



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia Química

VALTER BRAVIM JUNIOR

PRODUÇÃO DE ACETATO DE *n*-BUTILA VIA DESTILAÇÃO REATIVA

PRODUCTION OF *n*-BUTYL ACETATE VIA REACTIVE DISTILLATION

CAMPINAS  
2019

VALTER BRAVIM JUNIOR

PRODUÇÃO DE ACETATO DE n-BUTILA VIA DESTILAÇÃO REATIVA

PRODUCTION OF n-BUTYL ACETATE VIA REACTIVE DISTILLATION

*Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.*

Dissertation presented to the Chemical Engineering Faculty of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master, in the area of Chemical Engineering.

ORIENTADOR: PROF. DR. ADILSON PIRES AFONSO

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO VALTER BRAVIM JUNIOR, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ADILSON PIRES AFONSO.

CAMPINAS-SP

2019

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B739p Bravim, Valter Junior, 1994-  
Produção de acetato de n-Butila via destilação reativa / Valter Bravim Junior. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Adilson Pires Afonso.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Acetatos. 3. Esterificação (química). 4. Processos químicos - Simulação por computador. I. Afonso, Adilson Pires, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Production of n-Butyl acetate via reactive distillation

**Palavras-chave em inglês:**

Distillation

Acetates

Esterification (chemistry)

Chemical process - Simulation by computer

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Adilson Pires Afonso [Orientador]

Roger Josef Zemp

Fábio de Ávila Rodrigues

Raphael Soeiro Suppino

Thiago de Alencar Neves

**Data de defesa:** 18-02-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Valter Bravim Junior e aprovada em 18 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Adilson Pires Afonso  
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Roger Josef Zemp  
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Fábio de Ávila Rodrigues  
Universidade Federal de Viçosa

\*A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/- Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rossana Lúcia Machado Pimentel Bravim e Valter Bravim, por toda motivação, pela confiança que sempre depositaram em mim, pelo apoio incondicional, por todo amor e por nunca terem medido esforços para me ajudar e me fazer feliz ao longo de toda a minha vida.

À Universidade Estadual de Campinas e em especial ao Departamento de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia Química, pela fantástica e extraordinária oportunidade de estar em um ambiente empolgante e com um vasto acesso ao conhecimento. Me sinto orgulhoso e honrado por ter participado dessa universidade incrível e por ter desenvolvido esta dissertação sob suas dependências.

Ao professor Dr. Adilson Pires Afonso, pela orientação e contribuição a esta dissertação, pela convivência e pela nobre amizade que desenvolvemos, em que muito me foi ensinado sobre humildade, cordialidade e gentileza.

Aos professores Drs. Antônio Carlos Luz Lisboa, Raphael Soeiro Suppino, Roger Josef Zemp e Fábio de Ávila Rodrigues, pela atenção e pelo interesse em colaborar com este trabalho, por meio do grande conhecimento e experiência que possuem, e por meio de correções e de dicas, valiosas e indispensáveis para minha evolução como profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Os processos de separação representam a maior parte da energia consumida dentro da indústria química, com destaque para a destilação. Uma das maneiras de reduzir este consumo é dada pela integração da reação química com a destilação, originando, portanto, a destilação reativa (DR). A DR pode ser utilizada na produção de acetato de n-butila (BuOAc), um solvente sintetizado através da reação do ácido acético (HOAc) com o n-butanol (BuOH), e aplicado na indústria de tintas, alimentos, adesivos, cosméticos e revestimentos. Neste trabalho os processos de produção de BuOAc via DR sem e com o emprego de um componente de arraste externo (CAE) foram estudados por meio de simulação computacional. Um diagrama de fluxo de processo final foi proposto para cada processo, sob a restrição do produto final apresentar pureza comercial. Este tema já havia sido estudado por outros autores, entretanto, este trabalho apresentou uma discussão mais ampla, detalhada e comparativa sobre a influência dos parâmetros operacionais na conversão de BuOH, na pureza de BuOAc e na receita anual dos processos. Todas as simulações foram realizadas por meio do programa Aspen Plus, configurado em estado estacionário, com o método de propriedade *Universal Quasi-Chemical* (UNIQUAC) e com a taxa da reação descrita por um modelo pseudohomogêneo. Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, o ciclo-hexano (CHex) foi selecionado como CAE. Assim, o diagrama de fluxo de processo final sem e com o emprego do CHex apresentou, respectivamente, os seguintes resultados: colunas de DR com 21 e 31 estágios, de modo que as seções reativas se estenderam do 6<sup>o</sup> ao 8<sup>o</sup> e do 11<sup>o</sup> ao 20<sup>o</sup> estágio; pratos com diâmetro de aproximadamente 1,60 m; reagentes alimentados no primeiro estágio da seção reativa de cada processo, com vazão de 60 kmol/h e em uma razão equimolar; seções reativas posicionadas no meio e no fundo das colunas; BuOAc com pureza de 98,03 % e 98,05 %; BuOH com conversão de 98,01 % e 97,82 %; refeedores com carga térmica de aproximadamente 1389 kW e de 1108 kW; condensadores com carga térmica de aproximadamente -1606 kW e de -1347 kW; e receitas anuais pós-período de retorno do investimento de aproximadamente R\$ 34 milhões e R\$ 29 milhões, para uma produção anual de BuOAc de aproximadamente 29243 t e de 29204 t.

## ABSTRACT

Separation processes represent the major part of the energy consumption in the chemical industry, especially the distillation. One alternative to reduce this consumption is given by integrating chemical reaction with distillation, therefore producing the reactive distillation (RD). RD may be used to n-butyl acetate (BuOAc) production, a solvent synthesized by the acetic acid (HOAc) with n-butanol (BuOH) reaction, and applied to paint, food, adhesives, cosmetics and coating industries. In this work, the BuOAc production processes via RD without and with the extraneous entrainer component (EEC) were studied by computational simulation. A final process flow diagram was proposed for each process, restricted by the commercial purity of the final product. This theme has already been studied by others authors, however, this work has shown a more comprehensive, detailed and comparative discussion about the influence of operating parameters on the BuOH conversion, BuOAc purity and processes annual revenue. All simulations were performed by Aspen Plus software employing Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC) property method with a pseudo-homogeneous kinetic model at steady state. Throughout this work, cyclohexane (CHex) was selected as EEC. Thus, the final process flow diagram of the processes without and with CHex displayed the following results, respectively: 21 and 31 RD columns stages, so that the reactive sections extended from 6<sup>th</sup> to 8<sup>th</sup> and from 11<sup>th</sup> to 20<sup>th</sup>; plates diameter measuring around 1.60 m; reactants fed at first stage of the reactive section for each process with equimolar flow rate of 60 kmol/h; reactive section located at middle and bottom of the columns; BuOAc with purity of 98.03 % and 98.05 %; BuOH with conversion of 98.01 % and 97.82 %; reboilers with heat duty of approximately 1389 kW and 1108 kW; condensers with heat duty of approximately -1606 kW and -1347 kW; and annual revenue post payback period of approximately R\$ 34 millions and R\$ 29 millions, for an annual BuOAc production around of 29243 t and 29204 t.

## LISTA DE FIGURAS

1	<i>Eastman Chemical Company</i> - Coluna de destilação reativa para a produção de acetato de metila. . . . .	25
2	Diagrama de fluxo de processo de produção do acetato de metila. (a) - Sem DR, (b) - Com DR. . . . .	26
3	Publicações e patentes americanas sobre DR no período de 1971-2007, de acordo com <i>Engineering Index</i> e <i>U.S. Patent Office</i> . . . . .	27
4	Levantamento do número de publicações de periódicos revisados por pares nos últimos anos, cujo título continha o termo "destilação reativa". . . . .	28
5	Processo ideal para o emprego da DR. . . . .	29
6	Processo para o emprego da DR com a formação de azeótropos. . . . .	30
7	Perfis de temperatura ao longo de uma coluna de destilação reativa hipotética. Os símbolos $N_S$ , $N_{RX}$ e $N_R$ representam as seções de esgotamento, de reação e de retificação, respectivamente. . . . .	32
8	Fórmula geral para ésteres orgânicos. . . . .	34
9	Diagramas de fluxo de processos de produção de BuOAc. (a) - Com emprego do pré-reator, (b) - Sem o emprego do pré-reator. . . . .	39
10	Diagrama de fluxo de processo de produção de BuOAc com o auxílio de um componente de arraste externo (CAE). . . . .	40
11	Estágio hipotético $j$ em equilíbrio termodinâmico. . . . .	43
12	Diagrama de fluxo de processo resumido do módulo de assistência para seleção do método de propriedade do programa Aspen Plus. . . . .	53
13	Relação experimental entre a massa de catalisador e a constante da taxa da reação direta. Linha: ajuste global. . . . .	58
14	Diagrama de fluxo de processo para a produção do acetato de n-butila - Processo convencional. . . . .	59
15	Diagrama de fluxo de processo para a produção do acetato de n-butila - Processo com CAE. . . . .	60
16	Diagrama de fluxo de processo simplificado para o cálculo de uma coluna de DR. . . . .	64
17	Esquema utilizado no cálculo do <i>holdup</i> de líquido por estágio reativo. . . . .	65
18	Diagramas de fluxo de processo utilizados na definição da conversão global de BuOH. (a) - Processo convencional, (b) - Processo com CAE. . . . .	67
19	Resultados do fluxograma do módulo de assistência para seleção do método de propriedade do programa Aspen Plus. . . . .	82
20	Dados de ELV do par BuOAc e HOAc ao longo de uma faixa de temperatura para diferentes grupos de dados. . . . .	86

21	Diagrama ternário para os componentes BuOH, BuOAc e HOH. A linha de cor rosa é a linha de amarração do azeótropo ternário. As linhas azuis são as demais linhas de amarração. As linhas verdes indicam as fronteiras de destilação. . . . .	91
22	Diagrama ternário do sistema constituído por BuOH, ciclo-hexano e HOH.	94
23	Resultados globais dos processos. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. As frações apresentadas nas figuras estão em base molar. . . . .	97
24	Distribuição da fração molar dos componentes ao longo da coluna. (a) e (b) Processo convencional - (c) e (d) Processo com CAE. A região hachurada indica a seção reativa. . . . .	99
25	Distribuição da temperatura da coluna de destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. A região hachurada indica a seção reativa. . . . .	101
26	Influência da vazão da corrente de alimentação na destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. . . . .	103
27	Influência da razão molar dos reagentes na corrente de alimentação em relação à destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. . . . .	105
28	Relação entre a carga térmica do refeedor, a razão B/F e o diâmetro dos pratos. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. . . . .	107
29	Influência do número de estágios reativos no desempenho da destilação reativa. (a) e (b) Processo convencional - (c) e (d) Processo com CAE. . . . .	109
30	Influência da variação do número de estágios não reativos na destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. . . . .	112
31	Influência da posição da corrente de alimentação na destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. . . . .	113
32	Distribuição da fração molar dos componentes ao longo da coluna com a alimentação localizada no fundo da seção reativa. (a) e (b) Processo convencional - (c) e (d) Processo com CAE. A região hachurada indica a seção reativa. . . . .	114
33	Perfis de taxa da reação para a alimentação posicionada no topo e no fundo da seção reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. . . . .	116
34	Comparação da distribuição das temperaturas obtidas com a corrente de alimentação posicionada no topo e no fundo da seção reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. A região hachurada indica a seção reativa. . . . .	117
35	Taxa da reação de esterificação para diferentes localizações da seção reativa na coluna e o seu efeito no processo. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. . . . .	118

36	Distribuição de temperatura ao longo da coluna para diferentes posições da seção reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. . . . .	119
37	Influência da vazão da corrente de <i>make-up</i> na destilação reativa. . . . .	121
38	Comparação da distribuição da temperatura do processo com CAE para as vazões da corrente de <i>make-up</i> de 0,0075 kmol/h, de 0,25 kmol/h e de 5,25 kmol/h. . . . .	122
39	Taxa de vaporização por estágio para diferentes vazões da corrente de <i>make-up</i> . . . . .	124
40	Influência da posição da corrente de <i>make-up</i> na destilação reativa. . . . .	125
41	Distribuição da fração molar dos componentes ao longo da coluna, quando a corrente de <i>make-up</i> foi alimentada no 20 <sup>o</sup> estágio. . . . .	126
42	Comparação da taxa da reação quando a alimentação da corrente de <i>make-up</i> foi no primeiro e no 20 <sup>o</sup> estágio. . . . .	126
43	Influência da temperatura do fluido de processo na saída do condensador em relação ao desempenho da destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. . . . .	127
44	Comparação dos perfis de taxa da reação obtida para as temperaturas do fluido de processo na saída do condensador em 20 °C e 80 °C. . . . .	129
45	Comparação dos perfis de taxa da reação obtida para as temperaturas de saída do fluido de processo no refeedor em 20 °C e 45 °C. . . . .	131
46	Resultados globais do diagrama de fluxo de processo final. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. As frações apresentadas nas figuras estão em base molar. . . . .	135
47	Porcentagem de cada item na composição do custo capital. (a) - Processo convencional. (b) - Processo com CAE. . . . .	141
48	Porcentagem de cada item na composição do custo operacional. (a) - Processo convencional. (b) - Processo com CAE. . . . .	142
B.1	Diagramas de Composição-Temperatura medidos sob pressão atmosférica para os componentes do processo convencional. . . . .	153
C.1	Diagrama ternário dos candidatos a componente de arraste externo com o butanol e com a água. . . . .	156
D.1	Diagramas de Composição-Temperatura medidos sob pressão atmosférica para os componentes do processo com CAE. . . . .	159
A.1	Valor dos parâmetros de correlação e dados da capacidade de vários equipamentos para a aplicação na Equação 30. . . . .	167
A.2	Número de identificação de vários equipamentos para a consulta do valor do fator $F_{BM}$ . . . . .	169
A.3	Valor do fator $F_{BM}$ dos equipamentos identificados na Figura A.2. . . . .	171

A.4	Valor dos parâmetros de correlação de vários equipamentos com a Equação 32. . . . .	171
A.5	Número de identificação de vários equipamentos para consulta do valor do fator $F_M$ . . . . .	172
A.6	Valor do fator $F_M$ dos equipamentos identificados na Figura A.5. . . . .	173
A.7	Valor dos parâmetros de correlação e dados de pressão de vários equipamentos para aplicação na Equação 34. . . . .	174

## LISTA DE TABELAS

1	Principais reações realizadas por destilação reativa. . . . .	28
2	Estrutura molecular dos compostos envolvidos na síntese do acetato de n-butila. . . . .	35
3	Viscosidade de tintas pigmentadas com alto teor de sólidos após a adição de 10% de solvente. . . . .	37
4	Valores dos parâmetros cinéticos para o modelo pseudohomogêneo utilizado neste trabalho. . . . .	57
5	Especificações dos parâmetros. A abreviatura Conv. e o acrônimo CAE se referem aos processos convencional e com componente de arraste externo. . . . .	63
6	Parâmetros utilizados como variáveis no estudo do desempenho do processo de produção de BuOAc. . . . .	68
7	Especificações necessárias para o cálculo do custo capital da coluna de destilação reativa. . . . .	74
8	Especificações necessárias para o cálculo do custo capital dos pratos da coluna. . . . .	75
9	Especificações necessárias para o cálculo do custo capital do refeedor. . . . .	76
10	Especificações necessárias para o cálculo do custo capital do condensador. . . . .	77
11	Valor dos termos necessários para o cálculo do custo operacional do vapor de água para o refeedor. . . . .	78
12	Valor dos termos necessários para o cálculo do custo operacional da água de resfriamento. . . . .	79
13	Valor dos termos necessários para o cálculo do custo operacional do catalisador. . . . .	80
14	Dados técnicos dos reagentes e do ciclo-hexano. . . . .	81
15	Dados técnicos do acetato de n-butila. . . . .	81
16	Propriedades dos dados experimentais e seus resultados no teste de consistência. . . . .	84
17	Resultados para a avaliação estatística da regressão. . . . .	85
18	Azeótropos calculados para o sistema HOAc-BuOH-BuOAc-HOH. . . . .	88
19	Azeótropos obtidos na literatura para o sistema HOAc-BuOH-BuOAc-HOH. . . . .	88
20	Propriedades dos azeótropos apresentados na Tabela 18. . . . .	89
21	Dados termodinâmicos dos componentes candidatos a CAE do processo. As composições estão em base molar. . . . .	92
22	<i>Holdup</i> de líquido por estágio reativo para o processo convencional. . . . .	95
23	Composição da corrente de produto de fundo para a razão molar BuOH/HOAc de 0,5 na alimentação. . . . .	105

24	Composição da corrente de produto de fundo para a razão molar Bu-OH/HOAc de 2 na alimentação. . . . .	106
25	Composição da corrente de produto de topo para diferentes vazões da corrente de <i>make-up</i> . . . . .	123
26	Relação entre a vazão da corrente de <i>make-up</i> e o diâmetro dos pratos da coluna. . . . .	123
27	Relação entre a temperatura de saída do fluido de processo no condensador e a vazão dos componentes na corrente aquosa, para o processo convencional.	128
28	Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a fração molar na corrente de refluxo orgânico, para o processo convencional.	129
29	Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a fração molar dos componentes na corrente de produto de fundo, para o processo convencional. . . . .	130
30	Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a vazão dos componentes na corrente aquosa, para o processo com CAE.	130
31	Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a fração molar dos componentes na corrente de refluxo orgânico, para o processo com CAE. . . . .	132
32	Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a fração molar dos componentes na corrente de produto de fundo, para o processo com CAE. . . . .	132
33	Especificações dos parâmetros técnicos referentes aos diagramas de fluxo de processo finais. . . . .	134
34	Resultados da análise econômica. . . . .	140
35	Dimensão dos equipamentos utilizados no cálculo do custo capital dos processos convencional e com CAE. . . . .	141
36	Comparação do preço por quantidade e da massa molar dos compostos químicos envolvidos na produção do acetato de n-butila. . . . .	143
A1	Propriedade físico-químicas dos compostos estudados no presente trabalho.	152
E1	Resultados do cálculo do <i>holdup</i> por estágio reativo para o processo convencional. . . . .	161
E2	Resultados do cálculo do <i>holdup</i> por estágio reativo para o processo com CAE. . . . .	164

## NOMENCLATURA

<b>Siglas, Acrônimos e Abreviações</b>		OCDE	Organização para a Coopera- ção e Desenvolvimento Econômico
Az	azeótropo		
BEQ	baseado em estágio de equi- líbrio	PEN	ponto de ebulição normal
B/F	<i>bottom to feed</i>	RD	<i>reactive distillation</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo	SE	seção de esgotamento
		SR	seção reativa
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>	SRet	seção de retificação
		TDE	<i>ThermoData Engine</i>
CTA	custo total anual	UE	União Europeia
DFP	diagrama de fluxo de pro- cesso	UNIFAC	<i>Functional Group Activity Coefficients</i>
DR	destilação reativa	UNIQUAC	<i>Universal Quasi-Chemical</i>
EEC	<i>extraneous entrainer com- ponent</i>		
ELL	equilíbrio líquido-líquido	<b>Fórmulas Empíricas</b>	
ELLV	equilíbrio líquido-líquido- vapor	Br	bromo
		BuOAc	acetato de n-butila
		BuOH	n-butanol
ELV	equilíbrio líquido-vapor	CHex	ciclo-hexano
ENR	estágios não reativos	DBE	éter dibutílico
ER	estágios reativo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ácido sulfúrico
INTINT	<i>Intelligent column internals for reactive distillation</i>	HOAc	ácido acético
		MeOAc	acetato de metila
LHHW	Langmuir-Hishelwood- Hougen-Watson	MeOH	metanol
		MTBE	Éter metil <i>terc</i> -butílico
MESH	<i>material, energy, summa- tion and entalphy</i>	TMP	trimetilpentano
		HOH	água
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid</i>		
NIST	<i>National Institute of Stan- dards and Technology</i>	<b>Letras Latinas</b>	
		A	espécie química; corrente aquosa; capacidade de um equipamento; área de troca térmica

$a$	coeficiente de atividade	$Q$	taxa de transferência de calor
$B$	espécie química; corrente de produto de fundo; parâmetro de correlação	$R$	constante dos gases ideais; taxa de uma reação química
$Bt$	produto de fundo	$R_1$	Receita líquida descontada do custo total anual
$C$	espécie química; custo de compra de um equipamento; parâmetro de correlação	$R_2$	Receita líquida comum
$CA$	tolerância à corrosão	$r$	taxa da reação de esterificação do acetato de n-butila
$C_p$	calor específico a pressão constante	$S$	corrente interesterestágios
$D$	espécie química; diâmetro	$T$	produto de topo; temperatura
$Da$	número de Damköhler	$t$	tempo; espessura da parede de um vaso de processo
$d$	diâmetro	$U$	coeficiente global de transferência de calor
$E$	eficiência de solda	$V$	corrente de vapor; volume
$E_A$	energia de ativação	$x$	composição molar na fase líquido
$F$	corrente de alimentação; fator	$y$	composição molar na fase vapor
$H$	entalpia	$z$	composição molar na alimentação
$h$	altura		
$K$	razão de equilíbrio para o equilíbrio líquido-vapor; constante de equilíbrio; parâmetro de correlação		
$k$	constante da taxa da reação		
$L$	corrente de líquido; comprimento		
$M$	massa		
$\bar{M}$	massa média		
$m$	massa		
$\dot{m}$	vazão mássica		
$N$	número de estágios		
$n$	número de mols		
$P; p$	pressão		

### Letras Gregas

$\alpha$	volatilidade
$\Delta$	mudança macroscópica no valor de uma grandeza matemática
$\varepsilon$	<i>holdup</i> hipotético
$\lambda$	calor latente de vaporização
$\nu$	coeficiente estequiométrico
$\rho$	massa específica

### Subscritos

1; -1	reação direta; reação reversa
1; 2; 3	números de identificação
BM	<i>Bare Module</i>
C	condensador
cat	catalisador
<i>i</i>	componente hipotético
<i>j</i>	estágio hipotético
l	fase líquida
M	material de fabricação de um equipamento
<i>m</i>	reação química hipotética
mín	mínimo
<i>P</i>	pressão de operação
p	<i>purchased</i>
q	quantidade
R	refervedor
V	vapor

### Sobrescritos

0	estado ou condição padrão
<i>c</i>	número total de componentes
<i>L</i>	fase líquido
<i>r</i>	número total de reações químicas
<i>V</i>	fase vapor

### Símbolos Matemáticos

d	diferencial
exp	função exponencial
ln	logaritmo natural
log	logaritmo na base 10

$\Sigma$	somatório
$\pi$	pi $\cong 3,1416$

### Unidades Não Padronizadas pelo Sistema Internacional

cSt	centistokes, 1 cSt = 1 mm <sup>2</sup> /s
t	tonelada, 1 t = 1000 kg

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>22</b>
2.1	Objetivo Geral . . . . .	22
2.2	Objetivos Específicos . . . . .	22
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO</b>	<b>24</b>
<b>5</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>25</b>
5.1	Destilação Reativa . . . . .	25
5.1.1	História . . . . .	25
5.1.2	Literatura Técnica-Científica . . . . .	27
5.1.3	Fundamentos Teóricos . . . . .	29
5.1.4	Parâmetros de Projeto . . . . .	31
5.1.5	Limitações na Aplicação da Destilação Reativa . . . . .	32
5.2	Acetato de n-Butila . . . . .	34
5.2.1	Características Gerais de Estrutura, Nomenclatura e Síntese . . . . .	34
5.2.2	Cinética de Reação Química . . . . .	35
5.2.3	Propriedades Físico-Químicas . . . . .	36
5.2.4	Aplicações . . . . .	36
5.2.5	Processo de Produção . . . . .	37
5.3	Modelagem Matemática . . . . .	41
5.3.1	Modelos Baseados em Estágio de Equilíbrio . . . . .	42
5.3.2	Solução das Equações MESH . . . . .	45
<b>6</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>46</b>
6.1	Principais Publicações . . . . .	46
<b>7</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>52</b>
7.1	Seleção do Método de Propriedade . . . . .	52
7.2	Análise do Método de Propriedade - Verificação e Obtenção dos Parâmetros Binários . . . . .	53
7.3	Estudo da Viabilidade das Separações no Processo . . . . .	55
7.4	Emprego do Componente de Arraste Externo . . . . .	55
7.5	Escolha da Expressão da Taxa da Reação de Esterificação . . . . .	57
7.6	Construção do Diagrama de Fluxo de Processo . . . . .	58
7.6.1	Processo Convencional . . . . .	58

7.6.2	Processo com CAE . . . . .	59
7.7	Hipóteses de Simplificação . . . . .	60
7.8	Especificações dos Processos - Parâmetros Técnicos . . . . .	62
7.8.1	Especificações Gerais . . . . .	62
7.8.2	Cálculo do <i>Holdup</i> por Estágio Reativo . . . . .	64
7.9	Estudo Paramétrico . . . . .	66
7.9.1	Formulação das Variáveis Dependentes . . . . .	66
7.9.2	Definição das Variáveis Independentes . . . . .	68
7.10	Construção do Diagrama de Fluxo de Processo Final . . . . .	69
7.11	Análise Econômica dos Processos . . . . .	69
7.11.1	Cálculo do Custo Total Anual . . . . .	70
7.11.2	Custos Capitais . . . . .	71
7.11.3	Custos Operacionais . . . . .	77
7.11.4	Faturamento Anual do Acetato de n-Butila . . . . .	81
<b>8</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>82</b>
8.1	Seleção do Método de Propriedade . . . . .	82
8.2	Análise do Método de Propriedade . . . . .	83
8.2.1	Verificação dos Parâmetros Binários . . . . .	83
8.2.2	Regressão dos Dados Experimentais . . . . .	84
8.3	Viabilidade das Separações no Processo . . . . .	87
8.3.1	Predição da Temperatura . . . . .	87
8.3.2	Predição e Cálculo dos Azeótropos . . . . .	88
8.3.3	Análise do Diagrama Ternário . . . . .	90
8.4	Seleção do Componente de Arraste Externo . . . . .	91
8.5	<i>Holdup</i> por Estágio Reativo . . . . .	95
8.6	Simulação dos Processos . . . . .	96
8.6.1	Resultados Globais dos Processos . . . . .	96
8.6.2	Distribuição da Fração Molar . . . . .	99
8.6.3	Distribuição da Temperatura . . . . .	101
8.7	Estudo Paramétrico . . . . .	103
8.7.1	Influência da Vazão da Corrente de Alimentação . . . . .	103
8.7.2	Influência da Razão Molar dos Reagentes na Alimentação . . . . .	104
8.7.3	Relação da Carga Térmica do Refervedor com a Razão B/F e com o Diâmetro dos Pratos da Coluna . . . . .	106
8.7.4	Influência da Carga Térmica do Refervedor e do Número de Estágios Reativos (ER) . . . . .	108
8.7.5	Influência do Número de Estágios Não Reativos (ENR) . . . . .	111
8.7.6	Influência da Posição da Corrente de Alimentação na Seção Reativa	113

8.7.7	Influência da Localização da Seção Reativa na Coluna . . . . .	118
8.7.8	Influência da Vazão da Corrente de <i>Make-up</i> . . . . .	121
8.7.9	Influência da Posição da Corrente de <i>Make-up</i> . . . . .	125
8.7.10	Influência da Temperatura do Fluido de Processo na Saída do Con- densador . . . . .	127
8.8	Construção do Diagrama de Fluxo de Processo Final . . . . .	133
8.8.1	Processo Convencional . . . . .	135
8.8.2	Processo com CAE . . . . .	137
8.8.3	Comparação dos Diagramas de Fluxo de Processo Finais . . . . .	138
8.9	Análise Econômica dos Processos . . . . .	139
8.9.1	Custo Total Anual . . . . .	140
<b>9</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>145</b>
<b>10</b>	<b>Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>146</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>147</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>152</b>
<b>A</b>	<b>Propriedades Físico-Químicas</b>	<b>152</b>
<b>B</b>	<b>Diagramas de Composição-Temperatura dos Componentes do Pro- cesso Convencional</b>	<b>153</b>
<b>C</b>	<b>Diagramas Ternários dos Componentes de Arraste Externo</b>	<b>156</b>
<b>D</b>	<b>Diagramas de Composição-Temperatura dos Componentes do Pro- cesso com CAE</b>	<b>159</b>
<b>E</b>	<b><i>Holdup</i> por Estágio Reativo</b>	<b>161</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>167</b>
<b>A</b>	<b>Dados para o Cálculo do Custo Total Anual</b>	<b>167</b>

# 1 INTRODUÇÃO

As diretrizes associadas à geração, ao armazenamento, à distribuição e ao consumo de energia são atualmente consideradas como um dos maiores desafios deste planeta. No ano de 2017 a espécie humana consumia diariamente 1 TJ de energia (GRAY, 2017). Esse consumo está em crescimento e alcançará seu máximo até o ano de 2030. Fatores como o crescimento da população e da mão de obra de trabalho, o desenvolvimento de novas tecnologias e de métodos de produção, o surgimento de prioridades ambientais e as relações geopolíticas definiram a maneira na qual a humanidade aborda as questões relacionadas à energia (WORLD ENERGY COUNCIL, 2016).

Neste contexto as atividades realizadas pela humanidade estão associadas com o consumo de alguma forma de energia. Assim, menciona-se o uso de combustíveis em automóveis, o uso de eletrodomésticos em residências, a aquisição de alimentos produzidos em plantações que exigiram o uso de fertilizantes e que foram posteriormente processados, o uso de água que foi captada e purificada através de várias etapas antes de ser distribuída e a aquisição de diversos bens fabricados industrialmente (LUYBEN, 2013).

Os bens fabricados industrialmente afetam diretamente cada cidadão por meio do custo dos alimentos, dos serviços, da qualidade dos produtos manufaturados e da oferta de emprego (THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 2015). A atividade industrial é responsável pelo maior consumo global de energia. No ano de 2012 as indústrias consumiram 54 % de toda a energia distribuída no mundo. A indústria química, em específico, foi e continua sendo uma das principais consumidoras de energia. No ano de 2011, ela respondeu por 19 % de toda a energia consumida no setor industrial dos países membros da UE. Entre os anos de 2012 e de 2040, ela será a maior consumidora de toda a energia demandada no setor industrial dos países membros da OCDE (EIA, 2016).

Neste sentido, visando amenizar o impacto das indústrias químicas no consumo de energia, algumas alternativas surgiram. Projetos com integração energética são capazes de reduzir o custo de energia de alguns processos em fatores de dois ou três (LUYBEN; YU, 2008). Sistemas que viabilizam o reaproveitamento de subprodutos para a coprodução de energia, que propõe o reciclo e a reutilização de catalisadores e outros que propõe a integração de operações unitárias são exemplos que a ciência tem disponibilizado para a implementação industrial.

Apesar dessas alternativas, grande parte do consumo de energia da indústria química está concentrada nos processos de separação, que representam aproximadamente 40 % de toda a energia utilizada. A maior parte da energia é consumida nas operações de destilação (HARVEY, 2010). Assim, modificar as diretrizes associadas ao consumo de energia na destilação, impacta na solução dos desafios e questões relacionadas à disponibilidade de energia para a humanidade.

Uma alternativa para a redução do consumo de energia que envolve diretamente a operação de destilação é a destilação reativa (DR). Diferentemente da estrutura convencional, em que a reação química e a destilação são sequencialmente realizadas para a obtenção de produtos purificados, na DR ambas são integradas em uma unidade (SUNDMACHER; KIENLE, 2002). Segundo Luyben e Yu (2008), essa integração reduz a quantidade de equipamentos. Além disso, algumas vantagens são obtidas, conforme descritas na sequência por Malone e Doherty (2000) e Hiwale *et al.* (2004).

- Melhorias de seletividade, por meio da redução do uso de matérias-primas e da formação de produtos secundários.
- Melhorias durante a separação, por meio da superação de azeótropos ou do fornecimento de condições para a reação de contaminantes.
- Maior conversão, devido à contínua remoção dos produtos, deslocando o equilíbrio da reação.
- Efetiva utilização do calor da reação. Para reações exotérmicas o calor liberado contribui para a vaporização dos componentes.

No âmbito do potencial que a DR possui para reduzir o consumo de energia na indústria química, este trabalho explorou, por meio de simulação computacional, a aplicação da DR no processo de produção de acetato de n-butila (BuOAc) através da reação de esterificação do ácido acético (HOAc) com o n-butanol (BuOH). O BuOAc é um composto de relevância econômica com ampla aplicação industrial. As indústrias de tintas, alimentos, adesivos e cosméticos são as principais consumidoras do BuOAc (STOYE, 2000; PERSISTENCE MARKET RESEARCH, 2018).

Dois tipos de processos foram estudados, sem e com o emprego de um componente de arraste externo. A avaliação desses ocorreu por meio da variação dos múltiplos parâmetros que configuram uma unidade de DR. Posteriormente, de acordo com uma série de critérios, os resultados obtidos foram reunidos, e de acordo com o padrão de pureza comercial e com uma capacidade de produção fixa, um diagrama de fluxo de processo (DFP) final foi proposto para cada processo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

- Estudar os processos de produção de acetato de n-butila via destilação reativa sem e com o emprego de um componente de arraste externo. O estudo será realizado por meio do programa Aspen Plus<sup>1</sup>.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar um método de propriedade adequado para modelar o equilíbrio de fases do sistema formado pelos componentes do processo.
- Selecionar um componente de arraste adequado para ser empregado no processo de produção de acetato de n-butila.
- Projetar e simular os processos em estado estacionário por meio da construção de DFPs e da especificação dos parâmetros técnicos dos equipamentos.
- Variar a especificação dos parâmetros técnicos dos principais equipamentos e avaliar a influência dessa variação na conversão do n-butanol e na pureza do acetato de n-butila.
- Propor um DFP final para os processos por meio da especificação dos parâmetros técnicos dos equipamentos nos valores que conferirão um desempenho adequado em termos da conversão do n-butanol e da pureza do acetato de n-butila. As seguintes restrições serão impostas para ambos os processos: mesma capacidade de produção e produto final com pureza comercial de 98,00 % (LABSEEKER, 2018).
- Comparar o desempenho dos processos nas condições especificadas no item anterior.
- Avaliar e comparar os custos e o faturamento obtidos nos processos.

---

<sup>1</sup>O programa Aspen Plus é um simulador de processos comercial que permite modelar operações unitárias, reações químicas, sistemas multifásicos, etc. A Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP por meio de acordo legal com a AspenTech, disponibiliza o programa Aspen Pus para fins educacionais ao seu corpo de discentes e docentes.

### 3 JUSTIFICATIVA

Em uma indústria química, os processos de separação representam a maior parte da energia consumida. A destilação é a operação unitária que mais se destaca neste quesito (HARVEY, 2010). Uma das alternativas para reduzir o consumo de energia na indústria química é dada por meio da integração da reação química com a destilação, originando, portanto, a DR (SUNDMACHER; KIENLE, 2002).

Além do consumo de energia, na DR o capital de investimento também é reduzido devido ao menor número de equipamentos (SAKUTH; REUSCH; JANOWSKY, 2012). Ademais, a ocorrência simultânea da reação química com a destilação cria condições que melhoram o desempenho do processo em termos da separação dos componentes, da conversão dos reagentes e da obtenção de produtos purificados (MALONE; DOHERTY, 2000; HIWALE *et al.*, 2004).

Um dos processos que se adéquam à DR é a produção de BuOAc por meio da reação de esterificação do HOAc com o BuOH. O BuOAc é um composto com ampla aplicação na indústria de solventes, principalmente para a formulação de tintas (STOYE, 2000). Além disso, o BuOAc é utilizado na formulação de alimentos, cosméticos, adesivos e revestimentos (PERSISTENCE MARKET RESEARCH, 2018).

O processo de produção de BuOAc via DR já foi estudado em outros trabalhos, que investigaram o efeito dos parâmetros técnicos dos equipamentos do processo em diferentes *layouts* e propuseram DFPs melhorados (SINGH *et al.*, 2005; TIAN *et al.*, 2012). Em particular, alguns trabalhos compararam os processos sem e com o emprego de um componente de arraste externo, objetivando explorar as vantagens conferidas por essa modificação (CHO *et al.*, 2014).

Entretanto, apesar da relevância desses trabalhos, algumas contribuições podem ser realizadas no seguinte sentido: aprofundamento e aprimoramento do estudo do efeito e do número de parâmetros técnicos investigados; detalhamento do efeito obtido com o emprego de um componente de arraste externo; ampliação da comparação dos desempenhos, dos custos e dos faturamentos obtidos com diferentes *layouts*.

Assim, diante da oportunidade de expandir o conhecimento sobre este tema e do potencial da DR em reduzir o consumo de energia e conseqüentemente os custos da indústria química, de impactar positivamente os problemas relacionados à energia em nível global e de melhorar o desempenho do processo de produção de um composto com alto valor no mercado, o desenvolvimento do presente trabalho se justifica.

## 4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho foi estruturado da seguinte maneira: as Seções 2 e 3 apresentaram os objetivos e a justificativa que fundamentaram toda a pesquisa desenvolvida. Na sequência, a Seção 5 introduziu os temas centrais. Assim, os tópicos mais relevantes da DR e do BuOAc foram dissertados. Em continuidade, a descrição matemática utilizada nas simulações computacionais foram apresentadas. A Seção 6 resumiu os principais trabalhos realizados sobre a DR aplicada à produção de BuOAc, e finalizou o embasamento teórico necessário para o entendimento dos temas centrais deste trabalho.

