as correspondentes ao diesel proveniente do petróleo e do diesel verde.

Tabela 1: Propriedades do biodiesel comparadas com o diesel e diesel verde.

Propriedades	Diesel	Biodiesel	Diesel verde
Carbono (wt %)	86,8	76,2	84,9
Hidrogénio (wt %)	13,2	12,6	15,1
Oxigénio (wt %)	0	11,2	0
Densidade relativa	0,85	0,88	0,78
Número cetano	40 - 45	45 - 55	70 - 90
Temperatura destilação (°C)	300 - 330	330 - 360	290 - 300
Viscosidade (mm ² ·s ⁻¹ , 40°C)	2 - 3	4 - 5	3 - 4
Energia (MJ·kg ⁻¹)	43	39	44

Devido à grande quantidade de oxigénio presente no biodiesel, o seu teor em carbono e hidrogénio é consideravelmente menor que nos casos do diesel e do diesel verde, o que justifica a sua menor quantidade em energia por unidade de massa. Por outro lado, geralmente, o biodiesel apresenta maiores pesos moleculares, o que é observável pelo sua maior temperatura de destilação. O diesel renovável contém parafinas no lugar dos ésteres do biodiesel, sendo por isso o seu número de cetano, notoriamente, superior.

A síntese de biodiesel é descrita, do ponto de vista químico, como a transesterificação de triglicéridos em alquil-ésteres, usando um álcool primário. A relação estequiométrica entre os triglicéridos e o álcool é de 1:3; são produzidos 3 mol de alquil-ésteres a partir de 1 mol de triglicéridos. Estes triglicéridos vão sendo convertidos através de diferentes intermédios em diglicéridos, monoglicéridos e finalmente em glicerol, mediante reações reversíveis e consecutivas, tal como se mostra na figura 2 (Santori et al., 2012; Darnoko et al., 2000).

**Figura 2:** Reações reversíveis e consecutivas da formação de glicerina a partir de triglicéridos.

A transesterificação tem lugar, normalmente, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, ainda que os primeiros sejam os maioritários (Lee et al., 2009).

A produção de gorduras e óleos aumentou em grande escala, no último século, a nível mundial, principalmente nas últimas três décadas. No entanto, só uma pequena parte destes materiais é transformado na indústria química: cerca de 81% da produção mundial de óleos é usada na indústria alimentar, 14% na indústria química e 7% como alimento. Hoje em dia, mais de 20 Mtoneladas anuais de gorduras e óleos são processadas quimicamente, dando origem a grandes quantidades de glicerina (Behr et al., 2008). O aumento do uso de biocombustíveis coincide com este aumento da produção de gorduras e óleos (Katryniok et al., 2010). Esta situação influencia grandemente o mercado do glicerol. Antes do início da produção de biodiesel, o mercado europeu de glicerol estava entre $25 \cdot 10^4$ e $4 \cdot 10^5$ toneladas por ano, enquanto que, em 2010, aumentou em 1,2 Mtoneladas anuais, facto que influenciou no preço do glicerol que estava entre 1000 e 1300€/t entre 2000 e 2003, passando para metade entre 2004 e 2006 (Knothe et al., 2010).

O propanotriol, glicerol ou glicerina ($C_3H_8O_3$), é um álcool com três grupos hidróxilo. É um composto muito abundante na natureza, sendo um componente estrutural de muitos lípidos. Na figura 3, apresenta-se um esquema da sua estrutura molecular.

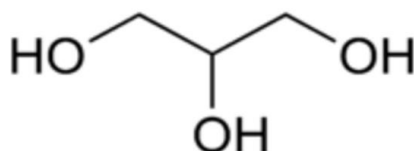


Figura 3: Estrutura molecular do glicerol.

É um dos principais solutos compatíveis já que é um composto orgânico de baixo peso molecular que mantém o equilíbrio osmótico sem interferir com o metabolismo celular (Wang et al., 2001). Apresenta-se sob a forma líquida a uma temperatura de 25°C, é higroscópico e inodoro. Tem um coeficiente de viscosidade alto e um sabor doce assim como outros poliálcoois. Algumas propriedades físico-químicas apresentam-se na tabela 2.

Tabela 2: Principais propriedades físico-químicas do glicerol (ACI-Science).

Propriedade	
Fórmula molecular	$C_3H_8O_3$
Peso molecular	92,09 g·mol ⁻¹
Densidade (20°C, 1atm)	1,297 g·cm ⁻³
Volume molar (20°C, 1 atm)	70,9 cm ³ ·mol ⁻¹
Temperatura ebulição (1 atm)	290° C
Viscosidade (20°C)	1,41 Pa·s

O glicerol é um composto inócuo e biodegradável, com uma alta estabilidade e compatível com muitas outras substâncias. Todas estas qualidades permitem utilizá-lo como hidratante, plastificante, emoliente, espessante, meio de dispersão, lubrificante, edulcorante, anticongelante ou para tratamentos corporais (Ash et al., 2004). O glicerol é também matéria-prima em diferentes processos de síntese química, como por exemplo, na produção de dendrímeros, poliéteres e poliésteres ramificados com elevada área superficial e numerosos grupos funcionais (Haag et al., 2000). Por vezes para algumas aplicações, é necessária a utilização de glicerol refinado e de elevada pureza. Além de que, no caso da sua aplicação em cosmética, alimentação ou farmácia, são necessárias mais etapas para a sua purificação, como branqueamento, desodorização e eliminação de impurezas com resinas de permuta iónico. Importa, assim, conseguir outras formas de transformação do glicerol menos onerosas.

1.2 Objetivos

O crescente aumento da produção de glicerol proveniente do biodiesel tem surgido como fator preponderante para sua otimização, de forma a rentabilizá-lo. O excesso de oferta do glicerol no mercado tem conduzido a uma desvalorização do preço, ao longo dos anos, aspeto que é preciso inverter.

Para isso, um dos processos a considerar é a reação de eterificação, que se encontra amplamente estudada, nomeadamente usando o glicerol e terc-butanol como reagentes. No entanto, outros processos deverão ser equacionados.

Na sequência de um estudo desenvolvido pelo grupo INPROQUIMA, que teve como base a mesma reação com glicerol e terc-butanol como reagentes, onde se observou que a formação de água em quantidade excessiva limita o alcance da conversão máxima e influencia negativamente o equilíbrio, o que afeta o rendimento.

Assim, é de interesse otimizar este processo pela adição de uma nova fase ao equilíbrio que permita manter separada a água (produto indesejado da reação) dos produtos desejados. Neste âmbito, procedeu-se à adição de dibutil éter como solvente ao equilíbrio, na procura de obter maiores rendimentos dos diéteres face aos monoéteres.

É, pois, um estudo que se debruça sobre o aproveitamento do glicerol para fins de produção de aditivos para o diesel e biodiesel.

O interesse que lhe reconhecemos, pelo contributo que potencialmente pode dar ao campo das ciências químicas, emerge do seu aspeto inovador.

1.3 INPROQUIMA

O grupo de investigação INPROQUIMA está enquadrado no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências Químicas da Universidade Complutense de Madrid. Baseia as suas atividades de investigação num contexto de desenvolvimento sustentável, com estudos destinados a melhorar o comportamento ambiental, a qualidade dos produtos e a segurança dos processos.

Atualmente, o grupo de investigação encontra-se a desenvolver vários projetos, onde se destacam, como principais áreas de desenvolvimento, a eterificação de glicerol na obtenção de aditivos de valor acrescentado, o tratamento de águas por processos de oxidação avançada e a descontaminação de solos por oxidação química, *in situ*.

1.4 Estrutura da tese

O presente trabalho de dissertação desenvolve-se em cinco capítulos.

No primeiro capítulo, aborda-se a questão do excesso de produção de glicerol, bem como a necessidade do seu aproveitamento através de várias reações possíveis, nomeadamente a eterificação com terc-butanol. Nele se apresentam os objetivos do estudo, cujo trabalho experimental foi desenvolvido e apoiado pelo grupo de investigação INPROQUIMA.

Ao longo do segundo capítulo, apresenta-se uma resenha bibliográfica em torno da reação de eterificação, com especial enfoque nos reagentes e principais catalisadores utilizados.

O desenvolvimento técnico e laboratorial, que constitui a parte prática do estudo, ocupa o terceiro capítulo. Nele, se identificam os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais (estudo de solubilidade e reação de eterificação) e os métodos de análise aplicados (CG-FID e Karl-Fischer).

O quarto capítulo inclui a apresentação dos resultados do trabalho experimental e reflexão sobre os mesmos.

No último capítulo, procuramos sintetizar os principais elementos de reflexão e de interpretação crítica sobre o estudo produzido.

2 Contexto e estado da arte

Atendendo à crescente quantidade de produção do glicerol, o seu aproveitamento pode constituir uma oportunidade, quer para a economia quer para o meio ambiente. Existem diversos métodos para o seu aproveitamento, entre os quais a preparação de alquil-éteres de glicerol pela reação de eterificação com álcoois ou olefinas de cadeia curta. Os éteres produzidos através deste processo podem destinar-se a numerosas aplicações, destacando-se os aditivos para combustíveis diesel, biodiesel e misturas (Chang et al., 2011; Lee et al., 2011). Desta maneira, consegue-se o aproveitamento de um subproduto e melhora-se o comportamento do biodiesel como biocombustível, uma vez que os terbutil éteres de glicerol constituem uma boa alternativa aos compostos oxigenados atualmente utilizados (metil-terbutil éter e etil-terbutil éter) (Ancillotti et al., 1998). O metil-terbutil éter é nocivo ao meio-ambiente, tendo o seu uso sido proibido em vários países; enquanto que os éteres obtidos por este processo são muito menos tóxicos (Frusteri et al., 2009).

Pela reação de eterificação do glicerol, pode obter-se uma mistura de mono-terbutil éteres (MTBG), di-terbutil éteres (DTBG) e tri-terbutil éter (TTBG), dos quais, os mais adequados para incorporar como aditivos aos combustíveis são os de maior tamanho (DTBG e TTBG), por apresentarem uma maior solubilidade (Lee et al., 2011; Melero et al., 2008).

A eterificação do glicerol pode ser levada a cabo na presença de catalisadores ácidos homogéneos, como por exemplo, o ácido p-toluenosulfónico ou líquidos iónicos ácidos de Bronsted (Lee et al., 2011). No entanto, de um ponto de vista ambiental, é mais adequado o uso de catalisadores heterogénos, como é o caso das resinas de permuta iónica como Amberlyst 15 (Pico et al., 2013; Pico et al., 2012; Klepačova et al., 2005; Klepačova et al., 2003). Também se podem utilizar outros tipos de catalisadores heterogéneos, como as sílicas mesoestruturadas impregnadas com ácido sulfónico (Pico et al., 2013; Melero et al., 2008), as zeólitas com poros de grande dimensões (Klepačova et al., 2007) e outros, como derivados de casca de amendoim impregnados com ácido sulfónico (Zhao et al., 2010).

Estas reações de eterificação do glicerol podem ser levadas a cabo com diferentes olefinas, principalmente isobuteno (Frusteri et al., 2012; Lee et al., 2010; Di Serio et al., 2010). No entanto, uma alternativa ao uso do isobuteno é a eterificação do glicerol com álcoois que favorecem a transferência de matéria, evitando a oligomerização do isobuteno e a necessidade de solventes na mistura de reação já que permitem trabalhar numa única fase (Klepačova et al., 2003). Um dos álcoois mais habituais é o terc-butanol (Pico et al., 2012; Pico et al., 2013), que é um subproduto da produção de polipropileno (Umar et al., 2008).

A reação de eterificação com o terc-butanol permite trabalhar em fase líquida e sem necessidade de solvente, uma vez que os reagentes são miscíveis e os éteres obtidos são

solúveis no meio reacional, ao contrário do que acontece com o isobuteno (Frusteri et al., 2009; Klepačova et al., 2003). Assim, melhora-se a transferência de matéria e evita-se a oligomerização do isobuteno. No entanto, as conversões obtidas com este álcool são consideravelmente inferiores às alcançadas quando se usa o isobuteno como agente eterificante, já que a água formada no primeiro caso limita consideravelmente o equilíbrio.

Foi, também, desenvolvido um sistema de otimização da eterificação de glicerina com terc-butanol em função de um algoritmo matemático (Chang et al., 2011). Este método pode aplicar-se a um sistema real e desconhecido, permitindo reduzir o número de ensaios de forma considerável. Outros autores estabeleceram uma nova rota que permite sintetizar terbutil éteres de glicerol, partindo de epicloridrina e terc-butanol como matérias-primas (Al-Lal et al., 2012). Outro estudo realizado foi a eterificação de glicerol e trebutanol num reator contínuo, analisando os efeitos da temperatura e da composição da mistura alimentada bem como a pressão sobre a conversão do glicerol, com a eliminação de água do meio de reação através do uso de zeólitos além do catalisador, o que melhora a conversão de glicerina alcançada e a seletividade aos diéteres (Ozbay et al., 2012).

Um dos parâmetros fundamentais da eterificação do glicerol, tanto com oleofinas como com álcoois, é a acidez do catalisador usado. Alguns estudos foram realizados para analisar a influência que exerce o tipo de catalisador assim como a sua concentração sobre a reação de eterificação de glicerina com terc-butanol, como por exemplo na presença de Amberlyst 15, Nafion e sílica amorfa. Foi estudada a influência da concentração de catalisador entre 0,3 e 7,5% com respeito à quantidade inicial de glicerol a 70°C e 6 horas de tempo de reação, concluindo que com o aumento da concentração de catalisador também aumenta a conversão de glicerol e que sem a presença de catalisador a reação não ocorre (Frusteri et al., 2009).

Outro estudo realizado foi sobre a influência da concentração de Amberlyst 15 na reação de glicerol com terc-butanol entre 2 e 10 wt% em relação à quantidade inicial de glicerol a 90°C e 120 min de tempo de reação. A concentração ótima foi fixada em 5 wt% para estas condições (Klepačova et al., 2003).

A influência do uso de diferentes resinas de permuta iónica na conversão de glicerol e na distribuição dos produtos na eterificação do glicerol a 60°C foi também estudada, concluindo-se que os catalisadores mais ativos são os que se apresentam na forma seca, uma vez que a água gerada inibe a atividade destas resinas. Além disso, foi observado que a água, tanto dos catalisadores como a gerada no processo, pode reagir com os éteres (hidrólise), diminuindo a seletividade aos di e triéteres devido ao deslocamento do equilíbrio no sentido dos reagentes (Klepačova et al., 2005).

O terc-butanol em contacto unicamente com o catalisador A15 dá lugar à desidratação do primeiro, originando isobuteno e água, o que influencia negativamente a terbutilação do

glicerol devido a este consumo de terc-butanol. Pelo contrário, o glicerol em meio ácido, e nestas condições de reação, não origina nenhum produto secundário (Pico et al., 2012).

A morfologia da Amberlyst 15 usada na reação de eterificação para uma relação molar entre glicerol e terc-butanol de 4:1, a 60°C, durante 480 min de tempo de reação e velocidade de agitação de 1200 rpm, com uma concentração mássica de catalisador de 7,5% relativamente à massa inicial de glicerol, foi alvo de estudo pelo grupo INPROQUIMA. Na figura 4, encontram-se imagens de três diferentes zooms de um microscópio electrónico de varrimento.

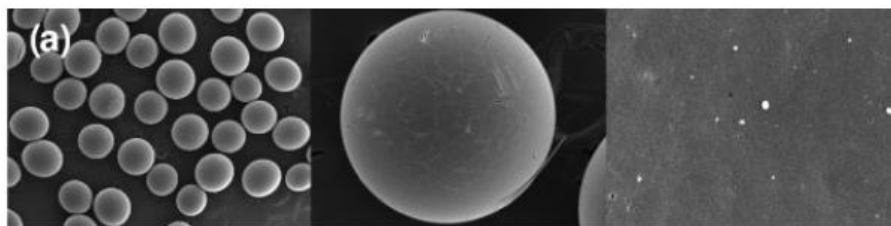


Figura 4: Imagem de microscópio electrónico de varrimento da Amberlyst 15 a diferentes zooms óticos (Pico, et al., 2013).

Alguns autores sugerem um modelo simplificado de três reações em equilíbrio consecutivas para descrever a eterificação do glicerol com o terc-butanol, agrupando os produtos em monoéteres, diéteres e triéter (Lee et al. 2010).

A reação de eterificação entre glicerol e terc-butanol dá lugar a cinco produtos principais: dois monoéteres [(1-terbutoxi-propano-2,3-diol (M1), 2-terbutoxi-propano-1,3-diol (M2)], dois diéteres [1,3-di-terbutoxi-propan-2-ol (D1) e 1,2-di-terbutoxi-propan-3-ol (D2)] e um triéter [1,2,3-tri-terbutoxi-propano (T)] (Jamroz et al., 2007).

Quando se estuda a reação partindo de terc-butanol e monoéteres (M) obtém-se, principalmente, diéteres (D) e isobuteno (IB), como subproduto da desidratação do terc-butanol (TB). Desta maneira, pode dizer-se que a terbutilação do glicerol dá lugar a uma série de reações de equilíbrio catalisadas por ácidos (Pico et al., 2012).

Na figura 5 encontra-se esquematizada a reação de eterificação de glicerol com terc-butanol.

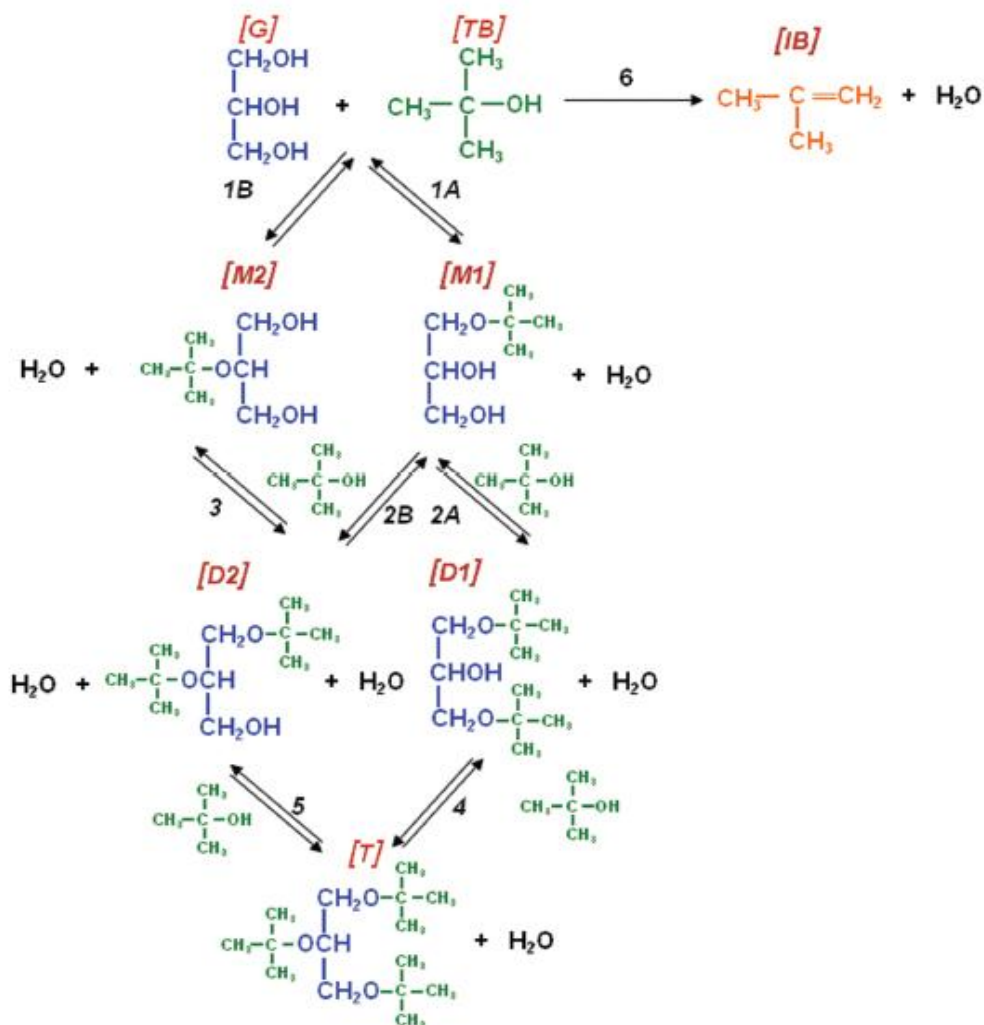


Figura 5: Esquema da reação de eterificação de glicerol com terc-butanol (Pico et al., 2013).

Visando dar continuidade ao processo desenvolvido pela INPROQUIMA, onde se observou que a presença de água no meio reativo influencia negativamente a produção de diéteres, desenha-se uma linha de investigação onde se introduziu o dibutil éter como solvente, para adicionar uma nova fase ao equilíbrio.

3 Descrição técnica

3.1 Reagentes e catalisador

Seguidamente, são descritos os vários reagentes químicos usados no desenvolvimento do presente trabalho experimental, classificados de acordo com a aplicação de cada um.

Primeiramente, na tabela 3, apresentam-se os compostos bem como a sua fórmula molecular, pureza e temperatura de ebulição. O glicerol e o terc-butanol são os reagentes da eterificação, o dibutil éter o solvente que foi introduzido, de forma a alterar a distribuição dos componentes nas fases. O 1-terbutoxipropano-2,3-diol é um dos produtos da reação de eterificação e foi usado na determinação das retas de calibração, sendo que a piridina teve a função de diluente para a medição das amostras. O pentanol foi o standard interno e o metanol foi usado na lavagem do catalisador, para efetuar os ensaios com os reusos de catalisador.

Na tabela 4, apresentam-se as características do catalisador usado nos trabalhos experimentais, Amberlyst 15 (A15). Este catalisador foi considerado o mais apropriado a esta reação pela INPROQUIMA, que procedeu ao estudo comparativo dos desempenhos de vários catalisadores (A15, A200, SBA15, ZSM5 e IRC50) (Pico et al., 2013).

Tabela 3: Reagentes usados no trabalho experimental.

Reagentes	Aplicação	Fórmula Molecular	Pureza	Casa Comercial	Temperatura de ebulição (°C)
Glicerol	Reagente	C ₃ H ₈ O ₃	99,8%	Fischer Scientific	290
Terc-butanol	Reagente	C ₄ H ₁₀ O	≥99,5%	Sigma-Aldrich	83
Dibutil éter	Solvente	C ₈ H ₁₈ O	99,3%	Sigma-Aldrich	142
1-terbutoxipropano-2,3-diol	Estudo de solubilidade	C ₇ H ₁₆ O ₃	≥97%	Sigma-Aldrich	264,8
Piridina	Diluente	C ₅ H ₅ N	≥99,5%	Scharlau	115
1-Pentanol	Standard interno	C ₅ H ₁₂ O	≥99,8%	Sigma-Aldrich	138
Metanol	Lavagem de A15	CH ₄ O	99,8%	Sigma-Aldrich	65

Tabela 4: Propriedades do catalisador comercial usado, Amberlys 15, na reação de eterificação.

Matriz	Grupo Funcional	Casa comercial	Temperatura máxima de operação (°C)	D _p (m)	V _p (cm ³ ·g ⁻¹)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)
Copolímero de estireno divinil benzeno	Ácido Sulfônico	Rohm&Haas (Fluka Analytical)	120	3 x 10 ⁻⁸	0,34	44

Na preparação de soluções, foi usada água ultrapura obtida pelo equipamento MilliQ Direct 8 da empresa Millipore, que combina técnicas de destilação, desionização e filtração, para produzir água com resistividade específica máxima de 18,2 MΩ·cm.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Estudo da solubilidade

O aspeto inovador do presente trabalho consiste na adição de dibutil éter como solvente, de forma a alterar o equilíbrio da reação de eterificação do glicerol para a formação de diéteres e triéter. Ao introduzir esta nova fase pretende-se solubilizar, nesta fase e de forma seletiva, os produtos de reação (M) e o terc-butanol, para que a reação continue nessa fase. Com o fim de conhecer como será a distribuição dos compostos ao introduzir esta nova fase, levou-se a cabo um ensaio de solubilidade. Para isso, os reagentes (glicerol e terc-butanol), dibutil éter e alguns dos produtos como água e 1-terbutoxi-propano-2,3 propanediol (M1) (o único produto disponível na forma comercial) foram misturados.

Com o fim de assemelharmos às condições experimentais que se utilizaram na reação de eterificação, este estudo de solubilidade foi realizado a 60°C. Os volumes adicionados de cada composto encontram-se indicados na tabela 5.

Tabela 5: Volume dos compostos usados para a análise da solubilidade.

Reagentes	Volume (mL)
Terc-butanol	6,0
Glicerol	6,0
Dibutil éter	5,0
1-terbutoxi-propano-2,3-diol	0,3
Água	0,3

Seguidamente, o vial foi agitado vigorosamente num misturador vortex e a mistura foi transferida para um decantador. Depois, separaram-se as fases para viais distintos, previamente tarados. Ambos foram pesados. Retirou-se uma amostra de massa conhecida de cada fase, as quais foram analisadas no CG-FID e no Karl-Fischer, de modo a determinar-se a distribuição dos compostos.

3.2.2 Reação de eterificação

As reações de eterificação levaram-se a cabo num reator modelo Miniclave da marca Buchiglauster com agitação magnética, como o da figura 6 (Pico et al., 2012).



Figura 6: Reator miniclave Buchiglauster.

O reator catalítico conta com diferentes orifícios na parte superior para a entrada e saída dos diferentes produtos e sistemas de controlo, nomeadamente pressão e temperatura. No seu interior tem um matraz de vidro borosilicato reforçado de 50 mL. Este sistema permite trabalhar em condições máximas de pressão e temperatura 10 bar e 150°C, respetivamente. A medição e o controlo da temperatura da reação foram feitos através de um termopar introduzido axialmente por uma das conexões superiores do reator.

Antes do início de cada experiência, o sistema foi purgado com azoto de modo a manter a atmosfera inerte durante toda a reação. A condução por onde se introduz o nitrogénio é também utilizada para a saída de isobuteno formado durante a reação. O isobuteno é

recolhido num frasco com cifão com volume conhecido de piridina submergida em gelo. No final da reação, foi feita a análise de igual modo que a dos outros compostos (CG-FID).

O aquecimento do reator foi realizado usando um banho de água com controlador automático de temperatura e a pressão foi controlada por um controlador automático de pressão, não ultrapassando os 3 bar no interior do reator, com um volume de 50 mL e um tempo de reação de 360 minutos.

A configuração do reator foi desenvolvida para permitir extrair amostras durante a reação usando uma seringa adaptada, figura 7.