Na Seção 7, a metodologia utilizada neste trabalho foi apresentada. Assim, uma série de procedimentos quantitativos e semi-qualitativos foram descritos. Dentre estes procedimentos, menciona-se: a configuração do ambiente de simulação, a escolha da expressão da taxa da reação, as hipóteses assumidas para simular o processo e a definição de variáveis para a obtenção dos resultados.

Os resultados foram apresentados e discutidos na Seção 8. Na sequência, a Seção 9 concluiu este trabalho por meio da sintetização dos principais resultados, e da exposição das limitações e consequências associadas com o emprego dos métodos utilizados. Além disso, novas diretrizes foram propostas para a abordagem deste tema em trabalhos futuros. As demais seções apresentaram as Referências Bibliográficas, os Apêndices e Anexos, respectivamente, e assim finalizaram este trabalho.

## 5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

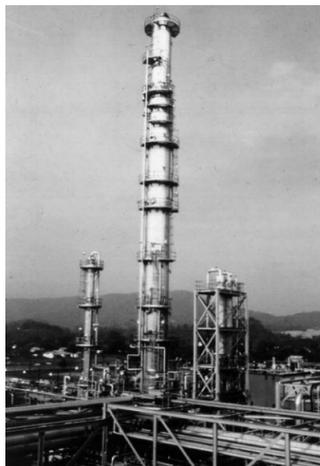
### 5.1 Destilação Reativa

#### 5.1.1 História

O emprego da DR — algumas vezes chamada de destilação catalítica quando se utiliza catalisadores heterogêneos — ao nível comercial foi primeiramente registrado por volta de 1860, para o processo *Solvay* de recuperação de amônia. Maior relevância foi obtida durante a década de 1980, quando enorme demanda pela produção de MTBE (Éter metil *tert*-butílico) surgiu (SUNDMACHER; KIENLE, 2002).

Alguns anos depois, a *Eastman Chemical Company* se consagrou como um caso bem-sucedido na produção de acetato de metila (Figura 1), em que foi apontada a redução da ordem de cinco vezes no consumo de energia e no investimento, quando comparado com o processo convencional, segundo Sirola<sup>2</sup> (1995 apud MALONE; DOHERTY, 2000).

Figura 1: *Eastman Chemical Company* - Coluna de destilação reativa para a produção de acetato de metila.



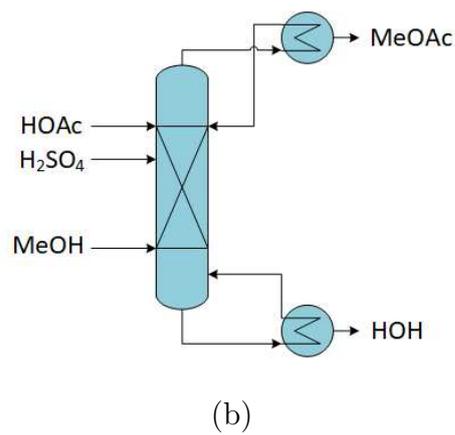
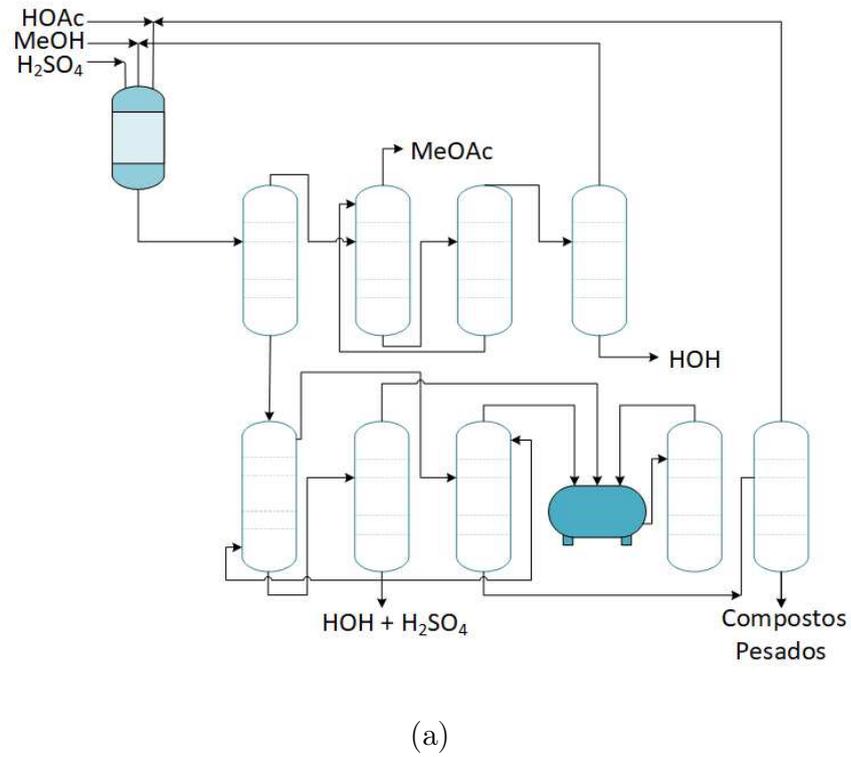
Fonte: Luyben e Yu (2008).

O investimento adotado pela *Eastman Chemical Company* reuniu uma série de vantagens, de modo que a síntese do acetato de metila passou de um processo robusto com nove colunas e um reator, para outro com apenas uma coluna reativa, conforme ilustrado na Figuras 2-(a) e 2-(b). Motivados pelo notável avanço, os engenheiros dessa companhia publicaram um trabalho que influenciou fortemente a indústria e a academia, despertando grande interesse no tema.

---

<sup>2</sup>Referenciado pelo trabalho que o citou como: Sirola, J. J. An Industrial Perspective on Process Synthesis. In *Foundations of Computer-Aided Process Design*; Biegler, L. T., Doherty, M. F., Eds.; AIChE Symposium Series 304; AIChE: New York, 1995.

Figura 2: Diagrama de fluxo de processo de produção do acetato de metila. (a) - Sem DR, (b) - Com DR.

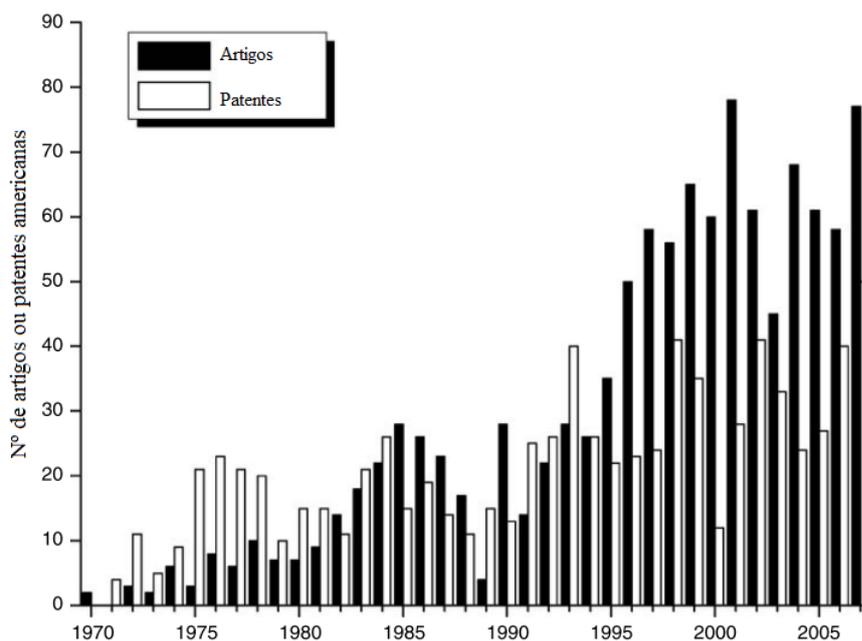


Fonte: Adaptado de Sundmacher e Kienle (2002).

### 5.1.2 Literatura Técnica-Científica

As obras publicadas sobre esse tema começaram a ser procuradas por cientistas, engenheiros e investidores a partir de 1970. Até 1999 foram registrados, somente nos EUA, um total de 562 publicações e aproximadamente 571 patentes. Entre 2001 e 2003, uma quantidade de 180 trabalhos de 100 patentes foram publicados. A evolução está apresentada na Figura 3 (LUYBEN; YU, 2008).

Figura 3: Publicações e patentes americanas sobre DR no período de 1971-2007, de acordo com *Engineering Index* e *U.S. Patent Office*.



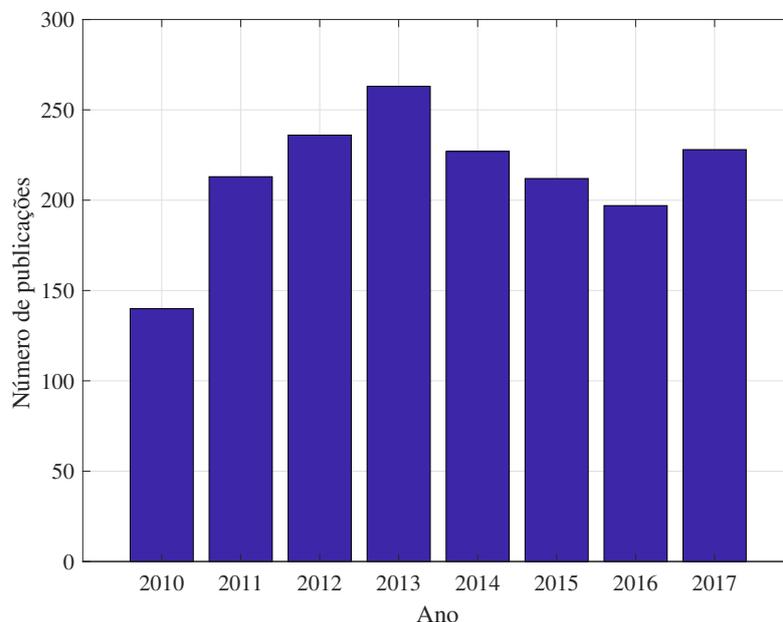
Fonte: Adaptado de Luyben e Yu (2008).

No ano de 1996 foi lançado um programa chamado *Brite-Euram*. Este programa reuniu companhias e universidades na busca por estratégias que melhorassem o desempenho e fornecessem maior domínio do tema. O programa durou 3 anos e envolveu um orçamento de aproximadamente 3,8 milhões de dólares (SUNDMACHER; KIENLE, 2002).

Outro projeto, identificado como *Intelligent column internals for reactive distillation* (INTINT) foi proposto após o término do *Brite-Euram*. O INTINT focou especificamente no projeto adequado das colunas, satisfazendo os requerimentos de reação e de separação. Ferramentas de simulação e experimentais conduziram à obtenção dos resultados. O orçamento do projeto foi comparável àquele do *Brite-Euram* e se estendeu de 2000 até 2003 (SUNDMACHER; KIENLE, 2002).

Nos últimos anos muitos estudos têm sido realizados sobre a DR. A Figura 4 apresenta um levantamento do número de publicações em periódicos indexados por pares, entre 2010 e 2017, cujo título continha o termo "destilação reativa". Devido ao tema estar vinculado à reação química e à separação, muitas disciplinas podem ser abordadas nesse assunto.

Figura 4: Levantamento do número de publicações de periódicos revisados por pares nos últimos anos, cujo título continha o termo "destilação reativa".



Fonte: Portal de periódicos CAPES/MEC (2018).

Atualmente existem muitos processos que utilizam a DR para sintetizar compostos químicos. A Tabela 1 apresenta as principais reações que fazem o emprego ou em escala comercial ou em escala laboratorial do conceito em questão.

Tabela 1: Principais reações realizadas por destilação reativa.

Reação	Exemplo
Esterificação	ácido acético + n-butanol $\rightleftharpoons$ acetato de n-butila + água
Transesterificação	acetato de metila + n-butanol $\rightleftharpoons$ acetato de n-butila + metanol
Hidrólise	alicinonitrila + água $\rightleftharpoons$ glicina + amônia
Eterificação	metanol + isobuteno $\rightleftharpoons$ éter metil <i>terc</i> -butílico
Hidrogenação	benzeno + hidrogênio $\rightleftharpoons$ ciclohexano
Dehidrogenação	decalina $\rightleftharpoons$ naftaleno + hidrogênio
Alquilação	benzeno + propileno $\rightleftharpoons$ cumeno
Metátese/ <i>disproportionation</i>	buteno-1 $\rightleftharpoons$ propileno + penteno buteno-1 $\rightleftharpoons$ etileno + <i>trans</i> -hexeno-2
Hidratação/Desidratação	ciclo-hexano + água $\rightleftharpoons$ ciclo-hexanol
Carbonilação	metanol + monóxido de carbono $\rightleftharpoons$ ácido acético
Polimerização	amino-nitrila + vapor d'água $\rightleftharpoons$ amônia + água + poliamidas
Alcoxilação e derivados	triclorsilanos + álcool $\rightleftharpoons$ trialcóxi silano + ácido hidrolórico
Síntese de carbonatos	uréia + metanol $\rightleftharpoons$ dimetilcarbonato + amônia
Recuperação de químicos	lactato de metila + água + metanol $\rightleftharpoons$ metanol + ácido láctico
Reações diversificadas	propileno + peróxido de hidrog. $\rightleftharpoons$ óxido de propileno + água

Fonte: Adaptado de Hiwale *et al.* (2004).

### 5.1.3 Fundamentos Teóricos

Seja um sistema constituído por duas espécies,  $A$  e  $B$ , que reagem reversivelmente produzindo outras duas espécies,  $C$  e  $D$ , cuja reação química ocorre somente em fase líquida e está esboçada na Equação 1.

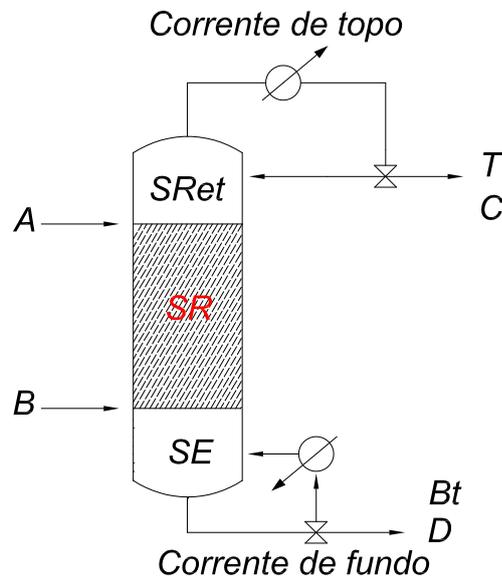


As espécies têm volatilidade organizada de forma que  $D$  é o componente menos volátil e  $C$  é o mais volátil. Os reagentes possuem volatilidade intermediária, com  $B$  sendo mais volátil que  $A$ . A ordem de volatilidade está apresentada na Equação 2.

$$\alpha_C > \alpha_B > \alpha_A > \alpha_D \quad (2)$$

A Figura 5 ilustra um DFP de DR. Os reagentes são alimentados na seção reativa, que é a região hachurada na figura e identificada por  $SR$ . O reagente  $B$  é alimentado no último estágio da  $SR$ , e o reagente  $A$  no primeiro estágio da  $SR$ . Essa configuração confere a vantagem de maior contato entre os reagentes ao longo da  $SR$ , uma vez que o reagente mais volátil e o menos volátil são alimentados no fundo e no topo da  $SR$ , respectivamente.

Figura 5: Processo ideal para o emprego da DR.



Fonte: Adaptado de Luyben e Yu (2008).

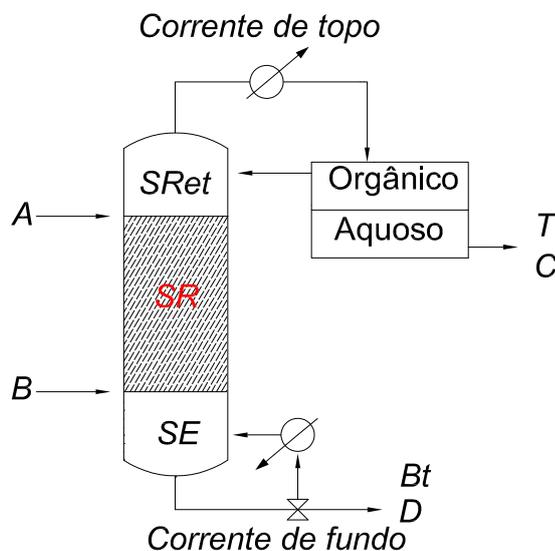
A espécie  $B$  por ser o reagente mais volátil tem fluxo ascendente na coluna, e reage com o componente  $A$ , que por ser menos volátil tem fluxo descendente. À medida que reagem, o produto  $C$  que é o componente mais volátil é removido da  $SR$  como vapor em direção à seção de retificação, identificada por  $SRet$ . Analogamente, o produto  $D$  que é o menos volátil, é removido da  $SR$  como líquido, em direção à seção de esgotamento, identificada por  $SE$ .

Conforme os produtos são removidos da  $SR$ , o equilíbrio químico é deslocado para o lado dos produtos, levando ao consumo dos reagentes. O produto destilado, originado da corrente de topo e representado por  $T$  é constituído principalmente pelo componente  $C$ .  $T$  segue para o condensador. Quando condensado, parte dele é refluxado, e a outra, com elevada pureza é armazenada e tem seu término no processo (LUYBEN; YU, 2008).

Em diversas ocasiões, devido à formação de azeótropos, o produto de topo não é puro o suficiente para ser diretamente armazenado. Isso exige a necessidade de etapas posteriores de purificação. Dependendo dos componentes envolvidos,  $T$  quando condensado resulta em duas fases líquidas, uma orgânica e outra aquosa, exigindo sua separação em um decantador. Após a decantação, uma delas é removida do processo e a outra é refluada à coluna (LUYBEN; YU, 2008).

O emprego do decantador leva à alteração do projeto do processo, conforme ilustrado na Figura 6. O parâmetro razão de refluxo passa a ser desconsiderado, pois o refluxo da coluna dependerá do quanto de fase orgânica e de fase aquosa serão produzidos e qual delas estará submetida ao refluxo. Assim, para que o desempenho da DR seja avaliado, adota-se o requerimento de carga térmica do refeedor como substituto à razão de refluxo (SERT; ATALAY, 2011).

Figura 6: Processo para o emprego da DR com a formação de azeótropos.



Fonte: Adaptado de Luyben e Yu (2008).

Similarmente, a corrente de produto de fundo, identificada por *Bt*, também apresentada na Figura 5, segue para o refeedor. De acordo com a carga térmica trocada no refeedor, parte dessa corrente é reintroduzida à coluna e a outra parte é removida do processo. Dependendo da pureza, *Bt* é encaminhada para etapas posteriores de purificação ou de armazenamento (LUYBEN; YU, 2008).

#### 5.1.4 Parâmetros de Projeto

O projeto de uma coluna reativa exige que grandezas físico-químicas e suas influências sejam levadas em conta. Embora cada grandeza afete de modo particular cada processo, algumas devem ser parametrizadas para a especificação completa do projeto, dentre estas, as mais importantes estão apresentados nessa sub-subseção.

- Pressão

Na destilação comum para melhor separação opera-se com uma pressão que corresponda a altas volatilidades relativas, e para a maioria dos sistemas esta combinação é alcançada em baixas pressões. Apesar disso, a pressão deve ser ajustada para que seja viável o uso de água líquida como refrigerante, no sentido de se obter um sistema de condensação de menor custo, uma vez que baixas pressões implicam baixas temperaturas no vaso de refluxo (LUYBEN; YU, 2008).

O uso de baixas pressões na DR deve ser analisado conjuntamente com o seu efeito na cinética da reação e no equilíbrio químico (LUYBEN; YU, 2008). Se a cinética da reação for fortemente dependente da pressão, deve-se avaliar se a melhora da separação não levará à redução da taxa da reação ou vice-versa.

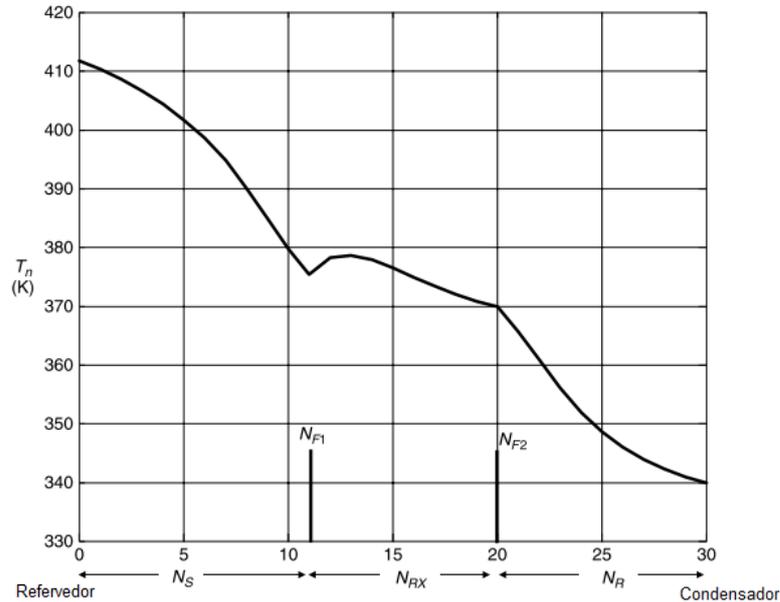
- Temperatura

Na DR a temperatura afeta tanto o equilíbrio de fases como a cinética da reação. Baixas temperaturas podem fornecer elevadas volatilidades relativas, porém isto pode resultar em pequenos valores de constante da taxa, tornando lenta a reação química ou exigindo grandes quantidades de catalisadores para alcançar a conversão estabelecida (LUYBEN; YU, 2008).

Para reações exotérmicas reversíveis, se a temperatura for elevada, a constante de equilíbrio químico passa a assumir valores muito baixos, o que torna mais difícil o deslocamento da reação para o lado dos produtos. Além disso, altas temperaturas podem promover também reações paralelas indesejáveis ou desestabilizar a estrutura do catalisador (LUYBEN; YU, 2008).

A Figura 7 apresenta o perfil de temperatura em uma coluna reativa. Nota-se que na seção reativa houve uma elevação da temperatura, ou seja, uma mudança na direção que o perfil seguia. Isso significa que a reação é exotérmica, e o calor liberado na reação, contribuiu para o aumento da temperatura ao longo da coluna (LUYBEN; YU, 2008).

Figura 7: Perfis de temperatura ao longo de uma coluna de destilação reativa hipotética. Os símbolos  $N_S$ ,  $N_{RX}$  e  $N_R$  representam as seções de esgotamento, de reação e de retificação, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Luyben e Yu (2008).

Outros parâmetros também estão envolvidos no projeto de uma coluna reativa. A lista a seguir destaca os demais (LUYBEN; YU, 2008):

- Massa de catalisador.
- Estágio(s) em que as correntes de alimentação são introduzidas.
- Número de estágios em cada seção.
- Razão de refluxo e carga térmica do refervedor.
- Composição dos produtos e conversão do reagente tomado como referência.
- *holdup* do estágio.

### 5.1.5 Limitações na Aplicação da Destilação Reativa

Assim como qualquer projeto de processo está limitado à particularidades de seu sistema, a DR também se inclui. Se as limitações são passíveis de serem contornadas, então as decisões podem ser tomadas a partir de um *trade-off*. Entretanto, se as limitações penalizam severamente o projeto a ponto de serem insuperáveis, o emprego da DR se torna uma opção ineficaz. Esta seção apresenta as principais limitações na aplicação da DR (SUNDMACHER; KIENLE, 2002).

- Incompatibilidade de temperatura e de pressão

Em fluxogramas multifuncionais, reatores são projetados para operarem na temperatura e na pressão mais favorável à cinética química imposta. Em colunas de destilação o mesmo acontece, de modo a favorecer as condições de separação. Entretanto, na DR ambas operações ocorrem no mesmo equipamento, de forma que em cada estágio o equilíbrio líquido-vapor e a reação estão na mesma temperatura e pressão, exigindo assim que a operação ocorra em condições que satisfaçam mutualmente os dois parâmetros (LUYBEN; YU, 2008).

- Volatilidades desfavoráveis

Esta é a segunda maior limitação para a DR. O componente de interesse pode ter volatilidade intermediária. Os reagentes podem possuir volatilidades que seja a mais alta e/ou que seja a mais baixa, fazendo com que sua constituição nas correntes de saída sejam elevadas, e reduzindo drasticamente a pureza dos componentes de interesse (LUYBEN; YU, 2008).

- Reações com taxa baixa

Na DR para que haja viabilidade econômica de construção é necessário que as constantes de taxa sejam razoavelmente altas. Se as constantes forem baixas, o *holdup* dos estágios reativos e o número desses estágios se tornam muito grandes, inviabilizando o projeto (LUYBEN; YU, 2008).

### Outras restrições

A DR deve ser limitada para reações que ocorram no equilíbrio líquido-vapor, sistemas puramente na fase vapor são inviáveis do ponto de vista de tempo de residência e de rendimento. Além do mais, as reações não podem ser altamente exotérmicas. Se forem, haverá grandes mudanças nas vazões de líquido e de vapor através dos estágios, ou alguns estágios poderão ficar completamente secos (LUYBEN; YU, 2008).

- Aumento de escala

Em diversas sínteses empregadas na DR, outras reações além da principal podem acontecer. As Equações 3 até 6 ilustram um exemplo que a esterificação é a principal reação (SUNDMACHER; KIENLE, 2002). Nota-se que uma série de reações secundárias ocorrem, e como resultado interferem na pureza e no rendimento dos produtos.



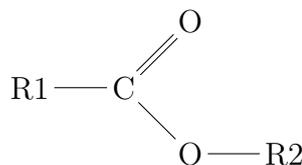
## 5.2 Acetato de n-Butila

O acetato de n-butila (BuOAc) recebeu diversas classificações técnicas que foram responsáveis por distinguí-lo dos compostos da mesma classe, descrever suas propriedades físico-químicas, sua síntese/manufatura, suas aplicações e seu comportamento do ponto de vista da química. Assim, essa seção apresenta as principais informações à respeito do BuOAc, com o objetivo de promover maior entendimento e compreensão de sua produção e importância.

### 5.2.1 Características Gerais de Estrutura, Nomenclatura e Síntese

O BuOAc é classificado como um éster orgânico. Ésteres orgânicos recebem a fórmula geral apresentada na Figura 8. Nela, R1 e R2 podem ser grupamentos iguais ou diferentes, dentro da classe de moléculas alifáticas, aromáticas ou heterocíclicas. A síntese dos ésteres ocorre principalmente pela reação química entre ácidos carboxílicos e alcoóis, definida como reação de esterificação (RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2005).

Figura 8: Fórmula geral para ésteres orgânicos.



Fonte: Riemenschneider e Bolt (2005).

O BuOAc é produzido através da reação química reversível e levemente exotérmica (TAO *et al.*, 2011) com entalpia de -18,7 kJ (SERT; ATALAY, 2011), do ácido acético (HOAc) com o n-butanol (BuOH), na presença de catalisador ácido. Além do BuOAc, água (HOH) é outro produto, conforme apresentado na Equação 7. Sua estrutura é o resultado da substituição do hidrogênio da hidroxila do HOAc pelo grupo butila do BuOH.



Em continuidade, o hidrogênio substituído do HOAc se liga ao grupo hidroxila remanescente do BuOH, formando uma molécula de HOH. Melhor entendimento da reação pode ser obtido a partir das estruturas apresentadas na Tabela 2, de acordo com a representação de Kekulé.

Tabela 2: Estrutura molecular dos compostos envolvidos na síntese do acetato de n-butila.

Nome	Estrutura molecular
Ácido acético (HOAc)	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} // \text{O} \\ \backslash \text{O} - \text{H} \end{array} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $
n-Butanol (BuOH)	$  \begin{array}{cccc}  \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\    &   &   &   \\  \text{H} - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} - \text{OH} \\    &   &   &   \\  \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H}  \end{array}  $
Acetato de n-butila (BuOAc)	$  \begin{array}{cccc}  \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\    & &   &   &   &   \\  \text{H} - \text{C} & - \text{C} \begin{array}{l} // \text{O} \\ \backslash \text{O} - \end{array} & \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} - \text{H} \\    & &   &   &   &   \\  \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H}  \end{array}  $
Água (HOH)	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  / \quad \backslash \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $

Fonte: Adaptado de ChemSpider (2018).

### 5.2.2 Cinética de Reação Química

Na primeira década dos anos 2000 foram publicados artigos que investigaram experimentalmente a cinética da reação de esterificação do BuOAc, na presença de resinas de troca iônica como catalisador. Esses estudos avaliaram a influência de parâmetros físicos, como temperatura, massa de catalisador, razão molar dos reagentes, taxa de agitação e tamanho das partículas (GANGADWALA *et al.*, 2003).

Como resultado, modelos cinéticos do tipo Pseudohomogêneo, Eley-Rideal (ER), Langmuir-Hishelwood-Hougen-Watson (LHHW) e LHHW modificado foram propostos com sucesso. A Subseção 7.5 apresenta e justifica o modelo escolhido para este trabalho.

### 5.2.3 Propriedades Físico-Químicas

As propriedades físicas dos ésteres dependem de sua massa molecular. Aqueles de baixa massa molecular são incolores, pouco viscosos, muito voláteis e de odor agradável. Conforme a massa molecular aumenta, a volatilidade diminui e a viscosidade aumenta, caracterizando uma textura que remete à cera ou ao estado sólido (RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2005).

O ponto de fusão de um éster é geralmente mais baixo do que do ácido carboxílico correspondente. O ponto de ebulição depende do comprimento da cadeia carbônica do álcool correspondente, e pode exceder o do ácido. Com exceção dos ésteres de baixa massa molecular, os demais são pouco solúveis em água, entretanto, são muito miscíveis em solventes orgânicos (RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2005).

O BuOAc é classificado como um éster incolor, neutro e com agradável odor de fruta. O BuOAc apresenta ponto de fusão de  $-73,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , inferior ao do HOAc que é de  $16,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O ponto de ebulição do BuOAc é de  $126\text{ }^{\circ}\text{C}$ , similar ao do BuOH e do HOAc, que são de  $117,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  e de  $117,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente (RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2005).

Sua constituição atômica resulta em baixíssima solubilidade em HOH, 0,7 g de BuOAc em 100 g de HOH, quando misturados a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , além disso, sua massa molar de 116,16 g/mol contribui para tal, diferente dos ésteres mais solúveis e mais leves, como o acetato de metila (RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2005). Demais propriedades do BuOAc e dos outros componentes em questão estão apresentadas no Apêndice A.

A mistura dos componentes envolvidos na síntese do BuOAc leva à formação de azeótropos binários e ternários. Os azeótropos tendem a aumentar a complexidade da DR, uma vez que formam misturas cuja composição não pode ser alterada apenas pela sua vaporização. Em razão disso, medidas como o uso de agentes externos ou o emprego de mais colunas são adotadas para que o processo atinja as especificações da pureza dos componentes.

### 5.2.4 Aplicações

Em geral ésteres orgânicos são largamente empregados na indústria e apresentam relevância econômica. Ésteres de ácido graxo são utilizados na produção de alimentos e de surfactantes. Acetato de celulose é outro exemplo, devido à grande demanda para a fabricação de fibras. A síntese de ésteres é um ramo crescente da indústria devido à larga variedade de aplicações, isto é, filmes, adesivos, plásticos, solventes, lubrificantes, tintas, além de perfumes e cosméticos (STOYE, 2000).

O BuOAc tem extensa aplicação na indústria de tintas. Tintas com alto teor de sólidos necessitam da adição de solventes para reduzir sua viscosidade e melhorar suas propriedades fluidas. No emprego de solventes com essa finalidade, há a grande utilização da mistura BuOAc e BuOH, que entre outros, são os principais solventes responsáveis pela redução da viscosidade (STOYE, 2000). Melhor compreensão é obtida por meio da Tabela 3.

Tabela 3: Viscosidade de tintas pigmentadas com alto teor de sólidos após a adição de 10% de solvente.

<b>Solvente</b>	<b>Viscosidade (cSt)</b>
Acetato de butila	350,67
Butanol	359,95
Etil glicol	387,76
Xileno	415,53
Acetato de etil glicol	466,32
Butil glicol	540,03
SOLVESSO 100	572,23
BUTOXYL	604,41
Etil butanol	627,38
Ciclo-hexanona	641,16
Acetato de butil glicol	673,31
Diacetona álcool	769,66

Fonte: Adaptado de Stoye (2000).

Além da indústria de tintas, em que o BuOAc é considerado o solvente de volatilidade média mais importante, a indústria de solventes complexos tem alta demanda. Solventes como éteres de celulose, copolímeros de cloreto de vinila, poliestireno, resinas sintéticas, etc., contém o BuOAc em sua formulação (STOYE, 2000). Ademais, o BuOAc é utilizado como flavorizante artificial em queijos, sorvetes, doces e assados. O BuOAc também é empregado na indústria de cosméticos, adesivos e revestimentos (PERSISTENCE MARKET RESEARCH, 2018).

### 5.2.5 Processo de Produção

- Processo de Produção Convencional

Embora a produção de BuOAc possa ser realizada sem a utilização da DR, isto é, com o emprego separado da reação química e da destilação, os registros obtidos na literatura indicam que adotar a DR se tornou uma prática convencional. Além disso, outra prática convencional é o emprego de catalisador ácido no processo (SAKUTH; REUSCH; JANOWSKY, 2008).

As práticas consideradas como convencionais se distinguem por meio do modo de operação. Algumas utilizam um reator como primeira etapa, nomeada de etapa de pré-reação, e em seguida encaminham o produto reacional, parcialmente convertido e em equilíbrio, para a coluna de DR. Outras realizam toda a reação química e separação dentro da coluna, dispensando o uso do reator.

As Figuras 9-(a) e 9-(b) ilustram as diferentes configurações. Na Figura 9-(a) observa-se o emprego do pré-reator. O pré-reator é carregado com catalisador e com os reagentes, reatores do tipo leito-fixos são utilizados (HANIKA *et al.*, 1999; STEINIGEWEG; GMEHLING, 2002). Os reagentes alcançam conversões próximas do equilíbrio químico, assim a corrente de saída do reator contém uma mistura de produtos e reagentes.

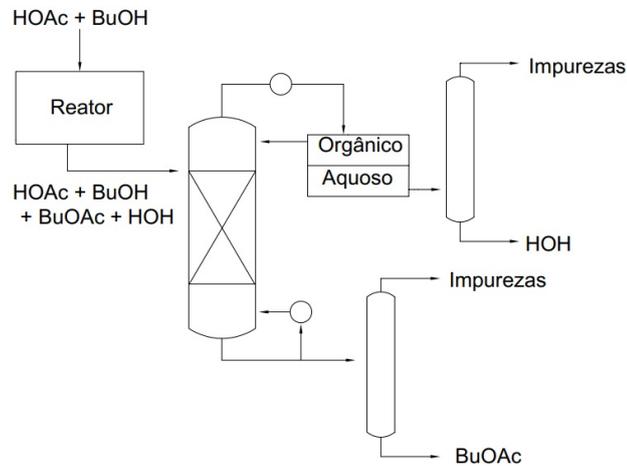
Essa mistura é encaminhada para a coluna, onde os reagentes alcançam conversões próximas de 100 %. Nas duas configurações da Figura 9, a alimentação dos reagentes ocorre em uma única corrente e no topo da seção reativa. Essa posição é apontada como a ótima devido à proximidade em seus pontos de ebulição. O que resulta na distribuição adequada dos reagentes na coluna, permitindo que esses se concentrem ao longo da seção reativa (CHO *et al.*, 2014).

Na Figura 9-(b) os reagentes são introduzidos diretamente na coluna de DR, assim a reação direta acontece em sua maior intensidade, uma vez que não há produtos na alimentação, e esses são removidos da seção reativa à medida que são formados. A escolha entre as duas configurações é baseada na pureza final de BuOAc, nos custos operacionais e nos custos de capital (CHO *et al.*, 2014).

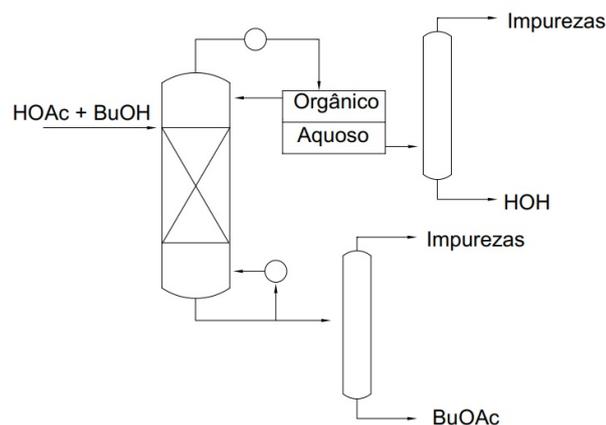
Por causa das diferentes volatilidades, as correntes de destilado e de fundo são principalmente constituídas por HOH e BuOAc, respectivamente. Entretanto, devido à presença de azeótropos e a eventuais reagentes não convergidos, ambas correntes apresentam impurezas. Isso leva à implementação de unidades posteriores de separação (CHO *et al.*, 2014).

A corrente de destilado após condensada é encaminhada para um decantador que a divide em uma fase aquosa e outra orgânica, caracterizando um sistema de duas fases líquidas. A fase aquosa constituída principalmente por HOH é encaminhada para purificação. A fase orgânica constituída principalmente por BuOAc é refluxada para a coluna. A corrente de fundo também é encaminhada para purificação (CHO *et al.*, 2014).

Figura 9: Diagramas de fluxo de processos de produção de BuOAc. (a) - Com emprego do pré-reator, (b) - Sem o emprego do pré-reator.