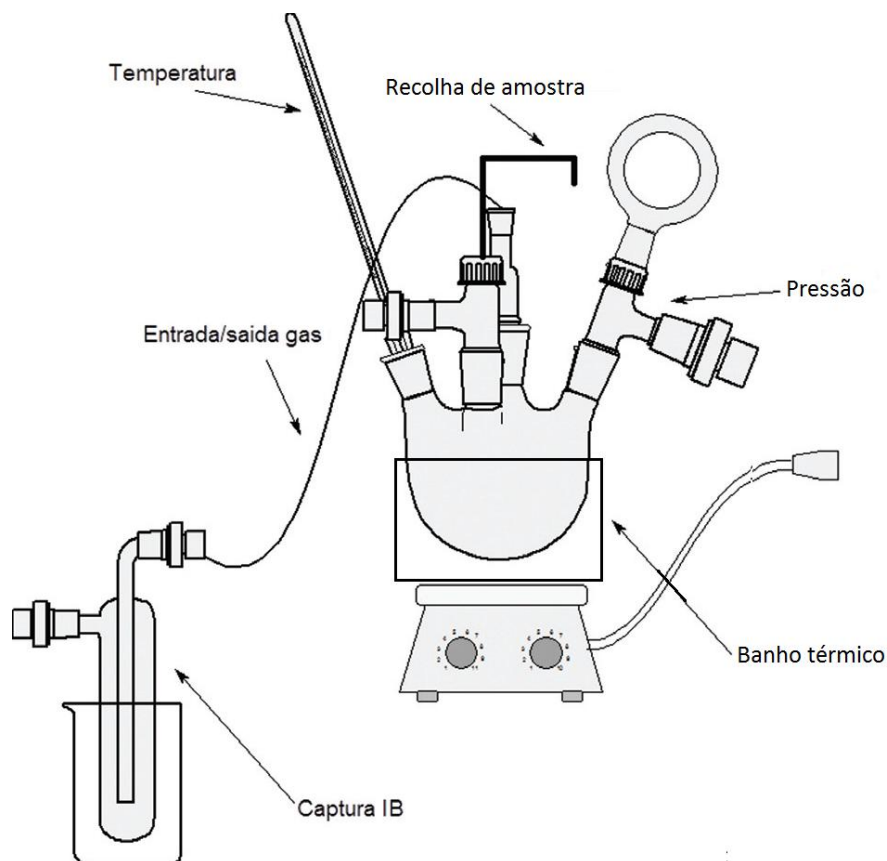


Figura 7: Esquema da instalação da eterificação de glicerol com terc-butanol.

No trabalho experimental foram levados a cabo 10 experiências (#1 a #10) cujas principais condições de operação se encontram indicadas na tabela 6. As condições de operação estudadas foram a relação molar entre terc-butanol e dibutil éter, a percentagem mássica de catalisador relacionada com a massa total inicial de reagentes introduzidos no reator (terc-butanol, glicerol e dibutil éter), a temperatura de reação, a relação molar entre terc-butanol e glicerol. Foi também estudada a estabilidade do catalisador.

Tabela 6: Reações de eterificação efetuadas e suas condições experimentais, a 3 bar de sobrepressão, volume total de 50 mL e tempo de reação de 360 minutos.

Ensaio	Temperatura (°C)	A15 % wt	Relação molar	Relação molar
			TB:G	TB:DBE
#1	70	20 (1º uso)	3:1	2:1
#2	70	20	3:1	4:1
#3	70	10	3:1	2:1
#4	70	30	3:1	2:1
#5	60	20	3:1	2:1
#6	80	20	3:1	2:1
#7	70	20	4:1	2:1
#8	70	20	5:1	2:1
#9	70	20 (2º uso)	3:1	2:1
#10	70	20 (3º uso)	3:1	2:1

3.3 Métodos de análise

3.3.1 Cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (GC-FID)

Este método é muito eficaz na determinação de compostos orgânicos, sendo a melhor técnica para identificar hidrocarbonetos e outros compostos facilmente inflamáveis. Os compostos são pirolisados por uma pequena chama de ar e hidrogénio, sendo produzidas partículas de carga elétricas. Os iões originam um sinal elétrico mediante uma diferença de potencial. Para esta análise usou-se o equipamento Agilent 6850 com uma coluna HP Innowax (30 m comprimento x 0,32 mm diâmetro interno), figura 8.



Figura 8: Equipamento usado GC-FID Agilent 6850.

Na tabela 7, encontram-se as especificações do método usado na análise para quantificar quer as amostras para obter as retas de calibração para os vários compostos, quer para a análise das amostras recolhidas na reação de esterificação de glicerina com terc-butanol.

Tabela 7: Especificações do método na análise com CG-FID.

Variável	Valor
Injetor de temperatura	230 °C
Detetor de Temperatura	300 °C
Caudal de He	7,2 mL·min ⁻¹
Caudal de Ar	400 mL·min ⁻¹
Caudal de H ₂	40 mL·min ⁻¹
Volume da amostra	1 µL

De seguida, na figura 9, está representado um esquema do método de análise em termos do aumento da temperatura e do tempo usado no mesmo equipamento.

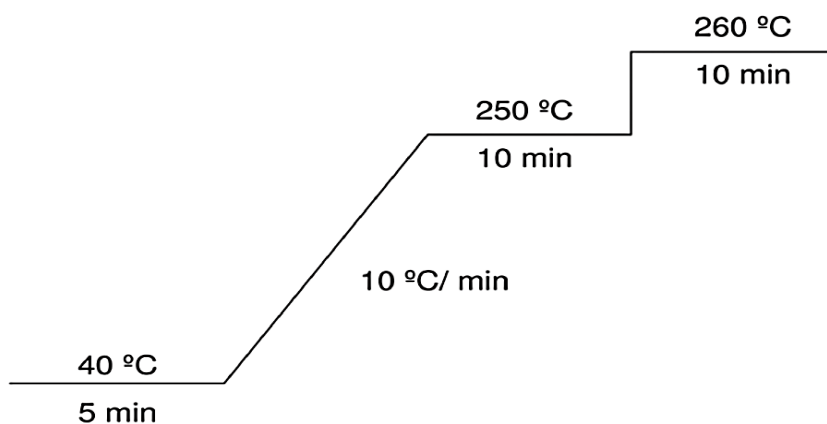


Figura 9: Método de análise usado no CG-FID para a reação de eterificação estudada.

Esta técnica de análise emite um sinal elétrico diferente para cada composto que se reflete em tempos de retenção diferentes para cada um. Na tabela 8, encontram-se os tempos de retenção (t_R) correspondentes para cada um dos compostos identificados.

Tabela 8: Tempos de retenção correspondentes para cada composto identificado.

Compostos	t_R (min)
Isobuteno	0,69
Terc-butanol	1,83
Dibutil éter	2,59
Piridina	8,30
Pentanol	9,33
1,2,3-tri-terbutoxi-propano	11,66
1,3-di-terbutoxi-propan-2-ol	13,35
1,2-di-terbutoxi-propan-3-ol	14,36
1,2-di-terbutoxi-propan-3-ol	17,17
2-terbutoxi-propano-1,3-diol	18,74
Glicerol	21,66

3.3.2 Karl-Fischer

O método Karl-Fischer consiste numa quantificação volumétrica para determinar o teor de água na amostra através de uma diluição de iodo. O equipamento utilizado foi um titulador Karl Fischer TitroMatic KF 15 com eletrodo de platina como o representado na figura 10.



Figura 10: Equipamento de quantificação de água, TitroMatic KF 15.

Todas as medições de amostras por este método são efetuadas, depois de fazer uma calibração com um standard, composto com concentração mássica conhecida tendo sido usado o Hydral standard 5.0 que possui uma concentração de água de $5000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, tabela 9. O solvente e o titulante usados foram os apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Reagentes usados na determinação da concentração de água

Reagentes	Aplicação	Casa Comercial
Hydral Methanol dry	titulante	Sigma-Aldrich
Hydral Composite 5	solvente	Sigma-Aldrich
Hydral Standard 5.0	calibrante	Sigma-Aldrich

4 Resultados e discussão

4.1 Distribuição dos compostos usando dibutil éter como solvente

O objectivo da introdução de dibutil éter como solvente na reação de eterificação entre o terc-butanol e glicerol é melhorar a produção de diéteres. Para isso, introduz-se uma nova fase (DBE) em que se solubilizem, de forma seletiva, os produtos da reação (monoéteres e diéteres) e o terc-butanol (para dar continuidade à reação até à formação de triéter) e manter a água na outra fase. Desta forma, consegue-se uma separação de fases diferente da que existe na ausência de dibutil éter, modificando-se esse equilíbrio.

4.1.1 Experimentação prévia

Foi levado a cabo um ensaio de solubilidade seguindo o procedimento experimental descrito no subcapítulo 3.2.1, por forma a observar e quantificar a mistura obtida. Na figura 11, apresenta-se uma imagem da mistura depois de decantação gravitacional onde é possível observar a existência de duas fases líquidas, uma fase de maior densidade que é hidrofóbica e uma fase menos densa, a fase hidrofílica.

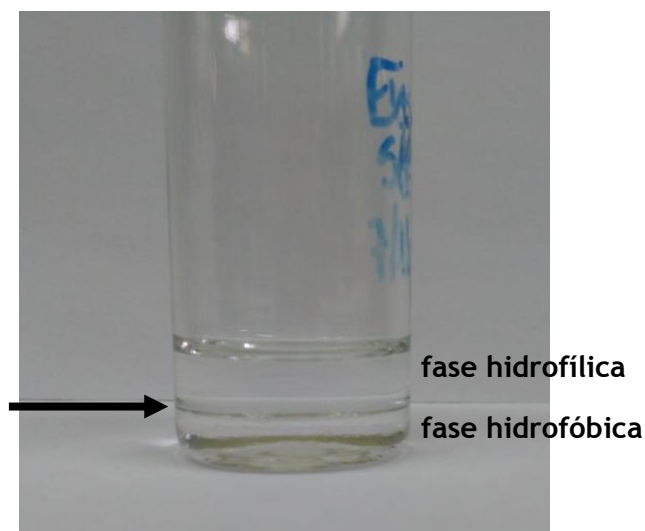


Figura 11: Fotografia do vial depois da separação das fases.

Cada fase foi analisada separadamente por CG-FID para a quantificação dos seus compostos e pelo método de Karl-Fischer para se quantificar a água presente nas mesmas.

A distribuição, em termos percentuais, dos componentes presentes nas duas fases encontra-se representada na tabela 10.

Tabela 10: Distribuição dos componentes nas duas fases, em termos percentuais.

Composto	Fase hidrofílica	Fase hidrofóbica
Terc-butanol	23,4%	76,6%
Dibutil éter	2,1%	97,9%
M1	39,3%	60,7%
Glicerol	≈ 100%	≈ 0%
Água	83,7%	16,3%

Analisando os resultados da tabela 10 da distribuição dos compostos em cada fase, pode dizer-se que é na fase rica em dibutil éter (**fase hidrofóbica**) que se encontra a maior parte tanto do terc-butanol como do monoéter. Por outro lado, a maior parte da água (83,7%) está na fase rica em glicerol (**fase hidrofílica**). Pode, por isso, dizer-se que a introdução de dibutil éter como solvente poderá modificar o equilíbrio na direção da produção de diéteres.

Espera-se portanto que a introdução deste solvente favoreça a seletividade e produção dos diéteres e triéter.

4.1.2 Efeito do dibutil éter como solvente na reação de eterificação

Para estudar a presença de dibutil éter como solvente no meio reacional em questão usou-se, como referência e para comparação, um trabalho prévio da mesma reação de eterificação realizado pelo grupo de investigação INPROQUIMA, nas seguintes condições: ausência de dibutil éter; temperatura de operação de 60°C e 80°C; 480 minutos de tempo de reação; pressão autógena, 1 bar e 5 bar; e relação molar entre terc-butanol e glicerol de 3:1, 4:1 e 5:1 (Pico et al. 2012).

Os resultados a avaliar têm em conta as constantes de equilíbrio de formação de monoéteres, K_{eq1} , e diéteres, K_{eq2} , bem como a seletividade ao isobuteno, S_{IB} , (produto não desejado da reação). Todos esses dados encontram-se na tabela 11.

As constantes de equilíbrio K_{eq1} e K_{eq2} na ausência de dibutil éter foram calculadas usando as equações (1) e (2), (Pico et al. , 2012):

$$K_{eq1} = \exp\left(26,37 - \frac{8639,46}{T}\right) \quad (1)$$

$$K_{eq2} = \exp\left(21,51 - \frac{8083,91}{T}\right) \quad (2)$$

em que T representa a temperatura absoluta, em Kelvin.

O valor da seletividade ao isobuteno, S_{IB} , na ausência de dibutil éter obteve-se também do referido trabalho (Pico et al., 2012).

Os valores em presença de dibutil éter obtiveram-se de forma experimental (#1, tabela 6). As pseudo-constantes de equilíbrio da reação foram calculadas para tempo de 360 minutos (tempo esse inferior ao necessário para se chegar ao equilíbrio naquelas condições de operação), mediante as equações (3) e (4).

$$K_{eq1} = \frac{[M]_{t=360min} \times [H_2O]_{t=360min}}{[TB]_{t=360min} \times [G]_{t=360min}} \quad (3)$$

em que [M], [H₂O], [TB] e [G] representam, respetivamente, as concentrações de monoéter, água, terc-butanol e glicerol no tempo de 360 minutos, tendo por unidade mmol·kg⁻¹.

$$K_{eq2} = \frac{[D]_{t=360min} \times [H_2O]_{t=360min}}{[TB]_{t=360min} \times [M]_{t=360min}} \quad (4)$$

sendo [D] a concentração de diéteres no tempo de 360 minutos em mmol·kg⁻¹.

Já para o cálculo da seletividade, S_{IB} , em termos percentuais, foi usada a equação (5).

$$S_{IB} = \frac{[IB]_{t=360min}}{[M]_{t=360min} + [D]_{t=360min} + [T]_{t=360min} + [IB]_{t=360min}} \times 100 \quad (5)$$

sendo [IB] a concentração de isobuteno presente na amostra no tempo de 360 minutos em mmol·kg⁻¹.

Tabela 11: Constantes de equilíbrio e seletividade ao isobuteno da reação de eterificação em estudo com e sem a presença de dibutil éter.

Condições	K_{eq1}	K_{eq2}	S_{IB} (%)
Ausência de DBE	3,26	0,13	42
Presença de DBE (#1)	>2,90	>0,98	48

Pela observação dos valores da tabela 11, pode dizer-se que a seletividade ao isobuteno é semelhante em ambos os casos, pelo que a presença de dibutil éter não parece afetar em grande medida a produção deste composto não desejado.

Analisando os valores de K_{eq1} , observa-se uma ligeira diminuição do seu valor na reação na presença de dibutil éter. No entanto, o aumento registado em K_{eq2} é muito significativo, um aumento superior a sete vezes, o que nos indica um benefício no sentido da reação dos diéteres em relação à reação sem dibutil éter como solvente.

Havendo uma diferença tão significativa nas constantes de equilíbrio dos produtos de interesse, pode, então, dizer-se que a adição de dibutil éter ao meio reativo altera benéficamente o equilíbrio, indo ao encontro do objetivo proposto.

4.2 Estudo das condições de operação

Uma vez que se conseguiu deslocar o equilíbrio no sentido de maior produção dos diéteres em comparação com o obtido sem dibutil éter (Pico et al, 2012), procede-se à discussão dos resultados sobre o efeito de diferentes variáveis de operação na presença deste solvente. Essas variáveis incluem a concentração de dibutil éter, a concentração de catalisador, a temperatura de reação e a relação molar entre terc-butanol e glicerol.

De forma a estudar o efeito de cada uma das variáveis enunciadas, foi calculado, para cada caso, a conversão dos reagentes (terc-butanol e glicerol), usando, para o efeito, as equações (6) e (7), a seletividade da glicerina aos produtos desejados (monoéteres e diéteres) pelas equações (8) e (9) e finalmente a seletividade ao isobuteno (produto indesejado) pela equação (5), vista previamente a partir dos valores obtidos experimentalmente.

$$X_{TB} = \left(1 - \frac{[TB]_{t=x \text{ min}}}{[TB]_{t=0 \text{ min}}}\right) \times 100 \quad (6)$$

sendo X_{TB} a conversão de terc-butanol no tempo x , $[TB]_{t=x \text{ min}}$ a concentração de terc-butanol no tempo x minutos e $[TB]_{t=0 \text{ min}}$ a concentração inicial de terc-butanol, estando as concentrações em $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

$$X_G = \left(1 - \frac{[G]_{t=x \text{ min}}}{[G]_{t=0 \text{ min}}}\right) \times 100 \quad (7)$$

sendo X_G a conversão de glicerol no tempo x , $[G]_{t=x \text{ min}}$ a concentração de glicerol no tempo x minutos e $[G]_{t=0 \text{ min}}$ a concentração inicial de glicerol, estando as concentrações em $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

$$S_M = \frac{[M]_{t=x \text{ min}}}{[M]_{t=x \text{ min}} + [D]_{t=x \text{ min}} + [T]_{t=x \text{ min}}} \times 100 \quad (8)$$

$$S_D = \frac{[D]_{t=x \text{ min}}}{[M]_{t=x \text{ min}} + [D]_{t=x \text{ min}} + [T]_{t=x \text{ min}}} \times 100 \quad (9)$$

sendo S_M e S_D a seletividade aos monoésteres e diésteres para tempo igual a x , respetivamente, e $[M]_{t=x \text{ min}}$ e $[D]_{t=x \text{ min}}$ a concentração de monoésteres e diésteres em $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, respetivamente, para o mesmo tempo.

A seletividade do triéster é inferior a 1% em todos os casos, pelo que se optou por não representar a sua seletividade nas figuras referentes à seletividade dos produtos.

As condições de operação de cada uma das reações levadas a cabo para o estudo dos seus efeitos, bem como as concentrações dos compostos para cada tempo analisados, as conversões e as seletividades encontram-se no Anexo 2.

4.2.1 Efeito da concentração de dibutil éter

Sendo a presença de dibutil éter o factor inovador contributivo deste estudo, primeiramente, foi estudado o efeito da sua concentração. Nesse contexto, compararam-se duas reacções (#1 e #2), variando a relação molar de terc-butanol e dibutil éter entre elas. Os resultados obtidos para a conversão de ambos os reagentes mostram-se na figura 12.

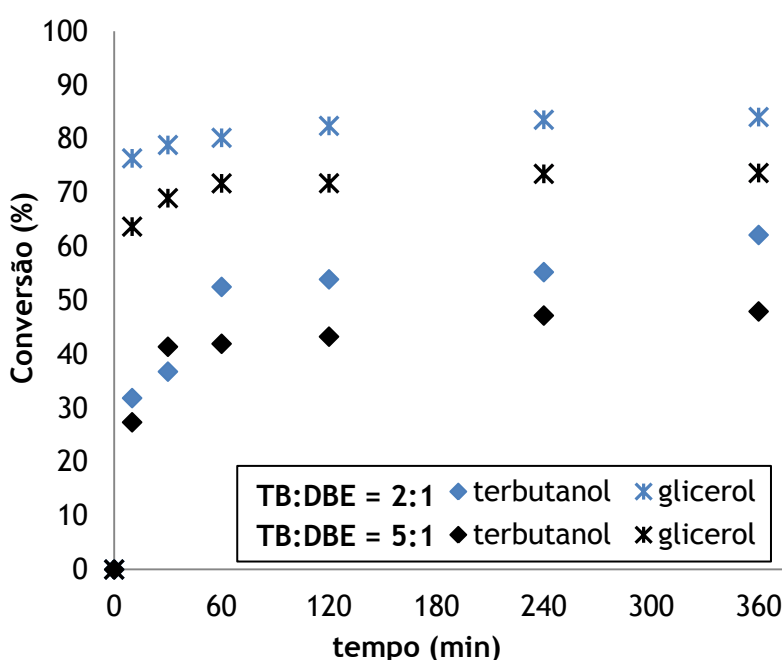


Figura 12: Conversão de terc-butanol (TB) e glicerol (G) a distintas concentrações de DBE (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).

Pela análise da figura anterior, é possível ver a evolução dos reagentes quando há variação da concentração de dibutil éter em relação a terc-butanol. Pode dizer-se que a maior conversão dos reagentes ocorre nos primeiros tempos de reação, sendo que para o glicerol a conversão é, praticamente, constante a partir dos 60 minutos. Observa-se um aumento das conversões de

ambos os reagentes quando a concentração do solvente é maior, alcançando uma conversão final de glicerol de 84% para o ensaio com maior concentração de dibutil éter (TB:DBE=2:1) e de 74% o outro ensaio (TB:DBE = 5:1). A conversão de terc-butanol no tempo final aumenta de 48% para 62% quando a relação TB:DBE passa de 5:1 a 2:1.

Seguidamente, na figura 13, apresentam-se os resultados das seletividades dos mono e diéteres para as duas concentrações de dibutil éter usadas.

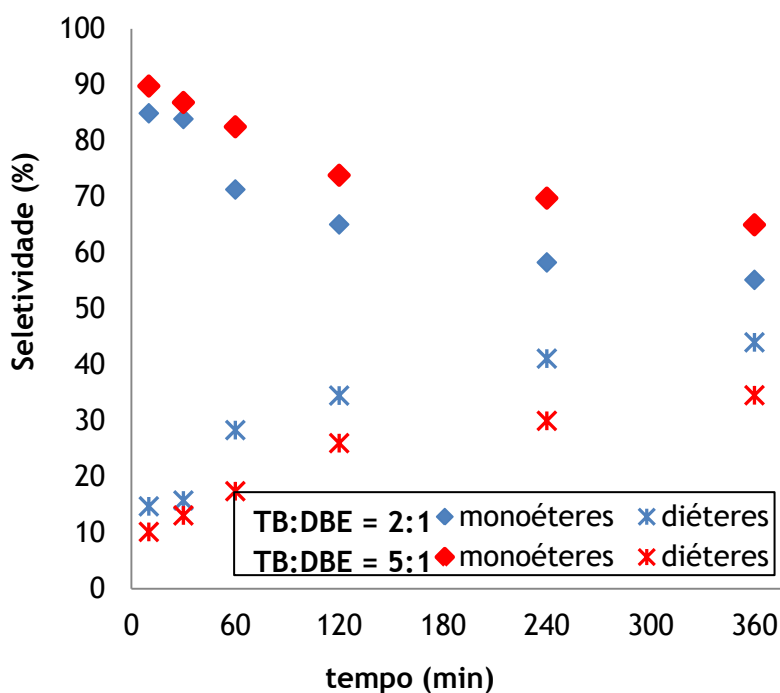


Figura 13: Seletividade dos monoésteres (M) e diésteres (D) a distintas concentrações de DBE (equações (8) e (9)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).

Como se pode observar, o ensaio com maior concentração de dibutil éter (TB:DBE=2:1) conduz a valores mais elevados de seletividade do diéter, objetivo perseguido pelo presente trabalho.

De seguida, apresentam-se os resultados obtidos para a seletividade de isobuteno, figura 14.

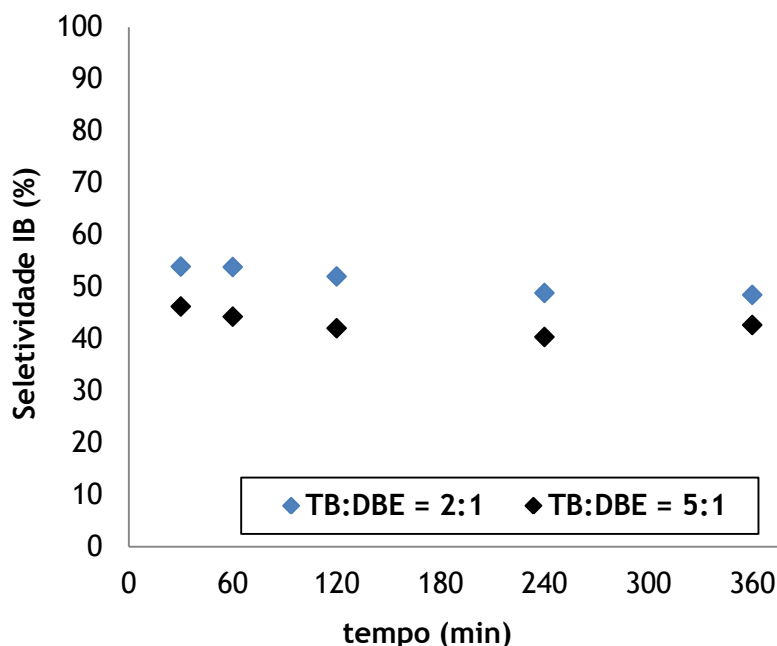


Figura 14: Seletividade do isobuteno (IB) a distintas concentrações de DBE (equação (5)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).

Em primeiro lugar, cabe destacar que a seletividade ao isobuteno é, praticamente, constante em todo o tempo de reação. Esta seletividade é maior na presença de maior concentração de DBE (TB:DBE=2:1).

A seletividade tem um valor relativamente elevado. No entanto, a nível industrial, este problema pode ser, facilmente, ultrapassado, uma vez que a recuperação deste composto, de valor acrescentado, mediante destilação, é simples, por ter uma temperatura de ebulição a -10°C, muito inferior ao de todos os outros componentes presentes nesta reação (ver tabela 3).

Foi comprovado, portanto, que um aumento da concentração de DBE no meio reacional é benéfico, já que conduz a melhores conversões dos reagentes (e portanto maior produção dos produtos de interesse), aumenta a seletividade aos diéteres e mantém uma seletividade semelhante de terc-butanol face à produção de isobuteno. Neste sentido, seria de interesse otimizar esta variável, pelo que se deveria trabalhar com maiores concentrações de solvente (TB:DBE=1:1; 1:2). Um aumento da concentração de DBE no meio reacional não seria um problema já que se poderia recuperar facilmente no final da reação.

4.2.2 Efeito da concentração de catalisador

Em trabalhos anteriores, encontrou-se que a concentração mássica de catalisador (A15), ótima para a eterificação de glicerol com terc-butanol era de 7,5% (Pico et al., 2012). No entanto, ao verificar-se uma alteração ao equilíbrio da reação na presença de DBE, é possível que se possa trabalhar com uma maior concentração. Assim, uma vez selecionada uma relação TB:DBE=2:1, estudou-se a influência desta variável trabalhando com relações mássicas de catalisador de 10% (#3), 20% (#1) e 30% (#4).

A concentração mássica de catalisador é referida em relação à massa total de reagentes e solvente introduzidos no reator (terc-butanol, glicerol e dibutil éter).

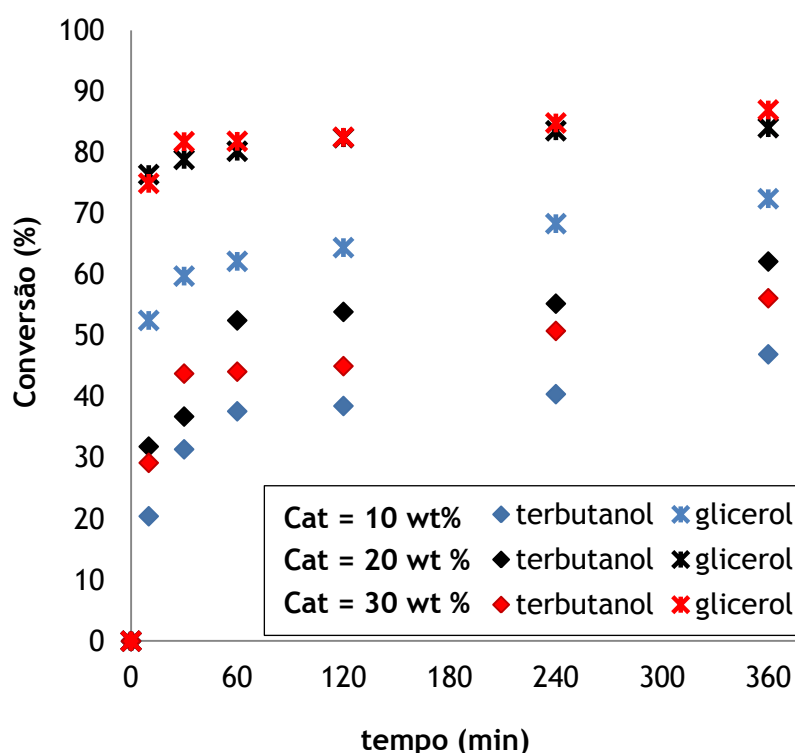


Figura 15: Conversão de terc-butanol (TB) e glicerol (G) a distintas concentrações de A15 (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, P=4 bar).

Como pode verificar-se, a conversão de ambos os reagentes aumenta à medida que aumenta a concentração de catalisador. No caso do glicerol, este aumento é mais evidente quando a concentração de catalisador passa de 10% para 20%. Contudo, as diferenças entre a concentração de 20 para 30% não são significativas.