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de Cho *et al.* (2014).

- Processo com Componente de Arraste

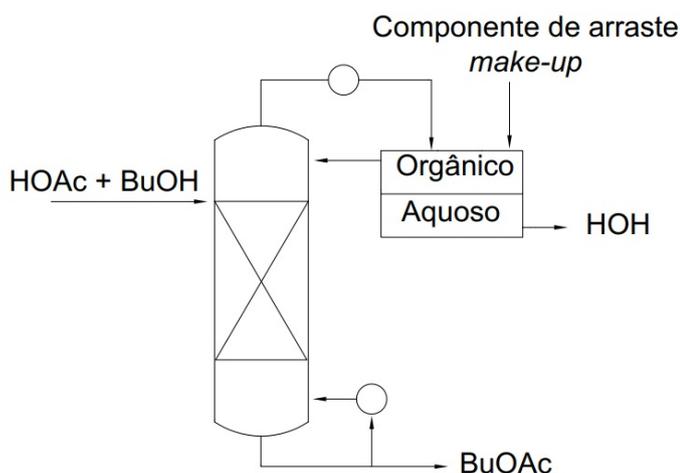
Em alguns casos, certos azeótropos podem acrescentar complexidade ao processo devido a suas propriedades. Quando o azeótropo é de mínimo e envolve um reagente, o processo tem seu desempenho prejudicado devido à perda do reagente como produto de topo. Uma das maneiras de solucionar esse problema é por meio do emprego de um componente de arraste (CHO *et al.*, 2014).

O componente de arraste forma um azeótropo ou com o componente do sistema que estava comprometendo a atuação do reagente ou com ambos, em uma temperatura menor do que a dos azeótropo já presentes. Isso permite ou a residência do reagente na seção reativa, pois o componente comprometedor será vaporizado antes de formar um azeótropo com o reagente, ou a redução da perda do reagente como produto de topo (CHO *et al.*, 2014).

O componente de arraste pode estar originalmente entre os demais componentes. Nessa ocasião, emprega-se a nomenclatura componente de arraste interno (CAI). Há a configuração em que o componente de arraste ao processo é adicionado ao processo, sendo denominado de componente de arraste externo (CAE). Essa configuração está ilustrada na Figura 10. O CAE é alimentado à coluna de DR e sai em mistura como produto de topo, seguindo portanto para o condensador (CHO *et al.*, 2014).

Após o condensador, o produto de topo segue para o decantador, onde há a formação da fase orgânica e da fase aquosa. O CAE deve constituir principalmente a fase orgânica e ser continuamente refluxado à coluna (DIMIAN; OMOTA; BLIEK, 2004). Essa configuração combina a DR com a destilação azeotrópica. Ela é capaz de satisfazer os requerimentos de pureza sem o auxílio de um pré-reator.

Figura 10: Diagrama de fluxo de processo de produção de BuOAc com o auxílio de um componente de arraste externo (CAE).



Fonte: Adaptado de Cho *et al.* (2014).

- Catalisador e Recheio

Em relação ao emprego de catalisador, segundo Sakuth *et al.* (2008), reações de esterificação são aceleradas pela presença de ácidos ou álcalis. Entretanto, a literatura mostra que a grande maioria das catálises acontece na presença de ácidos. Ácido sulfúrico, como catalisador homogêneo, ou resinas de troca iônica como catalisador heterogêneo são os mais utilizados.

A utilização de resinas está vinculada ao emprego de recheio nas colunas de DR. Recheios desenvolvidos especificamente para essa aplicação são instalados, e estocam as resinas garantindo contato adequado entre a superfície do catalisador e a fase líquida reativa. Dentre as especificações é fundamental um longo tempo de vida útil para os catalisadores — aproximadamente 3 anos — uma vez que sua troca provoca a desativação da planta (SAKUTH; REUSCH; JANOWSKY, 2008).

- Considerações

Estudos realizados sobre a DR aplicada à produção de BuOAc apresentam informações detalhadas da influência do arranjo dos equipamentos e dos parâmetros de operação da coluna no desempenho do processo. Essas informações estão abordadas na Seção 6.

Em geral para a produção de BuOAc, as colunas de DR operam sob pressão atmosférica, em uma faixa de temperatura que varia de 90 °C a 120 °C, respeitando os limites superiores de estabilidade térmica dos catalisadores, que são de 120 °C a 130 °C. Quando há o emprego do pré-reator, a temperatura de operação dele está em uma faixa de 50 °C até 85 °C e sob pressão atmosférica (GANGADWALA *et al.*, 2003; CHO *et al.*, 2014).

### 5.3 Modelagem Matemática

O projeto de colunas de DR requer que ao longo dos estágios grandezas como temperatura, pressão, vazão e composição das correntes sejam conhecidas. Para isso equações descrevendo o balanço de massa, a taxa de transferência de calor, a taxa da reação química e as relações de equilíbrio em cada estágio devem ser desenvolvidas (SEADER; HENLEY; ROOPER, 2011).

Existem duas abordagens matemáticas para a DR: modelos baseados em estágio de equilíbrio (BEQ) e modelos baseados em taxa ou baseados em estágio de não equilíbrio. O primeiro como o nome sugere, considera que as fases líquida e vapor alcançam equilíbrio termodinâmico em cada estágio (ESTRADA-VILLAGRANA, 2002). O segundo modela a destilação como uma operação governada pela taxa de transferência de massa entre as fases líquida e vapor de cada estágio (TAYLOR; KRISHNA; KOOJIMAN, 2003).

Os modelos BEQ foram utilizados por vários autores, principalmente por meio do programa Aspen Plus, em um modelo rigoroso denominado RadFrac, que utiliza a condição de estágios de equilíbrio (STEINIGEWEG; GMEHLING, 2002; CHO *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2015). Os autores classificaram os modelos como capazes de fornecerem resultados adequados. Estrada-Villagrana (2002) apontou esses modelos como convenientes quando o objetivo não é obter a distribuição de temperatura e de composição em cada estágio.

Estrada-Villagrana (2002) mencionou que esses modelos são adequados para fornecer estimativas iniciais do comportamento da DR. Além disso, acrescentou que as hipóteses consideradas por eles são sua principal desvantagem, devido à muitos processos de DR operarem fora do equilíbrio. A presente seção, apresenta os principais aspectos dos modelos.

### 5.3.1 Modelos Baseados em Estágio de Equilíbrio

As principais hipóteses assumidas nesses modelos são:

- As fases deixando cada estágio estão em equilíbrio termodinâmico (MOLANO, 2013).
- Cada fase está perfeitamente misturada, de modo que dentro de uma fase não há qualquer gradiente de composição, temperatura e pressão (ESTRADA-VILLAGRANA, 2002).

Em um cenário real as colunas não operam no equilíbrio termodinâmico e gradientes estão distribuídos ao longo das fases. Desse modo, alguns fenômenos podem ocorrer durante o processo, por exemplo: as espécies podem se difundir ao longo das fases e do catalisador de maneira não homogênea, levando a um tempo de contato inadequado entre os reagentes e o catalisador; a temperatura também pode se distribuir de maneira não uniforme, o que pode resultar em um gradiente de taxa da reação, caso haja dependência entre essas grandezas.

A existência desses fenômenos pode resultar na separação insuficiente dos componentes em um dado estágio, exigindo assim o aumento do número de estágios, do diâmetro dos pratos, da quantidade de catalisador, do requerimento de carga térmica do reator, etc em relação ao informado na simulação.

Um diagrama representando o conceito de estágio de equilíbrio a partir de um estágio hipotético  $j$  está apresentado na Figura 11. A numeração é dada do topo para o fundo. Descreve-se a Figura 11 da seguinte maneira:

- Entrada de material

Entrando no estágio  $j$  há uma corrente de alimentação constituída por uma ou por duas fases, com vazão molar  $F_j$ , temperatura  $T_j^F$ , composição molar  $z_{i,j}$  e entalpia  $H_j^F$ . Além disso, há uma corrente de líquido chegando do estágio  $j - 1$  com vazão molar de  $L_{j-1}$ , temperatura  $T_{j-1}^L$ , composição molar  $x_{i,j-1}$  e entalpia  $H_{j-1}^L$ . Há também uma corrente de vapor chegando do estágio  $j + 1$  com vazão molar de  $V_{j+1}$ , temperatura  $T_{j+1}^V$ , composição molar  $y_{i,j+1}$  e entalpia  $H_{j+1}^V$ .

- Saída de material

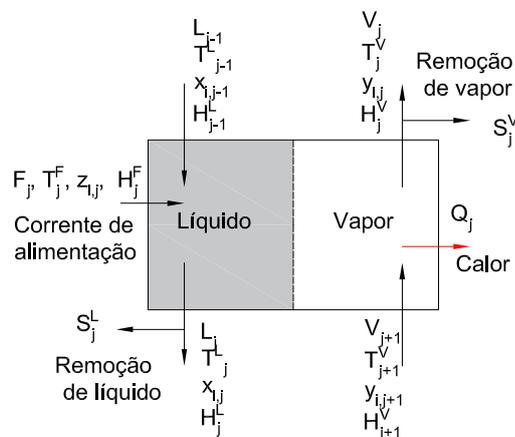
Saindo do estágio  $j$  há uma corrente de vapor que pode ser dividida para duas outras correntes. Uma delas segue para o estágio superior com vazão molar  $V_j$ , temperatura  $T_j^V$ , composição molar  $y_{i,j}$  e entalpia  $H_j^V$ . A outra deixa a sequência interestágios com vazão molar de  $S_j^V$ .

Similarmente há uma corrente de líquido saindo do estágio  $j$ , que é dividida para outras duas correntes. Uma delas segue para o estágio inferior com vazão molar  $L_j$ , temperatura  $T_j^L$ , composição molar  $x_{i,j}$  e entalpia  $H_j^L$ . A outra deixa a sequência interestágios com vazão molar de  $S_j^L$ .

- Geração e consumo de material

Material pode ser gerado ou consumido no interior do estágio  $j$  por meio de  $r$  reações químicas ocorrendo em um *holdup*  $\varepsilon$ . As reações consideram o coeficiente estequiométrico  $\nu$  do componente  $i$  e sua taxa da reação, numa reação  $m$ .

Figura 11: Estágio hipotético  $j$  em equilíbrio termodinâmico.



Fonte: Adaptado de Taylor e Krishna (2000).

- Transferência de calor

Calor pode ser rejeitado (+) ou absorvido (-) pelo estágio  $j$  a uma taxa  $Q_j$ , simulando a atuação de condensadores, refeedores, etc.

Os modelos BEQ associam a cada estágio hipotético um conjunto de equações indexadas. Estas equações resultam da aplicação de balanço material (M), relação de equilíbrio de fases (E), somatório de frações molares (S) e balanço de energia (H) em cada estágio que está em equilíbrio, por meio das variáveis definidas na Figura 11. As equações formam o acrônimo MESH, baseado no idioma inglês, e assim são denominadas equações MESH (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

A reprodução em cascata do estágio em equilíbrio caracteriza uma coluna de DR, com vapor e líquido em escoamento contra-corrente. De acordo com a segunda hipótese assumida no início dessa sub-subseção, pode-se comparar os estágios da seção reativa da coluna de DR a um conjunto de reatores do tipo *Continuous Stirred Tank Reactor* (CSTR) operando em série. As equações MESH para estado estacionário estão apresentadas abaixo.

As equações de balanço material, designadas pela letra M são:

- Balanço Material Global

$$V_{j+1} + L_{j-1} + F_j - (V_j + S_j^V) - (L_j + S_j^L) + \sum_{m=1}^r \sum_{i=1}^c \nu_{i,m} R_{m,j} \varepsilon_j = 0 \quad (8)$$

- Balanço Material por Componente

$$V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{i,j-1} + F_j z_{i,j} - (V_j + S_j^V) y_{i,j} - (L_j + S_j^L) x_{i,j} + \sum_{m=1}^r \sum_{i=1}^c \nu_{i,m} R_{m,j} \varepsilon_j = 0 \quad (9)$$

A relação de equilíbrio de fases, designada pela letra E é:

$$y_{i,j} - K_{i,j} x_{i,j} = 0 \quad (10)$$

As equações do somatório de frações molares, designadas pela letra S são:

$$\sum_{i=1}^c x_{i,j} = 1 \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^c y_{i,j} = 1 \quad (12)$$

A equação de balanço de energia, designado pela letra H é:

$$V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L + F_j H_j^F - (V_j + S_j^V) H_j^V - (L_j + S_j^L) H_j^L - Q_j = 0 \quad (13)$$

Na equação de balanço de energia, para o cálculo da entalpia de cada componente, a entalpia do estado de referência é considerada como a entalpia de formação. Assim, o calor da reação é contabilizado automaticamente, dispensando um termo adicional (TAYLOR; KRISHNA, 2000).

Segundo Seader, Henley e Roper (2011), as equações MESH formam um sistema de equações algébricas não lineares que devem ser resolvido por técnicas iterativas. Pode-se trabalha-las em estado não estacionário. Além disso, outras equações podem ser adicionadas ao sistema, como equações de queda de pressão e de controle (TAYLOR; KRISHNA, 2000).

### 5.3.2 Solução das Equações MESH

Devido à aplicação das equações MESH levarem a um sistema de equações algébricas não lineares e exigirem soluções iterativas, vários métodos computacionais foram desenvolvidos (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Sabe-se que muitos estudos sobre a DR têm utilizado o auxílio de programas comerciais, como Aspen Plus, HYSYS, Pro/II, etc. para expandir a faixa de parâmetros operacionais investigados e obter resultados mais abrangentes (TAYLOR; KRISHNA, 2000).

Embora extensamente utilizados nesse trabalho, os algoritmos embutidos nesses programas apresentam complexidade considerável, de modo que sua discussão não faz parte do escopo abordado aqui. O leitor é encorajado a buscar referências sobre o método *Inside-out*, que é utilizado pelo modelo RadFrac do programa Aspen Plus, modelo esse capaz de resolver as equações MESH em estado estacionário (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

## 6 REVISÃO DA LITERATURA

A síntese de BuOAc apresenta limitações e aspectos a serem explorados, o que têm impulsionado pesquisas para o desenvolvimento de técnicas e de materiais capazes de melhorar as condições operacionais e o desempenho da DR. Além do enfoque na produção de BuOAc, o desenvolvimento de projetos que maximizem o lucro ou reduzam os custos é muito importante.

Conforme discutido na Sub-subseção 5.1.2, muitos estudos foram publicados sobre a DR. Assim, a presente seção apresenta as principais publicações voltadas à produção de BuOAc. Optou-se por organizá-las cronologicamente em tópicos, de modo a representar o enfoque do estudo à medida que a ciência avançou. O último tópico interrompe a cronologia e aborda uma investigação à parte da reação de esterificação.

### 6.1 Principais Publicações

- 1999

Hanika, Kolena e Smejkal (1999) propuseram o estudo da produção de BuOAc via DR, experimentalmente e por simulação computacional. O trabalho avaliou a correspondência entre os resultados experimentais e computacionais. O processo foi estudado com base nas configurações com e sem pré-reator, apresentadas na Sub-subseção 5.2.5.

As simulações foram realizadas no programa Aspen Plus. Para isso adotou-se um modelo matemático com as hipóteses de equilíbrio químico e equilíbrio líquido-vapor em todos os estágios. Além disso, a coluna operou sob pressão atmosférica, com a queda de pressão negligenciada.

As análises consideraram leve excesso molar de BuOH na corrente de alimentação pura, e o HOAc como o componente base para a avaliação do desempenho do processo. A dependência da conversão de HOAc e da pureza de BuOAc foi investigada com relação à vazão mássica. Obteve-se que as maiores conversões foram alcançadas em vazões mássicas mais baixas, com uma faixa de vazão mais extensa para a configuração com o pré-reator.

A pureza de BuOAc foi investigada em relação à razão entre a vazão da corrente de destilado e de alimentação, somente para a configuração com o pré-reator. Desse modo, para razões de aproximadamente 4,5, maior pureza foi obtida devido ao melhor esgotamento das frações de HOAc. Os autores avaliaram como adequada a concordância entre os dados experimentais e simulados. O modelo matemático adotado foi classificado como capaz de simular o processo.

- 2002

Steinigeweg e Gmehling (2002) investigaram as propriedades termodinâmicas do sistema — HOAc-BuOH-BuOAc-HOH — e obtiveram um modelo cinético, apresentado na Sub-subseção 5.2.2. O método de propriedade UNIQUAC foi empregado para o cálculo dos coeficientes de atividade. Utilizou-se o modelo cinético obtido para a realização de simulações no programa Aspen Plus, que foram validadas experimentalmente.

As simulações consideraram o modelo RadFrac — Subseção 5.3 — e foram estudadas nas configurações com e sem pré-reator. A conversão de BuOH foi escolhida como critério para a avaliação do desempenho da DR. Assim, os parâmetros operacionais variados foram: pressão da coluna, carga térmica do refeedor, vazão e posição da corrente de alimentação na seção reativa e o número de estágios reativos.

A variação da pressão da coluna foi infactível devido ao limite térmico do catalisador. A alimentação dos reagentes no topo da seção reativa produziu elevadas conversões e requereu as menores cargas térmicas do refeedor. Essa condição de alimentação apresentou o mesmo resultado para o caso em que houve o emprego de um pré-reator, embora a alimentação fosse uma mistura em equilíbrio químico.

Com o pré-reator menos estágios reativos foram necessários para alcançar altas conversões. Em ambas configurações foi observado que vazões de alimentação mais baixas requereram menos estágios reativos para obter conversões mais altas. Um processo final foi apresentado com pré-reator, vazão da corrente de alimentação de 0,07 kmol/h, 2, 8 e 4 estágios para as seções de enriquecimento, reativa e de esgotamento, respectivamente.

Conversão de 98,5% e pureza de BuOAc de 96,9% foram obtidas. A alimentação utilizada foi equimolar e a pressão da coluna foi próxima à atmosférica. O modelo RadFrac utilizado na simulação foi classificado como capaz de descrever a distribuição de fração molar na coluna e confiável para investigar os parâmetros da DR. O uso do pré-reator foi classificado como vantajoso e considerado em um projeto otimizado.

- 2005

Singh *et al.* (2005) estudaram teórica e experimentalmente a produção de BuOAc via DR. A configuração que utiliza um pré-reator foi considerada. O modelo matemático dinâmico e baseado em estágios de equilíbrio foi adotado. A cinética publicada por Gangadwala *et al.* (2003), cuja descrição foi dada por LHHW modificado foi incorporada ao modelo. Os dados experimentais e computacionais foram comparados.

O modelo matemático considerou o método de propriedade UNIQUAC e as seguintes hipóteses: cada estágio representava um reator do tipo CSTR, a separação de fases líquidas foi levada em conta somente no decantador, o *holdup* de líquido foi constante para cada estágio, o *holdup* de vapor foi desprezível, a queda de pressão ao longo da coluna foi desprezível e um balanço de energia *quasi-static* foi realizado.

Para validação do modelo matemático foram variados os seguintes parâmetros operacionais: carga térmica do refeedor, vazão e posição da corrente de alimentação na seção reativa, além da razão molar entre o BuOH e o HOAc também na corrente de alimentação. De acordo com os autores, os resultados experimentais e computacionais apresentaram concordância razoável. Assim, utilizou-se as simulações para investigar o efeito do número de estágios reativos, não reativos e do número de Damköhler (Da).

A conversão de BuOH e a pureza de BuOAc foram escolhidas como critérios para a avaliação do desempenho da DR. Observou-se que com baixas cargas térmicas a conversão e a pureza foram baixas. Em cargas térmicas elevadas, maiores conversões e purezas foram obtidas, de modo que o aumento da carga térmica não influenciou mais no desempenho.

Foi observado que menores vazões da corrente de alimentação produziram conversões e purezas elevadas. Verificou-se que a alimentação feita no topo da seção reativa produziu maior conversão e pureza. Razões molares próximas da unidade resultaram nos maiores valores de conversão e de pureza. Foi verificado nas dimensões da coluna estudada três estágios reativos foram necessários para um bom desempenho e que a taxa da reação estava adequada.

Em comparação com os estágios reativos, observou-se que oito estágios não reativos foram necessários para garantir alta conversão e pureza. Em baixos Da — entre 1 e 10 aproximadamente. — baixa pureza foi obtida, e o desempenho da DR foi controlado pela cinética da reação. Em altos Da — entre  $10^3$  e  $10^4$  aproximadamente — alta pureza foi obtida, e o desempenho da DR foi controlado pelos fenômenos de transporte.

- 2011

Sert e Atalay (2011) realizaram estudos experimentais sobre a produção de BuOAc por DR. Além disso, eles investigaram as constantes de equilíbrio e os coeficientes de atividade pertencentes a uma cinética baseada no modelo de ER, proposta anteriormente (SERT; ATALAY, 2010). As constantes de equilíbrio foram calculadas pela Equação 14 (Equação de Van't Hoff). O método de propriedade UNIQUAC foi utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (14)$$

Três configurações de alimentação na seção reativa foram estudadas. Alimentação única dos reagentes no meio da coluna, BuOH no topo e HOAc no fundo, e HOAc no topo e BuOH no fundo. Os seguintes parâmetros operacionais foram variados: vazão da corrente de alimentação, razão molar entre BuOH e HOAc na corrente de alimentação, massa de catalisador e a carga térmica do refeedor.

Os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica. A conversão de HOAc e a pureza de BuOAc foram escolhidas como critérios para avaliar a DR. Maior conversão e pureza foram obtidas para a configuração cuja alimentação consistiu de HOAc no topo e BuOH no fundo da seção reativa. Desse modo, os parâmetros operacionais foram estudados somente nessa configuração.

Os maiores valores de conversão e de pureza foram encontrados na menor vazão de alimentação avaliada. Verificou-se que uma razão molar de 2 produziu o melhor resultado de conversão e de pureza. Entretanto, a perda de butanol na fase aquosa foi acentuada, de modo que razão molar de 1 foi apontada como a ótima. O aumento na massa de catalisador aumentou a conversão e a pureza. O aumento da carga térmica do refeedor não influenciou na conversão e na pureza. Conversões e purezas na faixa de 80% a 85% foram obtidas.

- 2014

Cho *et al.* (2014) avaliaram computacionalmente o desempenho da DR em três configurações. Uma delas considerou uma alimentação extra na coluna com um CAE, as outras foram com e sem pré-reator. O modelo cinético proposto por Steinigeweg e Gmehling (2002) foi utilizado. O método de propriedade UNIQUAC e o modelo RadFrac do programa Aspen Plus foram utilizados nas simulações.

De acordo com o conceito de que o desempenho da DR é prejudicado devido à formação do azeótropo BuOH e HOH — Sub-subseção 5.2.5 —, foi proposta a ideia de adicionar um CAE para formar um azeótropo com a HOH em uma temperatura menor do que a do azeótropo com os componentes de interesse. Escolheu-se o ciclo-hexano para essa função.

O ciclo-hexano foi alimentado para a coluna por meio da corrente de refluxo orgânico. Pressão atmosférica foi considerada. Os seguintes parâmetros operacionais foram variados: carga térmica do refeedor, posição da corrente de alimentação na seção reativa e o número de estágios reativos. Além disso, o custo total anual (CTA) foi avaliado para as configurações. Como critério de avaliação do desempenho da DR escolheu-se o rendimento de BuOAc.

Foi obtido que o aumento da carga térmica do refeedor melhorou o rendimento. No alcance dos mesmos rendimentos, o emprego do ciclo-hexano contribuiu para a redução do requerimento de carga térmica do refeedor. Foi encontrada diferença no rendimento quando as simulações avaliaram cargas térmicas variando-as crescentemente e decrescentemente. Essa diferença foi atribuída ao fenômeno de múltiplos estados estacionários.

Para a configuração com pré-reator foi encontrado rendimento elevado quando a alimentação foi feita no topo da seção reativa. Para a configuração com CAE foi encontrado rendimento elevado quando a alimentação foi feita na metade da seção reativa. Verificou-se que para uma alimentação de 72 kmol/h, em torno de 10 estágios reativos foram necessários para obter o maior rendimento, sendo ele mais elevado para a configuração com o CAE.

Concluiu-se que o uso do CAE resultou em um processo com rendimento elevado e o menor CTA. Além disso, essa configuração levou à baixas temperaturas na seção reativa, garantindo menor degradação do catalisador. Rendimento igual foi encontrado para a configuração com o pré-reator, que apresentou maior CTA. A configuração convencional levou à rendimentos menores e CTA intermediária.

- 2015

Tian *et al.* (2012; 2015) propuseram um DFP de coprodução de acetato de etila e de BuOAc por DR. A DR foi investigada em dois estudos, no primeiro realizou-se simulação computacional por meio do programa Aspen Plus e no segundo houve a validação dela experimentalmente. Utilizou-se um modelo cinético pseudohomogêneo e o método de propriedade UNIQUAC para o sistema com o BuOAc. O modelo RadFrac foi adotado.

O DFP consistiu de duas colunas, a primeira produziu acetato de etila e gerou um produto de fundo rico em HOAc. Esse produto foi misturado com uma corrente de BuOH e encaminhado para um reator. Lá a esterificação aconteceu até alcançar o equilíbrio químico, posteriormente o produto reacional seguiu para uma coluna de DR, caracterizando a configuração com uso de pré-reator.

Os critérios para a avaliação do desempenho da DR foram: consumo de energia no processo, carga térmica do refeedor, conversão de BuOH e pureza de BuOAc. Os parâmetros operacionais variados foram: posição da corrente de alimentação na seção reativa e razão entre a vazão da corrente de destilado e da corrente de alimentação.

As colunas operaram sob pressão atmosférica e com queda de pressão desprezível. A razão molar dos reagentes BuOH e HOAc foi de 1. Foi observado que o consumo de energia no processo e a carga térmica do refeedor aumentaram quando a corrente de alimentação não estava localizada no topo da seção reativa. A conversão e a pureza apresentaram redução quando localizadas em posições diferentes do topo da seção reativa.

O consumo de energia no processo e a carga térmica do refeedor aumentaram à medida que a razão entre a vazão da corrente de destilado e de alimentação aumentou. Resultado análogo foi observado para a conversão e para a pureza. Entretanto, nesse caso o crescimento se estendeu somente até a razão de 0,6. Entre 0,6 e 0,7 — 0,7 foi a variação máxima — não houve aumento na conversão e na pureza.

Concluiu-se que uma economia de energia de aproximadamente 20,4 % foi obtida utilizando o DFP de coprodução em relação à produção separada acetato de etila e de BuOAc. Além disso, boa correspondência entre os resultados simulados e experimentais foi observada. A conversão e pureza obtidas foram de 99,6% e 98,99%, respectivamente.

- Reação Paralela

Ao longo dos estudos na DR, alguns autores constataram a presença de éter dibutílico (DBE) na corrente de fundo (SINGH *et al.*, 2005; SERT; ATALAY, 2011). Como é desejável que nessa corrente haja somente BuOAc, é importante conhecer os fatores que promovem a formação do DBE. Gangadwala *et al.* (2003) apontaram a alta temperatura, a alta carga de catalisador e a alta razão molar entre BuOH e HOAc, como condições para a síntese de DBE.

Segundo Singh *et al.* (2005), a esterificação de 2 mols de BuOH resulta na formação do DBE, conforme apresentado na Equação 15. Gangadwala *et al.* (2003) propuseram três modelos cinéticos para essa reação, sendo eles baseados em ER, LHHW e LHHW modificado. Singh *et al.* (2005) utilizaram o modelo com cinética de LHHW modificado, e verificaram que a razão molar entre o BuOH e o HOAc na corrente de alimentação próxima de 2 resultou na maior quantidade de DBE.



Singh *et al.* (2005) classificaram como considerável a quantidade de 8230 ppm de DBE obtida, para uma vazão de 13,80 mol/h. Além disso, foi afirmado que esse valor não afetou o equilíbrio líquido-vapor e a reação de esterificação. Cho *et al.* (2014) obtiveram na corrente de fundo fração molar de DBE de aproximadamente 0,210 %, 0,092 % e 0,011 % para as configurações sem, com pré-reator e com CAE, discutidas anteriormente.

## 7 METODOLOGIA

O estudo do processo de produção de BuOAc foi realizado em dois cenários que se diferiram pelo emprego de um componente de arraste interno e de um externo. A simulação que utilizou um componente de arraste interno foi denominada de *Processo Convencional*. A simulação que utilizou um componente de arraste externo foi denominada de *Processo com CAE*. Essas nomenclaturas foram discutidas na Sub-subseção 5.2.5.

O estudo dos processos mencionados acima tiveram início na escolha do programa Aspen Plus e na configuração da simulação com base no modelo RadFrac. Uma série de simulações preliminares foram executadas para auxiliar nas especificações. O ambiente de simulação foi configurado, e em seguida realizou-se a definição de quais parâmetros seriam investigados em relação ao efeito de suas variações no desempenho do processo.

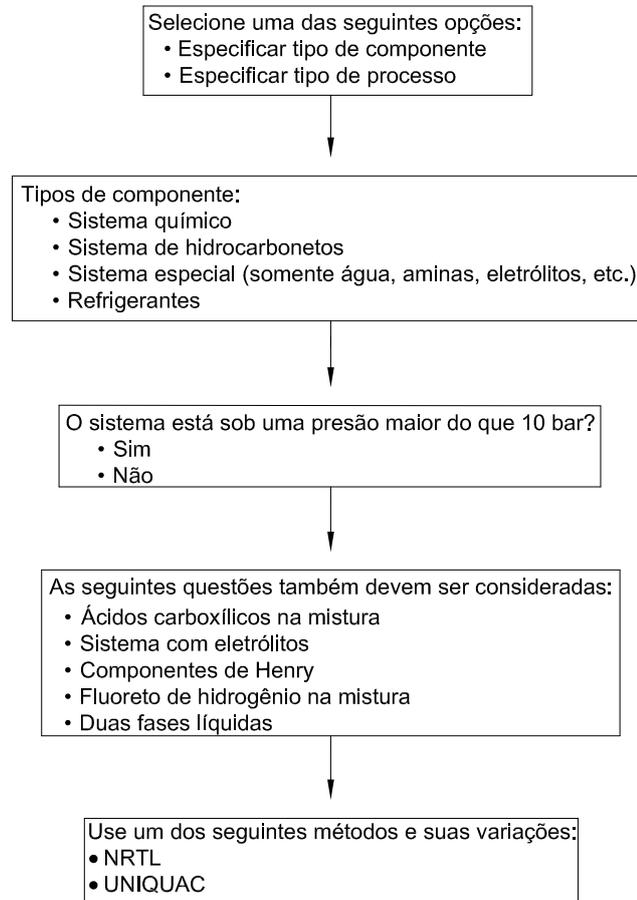
### 7.1 Seleção do Método de Propriedade

O processo convencional foi constituído pelos componentes HOAc, BuOH, BuOAc e HOH, e o processo com CAE constituiu-se pelos mesmos, porém com a adição do componente de arraste externo. O termo *componente de arraste interno* se referiu ao BuOAc. Com essas informações, os componentes foram incluídos no programa Aspen Plus, assim foi necessário selecionar um método de propriedade para modelar o equilíbrio de fases do sistema.

A seleção do método de propriedade é uma etapa fundamental na modelagem do sistema. Por meio de equações e regras de mistura, o método de propriedade estima propriedades termodinâmicas, cinéticas e de transporte (ASPEN PLUS HELP, 2015). As propriedades obtidas são utilizadas na resolução das equações MESH. Assim, para que resultados realísticos sejam gerados pela simulação, é indispensável a escolha de um método de propriedade adequado.

O módulo de assistência do programa Aspen Plus foi utilizado para a seleção do método de propriedade. Esse módulo propôs uma série de etapas que exigiram informações sobre o sistema em questão. O avanço nas etapas levou à indicação do método de propriedade mais adequado. A Figura 12 ilustra as etapas existentes e especificações necessárias no decorrer do módulo de assistência.

Figura 12: Diagrama de fluxo de processo resumido do módulo de assistência para seleção do método de propriedade do programa Aspen Plus.



Fonte: Adaptado de Aspen Plus Help (2015).

## 7.2 Análise do Método de Propriedade - Verificação e Obtenção dos Parâmetros Binários

O método de propriedade selecionado utiliza um conjunto de parâmetros de interação binária para calcular o coeficiente de atividade dos componentes do sistema. Regularmente a maioria desses parâmetros se encontram armazenados no banco de dados do programa Aspen Plus. Entretanto, simulações preliminares indicaram que alguns não se encontravam. Devido a essa ausência, dados experimentais do equilíbrio de fases foram buscados em fontes externas.

Para este trabalho o banco de dados *ThermoData Engine*<sup>1</sup> (TDE) foi adotado como fonte externa. Quando os dados fornecidos pelo TDE são regredidos, uma função capaz de calcular os parâmetros de interação binária faltantes é gerada. Uma vez que os parâmetros faltantes são calculados, eles são integrados ao método de propriedade, e complementam o quadro de elementos para o cálculo dos coeficientes de atividade.

O TDE armazena uma série de grupo de dados diversificados entre o número de dados coletados, a condição de equilíbrio, isto é, equilíbrio líquido-vapor (ELV) ou equilíbrio líquido-líquido (ELL), a faixa de pressão e a faixa de temperatura que estes dados foram coletados. Para a escolha do grupo de dados mais adequado realizou-se um conjunto de testes, que juntos são denominados por teste de consistência.

Os testes aplicados foram: *Teste de Herington Modificado*<sup>2</sup>, *Teste de Van Ness* e o *Teste de Endpoint*. O *Teste de Herington Modificado* aponta a consistência de toda a faixa de composição experimental em relação à equação de Gibbs-Duhem (Equação 16) (ASPEN PLUS HELP, 2015). Esse teste é considerado como uma condição necessária — ainda que insuficiente — para garantir a consistência termodinâmica dos dados (VAN NESS, 1995).

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i - \left( \frac{dM}{dp} \right)_{x,T} dp - \left( \frac{dM}{dT} \right)_{x,p} dT = 0 \quad (16)$$

O *Teste de Van Ness* aponta a capacidade que um modelo matemático gerado por regressão e baseado em coeficiente de atividade possui em reproduzir precisamente um conjunto de dados experimentais (THERMODATA ENGINE, 2018). O *Teste de Endpoint* indica a consistência entre as frações molares obtidas nas extremidades da curva de ELV (ou seja, quando há apenas um componente na mistura) e as pressões de vapor dos componentes puros (ASPEN PLUS HELP, 2015).

Em outras palavras, esse teste avalia as pressões de vapor obtidas nos extremos da curva ELV e as compara com as pressões de vapor dos componentes puros, a fim de verificar a correspondência entre elas. Além do teste de consistência há um indicador denominado *Qualidade Global*. A *Qualidade Global* considera todos os testes realizados e fornece um valor que informa genericamente a qualidade dos dados. Boa qualidade recebe o valor 1, analogamente quanto mais baixa a qualidade, pior é a nota do grupo de dados.

---

<sup>1</sup>TDE é um banco de dados virtual pertencente ao *National Institute of Standards and Technology* (NIST) que fornece propriedades termodinâmicas e de transporte de alta qualidade (NIST, 2018).

<sup>2</sup>Teste de Herington com a correção de Wisniak (WISNIAK, 1994)

O grupo de dados mais adequado foi escolhido e submetido ao módulo de regressão do programa Aspen Plus. As definições para a regressão foram adotadas de acordo com a metodologia proposta pelo programa Aspen Plus, configurado para a geração de dois pares binários. Foram utilizados como critérios de avaliação o desvio padrão dos resíduos<sup>3</sup> e a correspondência do ajuste de curva gerado com os dados experimentais, no que diz respeito aos dados de fração molar e de temperatura.

### 7.3 Estudo da Viabilidade das Separações no Processo

Para verificar a viabilidade das separações propostas para a coluna foram estudadas a faixa de temperatura prevista para a DR, os azeótropos presentes no sistema e o diagrama ternário pertinente à separação mais complexa. As separações desejadas ocorrerão somente se as temperaturas de ebulição forem alcançadas e os azeótropos puderem ser superados pela formação de duas fases líquidas ou pela presença de um componente que possibilite sua superação (JULKA; CHIPLUNKAR; O'YOUNG, 2009).

A faixa de temperatura prevista foi obtida por meio de simulações preliminares e consulta à literatura. Os azeótropos foram calculados por meio da modelagem do equilíbrio de fases com base no método de propriedade selecionado. Os diagramas ternários foram gerados pelo módulo *Distillation Synthesis* do programa Aspen Plus.

### 7.4 Emprego do Componente de Arraste Externo

Como mencionado na Sub-subseção 5.2.5, o componente de arraste pode estar originalmente entre os demais componentes. Esse é o caso do processo em questão. Segundo Cho *et al.* (2014), o BuOAc por meio da formação de um azeótropo de mínimo com a HOH e com o BuOH atua como um CAI, e evita com que o BuOH seja removido da coluna em maiores quantidades com a HOH (devido à presença do azeótropo BuOH-HOH) levando à menor conversão desse reagente. Embora benéfica, a presença do BuOAc como um CAI acarreta em outros prejuízos ao desempenho do processo.

O BuOAc é um produto da reação de esterificação. Ao longo da DR o BuOAc vaporiza e se distribui ao longo da coluna. Assim, quando condensado no escoamento contracorrente, o BuOAc ocupa a seção reativa, e reduz a intensidade da reação direta, favorecendo portanto a reação reversa (CHO *et al.*, 2014). Além disso, dado que o BuOAc é o produto de interesse do processo e o componente menos volátil, sua saída como parte da corrente de produto de topo reduz a capacidade de produção do processo e a pureza da corrente de produto de fundo.