Surpreendentemente, obtém-se uma maior conversão de terc-butanol para uma percentagem de 20% do que para 30%, o que pode ser explicado pela presença de uma grande quantidade de catalisador estando parte da sua superfície não acessível aos reagentes, o que provoca, quiçá, um mau contacto. Portanto, na presença de grandes quantidades de catalisador ($C_{A15} > 20\%$) podem surgir problemas de abrasão do mesmo devido aos contactos entre as partículas de A15.

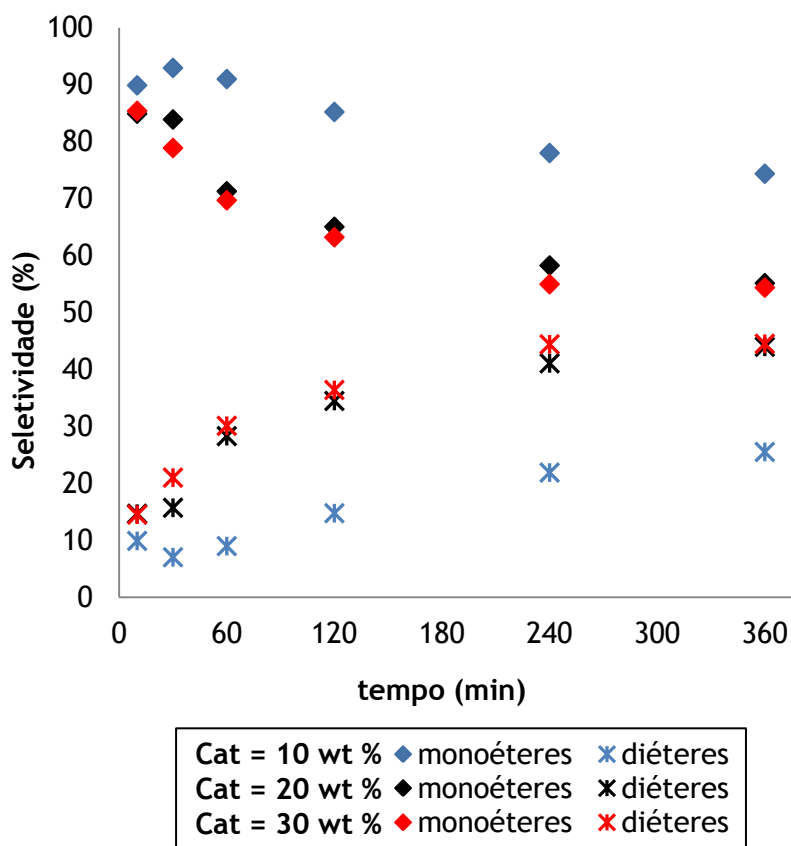


Figura 16: Seletividade de monoésteres e diésteres a distintas concentrações de A15 (equações (8) e (9)). (Condições de operação: 70°C, relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, P=4 bar).

A figura 16 apresenta a seletividade do glicerol face aos mono e diésteres para distintas cargas de catalisador. Como pode observar-se, a seletividade face aos diésteres aumenta em grande medida ao aumentar a concentração de catalisador de 10% para 20%. No entanto, quando se usa 30%, a melhoria obtida é desprezável, pelo que este uso não se justifica.

Em nenhum dos casos se atingiu o valor de equilíbrio, já que olhando para os tempos finais da figura, não se chegou a uma assíntota horizontal em nenhum dos ensaios, estando próximos do equilíbrio quando se usa 30% mássico de catalisador.

A seletividade ao isobuteno, para distintas concentrações de catalisador, é apresentada na figura 17. Esta não se vê praticamente afetada pela concentração de catalisador sendo que a tempo de reação igual a 360 minutos nas três reações em estudo tem um valor de cerca de 50%.

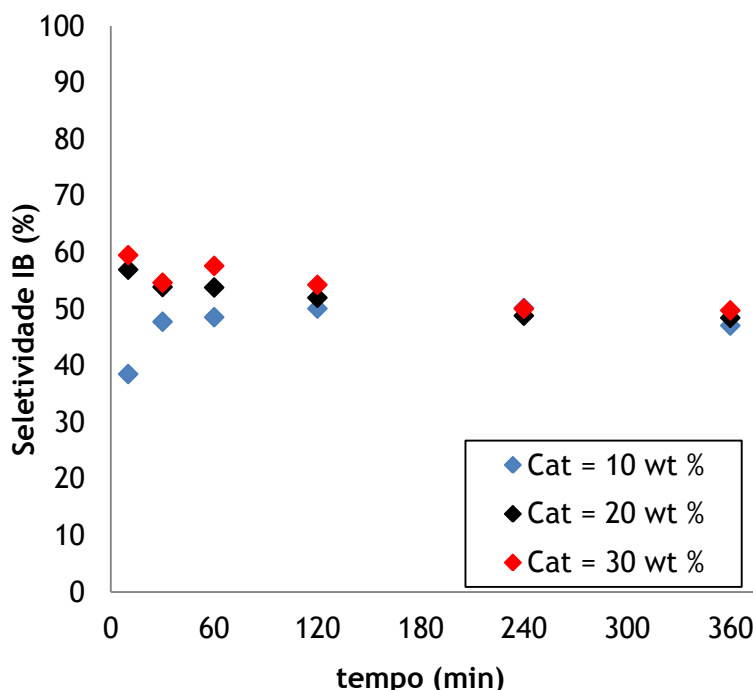


Figura 17: Seletividade ao isobuteno a distintas concentrações de A15 (equação (5)). (Condições de operação: 70°C, relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, P=4 bar).

Portanto, é conveniente trabalhar com uma percentagem mássica de catalisador de 20% já que as melhorias em relação aos 10% são significativas e o uso de concentrações superiores não se justifica, podendo ser, até, prejudicial.

4.2.3 Efeito da temperatura

Sabendo que as constantes de equilíbrio são dependentes da temperatura a que ocorre a reação, é de crucial interesse analisar o efeito que a variação de temperatura tem na reação estudada. Elegeu-se estudar o efeito desta variável no intervalo entre 60 e 80°C (#5, #1 e #6), sempre abaixo da temperatura máxima suportada pelo catalisador (120°C).

Na figura 18, é apresentada a conversão dos reagentes com a variação da temperatura.

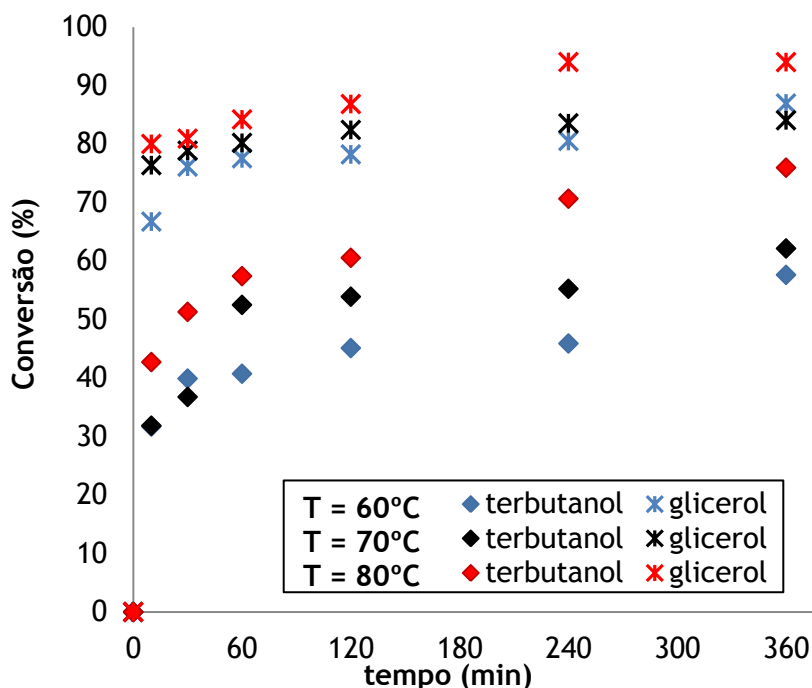


Figura 18: Conversão de terc-butanol (TB) e glicerol (G) a distintas temperaturas (equações (6) e (7)) (Condições de operação: relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, C_{A15} =20%, P =4 bar).

O aumento da temperatura tem um grande efeito na conversão dos reagentes, sendo mais evidente no caso do terc-butanol. O aumento da temperatura de 60°C para 80°C aumenta a conversão do glicerol de 87% para 94%, já a do terc-butanol aumenta de 58% para 76%.

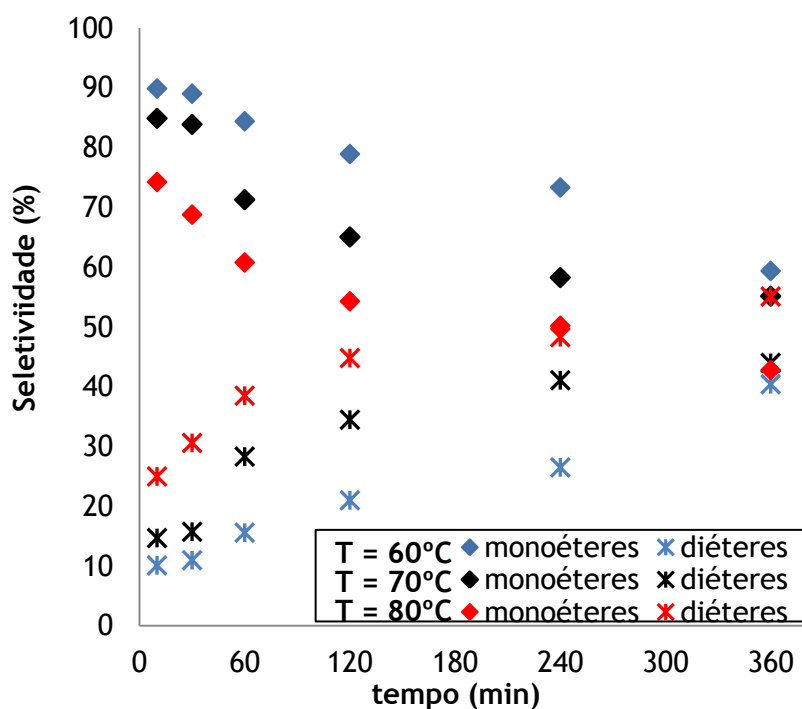


Figura 19: Seletividade dos monoéteres e diéteres a distintas temperaturas (equações (8) e (9)). (Condições de operação: relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, C_{A15} =20%, P =4 bar).

Em primeiro lugar, cabe destacar que em qualquer uma das três reações, o tempo de reação não foi suficiente para se chegar ao equilíbrio, pelo que a maiores tempos de reação, se espera uma maior seletividade aos diéteres em todos os casos.

À medida que aumenta a temperatura de reação aumenta também a seletividade aos diéteres (objetivo perseguido). A seletividade aos diéteres a 80°C no tempo final de reação chega a superar a dos monoéteres, sendo para essa temperatura S_D = 55% e S_M = 43%. Estes valores são especialmente relevantes. Graças à introdução de DBE como solvente, tem-se um novo equilíbrio de reação, que permite operar a temperaturas mais altas. A esta mesma temperatura (80°C) e na ausência de DBE, a seletividade máxima aos diéteres (uma vez alcançado o equilíbrio de reação) alcançada foi de 23% (Pico et al, 2012).

Na figura 20 observa-se a seletividade ao isobuteno às diferentes temperaturas estudadas.

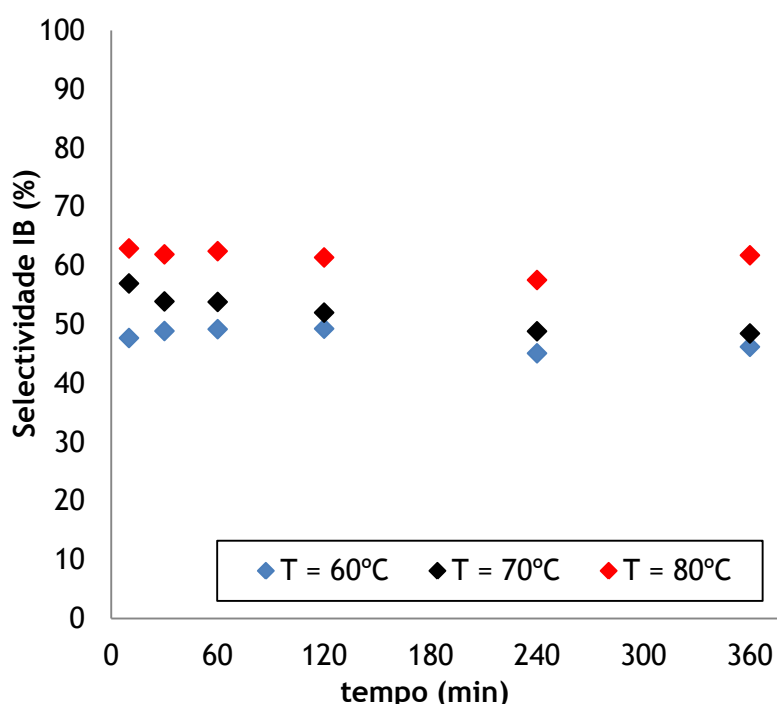


Figura 20: Seletividade ao isobuteno a distintas temperaturas (equação (5)). (Condições de operação: relações molares TB:G=3:1 e TB:DBE = 2:1, C_{A15} =20%, P =4 bar).

A seletividade ao isobuteno tem valores muito próximos para as temperatura de 60°C e 70°C mas é significativamente maior para 80°C (S_{IB} >60%). Devido a este facto, e apesar da relativamente fácil recuperação do isobuteno produzido nesta reação, seria necessário efetuar um estudo mais exaustivo (tendo em conta aspetos económicos) para determinar a conveniência em trabalhar a uma temperatura ou a outra.

4.2.4 Relação molar entre terc-butanol e glicerol

Outro fator a ter em conta é o rácio molar entre os reagentes, terc-butanol e glicerol. A relação estequiométrica desta reação para a reação total até à produção do triéter, (figura 5-esquema da reação), é de TB:G=3:1. Estudou-se o efeito desta variável para três relações de TB:G 3:1; 4:1; 5:1 - #1, #7 e #8, respetivamente.

Na figura 21 são apresentados os valores da conversão de terc-butanol e dibutil éter correspondentes a essas três reações.

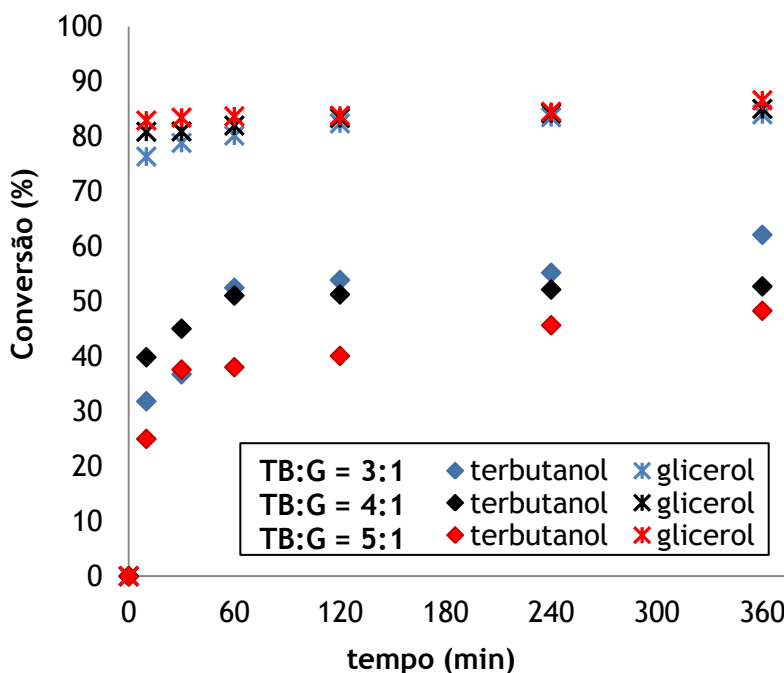


Figura 21: Conversão de terc-butanol (TB) e glicerol (G) a distintas concentrações de TB (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).

A conversão do glicerol é praticamente independente do rácio TB:G ($X_G \approx 85\%$), pelo que se pode deduzir que a relação estequiométrica entre os dois reagentes não afeta a conversão do glicerol. No entanto, e como seria de esperar, a relação molar de reagentes é determinante na conversão de terc-butanol, diminuindo esta à medida que aumenta a concentração no meio reacional.

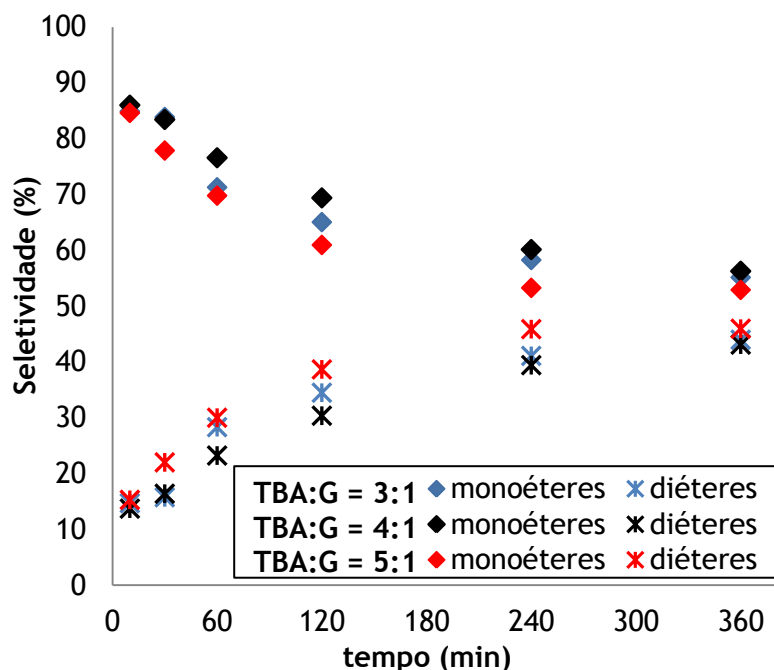


Figura 22: Seletividade aos monoésteres e diésteres a distintas concentrações de TB (equações (8) e (9)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).

A selectividade aos monoésteres e diésteres parece ser independente da relação molar entre os reagentes, terc-butanol e glicerol. Um excesso de TB no meio conduz a melhorias significativas, sendo o glicerol o reagente limitante. Portanto, é conveniente trabalhar com a relação estequiométrica da reação desejada (TB:G = 3:1) consumindo-se, assim, menores quantidades de terc-butanol.

Por outro lado, é interessante destacar que das três reações estudadas aquela onde a relação molar é de 5:1 parece estar próxima do equilíbrio, no tempo de reação de 360 minutos.

Finalmente, na figura 23, encontra-se a representação da seletividade ao isobuteno em função da relação molar TB:G.

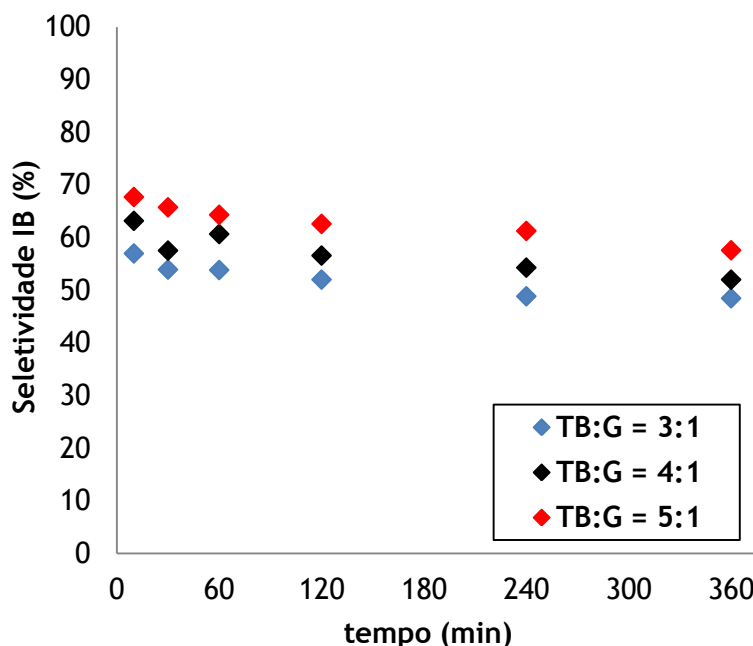


Figura 23: Seletividade ao isobuteno (IB) a distintas concentrações de TB (equação (5)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).

Sendo o isobuteno um produto indesejado cuja sua produção tem como único reagente o terc-butanol, o aumento da concentração de terc-butanol tem efeito direto sobre a seletividade do isobuteno, como se pode comprovar pela figura 23, onde para TB:G = 5:1, a seletividade chega a atingir o valor 68% na reação estudada.

Assim, se confirma que é conveniente trabalhar com a relação estequiométrica TB:G.

4.3 Estabilidade do catalisador

A estabilidade dum catalisador é um aspeto muito importante para a economia de um processo reativo, uma vez que a sua reutilização torna possível a execução de vários ciclos reagentes sem necessidade de custos acrescidos neste material. Uma elevada estabilidade do catalisador facilitará também o processo em contínuo.

Assim, foi estudada a estabilidade da A15. Para isso, depois de finalizada a reação de eterificação, o catalisador foi recuperado por filtração, lavado com água e posteriormente armazenado em metanol. Antes de o submeter a um novo ciclo catalítico, o catalisador foi colocado numa estufa a 60°C durante 12 horas para garantir a sua secagem. Nenhum outro tratamento foi utilizado. Para levar a cabo este estudo, selecionaram-se as condições de operação modelo de 70°C, 3 bar de sobrepressão, 20% de percentagem mássica de catalisador e relações molares TB:G = 3:1 e TB:DBE = 2:1.

Os resultados obtidos para 1º uso, 2º uso e 3º uso do catalisador (#1, #9 e #10), em termos de conversão de terc-butanol e glicerol, assim como as seletividades de monoésteres, diésteres e isobuteno encontram-se registadas nas figuras 24, 25 e 26.

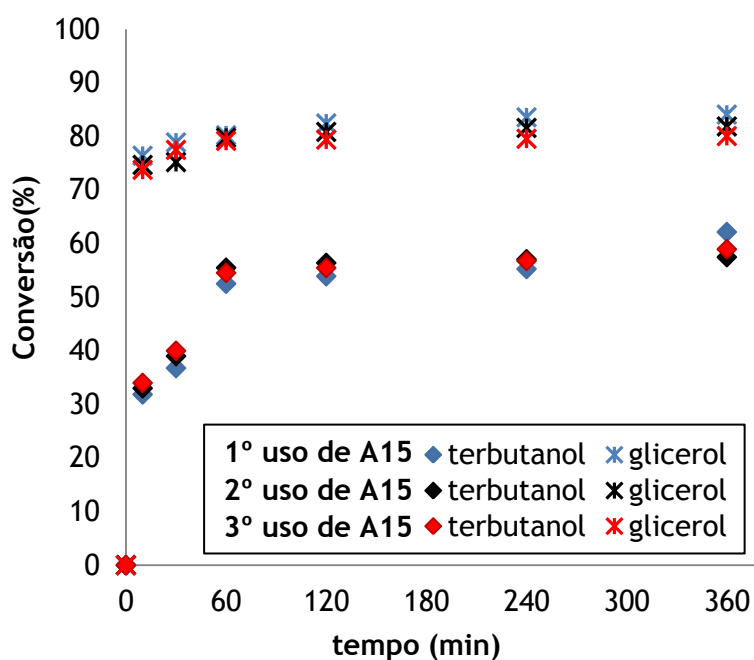


Figura 24: Conversão de terc-butanol e glicerol a vários usos de A15 (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1 e TB:G=3:1, $C_{A15}=20\%$, $P=4$ bar).

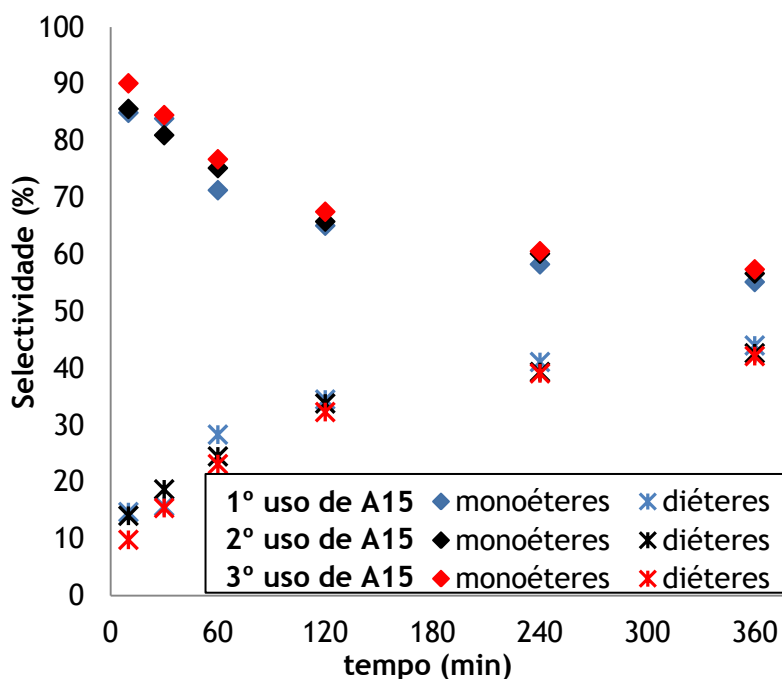


Figura 25: Selectividade dos monoésteres e diésteres a vários usos de A15 (equações (6) e (7)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1 e TB:G=3:1, $C_{A15}=20\%$, $P=4$ bar).

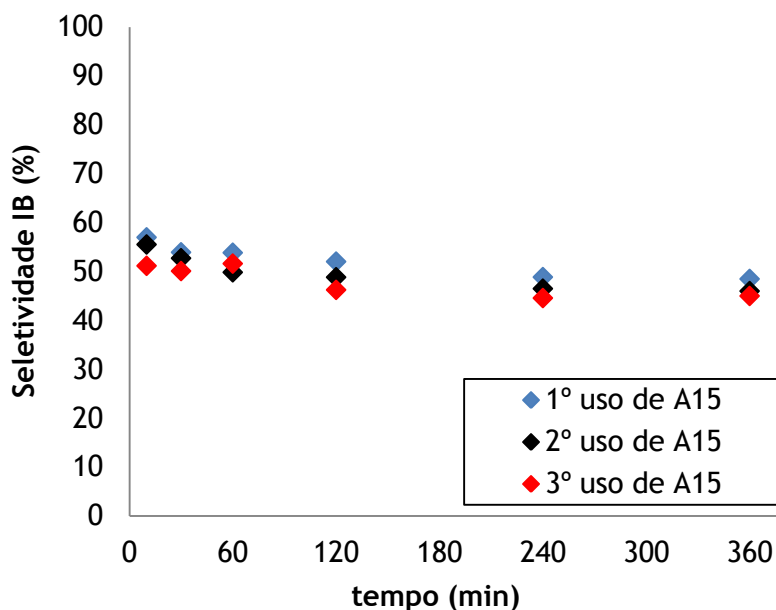


Figura 26: Selectividade ao isobuteno a vários usos de A15 (equação (5)). (Condições de operação: 70°C, relação molar TB:DBE=2:1 e TB:G=3:1, C_{A15} =20%, P=4 bar).

Pela análise dos gráficos 24, 25 e 26, podemos dizer que todos os parâmetros estudados se mantêm inalterados com o reuso do catalisador, não havendo notórios decréscimos tanto nas conversões dos reagentes como nas seletividades, tanto em relação aos produtos de interesse (monoéteres e diéteres) como ao isobuteno (produto não desejado da reação). Isto significa que não há alterações na atividade do catalisador, podendo este ser usado em ciclos catalíticos sucessivos, sendo um fator economicamente benéfico para o sistema.