---

<sup>3</sup>Esse termo foi utilizado como uma tradução adaptada ao termo original, *Residual Root Mean Square Error*.

Em razão disso, buscou-se empregar um CAE. Sua atuação se dá por meio da formação de um azeótropo ternário, de mínimo e heterogêneo com o BuOH e com a HOH, em uma temperatura menor do que a do azeótropo formado com o BuOAc. Isso permite que o BuOAc não seja distribuído ao longo da coluna e que ocorram os efeitos prejudiciais citados anteriormente.

Além disso, a HOH é removida na corrente de produto de topo sem grandes quantidades de BuOH. Conforme a HOH é um produto da reação de esterificação, há o estímulo do deslocamento da reação para o sentido de consumo dos reagentes. Ademais, o BuOH se concentra na seção reativa, aumentando sua conversão e a quantidade de BuOAc produzida. Em decorrência da utilização do CAE, a decantação produz uma fase orgânica rica nele, evitando o despejo de produtos na coluna e promovendo a continuidade do CAE no processo (CHO, *et al.*, 2014).

A seleção do CAE foi realizada por meio da avaliação de seu efeito quando introduzido no processo. Assim, a seleção foi auxiliada pelo uso de diagramas ternários, constituído pelos componentes que se desejam separar e pelo componente de arraste em avaliação. Dimian, Omota e Bliiek (2004) propuseram algumas condições que devem ser satisfeitas ao longo dessa seleção. Estas condições estão apresentadas na sequência em uma versão adaptada ao presente trabalho:

- Formar um azeótropo ternário, de mínimo e heterogêneo com o BuOH e com a HOH.
- Apresentar baixa solubilidade na fase aquosa. Além disso, a HOH deve apresentar baixa solubilidade na fase orgânica.
- Estar em um nível de impureza aceitável na corrente do produto principal.

Além dessas condições, o líquido resultante da condensação do vapor do produto de topo deve estar localizado na região heterogênea do diagrama ternário. Ademais, as linhas de amarração do diagrama ternário devem estar orientadas para o vértice da HOH. Desse modo, a decantação produzirá uma fase aquosa livre dos demais componentes, ou com quantidades que podem ser facilmente separadas por meio do emprego de uma coluna de esgotamento (DIMIAN; OMOTA; BLIEK, 2004).

## 7.5 Escolha da Expressão da Taxa da Reação de Esterificação

Para o presente trabalho foi adotado o modelo pseudohomogêneo desenvolvido por Steinigeweg e Gmehling (2002), apresentado na Equação 17.

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 a_{HOAc} a_{BuOH} - k_{-1} a_{BuOAc} a_{H_2O} \quad (17)$$

A escolha se deu pelo fato que dentre os modelos encontrados na literatura esse combina a simplicidade de implementação no programa Aspen Plus (necessitando apenas de ativar seu módulo *gamma mol*) e a capacidade de cumprir as exigências cinéticas existentes no processo. Os demais exigem o auxílio de programas com entrada para programação auxiliar, acrescentando complexidade a este trabalho (GANGADWALA *et al.*, 2003; SINGH *et al.*, 2005; SERT; ATALAY, 2011; TIAN *et al.*, 2012).

No modelo escolhido os autores expressaram as constantes da reação em função da temperatura por meio da Lei de Arrhenius, conforme apresentado na Equação 18. Os valores dos parâmetros constantes da Lei de Arrhenius estão apresentados na Tabela 4. Ressalta-se que o modelo apresentado na Equação 17 considera relação linear entre a massa de catalisador e a taxa da reação. De acordo com os autores essa é uma hipótese válida e pode ser verificada por meio da Figura 13.

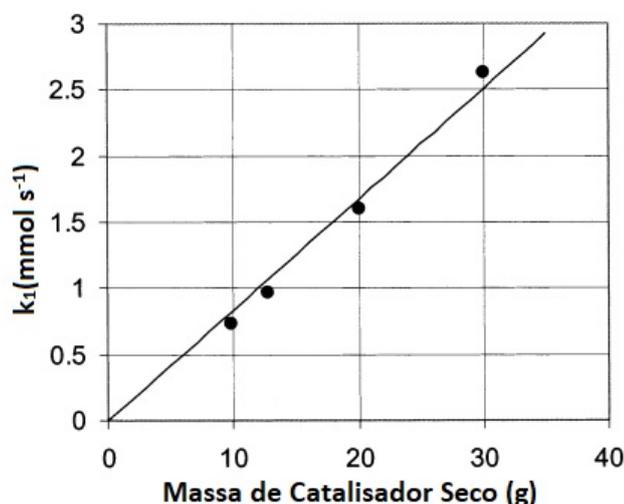
$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right) \quad (18)$$

Tabela 4: Valores dos parâmetros cinéticos para o modelo pseudohomogêneo utilizado neste trabalho.

Reação	$i$	$k_i^0$ ( $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$E_{A,i}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Esterificação	1	$6,1084 \cdot 10^4$	56,67
Hidrólise	-1	$9,8420 \cdot 10^4$	67,66

Fonte: Adaptado de Steingeweg e Gmehling (2002).

Figura 13: Relação experimental entre a massa de catalisador e a constante da taxa da reação direta. Linha: ajuste global.



Fonte: Adaptado de Stenigeweg e Gmehling (2002).

## 7.6 Construção do Diagrama de Fluxo de Processo

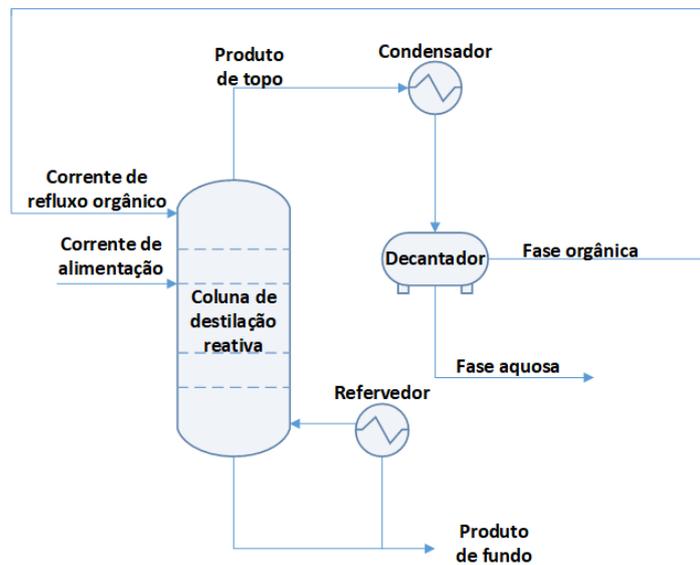
Para simular a produção de BuOAc via DR foi construído no programa Aspen Plus um DFP para o processo convencional e um para o processo com CAE, ilustrados nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

### 7.6.1 Processo Convencional

O processo se iniciou a partir de uma corrente de alimentação, que introduziu uma mistura de HOAc e BuOH à coluna de DR. Os reagentes foram alimentados e misturados em uma única corrente devido à similaridade em seus pontos de ebulição. Na seção reativa do interior da coluna, HOAc e BuOH reagiram formando BuOAc e HOH. As correntes de saída da coluna foram designadas na Figura 14 por produto de topo e produto de fundo.

O produto de topo foi encaminhado para um condensador. A saída do condensador foi conectada a um decantador. No decantador o produto de topo condensado foi separado em duas fases. Uma foi a fase orgânica e a outra foi a fase aquosa. A fase orgânica seguiu como corrente de refluxo orgânico e foi introduzida na coluna, de modo a reduzir os custos com reagentes e aumentar a produção de BuOAc. A fase aquosa foi concluída no processo. A corrente de produto de fundo também foi concluída no processo.

Figura 14: Diagrama de fluxo de processo para a produção do acetato de n-butila - Processo convencional.

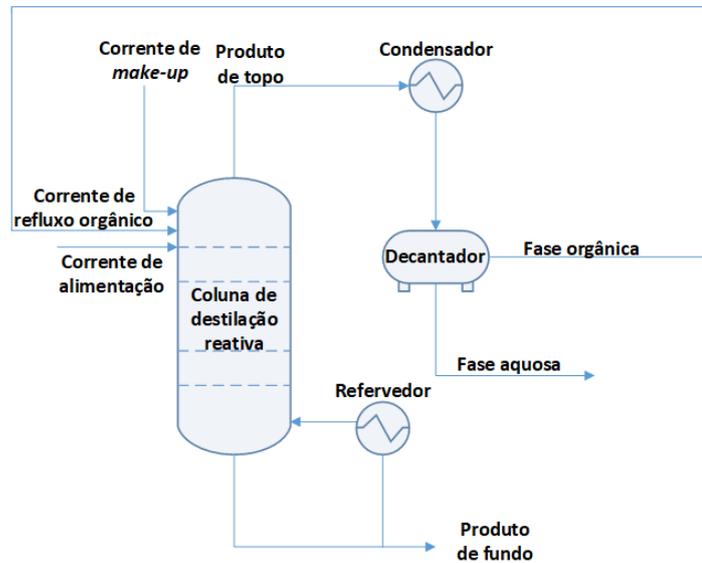


Fonte: Autor (2018).

### 7.6.2 Processo com CAE

O processo com CAE operou similarmente ao processo convencional. A diferença esteve na introdução de uma corrente na coluna, designada na Figura 15 por Corrente de *make-up*. Essa corrente foi responsável por introduzir o CAE no processo. Desse modo, a coluna recebeu como alimentação a corrente de alimentação propriamente dita e o CAE. As demais conservaram a nomenclatura do DFP da Figura 14.

Figura 15: Diagrama de fluxo de processo para a produção do acetato de n-butila - Processo com CAE.



Fonte: Autor (2018).

Em relação ao DFP da Figura 14, não houve a inclusão ou remoção de equipamentos. Assim, o conteúdo das correntes de produto de topo e de fundo foram submetidos às mesmas operações de troca térmica e de decantação. A fase orgânica originou a corrente de refluxo orgânico, que foi introduzida na coluna. A fase aquosa e a corrente de produto de fundo foram concluídas no processo.

## 7.7 Hipóteses de Simplificação

A fim de simplificar a simulação do processo de produção de BuOAc foram consideradas uma série de hipóteses. Estas hipóteses estão apresentadas abaixo. A hipótese um diz sobre o funcionamento do modelo RadFrac escolhido para simular o processo. As hipóteses dois e três fazem parte dos métodos matemáticos utilizados na resolução das equações que governam o processo. As demais foram definidas de acordo com as opções que surgiram a partir das hipóteses um, dois e três.

1. A simulação ocorre em estado estacionário. Essa hipótese significa que as variáveis que definem o sistema, isto é a entrada e a saída de massa e de energia, não variam com o tempo. A Subsecção 5.3.1 descreve matematicamente essa hipótese.
2. As reações ocorrendo em cada estágio alcançam um estado em que não há progresso nem no sentido dos produtos, nem no sentido dos reagentes.

3. Cada estágio opera como um reator CSTR. A aplicação dessa hipótese garante que não há gradiente de temperatura e de composição dentro de uma fase. Desse modo, as correntes que deixam o estágio têm a mesma concentração do cerne das fases que a originaram (ESTRADA-VILLAGRANA, 2002).

4. Os estágios operam com Eficiência de Murphree igual a 1, tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor, conforme apresentado nas Equações 19 e 20.

$$E_{Ml} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n^* - x_{n-1}} = 1 \quad (19)$$

$$E_{Vl} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n-1}} = 1 \quad (20)$$

5. Qualquer separação de fases dentro da coluna foi ignorada. Não é permitida a formação de duas fases líquidas dentro da coluna. No caso dos processos estudados, uma fase aquosa e outra orgânica (SINGH *et al.*, 2005).

6. A reação acontece somente na fase líquida (SINGH *et al.*, 2005).

7. O *holdup* de líquido é constante para todos os estágios reativos. Essa hipótese foi assumida devido ao elevado número de simulações a serem realizadas em colunas com diversas especificações.

8. O *holdup* de vapor é desprezível para todos os estágios reativos. Segundo Estrada-Villagrana (2002), esse parâmetro é importante quando o processo ocorre em alta pressão. Conforme o objeto de estudo deste trabalho não está sujeito a essa condição, foi decidido assumir essa hipótese.

9. A queda de pressão ao longo da coluna é desprezível. Essa hipótese foi assumida com base nos resultados apresentados por Steinigeweg e Gmehling (2002), que obtiveram valores entre 0,242 kPa e 2,018 kPa. Hanika, Kolena e Smejkal (1999), Singh *et al.* (2005) e Tian *et al.* (2012) também negligenciaram a queda de pressão.

## 7.8 Especificações dos Processos - Parâmetros Técnicos

Para que o processo de produção de BuOAc fosse simulado, foi necessária a especificação de uma série de parâmetros técnicos dos equipamentos contidos no DFP. Algumas especificações exigiram cálculos preliminares e metodologias iterativas. Outras especificações exigiram uma entrada simples e contida em uma faixa de valores aceitáveis, baseada em dados da indústria ou de laboratórios de pesquisa.

Os parâmetros especificados podem ou não exercer forte influência no desempenho da DR, o que foi objeto de estudo deste trabalho. Nessa subseção estão apresentadas as metodologias utilizadas no cálculo e especificação dos parâmetros do processo.

### 7.8.1 Especificações Gerais

A Tabela 5 apresenta os parâmetros especificados por meio da entrada direta de valores. Somente o parâmetro *holdup* por estágio reativo exigiu a execução de um processo iterativo, em razão disso esse parâmetro foi abordado na sub-subseção seguinte. O carácter "\*" foi utilizado para indicar que a especificação do parâmetro em questão foi definida a partir de simulações preliminares e estava contida em uma faixa de valores característicos ao processo.

Nota-se que na Tabela 5 não há a especificação do parâmetro razão de refluxo. A explicação origina-se no DFP da Figura 14, em que não foi possível realizar a manipulação desse parâmetro. Isso decorreu da necessidade da separação de fases e do refluxo somente da fase orgânica. O refluxo da fase orgânica não pode ser parametrizado diretamente (SERT; ATALAY, 2011).

Este refluxo depende da composição da corrente de produto de topo e da separação produzida no decantador. Segundo Sert e Atalay (2011), a única maneira de causar impacto significativo na vazão da corrente de refluxo orgânico é por meio da carga térmica do refeedor. A carga térmica do refeedor por sua vez foi manipulada pela razão entre a vazão da corrente de produto de fundo e da corrente de alimentação.

Ao longo desse trabalho essa relação foi por vezes referenciada como *razão B/F*<sup>4</sup>. O valor atribuído a razão B/F não indica a proporção real das correntes de fundo e de alimentação, devido ao fato de haver uma corrente de refluxo e/ou de *make-up* no processo, caso contrário, representaria. Apesar disso, acredita-se que essa é uma maneira clara e objetiva de manipular a carga térmica do refeedor. A Sub-subseção 8.7.3 discutiu detalhadamente a maneira como a razão B/F configurou os processos estudados.

---

<sup>4</sup>A letra *B* é referente a palavra *Bottom*, que traduzida do inglês para o português significa fundo, e portanto denota a corrente de fundo. Analogamente, a letra *F* é referente a palavra *Feed*, que significa alimentação, e portanto denota a corrente de alimentação.

Tabela 5: Especificações dos parâmetros. A abreviatura Conv. e o acrônimo CAE se referem aos processos convencional e com componente de arraste externo.

Parâmetro	Valor		Comentário
	Conv.	CAE	
Vazão da corrente de alimentação (kmol/h)	50	50	* (CHO et. al, 2014)
Vazão da corrente de <i>make-up</i> (kmol/h)	-	0,25	*
Temperatura da corrente de alimentação (°C)	110	110	Esse valor permite que a mistura HOAc-BuOH entre na seção reativa em estado líquido e próximo de seu ponto de ebulição a 127,624°C.
Temperatura da corrente de <i>make-up</i> (°C)	-	70	Esse valor permite que o CAE entre na coluna em estado líquido e próximo de seu ponto de ebulição a 80,74 °C.
Razão molar dos reagentes na corrente de alimentação	1	1	Valor assumido porque o coeficiente estequiométrico dos reagentes é de valor unitário.
Pressão da alimentação e do <i>make-up</i> (atm)	1	1	*
Estágio de alimentação dos reagentes	6 <sup>o</sup> (topo)	3 <sup>o</sup> (topo)	* (CHO et. al, 2014)
Estágio de alimentação do refluxo orgânico	1 <sup>o</sup>	1 <sup>o</sup>	* (TIAN et. al, 2012)
Razão B/F	0,15	0,15	*
Estágio de alimentação do <i>make-up</i>	-	1 <sup>o</sup>	*
Número total de estágios	21	21	Considera-se o refeedor como o último estágio
Número de estágios reativos	10	18	* (CHO et. al, 2014)
Número de estágios não reativos	11	3	Considera-se o refeedor nessa contagem
Número de estágios na seção de retificação	5	2	*
Número de estágios na seção de esgotamento	5	-	*
Pressão de operação de todos equipamentos (atm)	1	1	* (RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2012)
Temperatura do fluido de processo na saída do condensador (°C)	50	20	*
Posição da seção reativa	Meio	Fundo	Meio: 6 <sup>o</sup> ao 15 <sup>o</sup> estágio Fundo: 3 <sup>o</sup> ao 18 <sup>o</sup> estágio

### 7.8.2 Cálculo do *Holdup* por Estágio Reativo

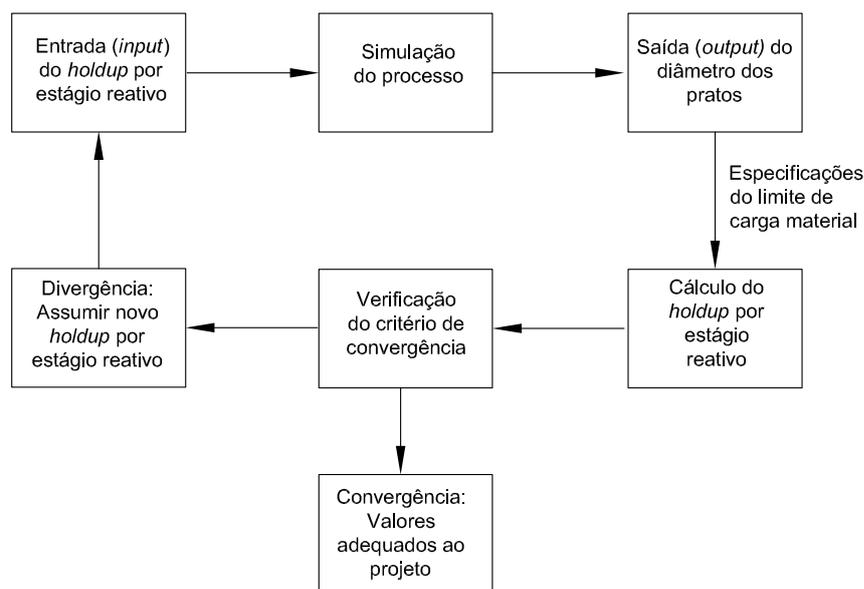
Na destilação simples o *holdup* dos estágios influencia apenas o projeto em estado transiente. Entretanto, este parâmetro é de grande importância na DR em estado estacionário, pois a taxa da reação é dependente dele. Em um projeto, isto significa que o *holdup* dos estágios deve ser conhecido antes da especificação dos demais parâmetros. Assim, o projeto de uma coluna reativa se torna iterativo (LUYBEN; YU, 2008).

Uma metodologia foi desenvolvida e executada para o cálculo do *holdup* por estágio reativo, conforme apresentada na Figura 16. O início foi dado com a entrada do *holdup* por estágio reativo. O processo foi simulado e teve o diâmetro dos pratos da coluna como saída. Esse diâmetro foi combinado com o limite de carga material por estágio — fixado para todo o projeto — e o *holdup* por estágio reativo foi calculado.

O *holdup* calculado foi comparado com o estimado no início da iteração. Se a diferença entre os *holdups* foi aceitável, então foi assumido que houve convergência e as estimativas estavam corretas. Senão, foi assumido que houve divergência e uma nova iteração foi iniciada. Em relação ao limite de carga material, Luyben e Yu (2008) o descreveram em termos de altura de líquido no estágio.

Os autores apontaram que valores maiores que 10 a 15 cm são indesejáveis, devido à limitações hidráulicas de queda de pressão. Caso maior *holdup* seja necessário, convém aumentar o diâmetro da coluna. Outra alternativa é aumentar o número de estágios reativos. Independentemente, qualquer uma das escolhas pode levar a coluna de DR à operar fora das melhores condições do processo.

Figura 16: Diagrama de fluxo de processo simplificado para o cálculo de uma coluna de DR.



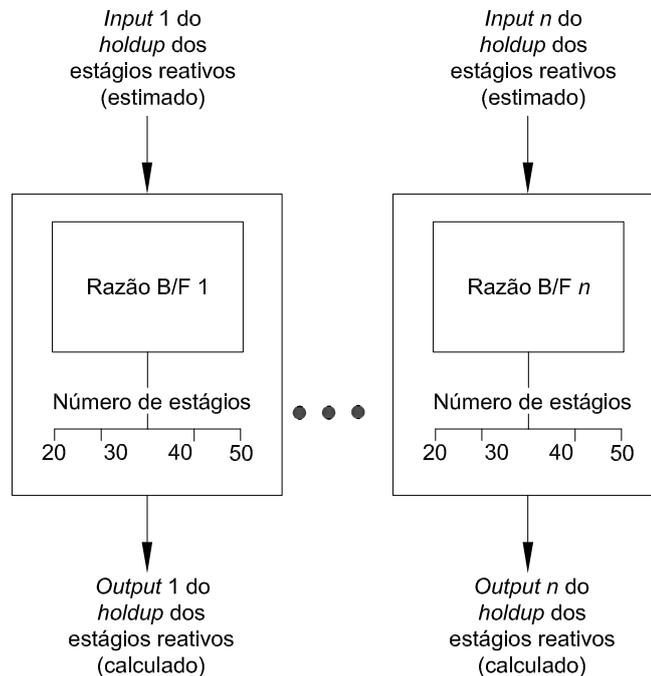
Fonte: Adaptado de Luyben e Yu (2008).

Devido à cinética adotada estar em função da massa de catalisador, foi necessário especificar o *holdup* em base mássica para o cálculo correto da constante da taxa da reação. O cálculo do *holdup* por estágio reativo considerou apenas a contribuição da fase líquida, conforme a hipótese 6, assumida na Subseção 7.7, assim passou-se a escreve-lo como *holdup* de líquido.

O valor de 10 cm de altura de líquido foi especificado em cada estágio reativo como o limite de carga material. A metodologia apresentada na Figura 16 resultou no valor do *holdup* de líquido por estágio reativo, sendo este constante para todos os estágios, conforme a hipótese 7, assumida na Subseção 7.7. Esta metodologia foi executada da seguinte maneira:

- O cálculo do *holdup* de líquido por estágio reativo foi realizado para um conjunto de colunas com diferentes especificações. Estas especificações se diversificaram por meio da carga térmica do revededor e do número total de estágios. Assim, com as especificações predeterminadas cada carga térmica do revededor foi combinada com os números de estágios. O procedimento está ilustrado na Figura 17.

Figura 17: Esquema utilizado no cálculo do *holdup* de líquido por estágio reativo.



Fonte: Autor (2018).

- A carga térmica do revededor foi definida por meio da razão B/F, os seguintes valores foram considerados: 0,005; 0,15; 0,25; 0,35; 0,45; 0,55; 0,65 e 0,75. Para o número total de estágios os valores considerados foram: 20, 30, 40 e 50. Quando houve extrema dificuldade de convergência os valores foram: 20, 25, 30 e 35.

- A distância entre os pratos da coluna foi definida como 0,6096 m. Segundo Luyben (2013), essa é a distância típica entre pratos em uma coluna de destilação. Os pratos foram definidos como do tipo perfurado. De acordo com Sinnott (2010), esse tipo é o mais simples entre os pratos de escoamento cruzado.
- Independentemente da razão B/F e do número de estágios da coluna, o número de estágios reativos foi de dez para toda a metodologia.
- Uma vez que cada simulação foi realizada, o valor do diâmetro dos pratos da coluna e a especificação do limite de carga material foram inseridos na Equação 21. Assim, o *holdup* em base volumétrica foi calculado. Posteriormente, o valor obtido foi convertido em base mássica por meio da Equação 22. A massa específica utilizada nessa equação foi a média das massas específicas do material contido nos estágios reativos.

$$V = \frac{\pi d^2}{4} h \quad (21)$$

$$m = V\rho \quad (22)$$

- O *holdup* de líquido por estágio reativo calculado foi comparado ao estimado por meio da Equação 23, que indicou a diferença relativa entre as iterações. Se a diferença relativa foi menor do que 5 % para a simulação realizada em ao menos três diferentes números de estágios, então o processo iterativo foi finalizado.

$$\text{Diferença relativa (\%)} = 1 - \frac{\text{Valor calculado}}{\text{Valor estimado}} \quad (23)$$

## 7.9 Estudo Paramétrico

Conforme apresentado na Seção 2, o processo de produção de BuOAc foi avaliado por meio do efeito causado em seu desempenho, devido à variação dos múltiplos parâmetros técnicos que o configuraram. Em vista disso, essa subseção apresenta quais desses parâmetros foram escolhidos dentre os demais para atuarem como variáveis independentes, e como que os parâmetros escolhidos foram delineados.

Além disso, por meio da formulação de variáveis dependentes, definiu-se como que o desempenho do processo foi avaliado. Em outras palavras, variáveis dependentes foram definidas para quantificar o efeito causado pela variação das variáveis independentes.

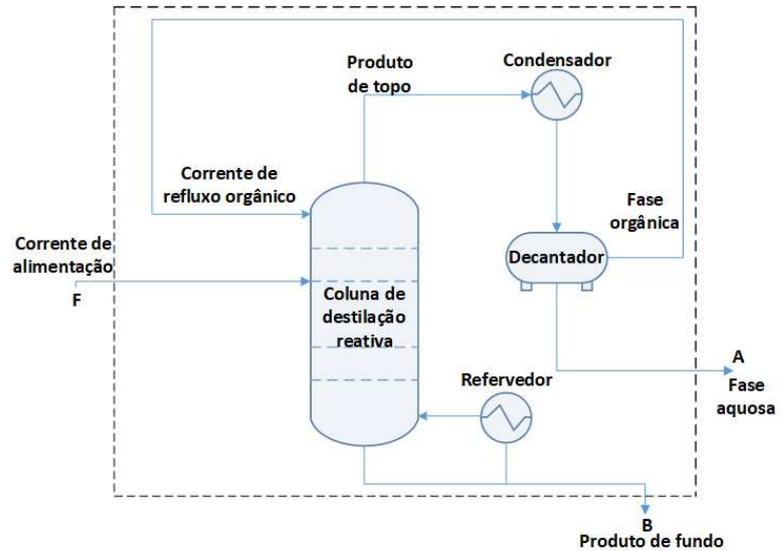
### 7.9.1 Formulação das Variáveis Dependentes

O desempenho do processo de produção de BuOAc foi avaliado por meio de duas variáveis dependentes, a pureza de BuOAc na corrente de produto de fundo e a conversão global de BuOH no processo. Essa última foi considerada com base na entrada e na saída das correntes dos DFPs apresentados nas Figuras 18-(a) e 18-(b).

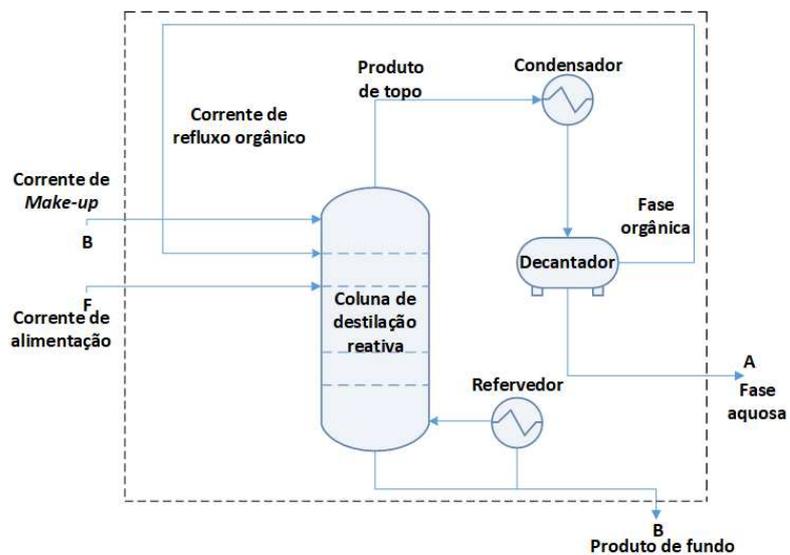
A partir delas foi formulada a Equação 24. Nota-se que nessa equação não há o termo referente à corrente de *make-up*. O motivo é que não há qualquer concentração de BuOH nessa corrente.

$$\text{Converso de BuOH (\%)} = \frac{F - B - A}{F} \quad (24)$$

Figura 18: Diagramas de fluxo de processo utilizados na definição da conversão global de BuOH. (a) - Processo convencional, (b) - Processo com CAE.



(a)



(b)

Fonte: Autor (2018).

### 7.9.2 Definição das Variáveis Independentes

Dentre os parâmetros que configuraram os processos estudados neste trabalho, alguns foram escolhidos como variáveis independentes e delineados para a quantificação de sua influência no desempenho desses processos. A Tabela 6 apresenta os parâmetros escolhidos, descreve o delineamento realizado e as variáveis adotadas para a investigação do efeito que a variação destes parâmetros provocou. Além disso, a distribuição da fração molar dos componentes, da temperatura e da taxa da reação na coluna também foram estudadas.

Tabela 6: Parâmetros utilizados como variáveis no estudo do desempenho do processo de produção de BuOAc.

Parâmetro	Faixa de variação	Passo	Variáveis investigadas
Vazão da corrente de alimentação (kmol/h)	10 a 100	10	Conversão de BuOH e pureza de BuOAc
Razão molar dos reagentes (BuOH/HOAc) na corrente de alimentação	0,5 a 2	0,25	Conversão de BuOH e pureza de BuOAc
Carga térmica do refeedor (Razão B/F)	0,05 a 0,75	0,1	Diâmetro dos pratos da coluna
Número de estágios reativos e carga térmica do refeedor (Razão B/F)	1 a 20 <sup>a</sup> 9 a 33 <sup>b</sup>	1 <sup>a,b</sup> 2 a partir de 21 estágios reativos <sup>b</sup>	Conversão de BuOH e pureza de BuOAc
Número de estágios não reativos	1 a 41	O passo não foi constante	Conversão de BuOH e pureza de BuOAc
Posição da corrente de alimentação na seção reativa	Topo ao fundo	1	Conversão de BuOH e pureza de BuOAc
Posição da seção reativa na coluna	Topo, meio e fundo	-	Conversão de BuOH e pureza de BuOAc
Localização da corrente de <i>make-up</i>	1 <sup>o</sup> ao 20 <sup>o</sup> estágio	1	Conversão de BuOH e pureza de BuOAc
Vazão da corrente de <i>make-up</i> (kmol/h)	0,0075 a 5,25	1 a partir de 0,25	Conversão de BuOH e pureza de BuOAc
Temperatura do fluido de processo na saída do condensador (°C)	20 a 80 <sup>a</sup> 20 a 50 <sup>b</sup>	10 <sup>a</sup> 5 <sup>b</sup>	Conversão de BuOH, pureza de BuOAc e vazão da corrente aquosa

Os sobrescritos *a* e *b* se referem ao processo convencional e com CAE, respectivamente.

Fonte: Autor (2018).

## 7.10 Construção do Diagrama de Fluxo de Processo Final

Com base nos resultados obtidos na Subseção 8.7, um DFP final foi proposto para cada processo. O objetivo foi especificar os parâmetros técnicos em um valor que conferiu um desempenho adequado, em termos de conversão de BuOH e de pureza de BuOAc. Como critério para essa especificação foi imposta a restrição de que a pureza de BuOAc na corrente de produto de fundo deveria ser de no mínimo 98,00 %, de acordo com o padrão comercializado por Labseeker (2018). Além disso, a capacidade de produção foi igual para os processos.

## 7.11 Análise Econômica dos Processos

O estudo realizado nas Subseções 8.7 e 8.8 permitiram que condições adequadas para a produção de BuOAc em pureza comercial fossem especificadas. A presente subseção descreve o cálculo da receita anual de uma unidade industrial que opera de acordo com as especificações do DFP final dos processos. Dois tipos de receita anual foram calculados, simulando os cenários econômicos distintos que a unidade estará submetida quando em funcionamento:

- ( $R_1$ ) Receita Líquida Descontada do Custo Total Anual<sup>5</sup>: Essa receita considera o faturamento gerado com a venda de todo o BuOAc produzido em 1 ano de operação, e desconta o CTA, conforme apresentado na Equação 25.

$$R_1 = \text{Faturamento}_{\text{BuOAc}} - \text{CTA} \quad (25)$$

- ( $R_2$ ) Receita Líquida Comum: Essa receita considera o faturamento gerado com a venda de todo o BuOAc produzido em 1 ano de operação, e desconta somente os custos operacionais, conforme apresentado na Equação 26.

$$R_2 = \text{Faturamento}_{\text{BuOAc}} - \text{Custos operacionais} \quad (26)$$

A *Receita Líquida Descontada do CTA* foi utilizada nos cálculos iniciais, por contabilizar os custos capitais, associados com a compra dos equipamentos e discutido com detalhes nas Sub-subseções 7.11.1 e 7.11.2. A *Receita Líquida Descontada do CTA* foi calculada até que um valor positivo fosse obtido, o que foi previsto para 1 ano, com base em uma avaliação preliminar apenas do  $\text{Faturamento}_{\text{BuOAc}}$ . A obtenção de um resultado positivo indica a superação financeira do CTA e principalmente o pagamento das dívidas representadas como custos capitais.

---

<sup>5</sup>É útil para o leitor recordar que o Custo Total Anual pode ser mencionado por meio da sigla CTA, já definida na Subseção 6.1.

O tempo necessário para a superação financeira do CTA está representado neste trabalho como *tempo de retorno do investimento*. O tempo de retorno do investimento se baseia no faturamento de uma companhia e desconsidera a mudança de valor do dinheiro no tempo (INVESTOPEDIA, 2018). Após seu término, recupera-se o valor monetário aplicado na aquisição e instalação dos bens envolvidos no custo capital. Assim os custos operacionais (discutidos detalhadamente nas Sub-subseções 7.11.1 e 7.11.3) passam a ser as principais despesas da unidade.

Com o pagamento dos custos capitais, o faturamento anual obtido com a venda dos produtos deixa de ser descontado, dessa forma os lucros da empresa passam a ser mais expressivos. A partir da superação financeira do CTA, a *Receita Líquida Comum* passa a representar as principais movimentações monetárias da unidade. As receitas e outras grandezas econômicas calculadas neste trabalho desconsideram custos com encargos trabalhistas e com cargas tributárias.

O ano de operação considerado nos cálculos descritos nesta Subseção equivaleu a 350 dias ou 8400 horas, devido à pausa de 15 dias destinada à limpeza e à manutenção da unidade industrial. O custo dos itens avaliados neste trabalho foram convertidos do dólar para o real, por meio da seguinte relação  $\$ 1,00 = \text{R\$ } 3,90$  <sup>6</sup>.

Os itens apresentados nas Equações 25 e 26 foram explorados no decorrer desta subseção. A metodologia e as considerações utilizadas para o cálculo de cada um dos itens foi apresentada e discutida. Os resultados obtidos permitem uma compreensão simplificada e idealista da condição econômica alcançada pela unidade simulada neste trabalho, para os processos convencional e com CAE.

### 7.11.1 Cálculo do Custo Total Anual

De acordo com Douglas (1988), o CTA é um modelo simples dado pelo somatório dos custos capitais e operacionais. Luyben (2013) apontou os seguintes equipamentos como os que mais influenciam no custo de um fluxograma de destilação: coluna, refeedor, condensador e pratos da coluna, desde que internos sejam instalados.

Neste sentido, para o cálculo do CTA foi definido que em ambos os processos a reação de esterificação ocorre na presença de resinas de troca iônica. Assim conforme as resinas são instaladas por meio de recheios no interior da coluna (Sub-subseção 5.2.5), os pratos da coluna foram considerados equipamentos de relevância econômica.

---

<sup>6</sup>Essa relação foi obtida a partir da cotação do dólar disponível no *website* [www.bcb.gov.br](http://www.bcb.gov.br) do Banco do Central do Brasil, no dia 25 de dezembro de 2018.

O CTA foi calculado por meio da Equação 27, apresentada por Luyben (2013) e adaptada para o presente trabalho. O tempo de retorno do investimento foi definido como 1 ano, conforme apresentado na Sub-subseção 7.11. A escolha desse valor cria um cenário em que a quitação dos custos capitais deve ocorrer no prazo de 1 ano.

$$\text{CTA} = \frac{\text{custos capitais}}{\text{tempo de retorno de investimento}} + \text{custos operacionais} \quad (27)$$

Em relação aos custos capitais, Turton *et al.* (2012) os classificaram como os custos associados à construção de uma nova unidade industrial ou às modificações em uma unidade industrial existente. Para o cálculo do CTA os itens considerados como custos capitais foram o refeedor, o condensador, a coluna de DR e os pratos da coluna.