4.4 Limitações e trabalho futuro

Depois da análise e discussão dos resultados apresentados no subcapítulo anterior e pela experiência retirada do trabalho laboratorial efetuado, apreende-se que um longo trabalho, com interesse a nível da otimização da reação estudada, pode ainda ser desenvolvido.

Uma das variáveis que deve ser estudada mais exhaustivamente será a relação molar entre o terc-butanol e o dibutil éter, aumentando a concentração deste último até atingir melhores resultados de seletividade face aos diéteres.

Verificados os resultados da estabilidade do catalisador com os reusos, observa-se que a sua aplicação neste sistema pode permitir o funcionamento em contínuo.

Após conferir as vantagens do dibutil éter como solvente, seria interessante usar outros solventes desta reação de eterificação para comparar características.

5 Conclusões

A título de fecho do presente trabalho, procurou-se dar contas das conclusões a que foi possível chegar, face ao enquadramento do estudo que este trabalho propôs-se realizar.

Tendo em vista determinar o comportamento dos compostos envolvidos na reação de eterificação entre glicerol e terc-butanol, procedeu-se, ao estudo prévio da solubilidade. Nesse campo, verificou-se a separação em duas fases (hidrofílica e hidrofóbica), aquando da adição do dibutil éter ao meio. Depois de analisadas ambas as fases, observou-se que a água se encontrava na fase hidrofílica, rica em glicerol, enquanto que o terc-butanol e o monoéter se encontravam na fase hidrofóbica, rica em dibutil éter, permitindo, assim, que a reação da formação de diéter pudesse prosseguir mais favoravelmente.

Depois dos resultados obtidos pelo estudo da solubilidade e tendo por base experiências anteriores, designadamente as desenvolvidas pelo grupo de investigação INPROQUIMA, fez-se variar alguns fatores, de modo a otimizar o equilíbrio no sentido da maior produção de diéteres. As variáveis consideradas foram: concentração de dibutil éter, concentração de catalisador, temperatura e relação molar entre terc-butanol e glicerol.

Do estudo da concentração de dibutil éter no meio reativo, verificou-se que o seu aumento é benéfico, comparando duas relações molares TB:DBE que foram 4:1 e 2:1. No entanto, carece de maior aprofundamento este estudo, nesse particular, designadamente, incrementando-se a concentração do solvente.

Relativamente à concentração mássica de catalisador, inferiu-se que 20% constituía o ponto ótimo de seletividade, a partir do qual qualquer incremento de concentração de catalisador se traduzia num aumento marginal de seletividade aos diéteres. Além de que, a partir daquele nível de concentração, aumenta o risco de abrasão pelo contacto entre as partículas, assim como um mau contacto entre estas e os reagentes.

É à temperatura de 80 °C (com TB:DBE=2:1 e TB:G=3:1) que se obteve a maior seletividade aos diéteres ($S_D=55\%$), tendo sido o único caso em que se verificou que esta superou a seletividade aos monoéteres($S_M=42\%$). No entanto, a esta temperatura, a seletividade ao isobuteno é também a mais elevada, pelo que será necessário eleborar um estudo económico, para se determinar qual a temperatura ideal de funcionamento desta reação.

Em relação ao rácio molar entre terc-butanol e glicerol (TB:G=5:1; 4:1; 3:1) verificou-se que a relação estequiométrica (TB:G=3:1) é a mais favorável o que é economicamente preferencial, visto o valor comercial de terc-butanol ser muito superior ao do glicerol.

Após o estudo de estabilidade do catalisador (Amberlyst 15), concluiu-se que os resultados obtidos para os três diferentes usos se mantêm praticamente inalterados em todas as características analisadas (conversão dos reagentes e seletividade aos produtos).

Para a otimização do processo reativo em estudo, tem-se que a relação molar entre os reagentes (terc-butanol e glicerol) deve ser de 3:1 e a concentração mássica percentual de catalisador (em relação à massa total inicial - terc-butanol, glicerol e dibutil éter) deve situar-se em 20%. O presente estudo permite afirmar, com alguma segurança, que a temperatura de reação é de 70°C e que a relação molar entre terc-butanol e dibutil éter é de 2:1. No entanto, estes aspetos carecem de aprofundamento.

Referências bibliográficas

- Ahmad A.L.; Mat Yasin N.H.; Derek C.J.C.; Lim J.K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 15 (1): 584-593 (2011).
- Al-Lal A.M.; Garcia-Gonzalez J.E.; Llamas A.; Monjas A.; Canoira L. A new route to synthesize tert-butyl ethers of bioglycerol. *Fuel.* 93: 632-637 (2012).
- Ancillotti F.; Fattore V. Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis. *Fuel Proc. Technol.* 57: 163-194 (1998)
- Ash M.; Ash I. Handbook of Preservatives. Synapse Info. Resources, USA (2004).
- Atabani A.E.; Silitonga A.S.; Badruddina I.A.; Mahlia T.M.I.; Masjuki H.H.; Mekhilef S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew Sustain Energy Rev.* 16(4): 2070-2093 (2012).
- Atadashi I.M.; Aroua M.K.; Aziz A.A. High quality biodiesel and its diesel engine application: a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 14 (7): 1999-2008 (2010).
- Behr A.; Eilting J.; Irawadi K.; Leschinski J.; Lindner F. Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem.* 10: 13-30 (2008).
- Chang J.S.; Chen D.H. Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42: 760-767 (2011).
- Darnoko, D.; Cheryan, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J Am Oil Chem Soc.* 77: 1263-1267 (2000).
- Demirbas A. Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines. Springer. Londres (2008).
- Demirbas A. Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs. Energy and Technology, Springer-Verlag Londres (2009).
- Directiva 2009/28/CE de 25 de junho de 2009.
- Di Serio M.; Casale L.; Tesser R.; Santacesaria E. New Process for the Production of Glycerol tert-Butyl Ethers. *Energy Fuels* 24: 4668-4672 (2010).
- Frusteri F.; Arena F.; Bonura G.; Cannilla C.; Spadaro L., Di Blasi O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Appl. Catal. A: Gen.* 367:77-83 (2009).

- Frusteri F.; Frusteri L.; Cannilla C.; Bonura G. Catalytic etherification of glycerol to produce biofuels over novel spherical silica supported Hyflon catalysts. *Bioresource Technol.* 118: 350 (2012).
- Haag R.; Sunder A.; Stumbe J.F. An approach to glycerol dendrimers and pseudo-dendritic polyglycerols. *JACS.* 122: 2954-2955 (2000).
- Jamroz M.E.; Jarosz M.; Witowska-Jarosz J.; Bednarek E.; Tecza W.; Jamroz M.H.; Dobrowolski J.C.K. Mono- di- and tri-tertbutyl ethers of glycerol. A molecular Study. *Spectrochim. Acta, Part A* 67 (3-4): 980-988 (2007).
- Juan J.C.; Kartika D.A.; Wu T.Y.; Hin T.Y. Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and noncatalytic approaches: an overview. *Bioresour. Technol.* 102 (2): 452-460 (2011).
- Kalnes T.; Marker T.; Shonnard D.R. Green diesel: a second generation biofuel. *Int J Chem Reactor Eng.* 5 (1) (2007).
- Katryniok B.; Paul S.; Belliere-Baca V.; Reye P.; Dumeignil F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chem.* 12: 2079-2098 (2010).
- Klepačova K.; Mravec D.; Bajus M. Tert-butalytion of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Appl. Catal., A* 294: 141-147 (2005).
- Klepačova K.; Mravec D.; Hajekova E.; Bajus M. Etherification of glycerol. *Pet. Coal* 45 (1-2):54-57 (2003).
- Klepačova K.; Mravec D.; Kaszonyi A.; Bajus M. *Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene.* *Appl Catal A-Gen* 328:1-3 (2007).
- Knothe G.; Krahl J.; Gerpen J.V. *The Biodiesel Handbook.* Ed. AOCS Press: Champaign, IL, USA., 2a Ed.(2010).
- Lee D.W.; Park Y.M.; Lee K.Y. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catal Surv Asia.* 13: 63-67 (2009).
- Lee H.J.; Seung D.; Filimonov I.N.; Kim H. Etherification of glycerol by isobutylene. Effects of the density of acidic sites in ion-exchange resin on the distribution of products. *Korean J. Chem. Eng.* 28:756-762 (2011).
- Lee H.J.; Seung D.; Jung K.S.; Kim H.; Filimonov I.N. Etherification of glycerol by isobutylene: Tuning the product composition. *Appl Catal A-Gen* 390:235-244 (2010).
- Lim S.; Teong L.K. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: an overview. *Renew Sustain Energy Rev.* 14 (3): 938-954 (2010).
- Masjuki H.H. Biofuel engine: a new challenge. Inaugural lecture. Malaysia: University of Malaya (2010).

- Melero J.A.; Vicente G.; Morales G.; Paniagua M.; Moreno J.M.; Roldan R.; Ezquerro A.; Perez C. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Appl. Catal., A*. 346: 44-51 (2008).
- Mikkonen S. Second-generation renewable diésel offers advantages. *Hydrocarbon Process, Int Ed*. 87: 63-66 (2008).
- Ozbay N.; Oktar N.; Dogu G.; Dogu T. Effects of sorption enhancement and isobutene formation on etherification of glycerol with tert-butyl alcohol in a flow reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51: 8788-8795 (2012).
- Pico M.P.; Romero A.; Rodriguez S.; Santos A. Etherification of Glycerol by tert-Butyl Alcohol: Kinetic Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (28), 9500-9509 (2012).
- Pico M.P.; Rosas J.M.; Rodriguez S.; Santos A.; Romero A. Glycerol etherification over acid ion exchange resins: effect of catalyst concentration and reusability. *J. Chem. Technol. Biotech.* (2013).
- Rashid U.; Anwar F.; Moser B.R.; Knothe G. Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel. *Bioresour Technol.* 99 (17): 8175-8179 (2008).
- Santori G.; Di Nicola G.; Moglie M.; Polonara F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil Refining. *Appl Energ.* 92: 109-132 (2012).
- Shahid E.M.; Jamal J. Production of biodiésel: a technical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (9): 4732-4745 (2011).
- Silitonga A.S.; Atabani A.E.; Mahlia T.M.I.; Masjuki H.H.; Badruddin I.A.; Mekhilef S. A review on prospect of Jatropha curcas for biodiésel in Indonesia. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15: 3733-3756 (2011).
- Singh S.P.; Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diésel: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (1): 200-216 (2010).
- Umar M.; Saleemi A.R.; Qaiser S. Synthesis of ethyl tert-butyl ether with tert-butyl alcohol and ethanol on various ion exchange resin catalysts. *Catal. Commun.* 9: 721-727 (2008).
- Wang Z.X.; Zhuge J.; Fang H.; Prior B.A. Glycerol production by microbial fermentation: a review. *Biotechnol Adv.* 19: 201-223 (2001).
- Zhao W.; Yang B.; Yi C.; Lei Z.; Xu J. Etherification of Glycerol with Isobutylene to Produce Oxygenate Additive Using Sulfonated Peanut Shell Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 12399-12404 (2010).

Anexo 1

Para análise e quantificação dos compostos presente na mistura reacional da reação de eterificação do glicerol com terc-butanol usando o dibutil éter como solvente foi necessário fazer um calibrado prévio usando pentanol como standard interno.

As concentrações usadas para estes calibrados foram as representadas na tabela 15 cujas unidades estão em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Tabela 12: Concentração, em $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, de cada reagente e do ISTD na solução mãe e nas sete diluições usadas na determinação das retas de calibração.

Solução	M1	Dibutil éter	Terc-butanol	Glicerol	ISTD
Solução-mãe	20000	40000	40000	40000	-
D1	5000	10000	10000	10000	1000
D2	2500	5000	5000	5000	1000
D3	1000	2000	2000	2000	1000
D4	500	1000	1000	1000	1000
D5	250	500	500	500	1000
D6	125	250	250	250	1000
D7	50	100	100	100	1000

Depois de preparadas as soluções da tabela 11 as mesmas foram analisadas no CG-FID e as áreas dos compostos presentes nas sete soluções foram registadas.

Para determinar as linhas de calibração do terc-butanol, procedeu-se do seguinte modo: para cada solução diluída, foram estudados os valores da área obtidos do CG-FID do terc-butanol e do ISTD (1-pentanol), depois dividiu-se essa área do composto pela área do ISTD ($A_{\text{TB}}^{\text{Si}}/A_{\text{ISTD}}^{\text{Si}}$); procedeu-se de igual forma com as concentrações fornecidas na tabela 11 ($C_{\text{TB}}^{\text{Si}}/C_{\text{ISTD}}^{\text{Si}}$). A figura 6 mostra os pontos calculados para todas as sete diluições bem como a reta de calibração que representa a tendência. Estes calibrados são válidos para os intervalos de concentração mostrados na tabela 11.

Para os outros reagentes (dibutil éter, 3- tert-butoxy-1,2 propanediol e glicerol) efectuaram-se os mesmos procedimentos, as suas rectas de calibração encontram-se representadas nas figuras 7, 8 e 9.

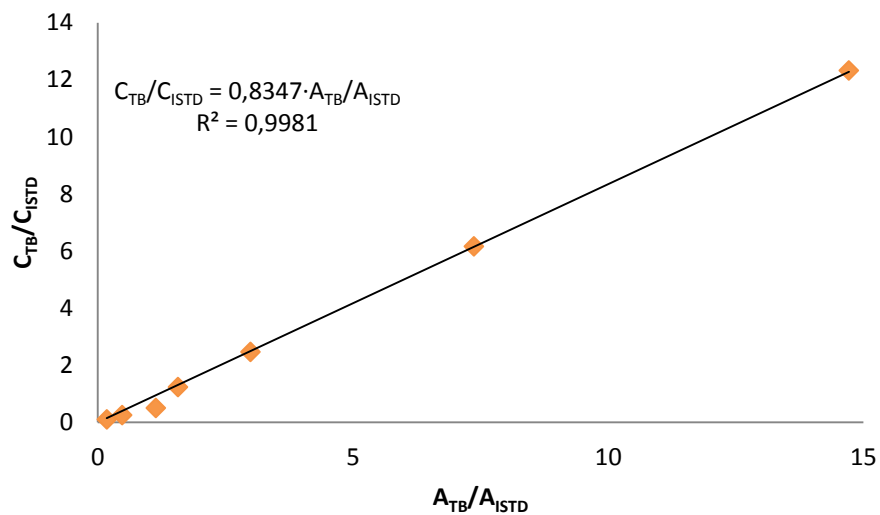


Figura 27: Reta de calibração do terc-butanol.