De acordo com Turton *et al.* (2012), os custos operacionais constituem os custos diretos de fabricação e variam com a taxa de produção de uma unidade industrial. A taxa de produção foi considerada fixa para os processos estudados. Os autores classificaram os seguintes itens como custos operacionais: matéria-prima, tratamento de água, utilidades, custos dos trabalhadores, manutenção, pesquisa e patentes. Nesse sentido os itens considerados neste trabalho foram:

- Vapor de água.
- Água de resfriamento para o condensador.
- Catalisador.
- Reagentes: ácido acético e n-butanol.
- Ciclo-hexano.

### 7.11.2 Custos Capitais

Os custos capitais foram calculados por meio da *Module Costing Technique*, discutida por Turton *et al.* (2012). Segundo esses autores, essa é uma técnica comum para estimar os custos de uma unidade industrial nova e é geralmente aceita como a melhor para realizar estimativas preliminares. Os custos foram calculados por meio das Equações 28 à 34.

$$C_{BM,vaso}(2017) = C_p^0(2017)F_{BM} \quad (28)$$

$$C_{BM,outros}(2017) = C_p^0 N F_{BM} F_q \quad (29)$$

$$\log_{10} C_p^0(2001) = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad (30)$$

$$C_p^0(2017) = C_p^0(2001) \left( \frac{CEPCI(2017)}{CEPCI(2001)} \right) \quad (31)$$

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_P \quad (32)$$

$$F_{P,vaso} = \frac{\frac{(P+1)D}{2SE-1,2(P+1)} + CA}{t_{min}} \quad (33)$$

$$\log_{10}F_P = C_1 + C_2\log_{10}P + C_3(\log_{10}P)^2 \quad (34)$$

Os termos que não possuem uma equação fonte variam de acordo com as propriedades dos materiais que compõe os equipamentos avaliados e com o *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI) informado. O CEPCI do ano de 2001 foi adotado como referência para o cálculo do CTA, com o valor de 397 (TURTON *et al.*, 2012). Posteriormente, o valor obtido com o CEPCI de 2001 foi convertido para o valor do CEPCI de 2017, que é de 567,5 de acordo com Chemical Engineering (2018). Os termos das Equações 28 à 34 representam:

- $C_{BM}$  representa a soma dos custos diretos e indiretos, como: equipamentos, tubulações, isolamento, seguro, construções auxiliares, custos com transporte, custos com os trabalhadores, etc.
- $C_p^0$  é um termo que representa os custos associados com as condições base, como: equipamento feito de aço carbono e operando sob pressão ambiente. Em outras palavras o  $C_p^0$  funciona como um elemento base na Equação 28, que atribui ao equipamento em avaliação o material e a condição de operação mais simples. Assim, as especificações que estão além dessas características são ponderadas pelo fator  $F_{BM}$ .
- $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  são parâmetros que correlacionam os equipamentos e seus tipos à Equação 28. Os valores desses parâmetros estão apresentados na Figura A.1 do Anexo A.
- $F_{BM}$  é o fator de multiplicação para contabilizar os itens que se enquadram além das condições base. Esse fator considera os materiais específicos da construção e da pressão de operação do equipamento em avaliação. Além da Equação 32, esse fator pode ser obtido por meio das Figuras A.2 e A.3, apresentas no Anexo A.
- $A$  é o termo que representa a capacidade de um equipamento. A capacidade pode ser descrita pela área, volume, vazão ou potência, dependendo das características do equipamento avaliado. Os valores estão restritos a um limite mínimo e a um limite máximo de dimensão.
- $B_1$  e  $B_2$  são parâmetros que correlacionam os equipamentos, seus tipos e modos de operação à Equação 32. Os valores desses parâmetros estão apresentados na Figura A.4 do Anexo A.

- $F_M$  é um fator que contabiliza o material que um equipamento foi fabricado na Equação 32. O valor desse fator é obtido por meio das Figuras A.5 e A.6, apresentadas no Anexo A.
- $F_{P,vaso}$  é o fator que contabiliza a pressão manométrica de operação de um vaso de processo na Equação 32.
- $P$  é a pressão manométrica de operação de um vaso de processo.
- $D$  é o diâmetro de um vaso de processo.
- $S$  é a pressão máxima de trabalho permitida para um vaso de processo, dada suas características estruturais.
- $E$  é a eficiência de solda de um vaso de processo.
- $t_{mín}$  é a espessura mínima permitida da parede de um vaso de processo.
- $F_P$  é o fator que contabiliza a pressão manométrica de outros equipamentos, além de vasos. Equipamentos que são poucos dependentes da pressão de operação também se incluem na equação desse termo, Equação 34.
- $CA$  é a tolerância à corrosão do material que constitui um vaso de processo.
- $C_1$ ,  $C_2$  ou  $C_3$  são os parâmetros que correlacionam o equipamento avaliado com a Equação 34. Os valores desses parâmetros estão apresentados na Figura A.7 do Anexo A.
- $F_q$  e  $N$  são os fatores que quantificam o número de pratos na coluna.

Os equipamentos considerados para o cálculo do CTA se distinguem pela geometria e pelo material que são constituídos. Em razão disso as equações diferentes foram utilizadas para o cálculo dos custos capitais desses equipamentos. As equações utilizadas no cálculo do CTA e as especificações relevantes estão apresentadas na sequência:

- Coluna de DR

A coluna de DR é considerada um vaso de processo, portanto seu custo capital foi calculado por meio da Equação 28. As condições base foram contabilizadas por meio das Equações 30 e 31. Assim, uma vez conhecido o equipamento, os parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  foram completamente especificados. A capacidade,  $A$ , foi representada pelo volume da coluna, dado pela Equação 35, com  $d$  sendo o diâmetro de um prato.

$$V_{coluna} = \frac{\pi d^2}{4} L \quad (35)$$

Em que  $L$  é o comprimento da coluna, calculado por meio da Equação 36, apresentada por Luyben (2013) e adaptada para o presente trabalho:

$$L = 1,2(0,6098)(N - 1) \quad (36)$$

Essa equação considera um aumento de 20%, representado pelo fator 1,2, que leva em conta a instalação da tubulação de alimentação e de refluxo. O valor de 0,6098 tem unidade de metros e refere-se à distância entre os pratos da coluna considerada pelo programa Aspen Plus. O termo  $N - 1$  representa o número total de estágios menos o refeedor. A Equação 32 foi utilizada para o cálculo do fator  $F_{BM}$ .

Os termos  $B_1$  e  $B_2$  dessa equação foram especificados por meio da definição da geometria da coluna de DR, como um vaso de processo que opera verticalmente. O material definido para a construção da coluna de DR foi aço inoxidável, dessa maneira o termo  $F_M$  foi especificado. Em relação ao fator  $F_P$ , Turton et. al (2012) afirmaram que seu valor deve ser igual a um para os casos em que os vasos de processo avaliados forem configuradas para operar sob pressão atmosférica.

Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo capital da coluna de DR estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Especificações necessárias para o cálculo do custo capital da coluna de destilação reativa.

<b>Termo</b>	<b>Valor</b>
$K_1$	3,4974
$K_2$	0,4485
$K_3$	0,1074
$B_1$	2,2500
$B_2$	1,8200
$F_M$	3,1100
$F_P$	1,0000

Fonte: Turton *et al.* (2012).

- Pratos da coluna

O cálculo do custo capital dos pratos da coluna foi realizado por meio da Equação 29. Assim como feito para a coluna de DR, as condições base foram contabilizadas pelas Equações 30 e 31, e a definição do equipamento complementou a especificação dos parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ . O equipamento foi definido como pratos do tipo perfurado. A capacidade,  $A$ , foi representada pela área de um prato, dada pela Equação 37.

$$A = \frac{\pi d^2}{4} \quad (37)$$

O termo  $N$  foi especificado com a definição do número de pratos da coluna, conforme apresentado na Tabela 33. O termo  $F_{BM}$  foi obtido por meio das Figuras A.2 e A.3, apresentadas no Anexo A, o que dispensou o uso da Equação 32. O termo  $F_q$  é igual a 1 quando o número de pratos de uma coluna é igual ou maior do que 20, o que foi o caso das avaliações em questão (TURTON *et al.*, 2012). Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo capital dos pratos da coluna estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Especificações necessárias para o cálculo do custo capital dos pratos da coluna.

Termo	Valor
$K_1$	2,9949
$K_2$	0,4465
$K_3$	0,3961
$F_{BM}$	1,8300
$F_q$	1,0000

Fonte: Turton *et al.* (2012).

- Refervedor

O cálculo do custo capital do refervedor utilizou a Equação 28. As condições base foram contabilizadas pelas Equações 30 e 31. O equipamento é um trocador de calor casco e tubo do tipo *Kettle*, assim os parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  foram completamente especificados. A capacidade,  $A$ , foi obtida por meio do cálculo da área de troca térmica do refervedor, de acordo com a Equação 38.

$$A = \frac{Q}{U\Delta T} \quad (38)$$

Na Equação 38,  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor e recebeu o valor de 788,45 W/m<sup>2</sup> K, conforme assumido por Cho *et al.* (2014). O termo  $\Delta T$  representa a força motriz em unidade de temperatura, assumida como 35 °C, com base na diferença entre a temperatura da utilidade e a temperatura do fluido de processo, apresentadas no item "Vapor de água para o refervedor" da Sub-subseção 7.11.3.  $Q$  é a carga térmica do refervedor, extraída dos resultados apresentados nas Figuras 46-(a) e 46-(b).

A Equação 32 foi utilizada para calcular o fator  $F_{BM}$ . Assim, conforme o equipamento em avaliação foi especificado como um trocador de calor casco e tubo do tipo *Kettle*, os parâmetros  $B_1$  e  $B_2$  foram obtidos. O termo  $F_M$  foi obtido a partir da definição do material do refervedor, que por sua vez foi aço inoxidável, tanto para o casco quanto para o tubo. O termo  $F_P$  foi calculado por meio da Equação 34. Os parâmetros  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  foram obtidos a partir da especificação da pressão e do tipo de equipamento em avaliação.

Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo capital do refeedor estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Especificações necessárias para o cálculo do custo capital do refeedor.

<b>Termo</b>	<b>Valor</b>	<b>Fonte</b>
$K_1$	4,4646	
$K_2$	-0,5277	<i>a</i>
$K_3$	0,3955	
$U$	788,45 W/m <sup>2</sup> °C	<i>b</i>
$\Delta T$	35 °C	-
$B_1$	1,6300	
$B_2$	1,6600	
$F_M$	2,7000	
$C_1$	0,0000	<i>a</i>
$C_2$	0,0000	
$C_3$	0,0000	
$P$	1 atm	

Fonte: (*a*) Turton *et al.* (2012); (*b*) Cho *et al.* (2014).

- Condensador

O cálculo do custo capital do condensador foi similar ao do refeedor. Ambos são trocadores de calor casco e tubo, porém se diferenciaram pelo tipo, de modo que o condensador foi especificado como de cabeça flutuante. O material especificado para o condensador também foi aço inoxidável, tanto para o casco quanto para o tubo. A capacidade,  $A$ , foi a área de troca térmica, calculada pela Equação 38. O coeficiente global de transferência de calor,  $U$ , foi assumido como 473,07 W/m<sup>2</sup> K (CHO *et al.*, 2014).

O termo  $\Delta T$  foi considerado como 50 °C para o processo convencional e 22,5 °C para o processo com CAE. Esses valores foram obtidos pela média simples das diferenças de temperatura nas extremidades do trocador, sob a consideração de escoamento contracorrente. Os valores para as temperaturas de entrada e de saída da utilidade estão apresentados no item "Água de resfriamento para o condensador" da Sub-subseção 7.11.3.

Para o fluido de processo, a temperatura de entrada é aquela do primeiro estágio da coluna (110 °C e 75 °C), apresentada nas Figuras 25-(a) e 25-(b), para os processos convencional e com CAE, respectivamente. A temperatura de saída é aquela apresentada na Tabela 33 (60 °C e 20 °C). Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo capital do condensador estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Especificações necessárias para o cálculo do custo capital do condensador.

Termo	Valor	Fonte
$K_1$	4,8306	
$K_2$	-0,8509	<i>a</i>
$K_3$	0,3187	
$U$	473,07 W/m <sup>2</sup> °C	<i>b</i>
$\Delta T$	50,0 °C 22,5 °C	Proc. conv. Proc. com CAE
$B_1$	1,6300	
$B_2$	1,6600	
$F_M$	2,7000	
$C_1$	0,0000	<i>a</i>
$C_2$	0,0000	
$C_3$	0,0000	
$P$	1 atm	

Fonte: (a) Turton *et al.* (2012); (b) Cho *et al.* (2014).

### 7.11.3 Custos Operacionais

Os custos operacionais foram calculados por meio da Equação 39, que é o somatório das Equações 40, 42, 45 e 49 apresentadas por Cho *et al.* (2014) e adaptadas para o presente trabalho. O subscrito *itens* se refere ao vapor de água para o refeedor, a água de resfriamento para o condensador, ao catalisador, aos reagentes e ao ciclo-hexano. As equações desses itens não consideram o custo para construir as instalações de fornecimento das utilidades, apenas o custo para gerá-las ou adquiri-las.

$$\text{Custos operacionais} = \sum \text{Custo anual}_{\text{itens}} \quad (39)$$

Os preços das utilidades foram retirados da obra de Peter e Timmerhaus (1991) e adaptado para o presente trabalho, por meio da aplicação da taxa da inflação média entre o ano em que os valores foram tomados, 1990, até o ano de 2019 (CPI INFLATION CALCULATOR, 2019; US INFLATION CALCULATOR, 2019). Os valores obtidos no ano. O preço do catalisador por unidade de massa foi retirado dos dados do fabricante consultado. Os custos operacionais foram estimados em relação a 1 ano de operação da unidade industrial. Os cálculos foram realizados da seguinte maneira:

- Vapor de água para o refervedor

O custo operacional do vapor de água para o refervedor foi calculado por meio da Equação 40 (CHO *et al.*, 2014). O termo  $\dot{m}$  representa a vazão mássica do vapor de água e foi calculado por meio da Equação 41. O termo  $Q_R$  representa a carga térmica do refervedor e o termo  $\lambda_V$  representa o calor latente de vaporização do vapor de água.

$$\text{Custo anual}_{\text{vapor de água}} = (\text{Custo por massa})(\dot{m})(\text{horas de trabalho por ano}) \quad (40)$$

$$\dot{m} = \frac{Q_R}{\lambda_V} \quad (41)$$

Vapor de água de baixa pressão foi escolhido para a troca térmica no refervedor. Essa decisão foi tomada com base nas especificações apresentadas na Subseção 8.8, em que a temperatura no refervedor foi de aproximadamente 125,78 °C e de 125,38 °C, para os processos convencional e com CAE, respectivamente. O valor dos termos necessários para o cálculo do custo operacional do vapor de água estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Valor dos termos necessários para o cálculo do custo operacional do vapor de água para o refervedor.

Termo	Valor	Fonte
Custo por massa	R\$ 53,82/1 t	
Pressão do vapor de água	5 bar <sub>g</sub>	<i>a</i>
Temperatura do vapor de água	160 °C	
$\lambda_V$	2085,36 kJ/kg	<i>b</i>
Horas de trabalho por ano	8400 h/ano	-

Fonte: (*a*) Peter e Timmerhaus (1991); (*b*) TLV (2018).

- Água de resfriamento para o condensador

O cálculo do custo operacional pertencente à água de resfriamento para o condensador foi realizado por meio da Equação 42 (CHO *et al.*, 2014). O termo  $\dot{m}$  foi calculado por meio da Equação 43. Nessa equação o termo  $Q_C$  representa a carga térmica trocada no condensador. O termo  $\Delta T$  é a diferença entre a temperatura de saída e a temperatura de entrada da água de resfriamento no condensador, conforme apresentado na Equação 44.

$$\text{Custo anual}_{\text{água de resfriamento}} = (\text{Custo por volume}) \left( \frac{\dot{m}}{\rho} \right) (\text{horas de trabalho por ano}) \quad (42)$$

$$\dot{m} = \frac{Q_C}{C_p \Delta T} \quad (43)$$

$$\Delta T = T_{\text{saída}} - T_{\text{entrada}} \quad (44)$$

A temperatura de entrada da água de resfriamento foi assumida como 30 °C, e a de saída como 40 °C, resultando em uma variação de temperatura de 10 °C, de acordo com a recomendação proposta por Turton *et al.* (2012). O termo  $C_p$  refere-se ao calor específico da água a 35 °C. O valor dos termos necessários para o cálculo do custo operacional da água de resfriamento estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Valor dos termos necessários para o cálculo do custo operacional da água de resfriamento.

Termo	Valor	Fonte
Custo por volume	R\$ 0,69/ m <sup>3</sup>	<i>a</i>
$\rho(35\text{ °C}, 1\text{ atm})$	994,00 kg/m <sup>3</sup>	<i>b</i>
$C_p(35\text{ °C}, 1\text{ atm})$	4,18 kJ/kg °C	<i>c</i>
$\Delta T$	10,00 °C	-
Horas de trabalho por ano	8400 h	-

Fonte: (a) Peter e Timmerhaus (1991); (b) Fox *et al.* (2011); (c) Geankoplis (1999).

- Massa de catalisador

O custo operacional do catalisador foi calculado por meio da Equação 45. Os termos  $\overline{M}_{cat}$  e  $N_{reativos}$  representam a massa de catalisador por estágio reativo e o número de estágios reativos, respectivamente. O termo  $f_T$  é o fator temporal, que relaciona o tempo de vida útil do catalisador com o tempo de operação da unidade industrial, conforme apresentado na Equação 46.

$$\text{Custo anual}_{\text{catalisador}} = (\text{Custo por massa})(\overline{M}_{cat})(N_{reativos})(f_T) \quad (45)$$

$$f_T = \frac{\text{tempo de operação}}{\text{tempo de vida útil do catalisador}} \quad (46)$$

O termo  $\overline{M}_{cat}$  foi calculado de acordo com o *holdup* de líquido especificado para cada estágio reativo. Isso significa que o volume de líquido projetado para cada estágio reativo foi utilizado como referência para o cálculo da quantidade de catalisador. O motivo é atribuído a duas especificações da coluna. A primeira especificação diz sobre a hipótese que condiciona a ocorrência da reação de esterificação somente à fase líquida (Hipótese 6), sendo portanto desnecessário ocupar uma região do estágio que é de residência da fase vapor.

A segunda especificação diz sobre a condição assumida na Sub-subseção 7.8.2. Conforme a altura de líquido em cada estágio reativo foi definida como 10 cm, a massa de catalisador inserida foi limitada a ocupar um volume que não ultrapassasse essa altura. O termo  $\bar{M}_{cat}$  foi calculado por meio da Equação 47. Nessa equação o termo  $V$  representa o volume de líquido em cada estágio reativo, que é calculado por meio da Equação 21, e garante a altura de 10 cm de líquido. O termo  $\rho_{cat}$  é a massa específica do catalisador.

$$\bar{M}_{cat} = V\rho_{cat} \quad (47)$$

O catalisador escolhido para a DR foi o AMBERLYST™ 15WET da empresa Dow® (Dow®, 2018). Esse catalisador foi recomendado por Dow® (2011) para a produção de acetatos via reação de esterificação. Uma vez que todas as equações foram definidas, os termos necessários para o cálculo do custo operacional do catalisador foram reunidos e estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Valor dos termos necessários para o cálculo do custo operacional do catalisador.

Termo	Valor	Fonte
Custo por massa	R\$ 1.288,40/2,50 kg	<i>a</i>
Tempo de operação	12 meses	-
Tempo de vida útil do catalisador	3 meses	<i>b</i>
Massa específica	780,00 kg/m <sup>3</sup>	<i>c</i>

Fonte: (*a*) Right Price Chemicals and Lab Equipment (2018); (*b*) Heese (1998); (*c*) Dow (2018).

- Reagentes e Ciclo-hexano

O custo associado com a aquisição dos reagentes e do CHex foi calculado por meio da Equação 48 e incorporado aos custos operacionais. O subscrito *químicos* foi utilizado como referência aos compostos químicos HOAc, BuOH e CHex. Os custos associados com o frete e com possíveis tarifas alfandegárias não foram contabilizados. A Tabela 14 apresenta os dados necessários para o uso da Equação 48. A vazão utilizada nessa equação foi obtida da Tabela 33. O termo *Horas de trabalho por ano* foi definido como 8400 horas, conforme apresentado no início da atual subseção.

$$\text{Custo anual}_{\text{químicos}} = (\text{Preço por quantidade})(\text{Vazão})(\text{Horas de trabalho por ano}) \quad (48)$$

Tabela 14: Dados técnicos dos reagentes e do ciclo-hexano.

Composto químico	Preço por quantidade (R\$/kg)	Vazão (kmol/h)		Pureza comercial (%)	Fonte
		Conv.	CAE		
HOAc <sup>d</sup>	1,17	30,00	30,00	99,50	<i>a</i>
BuOH	1,37	30,00	30,00	99,00	<i>b</i>
CHex	3,90	-	$7,5 \cdot 10^{-2}$	99,90	<i>c</i>

Fonte: (*a*) Alibaba (2019a); (*b*) Alibaba (2019b); (*c*) Made-in-China (2019).

<sup>d</sup> O HOAc apresentado nessa tabela é comercializado como *Glacial acetic acid*.

#### 7.11.4 Faturamento Anual do Acetato de n-Butila

O Faturamento anual com a venda de todo o BuOAc produzido foi calculado por meio da Equação 49. O cálculo realizado desconsidera a existência de períodos de sazonalidade, de queda de demanda e de concessão de descontos para a compra de quantidades volumosas de BuOAc. A venda desse produto é assumida como a única fonte de geração de lucro da unidade industrial considerada na análise econômica dos processos convencional e com CAE.

$$\text{Faturamento}_{\text{BuOAc}} = (\text{Preço por quantidade})(\text{Vazão})(\text{Horas de trabalho por ano}) \quad (49)$$

Os dados necessários para o uso da Equação 49 estão apresentados na Tabela 15. Assim como utilizado para o cálculo dos custos com os reagentes e com o CHex, a vazão utilizada nessa equação foi obtida da Tabela 33. O termo *Horas de trabalho por ano* foi definido como 8400 horas, conforme apresentado no início da atual subseção. O preço assumido por quantidade foi o menor entre aqueles encontrados no mercado, uma vez que o BuOAc produzido na planta deste trabalho apresenta pureza menor.

Tabela 15: Dados técnicos do acetato de n-butila.

Composto	Preço por quantidade (R\$/kg)	Cenário de aplicação	Vazão (kmol/h)		Pureza (%)	Fonte
			Conv.	CAE		
BuOAc	2,73-3,12	Mercado	29,97	29,93	99,00-99,50	<i>a</i>
	2,73	Dissertação			$\geq 98,00$	-

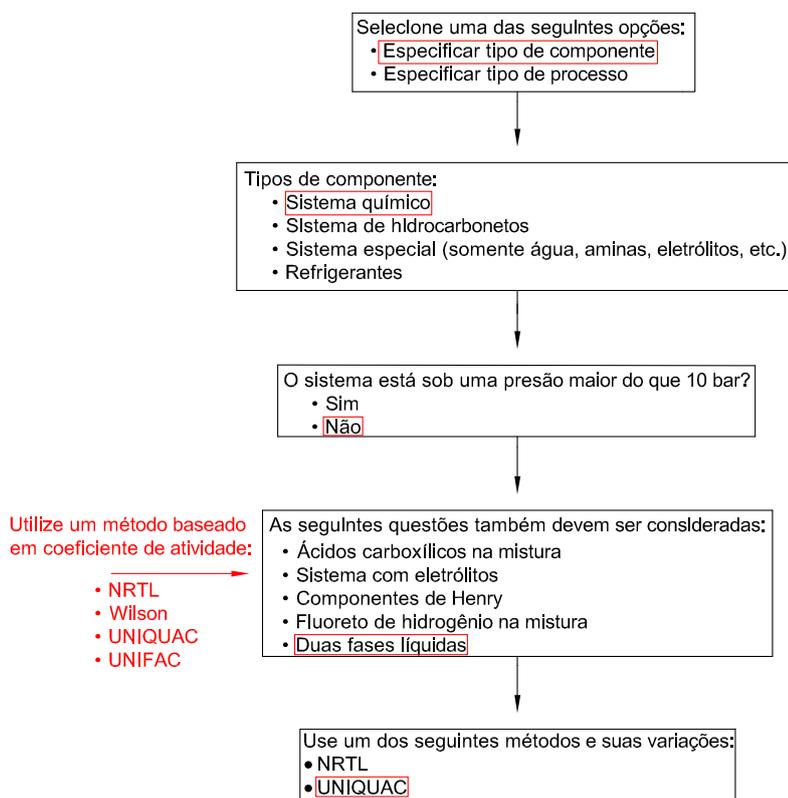
Fonte: Alibaba (2019c).

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 Seleção do Método de Propriedade

As especificações necessárias para a seleção do método de propriedade foram realizadas conforme apresentado na Figura 19. A primeira etapa solicitou que o sistema fosse especificado ou pelo tipo de componente presente ou pelo tipo de processo a ser simulado. Optou-se por especificar o tipo de componente. Não houve qualquer destaque nessa escolha, especificar o tipo de processo levaria à opções tão claras quanto àquelas contidas em especificar o tipo de componente.

Figura 19: Resultados do fluxograma do módulo de assistência para seleção do método de propriedade do programa Aspen Plus.



Fonte: Adaptado de Aspen Plus Help (2015).

A etapa seguinte solicitou que o tipo de componente fosse especificado. O tipo "Sistema químico" foi selecionado. Os tipos "Hidrocarboneto" e "Refrigerantes" evidentemente não convinham. O tipo "Sistema especial" considera condições em que modelagens especiais devem ser empregadas, caso em que há a forte influência de aminas, ácidos carboxílicos, vapor de água ou água acidificada.

Na terceira etapa foi solicitada a especificação da pressão do sistema. Conforme mencionado na Sub-subseção 7.8.1, a pressão de 1 atm foi especificada para o processo. De acordo com as especificações fornecidas, o módulo de assistência orientou que um método baseado em coeficiente de atividade fosse escolhido. Além disso, permitiu que especificações adicionais fossem realizadas.

Como discutido na Sub-subseção 5.2.5, o sistema químico abordado forma duas fases líquidas quando condensado, uma aquosa e outra orgânica. Desse modo, foi selecionado o item "Duas fases líquidas", garantindo a capacidade do método de propriedade de modelar esse fenômeno no processo. A última etapa restringiu a escolha para dois métodos de propriedade, NRTL e UNIQUAC.

Baseado na Subseção 6.1, em que todos os autores selecionaram o método de propriedade UNIQUAC e foram bem sucedidos em suas simulações, esse também foi escolhido para modelar o sistema deste trabalho. UNIQUAC é um modelo recomendado para sistemas químicos altamente não-ideais, de ELV, ELL e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) (ASPEN PLUS HELP, 2015).

## 8.2 Análise do Método de Propriedade

### 8.2.1 Verificação dos Parâmetros Binários

O banco de dados do programa Aspen Plus estava incompleto em relação ao sistema simulado neste trabalho. Os parâmetros binários do par HOAc e BuOAc estavam ausentes. Em razão disso, grupos de dados experimentais de ELV foram buscados no TDE. A Tabela 16 reúne os grupos de dados mais adequados, e apresenta suas propriedades e resultados obtidos no teste de consistência.

De acordo com a Tabela 16, os dados escolhidos foram obtidos em condição isobárica, pressão atmosférica e faixa de temperatura suficiente para a vaporização dos componentes. Neste sentido observa-se que a pressão está de acordo com aquela especificada na Tabela 5. Para a faixa de temperatura, caso todo o processo não esteja abrangido, a função gerada é capaz de extrapolar a faixa existente e obter dados de equilíbrio em outras temperaturas.

Em continuidade, a Tabela 16 indica que o teste de consistência apresentou resultados adequados e inadequados. Em relação ao *Teste de Herington Modificado* pode-se concluir que os dados experimentais de *Binary VLE 010* e de *Binary VLE 012* foram termodinamicamente consistentes com a Equação 16. Esse resultado não foi obtido pelo grupo de dados *Binary VLE 014*, portanto, conclui-se que esse grupo é termodinamicamente inconsistente.

Tabela 16: Propriedades dos dados experimentais e seus resultados no teste de consistência.

Nome	<i>Binary VLE 010</i>	<i>Binary VLE 012</i>	<i>Binary VLE 014</i>
<b>Parâmetro</b>			
Nº de pontos	10	10	21
Faixa de temperatura (°C)	117-126	117-126	117-126
Ano de publicação	1974	1976	2008
Pressão (kPa)	101,320	101,320	101,300
Teste de Herington modificado	Aprovado	Aprovado	Reprovado
Teste de Van Ness	Reprovado	Reprovado	Aprovado
Teste de <i>Endpoint</i>	1	1	1
Qualidade global	0,790	0,798	0,783

Fonte: Aspen Plus (2015).

Para o *Teste de Van Ness*, somente o conjunto *Binary VLE 014* pode ser reproduzido com precisão por um modelo matemático. Para o *Teste de Endpoint*, todos os conjuntos de dados experimentais apresentaram boa consistência entre as pressões de vapor, e portanto receberam o valor máximo unitário. De um ponto de vista geral nenhum teste se destacou por maior número de aprovações ou menor número de reprovações.

Em relação à *Qualidade Global*, sua comparação indica que não houve diferença expressiva entre os grupos de dados, impossibilitando uma decisão. Assim, optou-se por manter em avaliação todos até a etapa seguinte. Na próxima etapa foi realizada análise por regressão. Desse modo, com informações adicionais foi possível selecionar o grupo de dados mais adequado para representar o equilíbrio de fases dos componentes HOAc e BuOAc.

### 8.2.2 Regressão dos Dados Experimentais

Os grupos de dados foram submetidos ao módulo de regressão do programa Aspen Plus. Os critérios utilizados para a avaliação foram o desvio padrão dos resíduos apresentado na Tabela 17, e os gráficos da Figura 20, que informaram sobre a representatividade do modelo matemático gerado.

Tabela 17: Resultados para a avaliação estatística da regressão.

	Desvio padrão dos resíduos
<i>Binary VLE 010</i>	9,552
<i>Binary VLE 012</i>	9,429
<i>Binary VLE 014</i>	2,092

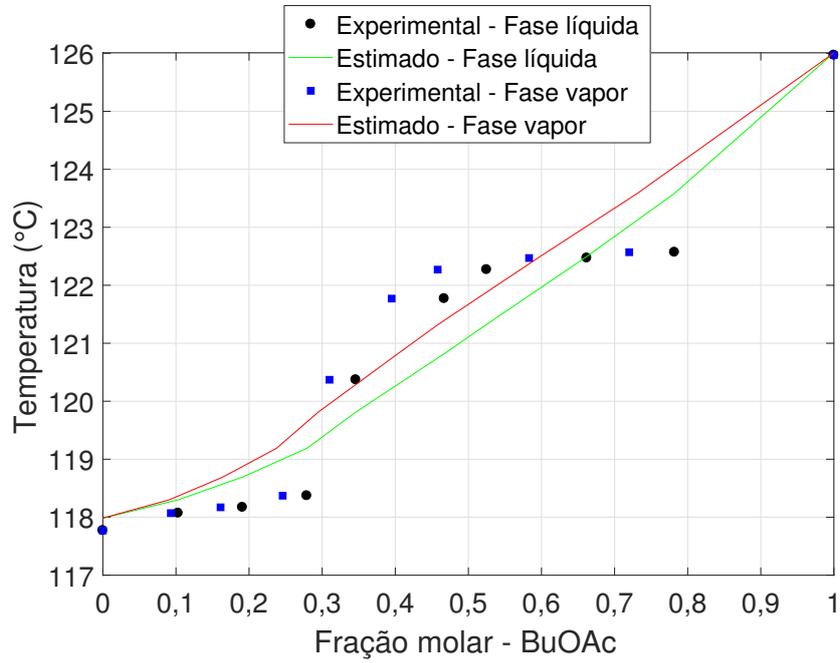
Fonte: Autor (2018).

Os resultados da Tabela 17 indicam que o grupo de dados *Binary VLE 014* gerou o modelo matemático mais adequado, com menor desvio padrão dos resíduos. Segundo o Aspen Plus Help (2015), quando dados de ELV são regredidos, valores do desvio padrão dos resíduos inferiores a 10 caracterizam um ajuste satisfatório. As Figuras 20-(a), 20-(b) e 20-(c) apresentam o diagrama composição-temperatura do sistema BuOAc-HOAc para os grupos de dados em avaliação.

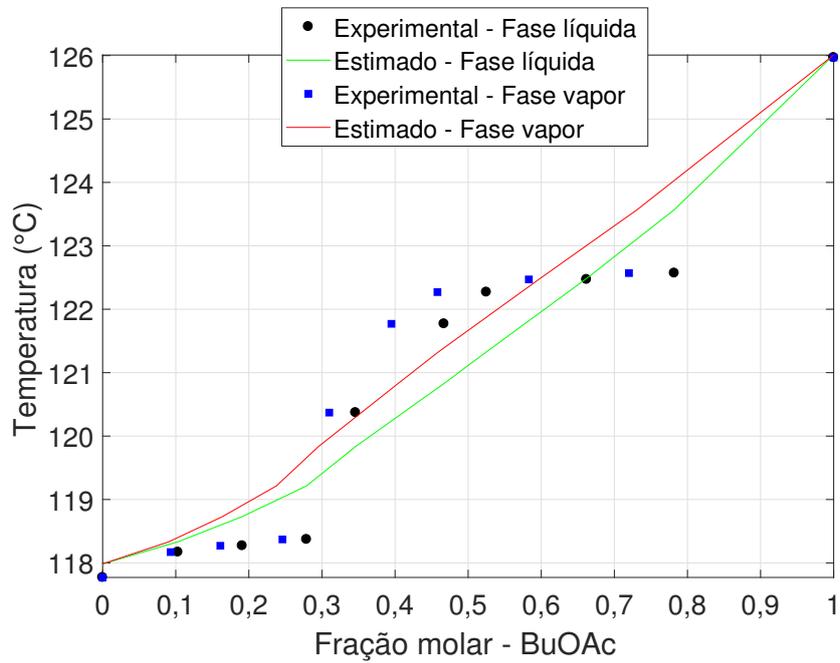
A melhor concordância entre os dados experimentais e o modelo gerado na regressão está no grupo de dados *Binary VLE 014*. Desse modo esse grupo foi escolhido para gerar os parâmetros de interação binária do par HOAc e BuOAc. Uma vez com todos os parâmetros de interação binária fornecidos, os diagramas de ELLV para todos os pares existentes entre os componentes do sistema foram plotados com relação à temperatura.

Estes diagramas estão apresentados no Apêndice B e foram gerados a partir do módulo *Binary Analysis* do programa Aspen Plus, que simula uma unidade *flash* contendo a mistura em análise de acordo com a modelagem do método de propriedade UNIQUAC. A unidade *flash* foi configurada sob pressão atmosférica, conforme especificado para o processo de produção de BuOAc.

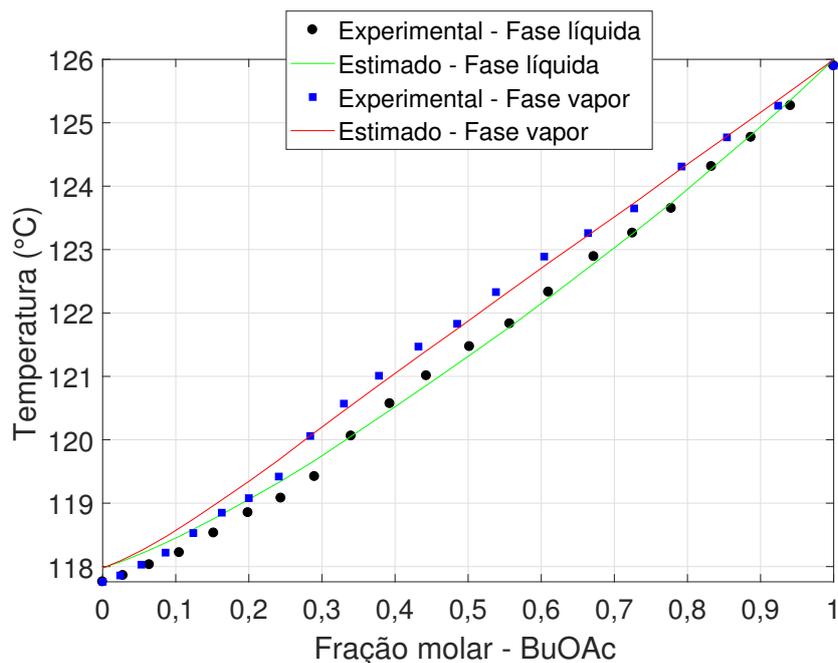
Figura 20: Dados de ELV do par BuOAc e HOAc ao longo de uma faixa de temperatura para diferentes grupos de dados.



(a) *Binary VLE 010*



(b) *Binary VLE 012*

(c) *Binary VLE 014*

Fonte: Autor (2018).

## 8.3 Viabilidade das Separações no Processo

### 8.3.1 Predição da Temperatura

De acordo com as simulações realizadas por Tian *et al.* (2012) e Cho *et al.* (2014), de uma maneira genérica a DR ocorreu em uma faixa de temperatura que variou aproximadamente de 97 °C a 126 °C. Em relação a simulação de Cho *et al.* (2014), quando ciclo-hexano foi empregado como CAE, a faixa de temperatura foi estendida para aproximadamente 66 °C a 126 °C. Simulações preliminares indicaram que a faixa de temperatura para este trabalho tem como limite superior o valor de 126 °C.

Esse valor além de condizer com aqueles mencionados na literatura, respeita o limite de estabilidade térmica dos catalisadores sólidos discutido na Sub-subseção 5.2.5. O limite inferior é dependente da carga térmica e da temperatura de ebulição do componente mais volátil do sistema ou da mistura mais volátil. Assim, faixas de temperatura com limites inferiores de aproximadamente 108 °C e 75 °C foram obtidas por meio de simulações preliminares, para os processo sem e com ciclo-hexano, respectivamente.

Com base nos resultados apresentados acima, conclui-se que as temperaturas previstas para este trabalho se adequam àquelas encontradas na literatura, originadas de processos com especificações semelhantes.

### 8.3.2 Predição e Cálculo dos Azeótropos

Os azeótropos presentes no sistema estão apresentados na Tabela 18. Os azeótropos foram calculados por meio do módulo *Distillation Synthesis* do programa Aspen Plus com base no método de propriedade UNIQUAC. Posteriormente foram comparados com os azeótropos publicados na literatura, conforme exibido na Tabela 19.

Tabela 18: Azeótropos calculados para o sistema HOAc-BuOH-BuOAc-HOH.

HOAc	BuOH	BuOAc	HOH	Temperatura (°C)
-	-	0,2928	0,7072	90,60
-	0,1010	0,2098	0,6892	90,08
-	0,7802	0,2198	-	116,98
0,3150	0,1608	0,5242	-	122,85
-	0,2483	-	0,7517	92,61
0,5087	0,4913	-	-	127,63

Fonte: Autor (2018).

Tabela 19: Azeótropos obtidos na literatura para o sistema HOAc-BuOH-BuOAc-HOH.

HOAc	BuOH	BuOAc	HOH	Temperatura (°C)	Fonte
-	-	0,2766	0,7234	91,19	
-	0,0895	0,2041	0,7064	90,66	<i>a</i>
-	0,7004	0,2996	-	116,15	
0,4600	0,2000	0,3400	-	121,30	<i>b</i>
-	0,2334	-	0,7666	92,96	<i>a</i>
0,4839	0,5161	-	-	122,69	

Fonte: (*a*) Loning *et al.* (2000); (*b*) Cardona *et al.* (2004).

De acordo com os resultados das Tabelas 18 e 19, observa-se que houve concordância entre os valores de temperatura e da maioria dos valores de composição. Apenas a composição do azeótropo ternário HOAc-BuOH-BuOAc foi exceção. Acredita-se que essa exceção decorreu da baixa qualidade dos dados experimentais fornecidos pelo banco de dados TDE.

Embora a seleção entre todos os dados disponíveis tenha sido rigorosa, para que uma qualidade superior fosse alcançada seria necessário que o banco de dados do TDE fornecesse conjuntos de dados mais completos. O conjunto selecionado gerou os parâmetros de interação binária do par HOAc-BuOAc, influenciando assim o azeótropo ternário HOAc-BuOH-BuOAc.

A Tabela 20 complementa as informações apresentadas na Tabela 18. De acordo com seus resultados, de um ponto de vista conceitual o azeótropo de máximo HOAc-BuOH não compõe de modo significativo a corrente de produto de topo, pois esse azeótropo se vaporiza em uma temperatura acima daquela prevista para o processo. Além disso, o BuOH constitui outros azeótropos, que são de mínimo. A presença de um azeótropo de mínimo leva à vaporização antecipada do BuOH, dessa forma a maior parte dele se torna ausente para formar o azeótropo de máximo.

Tabela 20: Propriedades dos azeótropos apresentados na Tabela 18.

<b>Azeótropo</b>	<b>Ponto de bolha dos componentes</b>	<b>Natureza das fases</b>
BuOAc HOH	mínimo	heterogêneo
BuOH BuOAc HOH	mínimo	heterogêneo
BuOH BuOAc	mínimo	homogêneo
HOAc BuOH BuOAc	intermediário	homogêneo
BuOH HOH	mínimo	heterogêneo
HOAc BuOH	máximo	homogêneo

Fonte: Autor (2018).

Os azeótropos mais influentes são o ternário de mínimo BuOH-BuOAc-HOH e os binários de mínimo BuOAc-HOH e BuOH-HOH, devido às suas baixas temperaturas de formação, promovendo a vaporização indesejável do BuOH e do BuOAc. O azeótropo intermediário HOAc-BuOH-BuOAc, pode ser influente na corrente de produto de fundo dependendo da combinação de número de estágios e distribuição de temperatura obtidas no estudo paramétrico, descrito na Sub-subseção 7.9.2. Em síntese, conceitualmente a composição da corrente de produto de topo é uma mistura dos azeótropos envolvendo os componentes BuOH, BuOAc e HOH.

### 8.3.3 Análise do Diagrama Ternário

Os resultados apresentados na Tabela 18 indicam que os componentes BuOH, BuOAc e HOH compõem os azeótropos que possuem as temperaturas de formação mais baixas, incluído um azeótropo ternário. Essas características levaram à predição de que a corrente de produto de topo seria uma mistura desses componentes. Isso exige que após a condensação a essa mistura seja decantada, de forma que o BuOH seja refluxado à coluna e a HOH seja concluída no processo.

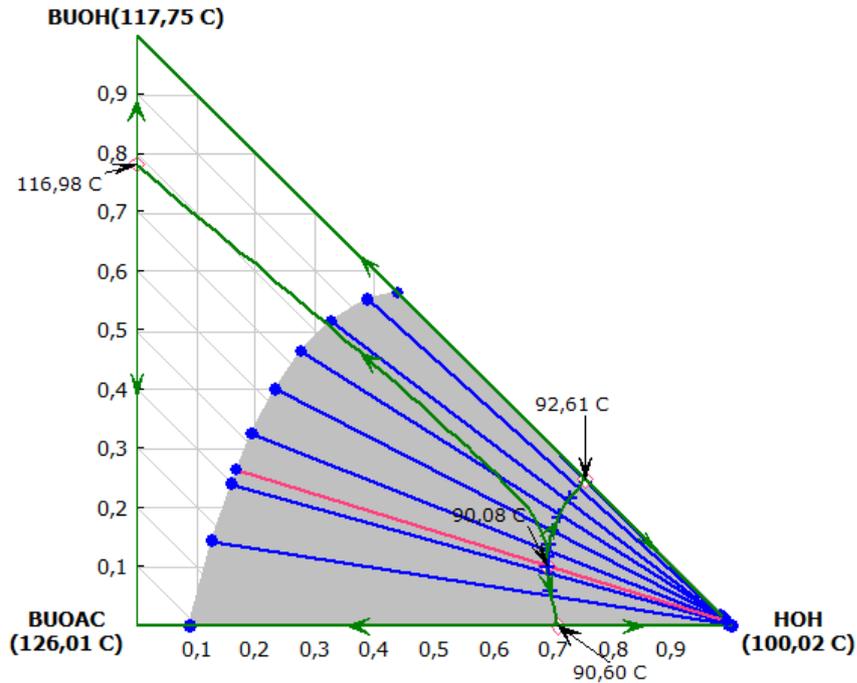
Neste sentido, a decantação deve apresentar um desempenho satisfatório. O retorno de HOH à coluna é prejudicial ao processo, uma vez que esse componente é um produto da reação direta e sua presença na seção reativa estimula a reação reversa. Além disso, há a presença do BuOAc, que na decantação constitui a fase orgânica e tem o mesmo efeito prejudicial da HOH, porém atua como CAI e reduz a quantidade de BuOH perdida, conforme discutido na Subseção 7.4.

Em razão disso foi decidido estudar o diagrama ternário envolvendo esses componentes, e avaliar a capacidade da decantação em produzir uma fase aquosa livre de BuOH e de BuOAc. A Figura 21 apresenta o diagrama ternário. Observa-se que esse diagrama é dividido por uma região que caracteriza uma mistura homogênea, e outra região que caracteriza uma mistura heterogênea. O azeótropo ternário está localizado na região heterogênea. Os azeótropos binários estão demarcados nas arestas respectivas a sua constituição.

O diagrama indica que a condensação de uma mistura com constituição do azeótropo ternário leva a duas fases, representadas pelas extremidades da linha rosa. Uma delas é a fase aquosa, majoritariamente constituída por HOH. A outra é a fase orgânica, constituída principalmente por BuOAc, mas com quantidades razoáveis de HOH e BuOH.

Com base nessa discussão conclui-se que é viável o emprego de um decantador e a produção de uma fase aquosa com traços dos demais componentes. Nessa perspectiva a constituição da fase orgânica possibilita seu refluxo, e portanto permite a recuperação do BuOH que em detrimento dos azeótropos tem sua conversão reduzida.

Figura 21: Diagrama ternário para os componentes BuOH, BuOAc e HOH. A linha de cor rosa é a linha de amarração do azeótropo ternário. As linhas azuis são as demais linhas de amarração. As linhas verdes indicam as fronteiras de destilação.



Fonte: Autor (2018).

#### 8.4 Seleção do Componente de Arraste Externo

Com base na discussão e nos critérios apresentados na Subseção 7.4, a Tabela 21 apresenta as características azeotrópicas de uma variedade de CAEs. A classe química deles foi escolhida de acordo com as sugestões de Dimian, Omota e Bliet (2004). Os dados de equilíbrio foram modelados pelo método de propriedade UNIQUAC. Os pares binários ausentes no banco de dados do programa Aspen Plus foram complementados por meio da estimativa do método de propriedade UNIFAC.

Para a seleção dos CAEs priorizou-se os seguintes resultados:

- Elevada fração molar do CAE na fase orgânica, gerada pela decantação da corrente de produto de topo condensada.
- Elevada fração molar da HOH na fase aquosa, também gerada pela decantação da corrente de produto de topo condensada.

Ressalta-se a importância da previsão de quantos mols de CAE serão necessários para promover o arraste de um mol de HOH na coluna. Esse dado está apresentado na Tabela 21 como a razão molar entre o CAE e a HOH, designado por *razão CAE/HOH*. Além dessas informações, o Apêndice C apresenta por meio da Figura C.1 os diagramas ternário calculados para todos os candidatos a CAE.

Tabela 21: Dados termodinâmicos dos componentes candidatos a CAE do processo. As composições estão em base molar.

Nome	PEN		Composição			Razão $\frac{CAE}{HOH}$	Fase aquosa		Fase orgânica	
	CAE	Az	HOH	BuOH	CAE		HOH	CAE	HOH	CAE
<b>Alcanos</b>										
Hexano	68,73	61,40	0,2093	0,0074	0,7833	3,7424	0,9980	0,0020	0,0020	0,9910
Heptano	98,40	78,40	0,4261	0,0994	0,4745	1,1136	0,9790	0,0020	0,0140	0,8260
Octano	125,68	86,55	0,5980	0,1636	0,2385	0,3988	0,9790	0,0000	0,0600	0,5710
Nonano	150,66	89,77	0,6771	0,1864	0,1365	0,2016	0,9750	0,0000	0,1720	0,3580
2,2,4-TMP	109,80	77,23	0,4100	0,1229	0,4670	1,1390	0,9770	0,0000	0,0210	0,7840
<b>Alquenos</b>										
1-Hepteno	63,46	57,65	0,3963	0,0758	0,5279	1,3321	0,9860	0,0000	0,0140	0,8650
1-Octeno	121,38	86,46	0,5974	0,1342	0,2683	0,4491	0,9840	0,0020	0,1030	0,6060
Cis-4-Octeno	122,59	86,48	0,5978	0,1397	0,2625	0,4391	0,9790	0,0020	0,0960	0,5990
<b>Alcinos</b>										
1-Octino	126,15	87,64	0,6255	0,1444	0,2301	0,3679	0,9840	0,0020	0,0570	0,5900
<b>Hidrocarbonetos</b>										
<b>Cíclicos</b>										
Ciclo-hexano	80,72	69,28	0,2965	0,0304	0,6731	2,2702	0,9890	0,0020	0,0020	0,9520
Ciclo-hexeno	82,88	70,53	0,3125	0,0362	0,6513	2,0842	0,9890	0,0050	0,0050	0,9450
Tolueno	110,68	83,43	0,5314	0,0974	0,3712	0,6985	0,9890	0,0000	0,0320	0,7730
<b>Outros</b>										
2-Br-Butano	91,41	76,46	0,4018	0,0453	0,5528	1,3759	0,9860	0,0050	0,0690	0,8620

Abreviações, acrônimos e siglas: PEN - Ponto de ebulição normal; CAE - Componente de arraste; Az - Azeótropo; TMP - Trimetilpentano.

Fonte: Autor (2018).

Os resultados apresentados na Tabela 21 levam à seguinte conclusão:

- **Alcanos**

O sistema bifásico formado pelo hexano levou a uma fase orgânica em que a HOH foi minimamente solúvel e o BuOH esteve em traços. Para a fase aquosa, o hexano apresentou solubilidade mínima e o BuOH foi insolúvel. O hexano apresentou a maior razão CAE/HOH entre todos os CAEs. Assim, caso empregado no processo são necessários 3,7424 mols dele para o arraste de 1 mol de HOH. Isso indica que em comparação com os demais CAEs, alta quantidade de hexano deve ser alimentada à coluna.

O heptano formou um sistema bifásico que produziu uma fase orgânica em que a HOH apresentou baixa solubilidade e o BuOH solubilidade razoável. Para a fase aquosa, o heptano apresentou solubilidade mínima e o BuOH baixa solubilidade. Para a razão CAE/HOH foi obtido um valor razoável, de modo que para o arraste de 1 mol de HOH, necessita-se de pouco mais de 1 mol de Heptano.

Os demais CAEs produziram um sistema bifásico com um desempenho de separação inferior ao do hexano e do heptano. Destaca-se o baixo valor da razão CAE/HOH dos CAEs octano e nonano. O emprego de 1 mol desses componentes no processo produz o arraste de aproximadamente 2,5 e 5 mols de HOH, respectivamente.

- **Alquenos e Alcinos**

O sistema bifásico formado pelo 1-hepteno levou a uma fase orgânica em que a HOH foi pouco solúvel e o BuOH foi parcialmente solúvel. Para a fase aquosa, o 1-hepteno foi insolúvel e o BuOH foi pouco solúvel. Obteve-se um valor razoável da razão CAE/HOH, de modo que para o arraste de 1 mol de HOH, 1,3321 mols de 1-hepteno são necessários.

O sistema bifásico formado pelo 1-octeno e pelo Cis-4-octeno produziu uma fase orgânica em que a HOH apresentou baixa solubilidade e o BuOH foi parcialmente solúvel. Para a fase aquosa, os CAEs apresentaram solubilidade mínima e o BuOH baixa solubilidade. A razão CAE/HOH apresentou ótimo valor, de modo que 1 mol dos CAEs promove a remoção de mais de 2 mols de HOH.

- **Hidrocarbonetos Cíclicos**

O sistema bifásico formado pelo ciclo-hexano e pelo ciclo-hexeno produziu uma fase orgânica em que a HOH foi minimamente solúvel e o BuOH foi pouco solúvel. A solubilidade dos CAEs e do BuOH na fase aquosa foi baixa. Observa-se que a razão CAE/HOH foi alta para ambos os CAEs. Isso indica que em comparação com os demais, os CAEs devem ser alimentados em maior quantidade para promover o mesmo arraste de HOH na coluna.

O sistema bifásico formado pelo tolueno produziu uma fase orgânica em que a HOH foi pouco solúvel e o BuOH foi parcialmente solúvel. Na fase aquosa o tolueno foi insolúvel e o BuOH pouco solúvel. Além disso, o tolueno apresentou baixa razão CAE/HOH, de modo que quando comparado aos demais candidatos da classe Hidrocarbonetos Cíclicos, necessita-se de uma quantidade muito inferior de tolueno para promover o mesmo arraste de HOH.

- **Outros**

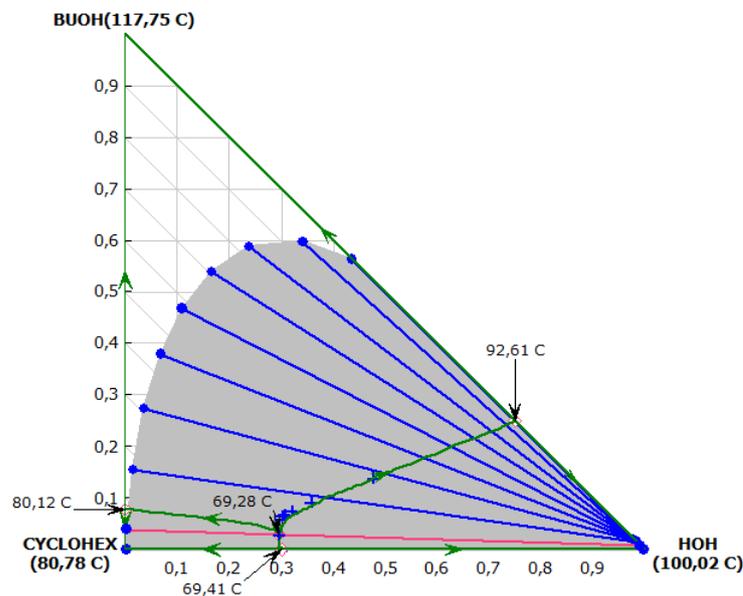
O CAE 2-Br-butano apresentou um sistema bifásico que produziu uma fase orgânica em que a HOH e o BuOH foram pouco solúveis. Para a fase aquosa, o 2-Br-butano e o BuOH apresentaram solubilidade mínima. O 2-Br-butano apresentou uma razão CAE/HOH razoável. Assim, para o arraste de 1 mol de HOH é necessário um pouco mais do que 1 mol de 2-Br-butano.

Diante das discussões acima conclui-se que depois do hexano, o ciclo-hexano apresentou os valores mais desejáveis para as fases orgânica e aquosa. Além disso, em relação ao hexano é necessário que o ciclo-hexano seja alimentado ao processo em menor quantidade, visto que sua razão CAE/HOH foi menor em aproximadamente 1 mol.

O ciclo-heptano apresentou desempenho similar, porém em simulações preliminares foi observado que o banco de dados do programa Aspen Plus não possuía dados de equilíbrio de fases para esse componente. Assim, sua escolha implicaria ausência dos parâmetros de interação binária em relação aos demais componentes, e conseqüentemente exigiria o complemento dos dados por fontes externas. Essa opção é passível de erros por conta das faixas de temperatura, de pressão e de número de pontos coletados.

Em contrapartida, o banco de dados do programa Aspen Plus é completo em relação ao ciclo-hexano. Desse modo, optou-se por selecioná-lo como CAE para o processo. A Figura 22 rerepresenta o diagrama ternário dele. Em concordância com os dados apresentados na Tabela 21, observa-se que a condensação de uma mistura com constituição do azeótropo ternário leva à formação de duas fases líquidas (linha de amarração rosa). O ciclo-hexano será mencionado na sequência do trabalho pela sigla CHex.

Figura 22: Diagrama ternário do sistema constituído por BuOH, ciclo-hexano e HOH.



Fonte: Autor (2018).

A fase aquosa formada é majoritariamente constituída por HOH. A fase orgânica, diferentemente do diagrama ternário do BuOAc (Figura 21) é aproximadamente livre de HOH e de BuOH. Conceitualmente, com o emprego do CHex espera-se que a corrente de produto de topo seja constituída principalmente por CHex e com pequenas quantidades dos demais componentes, reduzindo portanto a contaminação da seção reativa com produtos da reação de esterificação.

Conforme mencionado, os parâmetros de interação binária do CHex com os demais componente do processos constavam no banco de dados do programa Aspen Plus. Assim, seus dados de ELLV foram plotados por meio do módulo *Binary Analysis* e estão apresentados no Apêndice D por meio da Figura D.1.

## 8.5 *Holdup* por Estágio Reativo

Como discutido na Subseção 7.8, o *holdup* por estágio reativo é um parâmetro que requer um processo iterativo para ser especificado. Assim, seu cálculo ocorreu segundo a metodologia apresentada na Sub-subseção 7.8.2, que considerou somente a fase líquida. Os resultados finais (obtidos na última iteração) estão apresentados na Tabela 22. O Apêndice E apresenta de maneira mais completa o procedimento e os resultados do cálculo do *holdup* de líquido por estágio reativo.

Tabela 22: *Holdup* de líquido por estágio reativo para o processo convencional.

Razão B/F	Diâmetro médio dos pratos (m) <sup>a</sup>		<i>Holdup</i> de líquido por estágio reativo (kg)	
	Convencional	CAE	Convencional	CAE
0,05	2,582	2,196	405	276
0,15	1,308	1,141	106	75
0,25	0,892	0,895	49	50
0,35	0,656	0,795	27	40
0,45	0,566	0,696	20	31
0,55	0,495	0,597	16	23
0,65	0,423	0,496	12	16
0,75	0,354	0,390	8	10

<sup>a</sup> O diâmetro médio dos pratos foi calculado a partir da média dos diâmetros obtidos na última iteração.

Fonte: Autor (2018).

Para a análise da Tabela 22 é importante ressaltar que os resultados foram obtidos com a altura de líquido em cada estágio restrita ao valor de 10 cm. Dada essa informação, observa-se que diferentes valores de *holdup* de líquido foram obtidos conforme a razão B/F variou. Quando o processo operou na razão B/F mais baixa, e isso implica um requerimento elevado de carga térmica do refeedor, foi necessário um alto *holdup* de líquido e pratos com elevado diâmetro.

Contrariamente, na razão B/F de 0,75, e portanto baixo requerimento de carga térmica do refervedor, o *holdup* de líquido necessário foi muito baixo, o que resultou em pratos pequenos na coluna. Em geral, os valores de diâmetro para o processo convencional e com CAE foram similares, e os valores de *holdup* de líquido apresentaram diferenças que se tornaram maiores conforme a razão B/F diminuiu.

Os valores obtidos para a razão B/F de 0,15 complementam as especificações gerais da Tabela 5, conferindo portanto a descrição completa dos processos. Apesar da análise dos resultados da Tabela 22, não é possível concluir sobre o efeito de suas variáveis no processo. É necessário uma avaliação que considere além dos dados de diâmetro dos pratos e de *holdup* de líquido, a conversão de BuOH e a pureza de BuOAc. Essa avaliação foi discutida posteriormente nas Sub-subseções 8.7.3 e 8.7.4.

O *holdup* de líquido referente a razão B/F de 0,15, definido na Tabela 22, não garante que bons resultados sejam alcançados para a conversão de BuOH e pureza de BuOAc. A garantia é de que os pratos da coluna operarão com um volume de líquido que ocupará uma altura de 10 cm. Segundo Luyben (2013), essa altura previne quedas de pressão elevadas. O estudo do efeito da variação dos parâmetros no processo permite encontrar uma condição que combine conversão e pureza satisfatórias com um diâmetro e um *holdup* adequado.

## 8.6 Simulação dos Processos

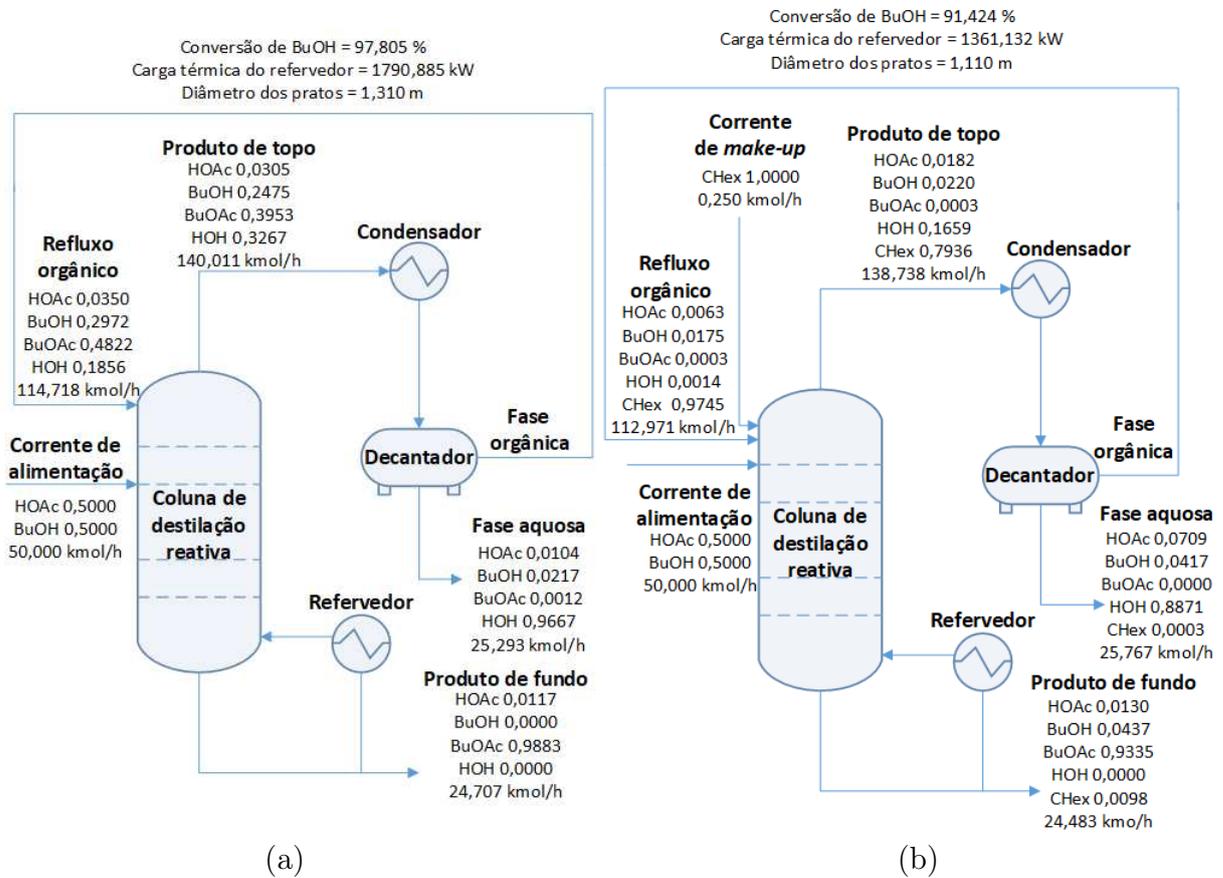
Inicialmente o processo convencional e o processo com CAE foram simulados com base nas especificações apresentadas na Tabela 5. Em seguida foram realizadas simulações para o estudo da influência dos parâmetros definidos como variáveis independentes, de acordo com a maneira em que estes foram delineados, apresentada na Tabela 6.

### 8.6.1 Resultados Globais dos Processos

As Figuras 23-(a) e 23-(b) apresentam os resultados globais dos processos convencional e com CAE. No processo convencional um valor elevado de conversão de BuOH foi alcançado, indicando que a coluna projetada foi capaz de consumir o BuOH satisfatoriamente. No processo com CAE a conversão de BuOH apresentou uma queda de 6,381 % em relação ao processo convencional. Esse resultado sugere que as especificações reativas da coluna do processo com CAE não foram suficientes para consumir o BuOH satisfatoriamente.

A conversão de BuOH influenciou os resultados na corrente de produto de fundo. No processo convencional foi alcançada uma pureza de BuOAc de 98,85 %, já no processo com CAE alcançou-se o valor de 93,35 %. Não houve impureza de BuOH no processo convencional. Contrariamente, no processo com CAE a impureza em BuOH foi de 4,17 %. As diferenças nos resultados para os processos ocorreram por causa do emprego do CHex.

Figura 23: Resultados globais dos processos. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. As frações apresentadas nas figuras estão em base molar.



Fonte: Autor (2018).

Quando introduzido ao processo, para que valores razoáveis de conversão de BuOH e de pureza de BuOAc fossem obtidos, foi necessário projetar uma coluna de DR com 18 estágios reativos, 8 a mais do que no processo convencional. As diferenças continuaram na carga térmica do refeedor e no diâmetro do pratos, de modo que de acordo com a Figura 23, os valores exigidos pelo processo com CAE foram menores.

Uma das principais diferenças esteve na composição da corrente de produto de topo. No processo convencional, essa corrente apresentou quantidades significativas de BuOH, BuOAc, HOH, e uma pequena fração de HOAc. Os resultados para os componentes BuOH, BuOAc e HOH foram previstos na Sub-subseção 8.3.2 por meio do cálculo dos azeótropos. A formação dos azeótropos BuOH-BuOAc-HOH, BuOH-HOH e BuOAc-HOH nas temperaturas de 90,08 °C, 92,61 °C e 90,60 °C, respectivamente, levaram a esta composição.

Em outras palavras, ao longo da operação de DR, a temperatura de ebulição dos componentes BuOH, BuOAc e HOH foi alterada para uma temperatura menor, de modo que eles vaporizaram em uma proporção fixa entre si, respectiva a cada azeótropo. A vaporização antecipada deles prejudicou o desempenho do processo, de modo que a proporção dos azeótropos definiu a fração molar de cada componente na corrente de produto de topo.

No processo com CAE, a corrente de produto de topo apresentou uma composição rica em CHex e com uma quantidade razoável de HOH. Os demais componentes estiveram presentes em quantidades muito baixas. O emprego do CAE evitou com que o efeito azeotrópico dos componentes BuOH, BuOAc e HOH fosse predominante. Assim, menor quantidade de BuOH e de BuOAc foram perdidos como vapor.

Em continuidade, as correntes de refluxo orgânico e aquosa apresentaram composições distintas para os dois processos. A fase aquosa produzida no processo convencional foi majoritariamente composta por HOH. Os demais componentes estiveram presentes em quantidades muito baixas. No processo com CAE, a fase aquosa foi menos rica em HOH e mais rica em HOAc, de modo que foi perdido 6,05 % de HOAc, em comparação com o processo convencional.

Embora houve maior perda de HOAc, a fração molar de BuOAc perdida foi nula. Isso aconteceu devido à manutenção do BuOAc na coluna, causada pela introdução do CHex. Assim, o BuOAc não esteve presente em grandes quantidades na corrente de produto de topo. O efeito da introdução do CHex na maneira com que os demais componentes se distribuíram na coluna foi discutido na próxima sub-subseção.

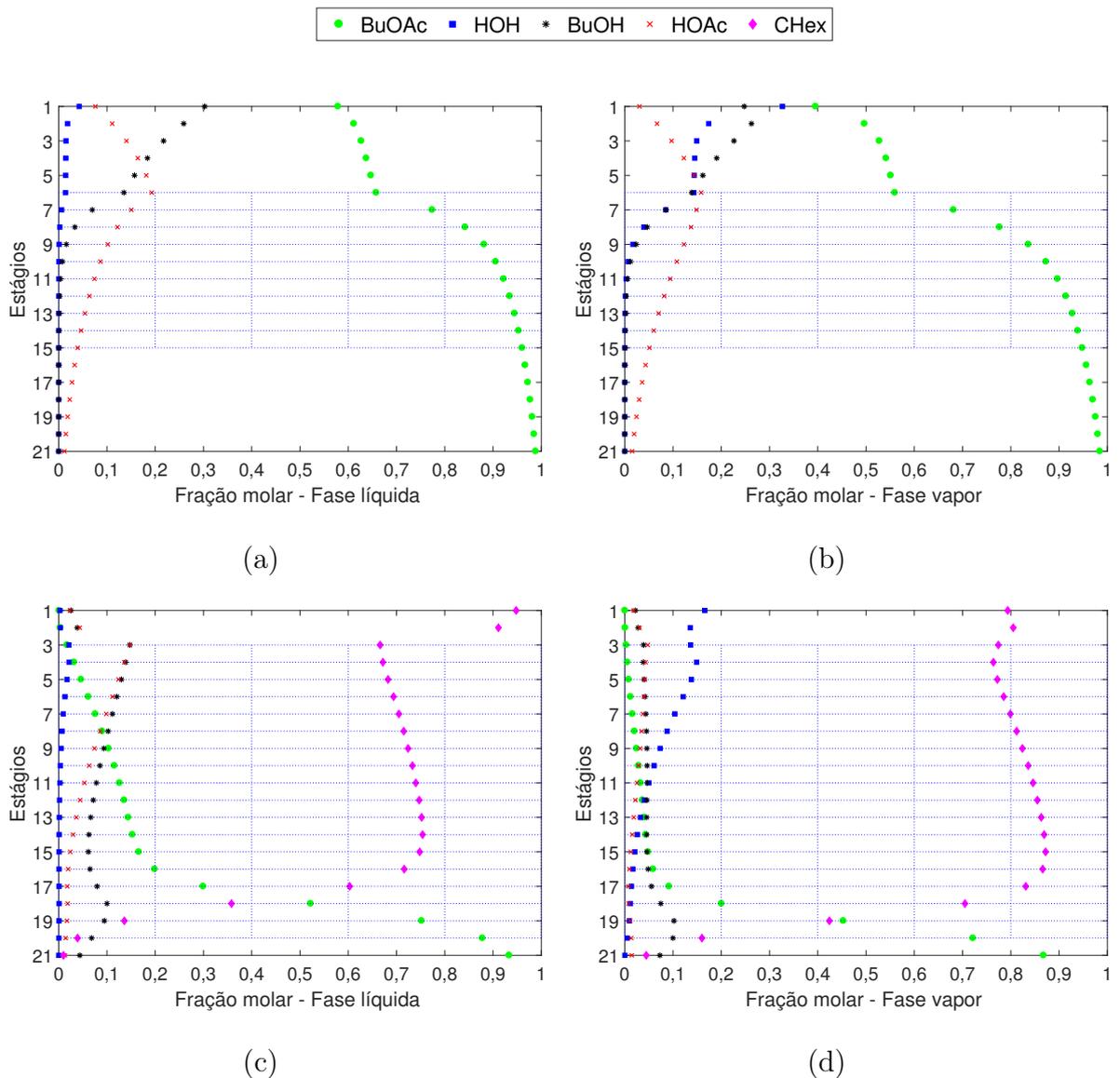
Em relação às fases orgânicas, aquela produzida no processo convencional teve composição similar à corrente de produto de topo que a originou. O BuOAc compôs em maior quantidade essa corrente. Assim, ele foi refluxado à coluna prejudicando o desempenho do processo. A presença de BuOAc na seção reativa favorece a reação de hidrólise, formando BuOH e HOAc, e portanto reduzindo a conversão dos reagentes e a pureza de BuOAc.

Em relação ao processo com CAE, sua fase orgânica foi composta quase que totalmente por CHex. Somente traços dos demais componentes foram observados. O refluxo da fase orgânica enriquecida em CHex, evitou o favorecimento da reação de hidrólise e garantiu seu uso contínuo no processo.

### 8.6.2 Distribuição da Fração Molar

Nos perfis apresentados nas Figuras 24-(a), 24-(b), 24-(c) e 24-(d) observa-se a distribuição da fração molar dos componentes envolvidos nos processos. As Figuras 24-(a) e 24-(b) se referem às fases líquido e vapor do processo convencional, respectivamente. As Figuras 24-(c) e 24-(d) se referem às fases líquido e vapor do processo com CAE, respectivamente. No processo convencional, para os perfis tanto da fase líquida quanto da fase vapor, observa-se que a seção de retificação não enriqueceu satisfatoriamente a HOH.

Figura 24: Distribuição da fração molar dos componentes ao longo da coluna. (a) e (b) Processo convencional - (c) e (d) Processo com CAE. A região hachurada indica a seção reativa.



Fonte: Autor (2018).

O motivo foi a formação dos azeótropos e a contaminação com produtos provocada pela alimentação da corrente de refluxo orgânico, ambos mencionados anteriormente. Somente uma tendência no enriquecimento da HOH foi observada para a fase vapor, visto sua maior volatilidade dentre os componentes do processo convencional. O componente mais enriquecido na seção de retificação foi o BuOH.

A partir do sexto estágio da coluna ou do primeiro estágio reativo, o BuOH foi alimentado e gradualmente enriquecido no fluxo ascendente, em uma taxa maior do que a da HOH. Isso resultou em sua perda na forma de produto de topo e reduziu sua conversão no processo. Os componentes HOAc e BuOAc foram empobrecidos, porém o BuOAc de maneira insuficiente, de modo que ele foi o principal componente no estágio número um. Os resultados sugerem a inclusão de mais estágios de retificação.

A seção reativa apresentou desempenho adequado, atuando no consumo dos reagentes e no esgotamento da HOH. O BuOH foi consumido por completo e o HOAc deixou o último estágio reativo em baixa fração molar. A HOH produzida foi empobrecida no fluxo descendente e o BuOAc foi concentrado, alcançando alta fração molar de BuOAc. Isso indica que a quantidade de estágios projetados foram suficientes para realizar a separação, e que o *holdup* de líquido especificado por estágio reativo produziu a reação direta em intensidade satisfatória.

Na seção de esgotamento a maior parte do HOAc remanescente foi separado, conferindo alta pureza de BuOAc na corrente de fundo. Observa-se que o HOAc esteve em quantidades significativas na maioria dos estágios inferiores ao de sua alimentação fresca. Foi necessário seu consumo na seção reativa e sua passagem até os últimos estágios da coluna para que ele fosse esgotado satisfatoriamente.

Para o processo com CAE a coluna de DR foi modificada de modo que a seção reativa se estendeu dos estágios 3 ao 20, resultando em 18 estágios reativos. Assim, a seção de esgotamento foi completamente condensada com a seção reativa. Em relação à seção de retificação, somente os estágios 1 e 2 não foram configurados como reativos, os demais também foram condensados com a seção reativa.

O emprego do CHex modificou a distribuição da fração molar dos componentes na coluna. Contrariamente ao processo convencional, o BuOH não foi enriquecido na seção de retificação. Após sua alimentação no estágio 3, ele foi empobrecido no fluxo ascendente e consumido no fluxo descendente. O HOAc se distribuiu de maneira similar ao BuOH, exceto pelo enriquecimento indesejável que o BuOH apresentou entre os estágios 15 e 18.