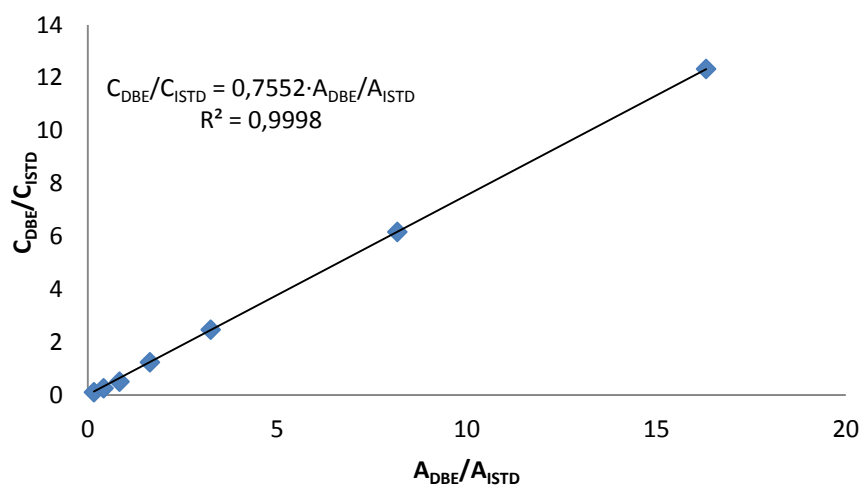


Figura 28: Reta de calibração do dibutil éter.

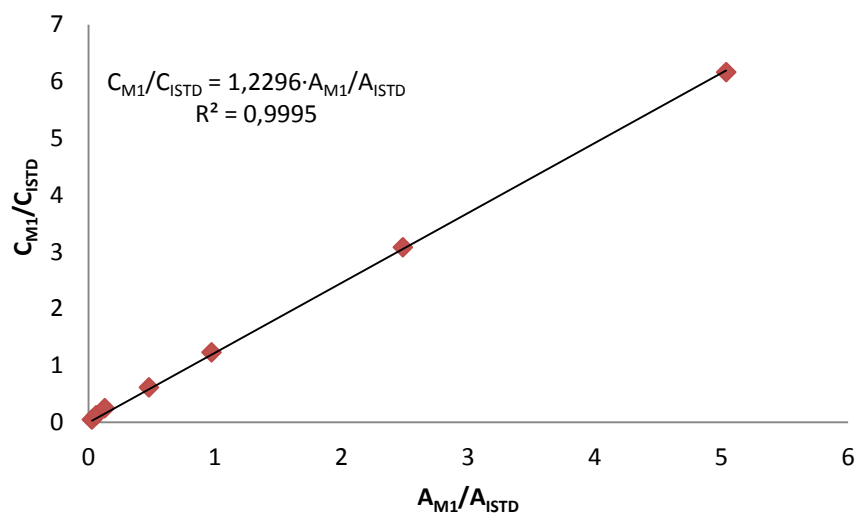


Figura 29: Reta de calibração do 3- tert-butoxy-1,2 propanediol.

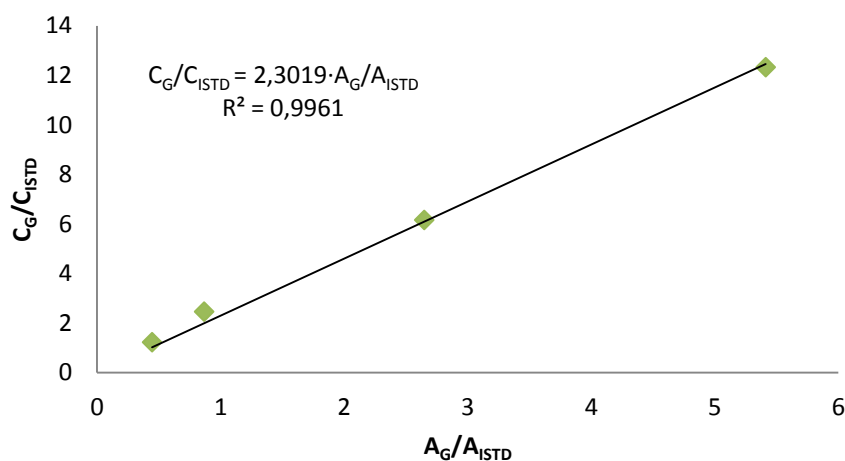


Figura 30: Reta de calibração do glicerol.

Para valores muito baixos de concentração de glicerol (de 100 a 500 mg·kg⁻¹) a sensibilidade do método de análise não é suficiente pelo que não emite qualquer sinal nesse intervalo de concentrações.

Para os outros éteres produzidos na reação, e como não estão disponíveis na forma comercial, bem como para o isobuteno, o factor de resposta usado foi o mesmo que para o 3-tert-butoxy-1,2propanediol.

Eterificação do glicerol. Efeito do dibutil éter como solvente na seletividade dos produtos.

Anexo 2

Ensaio: #1

Tabela 13: Condições de operação de #1.

T (°C)	70
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	3:1
TB:DBE (rácio molar)	2:1
A15% (percentagem mássica)	20

Tabela 14: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] (mmol kg^{-1})	[G] (mmol kg^{-1})	[T] (mmol kg^{-1})	[D] (mmol kg^{-1})	[M] (mmol kg^{-1})	[IB] (mmol kg^{-1})	[H ₂ O] (mmol kg^{-1})	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	6083	2788	2020	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	4145	2618	477	4	135	778	1215	1938	32	76	85	15	0	57
30	3846	2545	427	4	170	907	1266	2237	37	79	84	16	0	54
60	2888	2521	400	5	373	939	1536	3781	53	80	71	28	0	54
120	2803	2497	355	6	445	840	1401	3194	54	82	65	34	0	52
240	2721	2496	332	9	550	780	1279	3280	55	84	58	41	1	49
360	2302	2398	322	12	601	754	1286	3361	62	84	55	44	1	48

Ensaio: #2

Tabela 15: Condições de operação de #2.

T (°C)	70
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	3:1
TB:DBE (rácio molar)	4:1
A15% (percentagem mássica)	20

Tabela 16: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[G] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[T] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[D] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[M] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[IB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[H2O] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	7286	1813	2430	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	5293	1668	882	1	97	864	1071	1993	27	64	90	10	0	53
30	4270	1541	753	1	171	1135	1124	3056	41	69	87	13	0	46
60	4230	1449	686	2	241	1146	1104	3438	42	72	83	17	0	44
120	4133	1614	686	2	363	1031	1014	3016	43	72	74	26	0	42
240	3848	1486	643	4	445	1035	1005	3494	47	74	70	30	0	40
360	3792	1684	640	8	559	1052	1206	3153	48	74	65	35	0	43

Ensaio: #3

Tabela 17: Condições de operação de #3.

T (°C)	70
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	3:1
TB:DBE (rácio molar)	2:1
A15% (percentagem mássica)	10

Tabela 18: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[G] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[T] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[D] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[M] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[IB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[H2O] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	6175	2670	2113	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	4912	2210	1004	1	53	484	338	1263	20	53	90	10	0	39
30	4235	2168	850	0	67	888	875	2324	31	60	93	7	0	48
60	3851	2573	799	0	117	1183	1229	1939	38	62	91	9	0	49
120	3797	2424	752	0	186	1075	1267	2377	39	64	85	15	0	50
240	3677	2363	669	1	270	961	1243	2497	40	68	78	22	0	50
360	3275	2180	582	1	297	865	1036	2900	47	72	74	26	0	47

Ensaio: #4

Tabela 19: Condições de operação de #4.

T (°C)	70
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	3:1
TB:DBE (rácio molar)	2:1
A15% (percentagem mássica)	30

Tabela 20: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[G] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[T] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[D] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[M] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[IB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[H2O] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	6032	2772	2084	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	4271	2943	522	1	168	988	1704	1761	29	75	85	15	0	60
30	3389	2472	380	1	250	939	1437	2643	44	82	79	21	0	55
60	3370	2752	378	2	389	900	1758	2662	44	82	70	30	0	58
120	3316	2774	365	5	495	859	1615	2716	45	83	63	36	0	54
240	2968	2283	316	7	541	669	1222	3387	51	85	55	44	1	50
360	2645	2576	271	15	600	733	1336	3064	56	87	54	45	1	50

Ensaio: #5

Tabela 21: Condições de operação de #5.

T (°C)	60
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	3:1
TB:DBE (rácio molar)	2:1
A15% (percentagem mássica)	20

Tabela 22: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[G] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[T] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[D] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[M] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[IB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[H ₂ O] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	6087	2857	1920	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	4156	2831	638	0	98	872	885	1931	32	67	90	10	0	48
30	3658	2498	458	0	111	903	970	2747	40	76	89	11	0	49
60	3607	2806	431	0	189	1024	1175	2480	41	78	84	16	0	49
120	3340	2620	418	1	239	897	1105	2795	45	78	79	21	0	49
240	3293	3025	373	2	354	979	1097	2430	46	81	73	27	0	45
360	2578	2166	250	2	431	633	916	3509	58	87	59	40	0	46

Ensaio: #6

Tabela 23: Condições de operação de #6.

T (°C)	80
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	3:1
TB:DBE (rácio molar)	2:1
A15% (percentagem mássica)	20

Tabela 24: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #6.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[G] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[T] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[D] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[M] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[IB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[H2O] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	6029	2775	2082	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	3453	2609	416	8	272	809	1851	2577	43	80	74	25	1	63
30	2935	2711	397	8	313	843	1894	3094	51	81	72	27	1	62
60	2566	2742	328	9	375	738	1869	3463	57	84	66	33	1	62
120	2377	2936	274	12	467	664	1818	3652	61	87	58	41	1	61
240	1768	2803	124	9	548	325	1198	4581	71	94	37	62	1	58
360	1449	2719	124	22	557	432	1635	4261	76	94	43	55	2	62

Ensaio: #7

Tabela 25: Condições de operação de #7.

T (°C)	70
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	4:1
TB:DBE (rácio molar)	2:1
A15% (percentagem mássica)	20

Tabela 26: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #7.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[G] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[T] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[D] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[M] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[IB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[H ₂ O] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	6239	2937	1684	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	3752	2512	321	2	85	532	1063	2488	40	81	86	14	0	63
30	3427	2552	320	1	132	671	1090	3188	45	81	83	16	0	58
60	3052	2544	303	2	235	775	1562	2812	51	82	77	23	0	61
120	3039	2508	279	2	298	680	1278	3257	51	83	69	30	0	57
240	2983	2596	265	4	417	636	1257	3201	52	84	60	39	0	54
360	2947	2633	251	7	482	629	1211	3293	53	85	56	43	1	52

Ensaio: #8

Tabela 27: Condições de operação de #8.

T (°C)	70
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	5:1
TB:DBE (rácio molar)	2:1
A15% (percentagem mássica)	20

Tabela 28: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #8.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[G] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[T] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[D] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[M] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[IB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[H2O] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	6509	3009	1365	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	4882	2970	232	1	126	699	1733	1627	25	83	85	15	0	68
30	4060	2774	225	1	207	734	1810	2477	38	84	78	22	0	66
60	4032	2810	222	2	305	709	1833	2611	38	84	70	30	0	64
120	3898	3005	220	4	442	696	1912	2449	40	84	61	39	0	63
240	3535	2661	211	9	465	540	1604	2974	46	85	53	46	1	61
360	3364	2632	182	12	503	579	1487	3145	48	87	53	46	1	58

Ensaio: #9

Tabela 29: Condições de operação de #9.

T (°C)	70
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	3:1
TB:DBE (rácio molar)	2:1
A15% (percentagem mássica)	20 (2º use)

Tabela 30: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #9.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[G] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[T] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[D] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[M] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[IB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[H2O] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	6061	2763	2073	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	3666	2470	525	3	132	807	1178	2396	40	75	86	14	0	56
30	3570	2153	514	4	194	840	1158	3364	41	75	81	19	0	53
60	2697	2965	419	5	385	1182	1562	2491	56	80	75	24	0	50
120	2643	2363	397	5	426	829	1202	3459	56	81	66	34	0	49
240	2602	2405	382	7	525	803	1160	3484	57	82	60	39	1	46
360	2577	2639	376	11	620	825	1121	3419	57	82	57	43	1	44

Ensaio: #10

Tabela 31: Condições de operação de #10.

T (°C)	70
P (bar)	3
TB:G (rácio molar)	3:1
TB:DBE (rácio molar)	2:1
A15% (percentagem mássica)	20 (3º uso)

Tabela 32: Concentração dos reagentes e dos produtos, em mmol kg^{-1} , conversão de terc-butanol e glicerol e seletividade dos éteres e do isobuteno para #10.

t (min)	[TB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[DBE] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[G] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[T] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[D] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[M] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[IB] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[H2O] ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	X _{TB} (%)	X _G (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _T (%)	S _{IB} (%)
0	6081	2778	2036	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
10	3453	2560	534	1	121	1114	1296	2628	43	74	90	10	0	51
30	2830	2315	459	1	185	1015	1205	3251	53	77	85	15	0	50
60	2764	2261	424	2	279	925	1285	3452	55	79	77	23	0	52
120	2708	2213	419	3	408	854	1088	3585	55	79	68	32	0	46
240	2629	2502	416	5	573	888	1179	3317	57	80	61	39	0	45
360	2496	2587	406	8	650	886	987	3372	59	80	57	42	1	39