O enriquecimento do BuOH ocorreu porque a taxa da reação de esterificação atingiu um valor muito baixo. Assim, a quantidade de BuOH que entrou nos estágios foi maior do que a quantidade consumida, levando portanto ao seu acúmulo. A baixa intensidade da taxa da reação foi causada pela ausência do HOAc, que foi esgotado em uma taxa maior do que o BuOH, deixando portanto o BuOH em excesso ao longo do 15<sup>o</sup> ao 18<sup>o</sup> estágio.

Nos estágios 19 a 21, o BuOH voltou a ser empobrecido. Esse resultado foi um efeito do aumento da taxa da reação, que ocorreu devido ao aumento de temperatura provocado pela proximidade com o refeedor. Em razão disso a quantidade de BuOH consumida superou novamente a quantidade que entrou nos estágios.

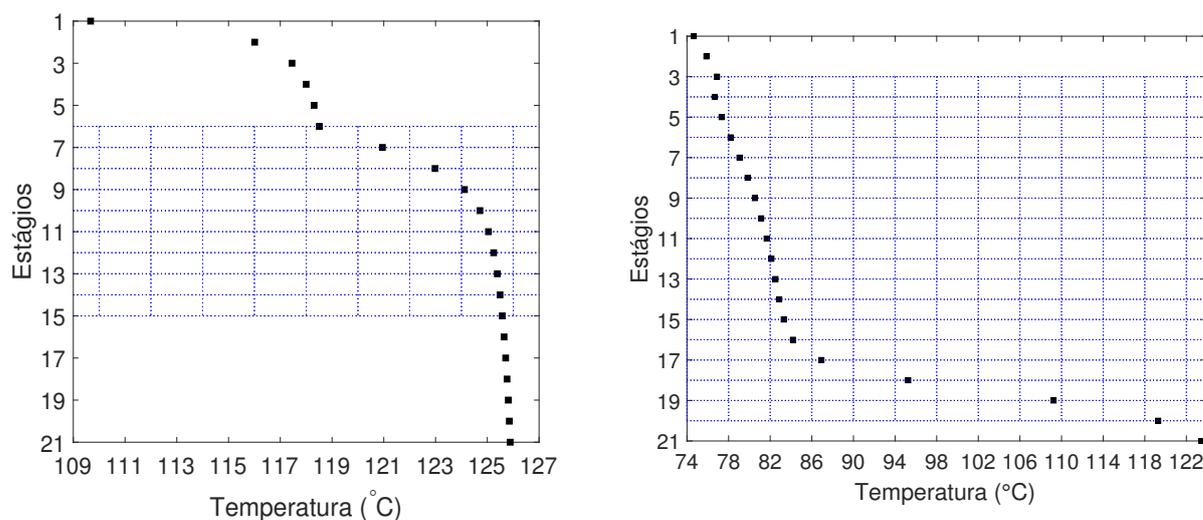
O enriquecimento indesejável do BuOH nos estágios 15 a 18 reduziu a pureza de BuOAc na corrente de produto de fundo. Apesar disso, o BuOAc foi produzido em elevada quantidade e apenas traços dele foram observados como produto de topo, devido à presença do CHex. O CHex formou um azeótropo de mínimo com a HOH e com o BuOH (com a vantagem de que a composição de BuOH nesse azeótropo é muito baixa), conforme apresentado na Tabela 21.

Esse azeótropo evitou a vaporização antecipada do BuOAc, e portanto sua retenção na corrente de produto de topo e retorno à coluna por meio da corrente de refluxo orgânico. O CHex por sua vez foi distribuído adequadamente ao longo da coluna. Sua fração molar apresentou pouca variação entre os estágios 3 e 15. Posteriormente, nos últimos estágios da coluna, com o aumento da temperatura, o CHex foi esgotado quase em sua totalidade.

### 8.6.3 Distribuição da Temperatura

As Figuras 25-(a) e 25-(b) apresentam a distribuição da temperatura da coluna de DR para os processos convencional e com CAE, respectivamente. Em ambos a temperatura partiu de um valor máximo no fundo da coluna e atingiu um mínimo em seu topo. Esse comportamento é atribuído à carga térmica introduzida no fundo da coluna na forma de vapor, originado no refeedor e que está representado como o estágio 21.

Figura 25: Distribuição da temperatura da coluna de destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. A região hachurada indica a seção reativa.



(a)

(b)

Fonte: Autor (2018).

No processo convencional a faixa de temperatura foi de aproximadamente 110 °C a 126 °C. Na seção de retificação, a temperatura partiu de 110 °C no estágio 1. Entre os estágios 1 e 2 houve o aumento até 116 °C, como consequência da troca de calor com as correntes que ascenderam dos estágios inferiores. Nos estágios seguintes a temperatura aumentou gradualmente e tendeu a alcançar um máximo em 119 °C no estágio 6.

Essa tendência foi interrompida pelo início da seção reativa. Nessa seção, a temperatura aumentou devido à natureza exotérmica da reação de esterificação — Subseção 5.2.1 — e à menor distância até o refeedor, que introduziu uma mistura vaporizada com elevada carga térmica na coluna. O aumento de temperatura na seção reativa foi expressivo até o estágio 11. A partir dele a temperatura se estabilizou, indicando que desse estágio em diante a reação ocorreu em uma taxa menor, e portanto liberou calor em menor intensidade.

A estabilização da temperatura ocorreu em aproximadamente 125 °C. Assim, do estágio 11 até o estágio 20 a temperatura variou 1 °C. O efeito da introdução de carga térmica na forma vapor por parte do refeedor teve um efeito majoritário na distribuição de temperatura, e garantiu que a seção reativa operasse em uma temperatura elevada. É importante projetar a coluna de modo que a seção reativa não alcance temperaturas prejudiciais à atividade do catalisador, afetando seu tempo de vida útil e a taxa da reação química (SAKUTH; REUSCH; JANOWSKY, 2008).

Alguns autores relataram o uso de catalisadores cujo a estabilidade térmica estava entre 125 °C e 130 °C (GANGADWALA *et al.*, 2003; SINGH *et al.*, 2005). Analogamente é importante que a seção reativa não alcance temperaturas muito baixas, pois isso reduz a taxa da reação e prejudica o desempenho do processo. Esse efeito foi observado no processo com CAE, em que a distribuição de temperatura foi afetada pela baixa temperatura de ebulição do CHex (80,72 °C) e de seu azeótropo ternário (69,28 °C) com a HOH e o BuOH.

A faixa de temperatura com o emprego do CHex foi de aproximadamente 74 °C a 122 °C. Em comparação com o processo convencional, no processo com CAE o início da seção reativa (estágio 3) não promoveu um acréscimo expressivo na temperatura, indicando que a reação alcançou uma taxa muito menor. A manutenção da baixa temperatura ocorreu devido à vaporização contínua do CHex e de seus azeótropos, além da maior distância do refeedor. Nos estágios seguintes, conforme o refeedor se tornou mais próximo, a temperatura aumentou gradualmente.

O aumento gradual foi mantido até o estágio 15. A partir daí a temperatura aumentou em uma variação significativa. Este aumento foi atribuído à proximidade com o refeedor, em consequência da carga térmica transferida pela mistura vaporizada e introduzida no processo por ele. Além disso, devido a alta volatilidade do CHex, esse componente esteve em frações molares muito baixas nos últimos estágios, não exercendo portanto seu efeito redutor de temperatura.

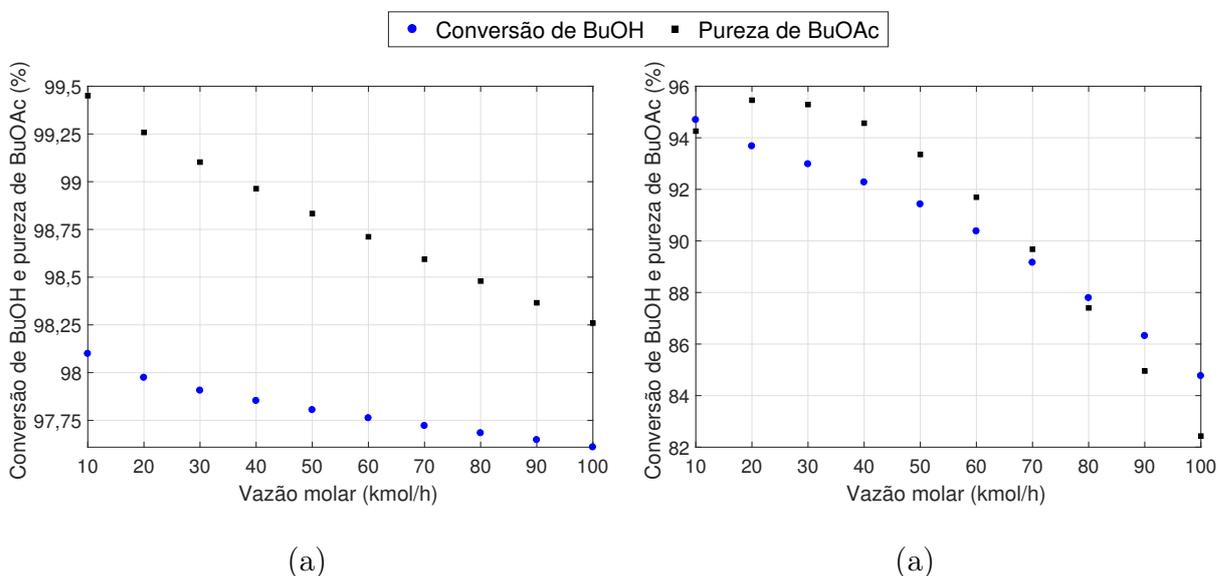
Conforme discutido na Subseção 6.1, operar a seção reativa em baixa temperatura evita a formação de DBE, e portanto garante maior pureza de BuOAc na corrente de produto de fundo. Assim, deve haver um equilíbrio entre temperaturas suficientes para a reação de esterificação ocorrer em uma taxa adequada, e temperaturas que evitem efeitos prejudiciais ao catalisador e à pureza de BuOAc.

## 8.7 Estudo Paramétrico

### 8.7.1 Influência da Vazão da Corrente de Alimentação

As Figuras 26-(a) e 26-(b) apresentam a influência da vazão da corrente de alimentação na conversão de BuOH e na pureza de BuOAc, para o processo convencional e com CAE, respectivamente. Em ambos, a especificação de baixas vazões produziu elevada conversão e pureza. A medida que a vazão aumentou, o desempenho do processo reduziu. Segundo Singh *et al.* (2005), em altas vazões, o tempo de residência dos reagentes na seção reativa não é suficiente para que estes sejam consumidos satisfatoriamente.

Figura 26: Influência da vazão da corrente de alimentação na destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE.



Fonte: Autor (2018).

Esse efeito é verificado pela variação da conversão de BuOH. No processo convencional quando a vazão foi de 10 kmol/h, a conversão foi de aproximadamente 98,10 %. Na vazão de 100 kmol/h esse valor foi reduzido para 97,61 %. O mesmo comportamento foi observado para o processo com CAE, porém com maior intensidade. A variação da vazão de 10 kmol/h para 100 kmol/h resultou na queda da conversão de 94,23 % para 82,43 %.

Embora a operação em baixas vazões resultou nos melhores valores de conversão e de pureza, há a desvantagem de que essas especificações reduziram a capacidade de produção de BuOAc. Para o processo convencional, quando os extremos de vazão são comparados, operar no maior valor resulta na queda de aproximadamente 1,2 % na pureza de BuOAc. Contudo, nessa configuração a corrente de produto de fundo possui uma vazão aproximadamente 10 vezes maior.

Em relação ao processo com CAE, a comparação dos extremos de vazão indicou uma sensibilidade maior da pureza de BuOAc, que apresentou uma queda de aproximadamente 11,83 %. Quanto maior a vazão, mais BuOAc é produzido. Assim, é necessário a orientação de métodos que avaliem custos e/ou lucros para decidir qual dessas configurações otimiza o projeto. Em síntese, a ponderação deve ser feita com base nos seguintes itens:

- Produzir pouco BuOAc, porém em elevada pureza.
- Produzir muito BuOAc, porém em baixa pureza.
- Produzir BuOAc em quantidade e pureza razoáveis.

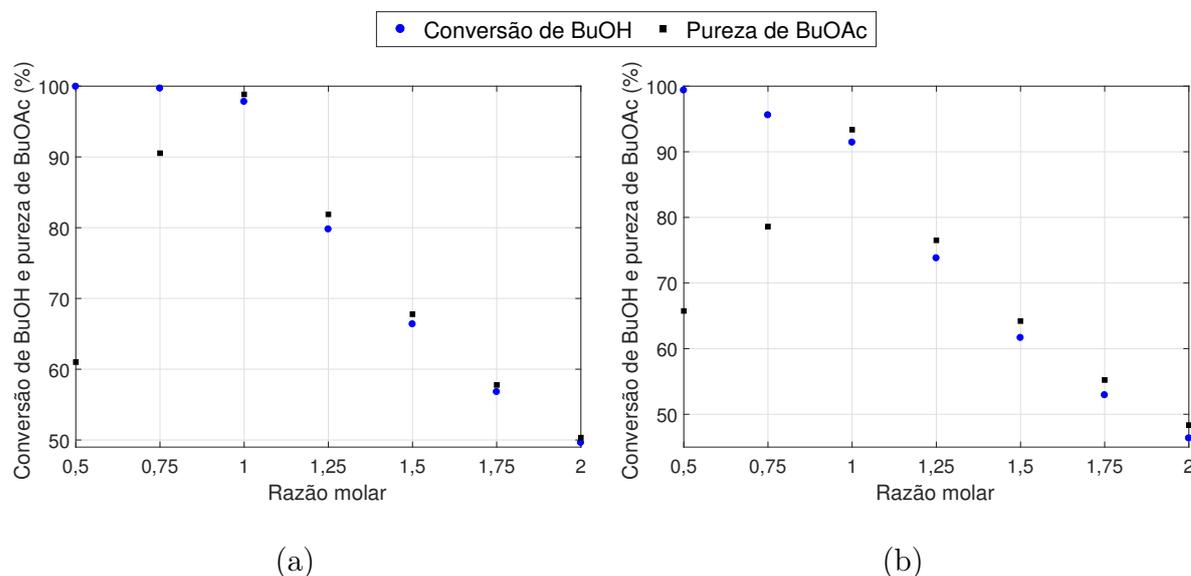
A maior sensibilidade na conversão de BuOH e na pureza de BuOAc observada para o processo com CAE, ocorreu porque nesse processo a coluna apresenta maior dependência com o tempo de residência dos reagentes. Esse comportamento é atribuído ao número de estágios reativos de cada processo. O processo com CAE possui dez estágios reativos a mais do que o processo convencional. Assim, o efeito do tempo de residência é amplificado, e a quantidade de BuOH não convergida passa a ser maior.

### 8.7.2 Influência da Razão Molar dos Reagentes na Alimentação

As Figuras 27-(a) e 27-(b) apresentam a influência da razão molar (entre os reagentes BuOH e HOAc) na corrente de alimentação em relação à conversão de BuOH e à pureza de BuOAc, para os processos convencional e com CAE, respectivamente. Em ambos, quando a razão molar se distanciou da equimolaridade, a pureza de BuOAc foi reduzida. Esse resultado era esperado conforme o coeficiente estequiométrico dos reagentes na reação de esterificação é unitário.

Quando a quantidade de HOAc alimentada foi o dobro da quantidade de BuOH (razão molar = 0,5), a conversão foi elevada e a pureza foi baixa. Dado que o HOAc foi alimentado em excesso, o motivo do desempenho obtido é que não houve BuOH suficiente para reagir com todo o HOAc, promovendo seu consumo e aumentando a quantidade de BuOAc produzida. Dessa forma a pureza na corrente de produto de fundo foi reduzida.

Figura 27: Influência da razão molar dos reagentes na corrente de alimentação em relação à destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE.



Fonte: Autor (2018).

Esses resultados são sustentados por meio da Tabela 23, que apresenta a fração molar dos componentes obtida na corrente de produto de fundo para os dois processos. Observa-se que o HOAc foi a principal impureza e esteve presente em elevada quantidade. Em relação à conversão, o excesso de HOAc promoveu o alto consumo de BuOH, o que levou aos valores apresentadas nas Figuras 27-(a) e 27-(b).

Tabela 23: Composição da corrente de produto de fundo para a razão molar BuOH/HOAc de 0,5 na alimentação.

Componente	Fração molar	
	Processo convencional	Processo com CAE
HOAc	0,3897	0,3429
BuOH	0,0003	0,0000
BuOAc	0,6100	0,6571
HOH	0,0000	0,0000
CHex	-	0,0000

Fonte: Autor (2018).

O raciocínio é análogo quando a quantidade de BuOH alimentada foi o dobro da quantidade de HOAc (razão molar = 2). O BuOH ficou em excesso na coluna por não haver HOAc suficiente para promover seu consumo. Novamente, a pureza de BuOAc foi prejudicada, porém pela presença do BuOH como impureza, conforme apresentado na Tabela 24.

Tabela 24: Composição da corrente de produto de fundo para a razão molar BuOH/HOAc de 2 na alimentação.

Componente	Fração molar	
	Processo convencional	Processo com CAE
HOAc	0,0038	0,0100
BuOH	0,4928	0,4992
BuOAc	0,5034	0,4837
HOH	0,0000	0,0100
CHex	-	0,0071

Fonte: Autor (2018).

Na razão molar de 2, a conversão de BuOH atingiu os valores mais baixos. Isso aconteceu porque a conversão adotada como parâmetro quantificador do desempenho dos processos foi baseada no BuOH. Caso a conversão quantificada fosse baseada no HOAc, os resultados apontariam baixa conversão nas razões molares abaixo da equimolaridade, e alta conversão nas razões molares acima da equimolaridade.

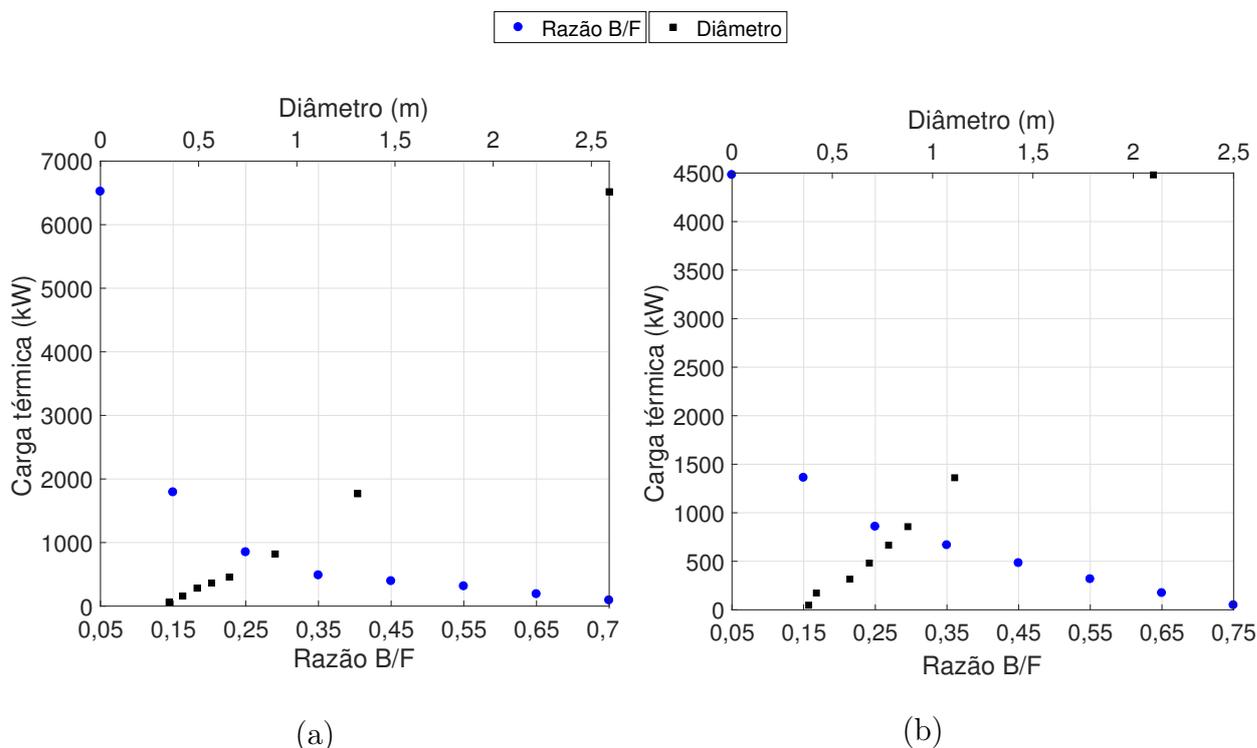
Além das baixas conversões e purezas obtidas em altas razões molares, alguns autores registraram a formação de DBE. Segundo Gangadwala *et al.* (2003) e Singh *et al.* (2005), esse composto foi verificado em processos que combinaram na seção reativa, excesso de BuOH, alta temperatura e alta carga de catalisador, contribuindo portanto para a redução da pureza de BuOAc. De acordo com o que foi discutido, a melhor opção é operar ambos os processos com uma alimentação equimolar.

### 8.7.3 Relação da Carga Térmica do Refervedor com a Razão B/F e com o Diâmetro dos Pratos da Coluna

As Figuras 28-(a) e 28-(b) apresentam as relações entre a carga térmica do refervedor, o parâmetro razão B/F e o diâmetro dos pratos da coluna, para os processos convencional e com CAE, respectivamente. Conceitualmente a razão B/F foi introduzida na Sub-subseção 7.8.1. Na Sub-subseção atual a razão B/F é reintroduzida e discutida em detalhes.

Conforme apresentado na Sub-subseção 7.8.1, a razão B/F denota uma proporção entre a vazão da corrente de produto de fundo e a vazão da corrente de alimentação. Numericamente essa não é a proporção real entre essas correntes, devido à existência de refluxo e à introdução do *make-up* no processo. A razão B/F também é uma maneira de manipular a proporção entre a corrente de produto de fundo e a corrente de produto de topo.

Figura 28: Relação entre a carga térmica do refeedor, a razão B/F e o diâmetro dos pratos. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE.



Fonte: Autor (2018).

Uma razão B/F baixa indica que a maior parte da matéria introduzida na coluna deve sair como produto de topo. Analogamente, uma razão B/F alta indica que a maior parte da matéria introduzida na coluna deve sair como produto de fundo. Assim, quando um valor de razão B/F baixo é especificado, a taxa de vaporização das misturas formadas na coluna deve ser elevada para satisfazer a demanda de vazão da corrente de produto de topo.

Para que haja a vaporização das misturas que residem nos estágios da coluna, é necessário que elas recebam calor originado do refeedor e de outras misturas no escoamento contracorrente. Nesse sentido, quanto mais calor deve ser trocado, maior é a carga térmica que tem de ser fornecida pelo refeedor, conseqüentemente maior é a taxa de vaporização, e portanto maior é a vazão da corrente de topo. Em síntese, uma razão B/F alta demanda baixa carga térmica, por outro lado, uma razão B/F baixa demanda elevada carga térmica.

Essas características levaram à relação inversa entre a razão B/F e a carga térmica do refeedor, conforme apresentado nas Figuras 28-(a) e 28-(b). A comparação dos processos convencional e com CAE permite concluir que a faixa de carga térmica exigida no processo convencional foi maior do que a exigida no processo com CAE.

Isso significa que para o processo com CAE, menos energia foi demandada para produzir a razão B/F especificada. Ou seja, de acordo com as especificações, para que determinada proporção entre a vazão das correntes de produto de topo e de produto de fundo fosse satisfeita, foi necessário consumir menos carga térmica no processo com CAE, em comparação com o processo convencional.

Esse resultado era esperado devido à introdução do CHex no processo. O CHex possui baixa temperatura de ebulição nas suas formas pura e azeotrópica (com a HOH e o BuOH). Assim, por meio dessas características, ele reduziu a temperatura de ebulição das misturas formadas pelos componentes do processo. Para os dois processos, a variação fixa da razão B/F em 0,10 unidades produziu uma variação não uniforme na carga térmica.

A diferença de carga térmica entre as razões B/F mais baixas, isto é, 0,05 e 0,15 foram de 5271,70 kW e 3601,18 kW, para os processos convencional e com CAE, respectivamente. Na mesma ordem de comparação, para as razões B/F mais altas, isto é, de 0,35 até 0,75, a maior diferença foi de 450,83 kW e 433,52 kW. O aumento da taxa de vaporização da mistura na faixa de 0,05 até 0,15 exigiu uma mudança abrupta de carga térmica.

Contrariamente, para a faixa de razão B/F de 0,35 a 0,75, foi necessário uma mudança menor. Essa diferença é atribuída ao fato de que a coluna estava restrita às seguintes especificações: vazão de 50 kmol/h para a corrente de alimentação, 0,25 kmol/h para a corrente de *make-up* e *holdup* que garantisse uma altura de líquido de 10 cm em cada prato.

Assim, conforme a taxa de vaporização deveria aumentar com a exigência do aumento de vazão da corrente de produto de topo, imposto pela redução da razão B/F, o volume de mistura ou o *holdup* em cada prato teve que aumentar em uma proporção ainda maior para que mesmo com uma taxa de vaporização mais intensa sua altura fosse mantida em 10 cm. Isso levou a um acréscimo na quantidade de mistura a ser vaporizada, e produziu um salto na carga térmica exigida.

O aumento do volume em cada prato foi refletido em seu diâmetro, que aumentou em concordância com o aumento de carga térmica. Quanto maior a carga térmica, maior o diâmetro necessário para garantir a especificação de altura de líquido nos pratos, por meio do maior volume de mistura comportado. Os maiores valores de diâmetro observados para o processo convencional ocorreram devido à maior carga térmica que esse processo exigiu.

#### 8.7.4 Influência da Carga Térmica do Refervedor e do Número de Estágios Reativos (ER)

A influência da carga térmica do refervedor e do número de ER na conversão de BuOH e na pureza de BuOAc está apresentada nas Figuras 29-(a) à 29-(d), para os processos convencional e com CAE, respectivamente. A carga térmica do refervedor está representada pela razão B/F, conforme definido na Sub-subseção 7.8.1. A relação entre a carga térmica do refervedor e a razão B/F foi discutida na Sub-subseção 8.7.3.



Na razão B/F de 0,55 os resultados foram 51,37% e 34,67 %. O motivo para a melhora do desempenho é que a especificação de baixas razões B/F levou ao retorno de uma mistura vaporizada ao processo, em taxas e temperaturas mais elevadas por meio do refeedor. Em outras palavras o líquido formador da corrente de produto de fundo foi vaporizado em maior intensidade e refluído à coluna mais vezes, residindo portanto mais tempo nos estágios e alcançando maior purificação.

A maior temperatura contribuiu para o melhor desempenho por meio do aumento da taxa da reação nos estágios reativos, garantindo elevado consumo de BuOH e produção de BuOAc. Apesar do desempenho satisfatório obtido em baixas razões B/F, nessa condição a capacidade de produção de BuOAc é reduzida e o custo com vapor é elevado, devido ao alto requerimento de carga térmica do refeedor. O contrário ocorre em razões B/F elevadas.

Nas Figuras 29-(c) e 29-(d) algumas exceções foram observadas. A razão B/F de 0,75 produziu resultados melhores do que aqueles produzidos em razões inferiores (0,45). Isso também ocorreu para a razão de 0,65. A esse desvio atribuí-se o fato de que, conforme a vazão da corrente de produto de fundo aumentou simultaneamente com a razão B/F, os reagentes residiram mais tempo nos estágios inferiores do que nos demais.

Assim, dado que as maiores temperaturas estão nos estágios inferiores, a reação de esterificação ocorreu em maior intensidade. Esse resultado não foi observado em razões B/F menores porque a carga térmica não se distribui uniformemente. Na razão B/F de 0,05 a carga térmica introduzida no processo foi muito maior do que aquela introduzida na razão B/F de 0,15. Entretanto, a diferença entre as cargas térmicas foi muito menor entre as razões B/F de 0,45 a 0,75.

Assim, a distribuição de temperatura entre as colunas que operaram com razões B/F de 0,05 e 0,15 é significativamente diferente. De modo que a temperatura nos estágios intermediários da coluna que operou na razão B/F de 0,05 é similar àquela nos estágios inferiores da coluna que operou com razão B/F de 0,15. Em continuidade, essas exceções não foram observadas nas Figuras 29-(a) e 29-(b), porque a faixa de variação da temperatura naquele processo foi pequena quando comparada com a do processo com CAE (Figuras 25-(a) e 25-(b)).

- Influência do Número de Estágios Reativos

De acordo com as Figuras 29-(a), 29-(b), 29-(c) e 29-(d), observa-se que o aumento no número de ER levou ao aumento da conversão e da pureza. Tian et. al. (2012) associou o aumento do número de ER ao aumento do número de reatores CSTR em série. Quanto maior o número de ER, maior o tempo de residência dos reagentes na seção reativa.

Uma característica do aumento do número de ER é o quanto que a conversão e a pureza variam. Para o processo convencional, na razão B/F de 0,15, o aumento de 1 para 3 ER produziu uma variação de aproximadamente 33,14 % e 48,81 % para a conversão e para a pureza, respectivamente. Na razão B/F de 0,25, essa variação foi de aproximadamente 46,55 % e 60,85 %. Isso indica que com poucos ER, o desempenho do processo é sensível à adição de mais ER.

Ademais, conforme descrita por Singh *et al.* (2005), a reação é razoavelmente rápida, e poucos ER podem produzir bons resultados. Em relação ao processo com CAE, o número de *estágios não reativos*<sup>1</sup> inviabilizou a simulação do processo com um número baixo de ER, visto que a coluna se tornaria muito pequena. Independentemente, o processo com CAE requereu um número maior de ER para alcançar um desempenho adequado.

De acordo com a Figura 29-(b), na razão B/F de 0,15 o processo convencional requereu somente três ER para alcançar uma pureza da ordem de 95 %. No processo com CAE, Figura 29-(d), essa pureza foi alcançada com 25 ER. Isso aconteceu pois no processo com CAE a reação de esterificação ocorreu sob uma temperatura mais baixa devido a ação do CHex, alcançando portanto uma taxa menor.

Embora o aumento do número de ER tenha melhorado o desempenho do processo, todas as figuras apresentadas indicaram que há um número máximo de ER, de modo que a partir desse número, a inclusão de mais ER não acrescenta na conversão e na pureza. Além disso, se considerado que somente valores iguais ou superiores a 90 % são satisfatórios para a conversão e para a pureza, conclui-se que uma combinação ótima para os processos convencional e com CAE é:

- Processo convencional: razão B/F entre 0,05 e 0,25; número de ER entre 3 e 9.
- Processo com CAE: razão B/F entre 0,05 e 0,15; número de ER entre 9 e 21.

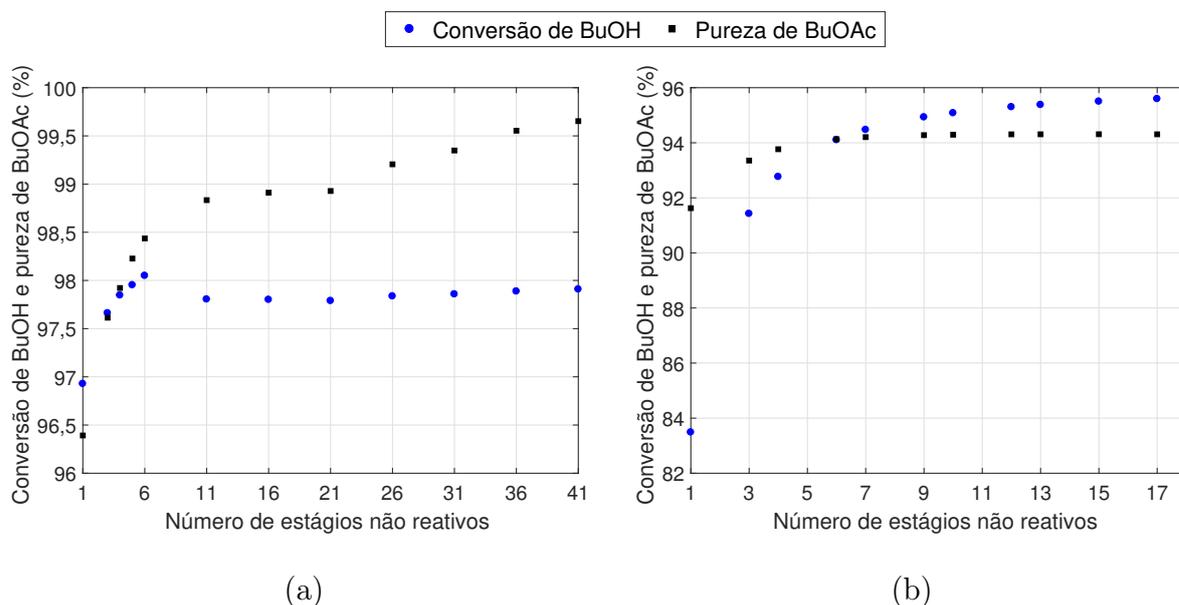
### 8.7.5 Influência do Número de Estágios Não Reativos (ENR)

A influência do número de ENR na conversão de BuOH e na pureza de BuOAc está apresentada nas Figuras 30-(a) e 30-(b), para os processos convencional e com CAE, respectivamente. Na contagem do número de ENR foi considerado o refeedor, assim um número de ENR como 21, indica que houveram 20 ENR na coluna e o 21<sup>o</sup> foi o refeedor. Para o caso em que o número de ENR foi 1, a coluna operou somente com o refeedor e os *estágios reativos*.

---

<sup>1</sup>Três para o processo com CAE e 11 para o processo convencional, conforme apresentado na Tabela 5.

Figura 30: Influência da variação do número de estágios não reativos na destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE.



Fonte: Autor (2018).

Além disso, para o processo convencional, quando a configuração correspondeu a um número par de ENR, priorizou-se acrescentar o ENR excedente na seção de esgotamento. Dessa forma, a disposição para 16 ENR por exemplo, foi de 7 estágios na seção de retificação, 8 na seção de esgotamento e um como refeedor. Isso não ocorreu para o processo com CAE, porque todos os seus ENR foram posicionados na seção de retificação.

No processo convencional foi obtida leve melhora na conversão e melhora expressiva na pureza, conforme os ENR foram adicionados. A conversão foi pouco influenciada, de modo que a maior variação registrada foi de aproximadamente 0,98 %. Isso aconteceu devido à sua dependência ser mais forte com os parâmetros reativos do que com os não reativos. De outra perspectiva, o aumento do número de ENR não influenciou na taxa da reação de esterificação.

A pureza de BuOAc aumentou gradualmente conforme os ENR foram adicionados. Diferentemente da conversão, a pureza de BuOAc é consideravelmente dependente dos parâmetros da seção de esgotamento. A adição dos ENR aumentou a capacidade de separação da coluna e permitiu que o BuOAc fosse enriquecido no fluxo descendente. Para o processo com CAE, a conversão e a pureza variaram pouco com a adição de ENR.

A manutenção dos valores de conversão e de pureza é atribuída à configuração em que a coluna operou. O número de *estágios reativos*, 18, foi suficiente para promover a reação de esterificação e as separações. Em razão disso o desempenho da coluna estava próximo ao seu máximo quando houve a adição dos ENR. Em exceção a essas observações, a conversão variou aproximadamente 12,15 % quando o número de ENR variou de 1 para 3.

A explicação para esse desvio é de que conforme a alimentação dos reagentes foi especificada no primeiro *estágio reativo* e na configuração com 1 ENR havia somente o refervedor, todos os estágios da coluna foram reativos e a alimentação foi feita no topo da coluna. Desse modo, uma vez que o BuOH era alimentado, a parte dele que era vaporizada saía da coluna como corrente de produto de topo.

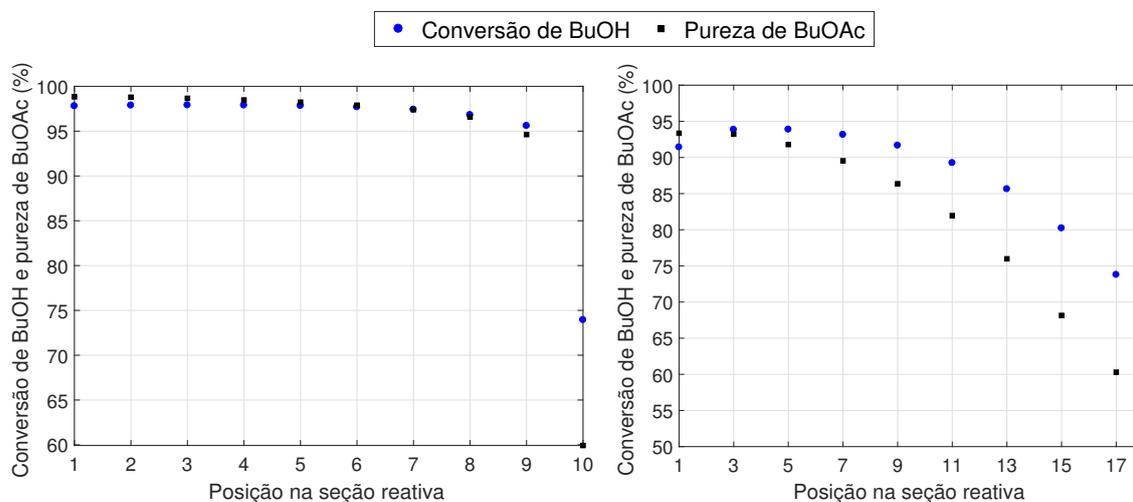
Quando 2 ENR foram adicionados, resultando em um total de 3 ENR, a alimentação passou a ser feita no terceiro estágio da coluna. Assim, o BuOH passou a se concentrar na seção reativa e sua perda para a corrente de topo foi reduzida, o que levou a seu consumo e portanto maior conversão. De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 30-(a) e 30-(b), conclui-se que uma faixa adequada de ENR, que apresenta bons resultados e que a partir dela a adição de ENR não produz uma melhora no desempenho do processo, é de 26 à 41 e de 6 à 8, para os processos convencional e com CAE, respectivamente.

### 8.7.6 Influência da Posição da Corrente de Alimentação na Seção Reativa

As Figuras 31-(a) e 31-(b) apresentam a influência da posição da corrente de alimentação na seção reativa em relação ao desempenho dos processos convencional e com CAE, respectivamente. As posições identificadas no eixo *Posição na seção reativa* denotam os seguintes estágios da coluna:

- Processo convencional: posição 1 à 10 = 6<sup>o</sup> ao 15<sup>o</sup> estágio.
- Processo com CAE: posição 1 à 18 = 3<sup>o</sup> ao 20<sup>o</sup> estágio.

Figura 31: Influência da posição da corrente de alimentação na destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE.



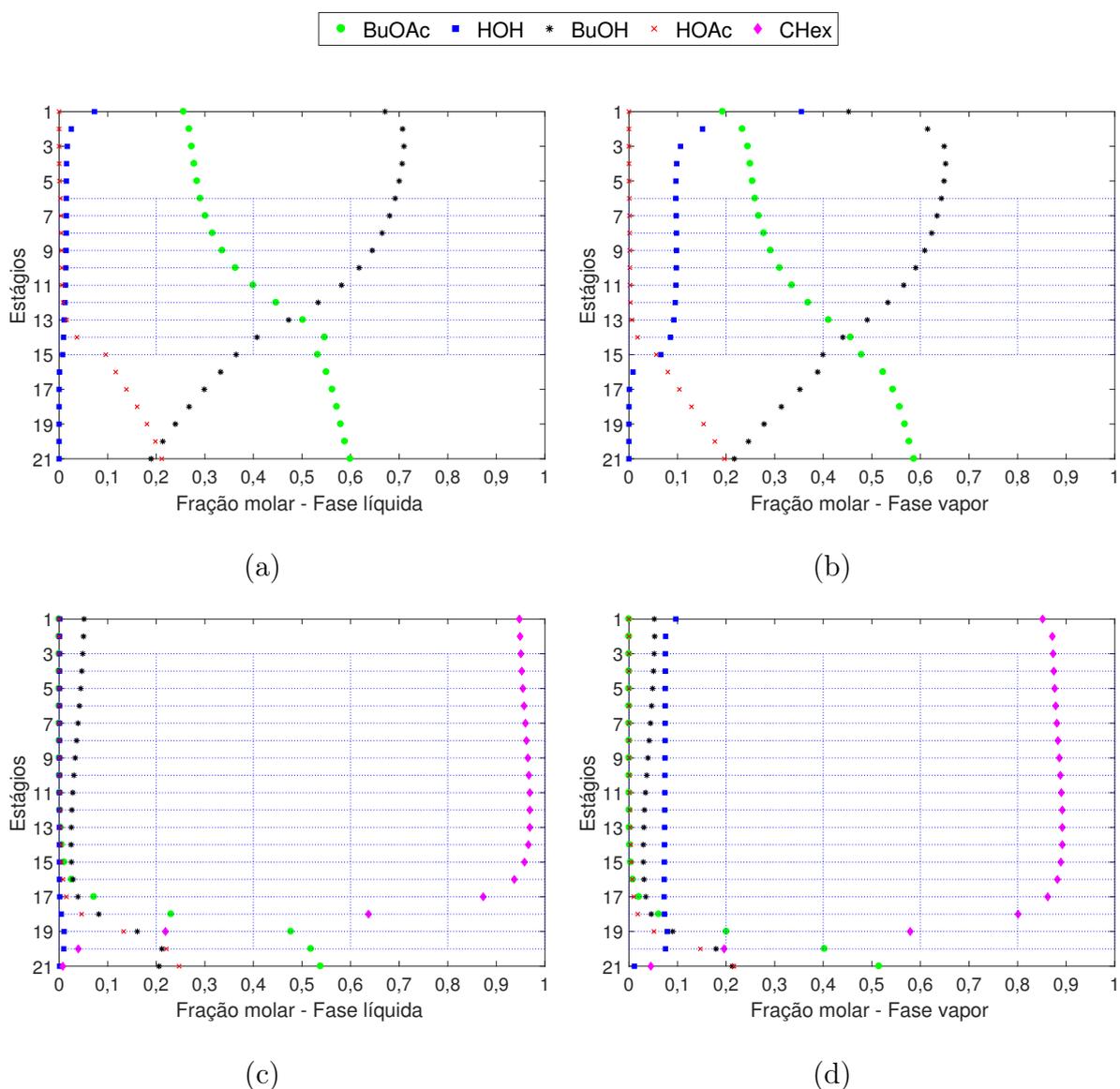
(a)

(b)

Fonte: Autor (2018).

Nas Figuras 31-(a) e 31-(b) observa-se que quanto mais próxima do topo da seção reativa a alimentação foi posicionada, melhores resultados foram obtidos. A alimentação posicionada no fundo da seção reativa levou ao pior desempenho. As Figuras 32-(a), 32-(b), 32-(c) e 32-(d) apresentam a distribuição da fração molar dos componentes envolvidos nos processos. As Figuras 32-(a) e 32-(b) se referem às fases líquido e vapor do processo convencional, respectivamente. As Figuras 32-(c) e 32-(d) se referem às fases líquido e vapor do processo com CAE.

Figura 32: Distribuição da fração molar dos componentes ao longo da coluna com a alimentação localizada no fundo da seção reativa. (a) e (b) Processo convencional - (c) e (d) Processo com CAE. A região hachurada indica a seção reativa.



Fonte: Autor (2018).

De acordo com as Figuras 32-(a), 32-(b), 32-(c) e 32-(d), em ambos os processos quando a alimentação foi posicionada no fundo da seção reativa os reagentes não foram bem distribuídos. O BuOH foi distribuído ao longo das seções reativas e de esgotamento, porém o HOAc foi principalmente enriquecido no fluxo descendente, o que resultou em sua residência nos últimos estágios da coluna. Dessa forma, o contato dos reagentes na seção reativa foi reduzido e prejudicou a taxa da reação de esterificação.

A explicação dos resultados obtidos é atribuída à tendência que o HOAc e o BuOH possuem em compor o fluxo descendente, devido ao azeótropo ternário e intermediário que esses componentes formam com o BuOAc a 122,85 °C (Tabela 18). Dada essa informação, quando os reagentes foram alimentados no *topo* da seção reativa, havia uma série de estágios reativos a serem percorridos pelo fluxo descendente ao longo da coluna.

Dessa maneira alguns benefícios foram observados para os processos, como:

- O consumo do HOAc na seção reativa devido ao seu enriquecimento no fluxo descendente.
- A não residência do HOAc nos últimos estágios da coluna, o que prejudicaria a pureza de BuOAc na corrente de produto de fundo.
- A garantia do escoamento da HOH somente fora da seção reativa, o que evitou a redução da taxa da reação de esterificação e a ocorrência da reação reversa, isto é, da reação de hidrólise.

Entretanto, quando os reagentes foram alimentados no fundo da seção reativa, não haviam estágios reativos a serem percorridos pelo fluxo descendente. Assim os estágios reativos não receberam uma distribuição adequada do HOAc, que por sua vez residiu nos últimos estágios da coluna e compôs significativamente a corrente de produto de fundo.

Em relação ao BuOH, ele apresentou melhor distribuição em comparação com o HOAc devido à característica do BuOH de formar um azeótropo ternário e de mínimo com o BuOAc e com a HOH a 90,08 °C para o processo convencional, e com o BuOAc e com CHex a 69,28 °C para o processo com CAE. A formação desses azeótropos permitiu a vaporização do BuOH e evitou sua concentração no fluxo descendente.

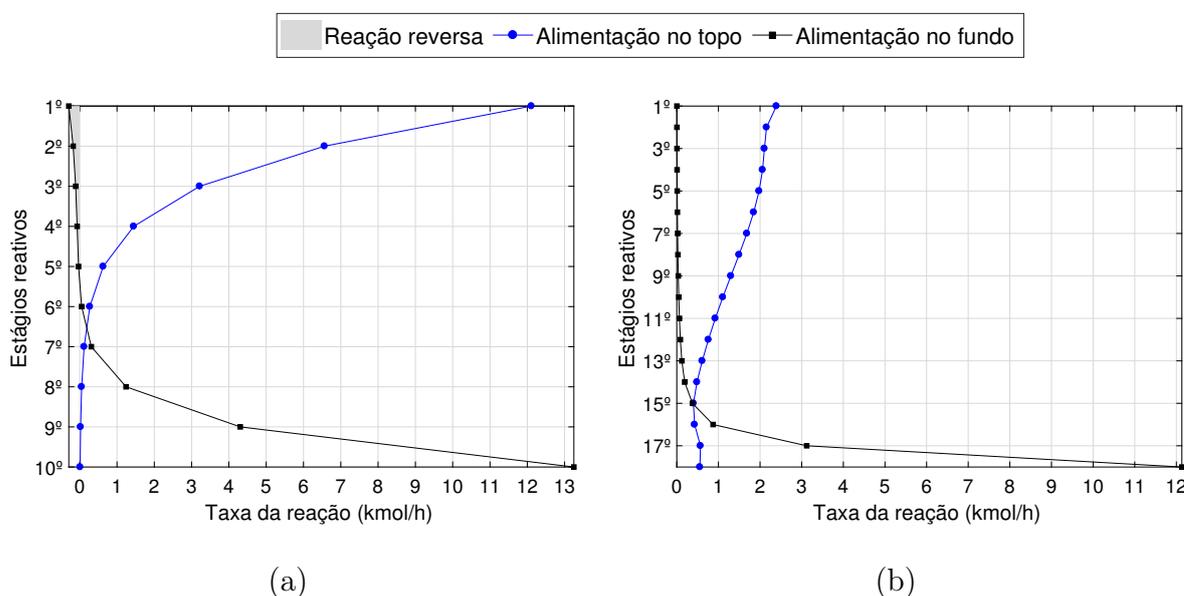
Outro efeito prejudicial aos processos foi a geração instantânea dos produtos nos últimos estágios da coluna. Dessa maneira, uma vez que a HOH é um dos componentes mais voláteis do sistema, ela ascendeu ao longo de toda a seção reativa. Quando parte da fração molar da HOH condensou no escoamento contracorrente, houve o encontro com o BuOAc na fase líquida. No processo convencional, o contato entre esses componentes levou à reação reversa, que é verificada por meio da Figura 33-(a)<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>A contagem de estágios apresentada no eixo *Estágios reativos* é particular da seção reativa. Sua correspondência com todos os estágios da coluna está na faixa do 6<sup>o</sup> ao 15<sup>o</sup> estágio para o processo convencional e do 3<sup>o</sup> ao 20<sup>o</sup> estágio para o processo com CAE. As demais figuras com esse eixo foram denotadas igualmente.

No processo com CAE a presença de HOH e de BuOAc na seção reativa resultou em uma drástica redução da taxa da reação, conforme apresentado na Figura 33-(b). Nas Figuras 33-(a) e 33-(b), a alimentação posicionada no fundo da seção reativa produziu o maior valor de taxa da reação para um único estágio. Isso aconteceu porque essa configuração combinou uma alta concentração dos reagentes com uma alta temperatura, obtida pelo fato do fundo da seção reativa estar mais próximo do refeedor.

Figura 33: Perfis de taxa da reação para a alimentação posicionada no topo e no fundo da seção reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE.



Fonte: Autor (2018).

Apesar do maior valor de taxa alcançado para a configuração com a alimentação no fundo da seção reativa, de uma maneira geral, a configuração com a alimentação no *topo* produziu um valor líquido maior para os dois processos. O somatório das taxas obtidas em todos os estágios relativos renderam aproximadamente:

Processo convencional:

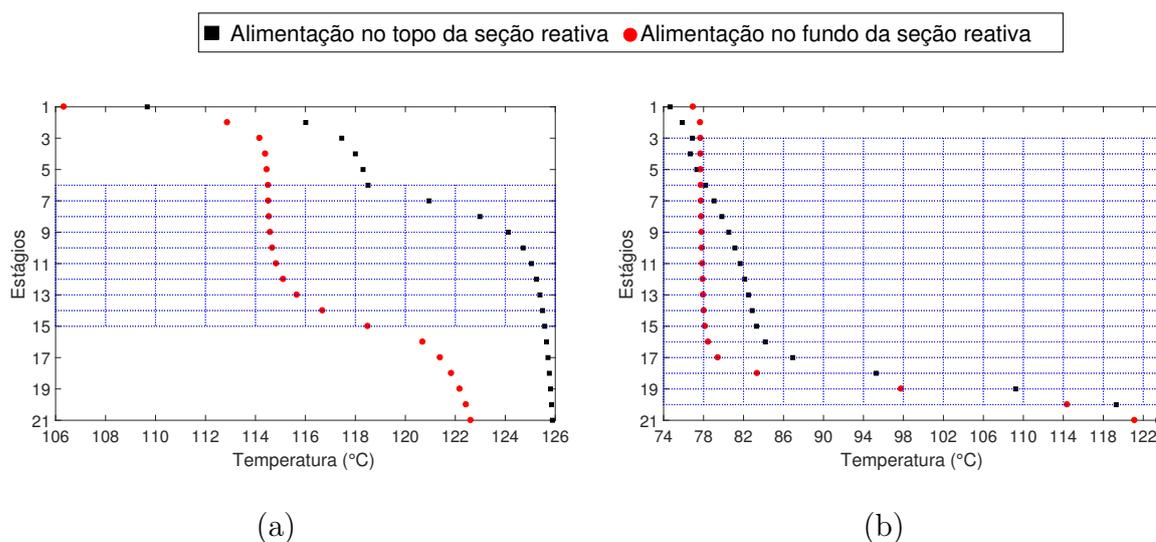
- Alimentação no topo da seção reativa: 24,45 kmol/h
- Alimentação no fundo da seção reativa: 18,49 kmol/h

Processo com CAE:

- Alimentação no topo da seção reativa: 22,85 kmol/h
- Alimentação no fundo da seção reativa: 17,13 kmol/h

Devido a alimentação no fundo da seção reativa ter produzido uma taxa líquida menor, a distribuição de temperatura foi modificada por meio da redução da liberação de calor, dada a natureza exotérmica da reação. Assim, temperaturas menores foram obtidas em relação àquelas da alimentação posicionada em estágios superiores, como pode ser observado nas Figuras 34-(a) e 34-(b).

Figura 34: Comparação da distribuição das temperaturas obtidas com a corrente de alimentação posicionada no topo e no fundo da seção reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. A região hachurada indica a seção reativa.



Fonte: Autor (2018).

Em síntese, conclui-se que para a alimentação posicionada no fundo da seção reativa os fenômenos descritos resultaram na redução da taxa da reação de esterificação. Em consequência, um desempenho pior foi obtido quando comparado com àquele para alimentação posicionada no topo da seção reativa. Em ambos os processos, o enriquecimento do HOAc na seção de esgotamento reduziu drasticamente a pureza de BuOAc na corrente de fundo.

A alimentação no topo permitiu que a seção reativa consumisse grande parte do HOAc. Permitiu também que os estágios inferiores esgotassem o HOAc remanescente, conferindo alta pureza de BuOAc na corrente de produto de fundo. O enriquecimento da HOH aconteceu na seção de retificação, evitando a reação reversa. O BuOH foi bem distribuído ao longo da coluna, o que levou à sua alta conversão.

### 8.7.7 Influência da Localização da Seção Reativa na Coluna

A localização da seção reativa foi avaliada em três regiões da coluna de cada processo. Em cada região foi estudada a taxa da reação, a conversão de BuOH e a pureza de BuOAc. Os resultados estão apresentados nas Figuras 35-(a) e 35-(b), para os processos convencional e com CAE, respectivamente. Em todas as configurações a alimentação foi realizada no primeiro estágio reativo.

Os eixos *Estágios reativos* não necessariamente representam a numeração real dos estágios da coluna, estes representam uma numeração particular da seção reativa. Assim a correspondência com os estágios da coluna é dada por:

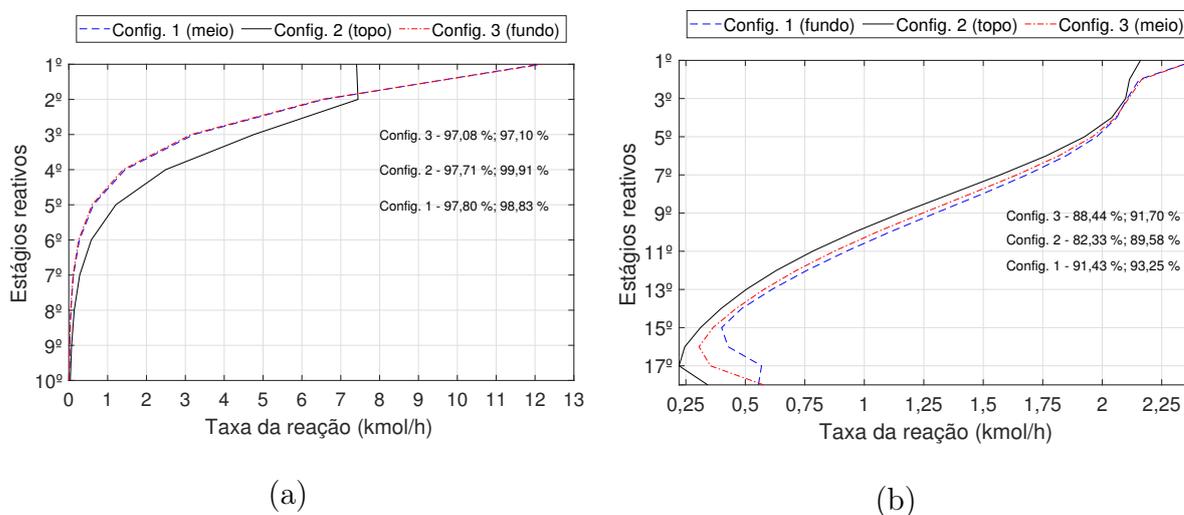
Processo convencional:

- Configuração 1: meio da coluna - 6<sup>o</sup> ao 15<sup>o</sup> estágio.
- Configuração 2: topo da coluna - 1<sup>o</sup> ao 10<sup>o</sup> estágio.
- Configuração 3: fundo da coluna - 11<sup>o</sup> ao 20<sup>o</sup> estágio.

Processo com CAE:

- Configuração 1: fundo da coluna - 3<sup>o</sup> ao 20<sup>o</sup> estágio.
- Configuração 2: topo da coluna - 1<sup>o</sup> ao 18<sup>o</sup> estágio.
- Configuração 3: meio da coluna - 2<sup>o</sup> ao 19<sup>o</sup> estágio.

Figura 35: Taxa da reação de esterificação para diferentes localizações da seção reativa na coluna e o seu efeito no processo. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE.



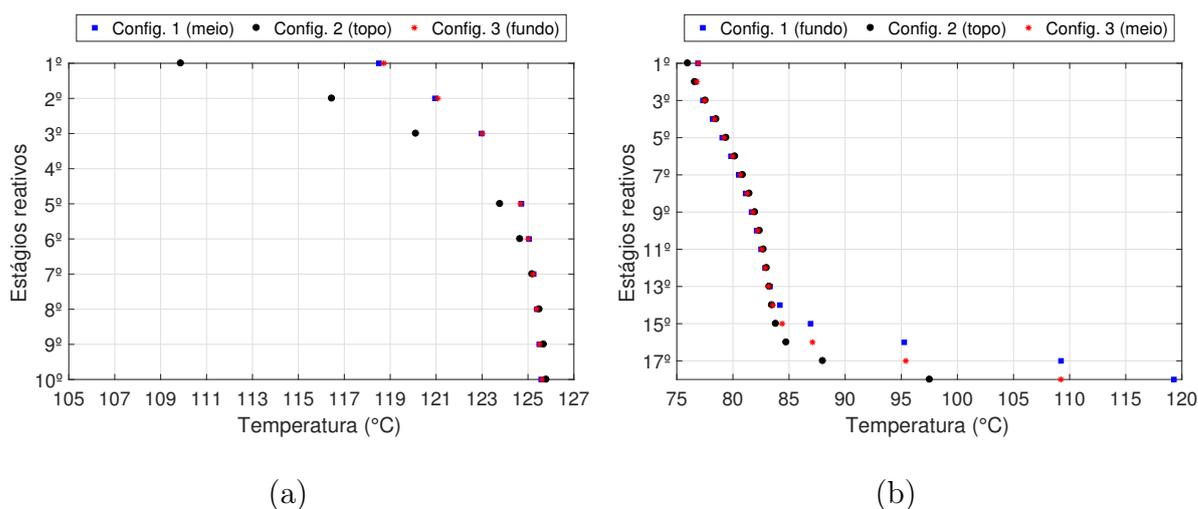
Fonte: Autor (2018).

- Processo Convencional

Em relação ao processo convencional, observa-se que as reações alcançaram maiores taxas nas Configurações 3 e 1, sobrepostas no gráfico. A taxa da reação é dependente da temperatura, quanto maior foi a temperatura, maior foi a taxa. O valor máximo de temperatura foi registrado no fundo da coluna, devido ao refeedor estar posicionado nesse local. Assim, as configurações localizadas nos estágios mais inferiores alcançaram as maiores taxas.

A Configuração 2 produziu uma reação com taxa limitada à aproximadamente 7,45 kmol/h, alcançada no segundo estágio reativo. Entre o primeiro e o segundo estágio reativo a Configuração 2 manteve a taxa da reação. A relação da temperatura com a taxa da reação é reforçada por meio dos resultados da Figura 36-(a). Essa figura apresenta a distribuição de temperatura nas seções reativas das configurações estudadas.

Figura 36: Distribuição de temperatura ao longo da coluna para diferentes posições da seção reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE.



Fonte: Autor (2018).

O eixo denominado *estágios reativos* apresenta a mesma característica de contagem de estágios das Figuras 35-(a) e 35-(b). A análise conjunta das Figuras 35-(a) e 36-(a) permite entender o motivo pelo qual a taxa da reação da Configuração 2 foi aproximadamente constante entre o primeiro e o segundo estágio reativo. A taxa da reação tendeu a reduzir à medida que se avançou nos estágios reativos, devido aos reagentes estarem em uma concentração inferior ao estágio anterior, uma vez que foram consumidos. Em contrapartida, a temperatura aumentou à medida que se avançou nos estágios reativos.

O aumento de temperatura do primeiro para o segundo estágio reativo resultou na manutenção da taxa da reação. Esse aumento foi de aproximadamente 6,60 °C, valor significativamente maior em relação aos observados na Configuração 1 e 3, que foram de aproximadamente 2,40 °C e 2,35 °C, respectivamente.

Em síntese, as Configurações 3 e 1 estiveram submetidas às maiores temperaturas ao longo da maior parte da seção reativa. A Configuração 2 alcançou os menores valores de temperatura, portanto a taxa da reação nela não chegou à valores tão elevados quanto das demais configurações.

Em relação à conversão e à pureza, de acordo com a Figura 35 os valores alcançados foram similares. O maior valor de conversão foi obtido com a Configuração 1. A maior pureza foi produzida pela Configuração 2 e a pior pela Configuração 3. Quanto mais próxima do topo da coluna a seção reativa estava localizada, mais estágios de separação estiveram disponíveis para a purificação do BuOAc, pois mais extensa foi a seção de esgotamento.

Dessa forma, a Configuração 2 se beneficiou de uma seção de esgotamento mais extensa. Em contrapartida, a Configuração 3 teve a seção reativa e a de esgotamento localizadas nos mesmos estágios. Logo, não havia um número de estágios suficiente para esgotar os demais componente da corrente de produto de fundo até um nível elevado.

- Processo com CAE

No processo com CAE a seção reativa foi mais extensa do que no processo convencional (oito estágios reativos a mais), porém as colunas foram especificadas com o mesmo número de estágios. Em razão disso, a seção reativa do processo com CAE ocupou quase toda a coluna, reduzindo a seção de retificação para dois estágios, e mesclando a seção de esgotamento com a reativa. Desse modo, as configurações especificadas representaram pouca diferença no projeto da coluna e nos perfis de taxa observados.

Apesar dessas características, devido à reação de esterificação ter alcançado baixos valores de taxa, as pequenas diferenças obtidas impactaram significativamente o desempenho do processo. Conforme apresentado na Figura 35-(b), a maior taxa da reação e consequentemente o melhor desempenho foram alcançados na Configuração 1. O motivo foi a exposição da seção reativa à maiores temperaturas, conforme apresentado na Figura 36-(b).

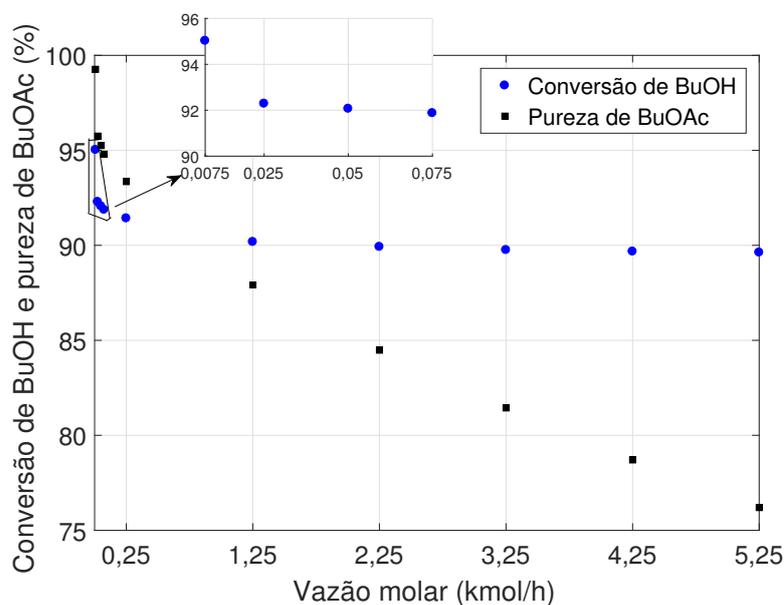
Para todas as configurações, a maior temperatura foi observada principalmente nos últimos estágios da seção reativa. Assim, como a Configuração 1 se estendeu até o estágio adjacente ao refeedor, ela se beneficiou de maiores temperaturas, aumentando a conversão de BuOH e produzindo mais BuOAc. Com base nas discussões realizadas conclui-se que a melhor localização para cada processo é:

- Processo convencional: meio - 6<sup>o</sup> ao 15<sup>o</sup> estágio.
- Processo com CAE: fundo - 3<sup>o</sup> ao 20<sup>o</sup> estágio.

### 8.7.8 Influência da Vazão da Corrente de *Make-up*

A Figura 37 apresenta a influência da vazão da corrente de *make-up* na conversão de BuOH e na pureza de BuOAc para o processo com CAE. Observa-se que quanto menor foi a vazão da corrente de *make-up*, melhor foi o desempenho do processo. Esse comportamento é atribuído à característica do CHex em reduzir a temperatura do processo. A comparação da distribuição de temperatura entre os processos convencional e com CAE foi apresentada nas Figuras 25-(a) e 25-(b).

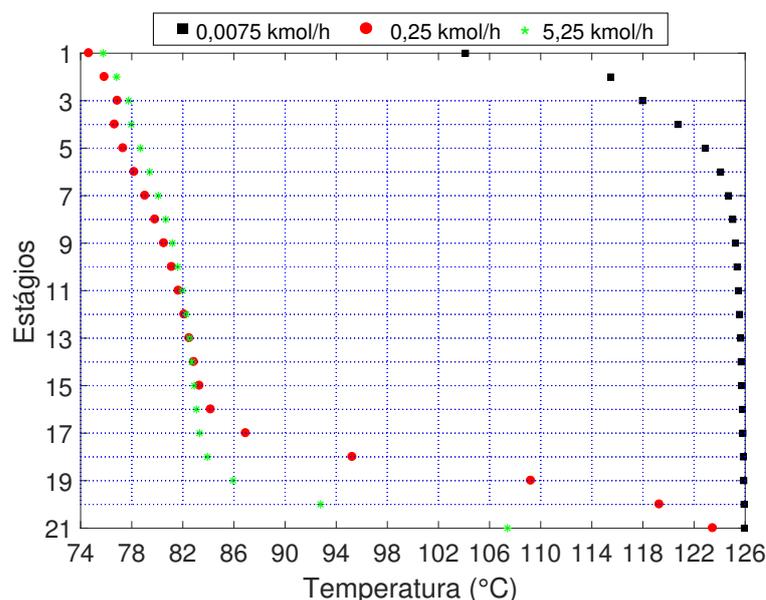
Figura 37: Influência da vazão da corrente de *make-up* na destilação reativa.



Fonte: Autor (2018).

Nessas figuras foi provada que a baixa temperatura de ebulição do CHex como componente puro e como azeótropo de mínimo com o BuOH e com a HOH, promoveu a redução da temperatura nos estágios da coluna do processo com CAE. Assim, quanto menor a quantidade de CHex introduzida no processo, menor é a redução da temperatura. Esse fenômeno está representado na Figura 38, que compara a distribuição de temperatura nas vazões da corrente de *make-up* de 0,25 kmol/h, de 0,0075 kmol/h e de 5,25 kmol/h.

Figura 38: Comparação da distribuição da temperatura do processo com CAE para as vazões da corrente de *make-up* de 0,0075 kmol/h, de 0,25 kmol/h e de 5,25 kmol/h.



Fonte: Autor (2018).

Observa-se que nas vazões de 0,0075 kmol/h, o processo alcançou temperaturas superiores em relação às alcançadas nas vazões de 0,25 kmol/h e de 5,25 kmol/h. Os maiores valores de temperatura permitiram que a reação atingisse uma taxa maior, o que aumentou o consumo de BuOH e a produção de BuOAc. Apesar da melhoria no desempenho, há uma quantidade mínima de CHex que deve ser empregada para que o efeito de CAE seja exercido.

A Tabela 25 apresenta a composição da corrente de produto de topo obtida para as vazões especificadas para a corrente de *make-up*. Com base na fração molar de BuOAc, observa-se que na vazão de 0,0075 kmol/h o CHex não exerceu o efeito de CAE, o que resultou na perda elevada de BuAOC, de BuOH e de algum HOAc para a corrente de produto de topo. Dessa maneira o processo com CAE operou como o processo convencional.

O modo de operação do processo com CAE resultou no aumento da conversão de BuOH e da pureza de BuOAc, porém o requerimento de carga térmica do reator e o diâmetro dos pratos também aumentaram. A Tabela 26 apresenta a relação da vazão da corrente de *make-up* com o diâmetro dos pratos. Observa-se que o maior diâmetro foi obtido na vazão de 0,0075 kmol/h, confirmando o elevado consumo de carga térmica, uma vez que o diâmetro é diretamente dependente da carga térmica, conforme discutido na Sub-subseção 8.7.3.

Tabela 25: Composição da corrente de produto de topo para diferentes vazões da corrente de *make-up*.

Vazão (kmol/h)	Fração molar				
	HOAc	BuOH	BuOAc	HOH	CHex
0,0075	0,0604	0,1140	0,3272	0,2428	0,2555
0,0250	0,0181	0,0217	0,0003	0,1701	0,7898
0,0500	0,0181	0,0218	0,0003	0,1692	0,7906
0,0750	0,0182	0,0218	0,0002	0,1684	0,7913
0,2500	0,0183	0,0220	0,0003	0,1659	0,7936
1,2500	0,0186	0,0226	0,0003	0,1563	0,8022
2,2500	0,0187	0,0230	0,0003	0,1503	0,8077
3,2500	0,0187	0,0237	0,0003	0,1450	0,8126
4,2500	0,0187	0,0237	0,0003	0,1401	0,8171
5,2500	0,0187	0,0241	0,0003	0,1358	0,8211

Fonte: Autor (2018).

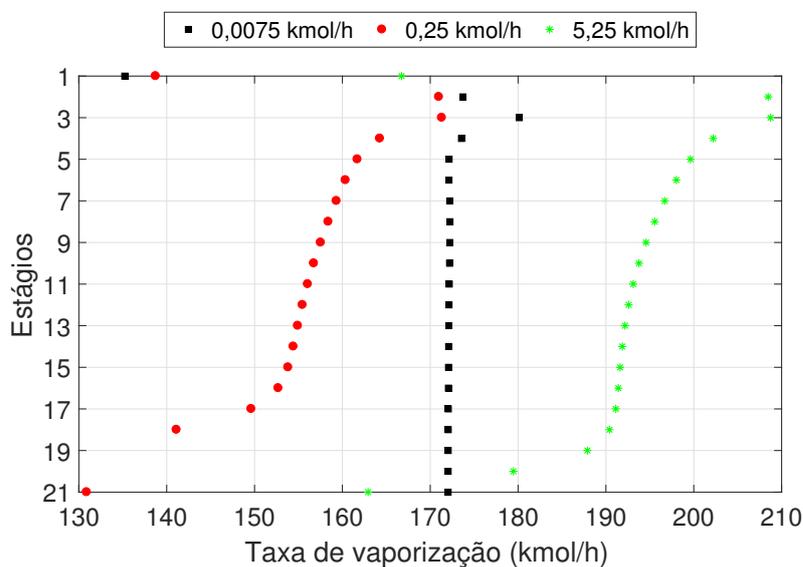
Tabela 26: Relação entre a vazão da corrente de *make-up* e o diâmetro dos pratos da coluna.

Vazão (kmol/h)	Diâmetro (m)
0,0075	1,2925
0,0250	1,1158
0,0500	1,1147
0,0750	1,1136
0,2500	1,1098
1,2500	1,1422
2,2500	1,1678
3,2500	1,1924
4,2500	1,2162
5,2500	1,2394

Fonte: Autor (2018).

Entretanto nota-se que a partir da vazão de 1,25 kmol/h o diâmetro começou a aumentar, contrariando a ideia de que quanto maior a vazão de *make-up*, menor a carga térmica, e portanto menor o diâmetro. A explicação é dada por meio da Figura 39, que apresenta a vazão de vapor em cada estágio (referenciada nesse texto como taxa de vaporização) para diferentes vazões da corrente de *make-up*.

Figura 39: Taxa de vaporização por estágio para diferentes vazões da corrente de *make-up*.



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 39, observa-se que na vazão de 0,0075 kmol/h a taxa de vaporização nos estágios foi aproximadamente constante ao longo da maior parte da coluna, e em um valor de 172 kmol/h. Quando o CHex foi alimentado na vazão de 0,25 kmol/h, ele exerceu adequadamente a função de CAE e reduziu a taxa de vaporização nos estágios.

A taxa de vaporização foi reduzida pois a mistura formada pelos componentes no interior da coluna teve seu equilíbrio líquido-vapor modificado devido à introdução do CHex no processo, de modo que em estado estacionário, a fração de vapor nos estágios tornou-se maior do que aquela do processo operando sem o CHex ou com uma quantidade insuficiente dele.

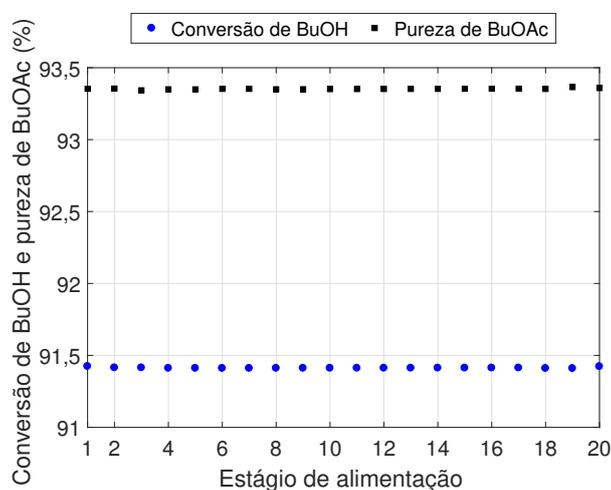
Assim, para produzir a vazão da corrente de produto de topo inicialmente especificada para o processo, foi necessária a vaporização de menor quantidade da mistura em cada estágio. O que por sua vez demandou menor carga térmica e portanto menor diâmetro dos pratos. Entretanto, quando a vazão foi de 5,25 kmol/h, a quantidade de CHex introduzida na coluna modificou significativamente a carga de líquido contida nos estágios.

Assim, para manter o requerimento de 10 cm de altura de líquido em cada estágio, foi necessário aumentar a taxa de vaporização em uma magnitude que superou os valores requeridos na vazão de *make-up* de 0,0075 kmol/h. Como consequência houve o aumento do requerimento de carga térmica do refeedor, além do diâmetro dos pratos para comportar o acréscimo de líquido que a coluna recebeu.

### 8.7.9 Influência da Posição da Corrente de *Make-up*

A influência da posição da corrente de *make-up* na conversão de BuOH e na pureza de BuOAc está apresentada na Figura 40. O desempenho do processo não foi significativamente alterado com a variação da posição de alimentação da corrente de *make-up*. Para melhor entendimento as Figuras 41-(a) e 41-(b) apresentam a distribuição da fração molar dos componentes envolvidos no processo, quando a corrente de *make-up* foi alimentada no 20<sup>o</sup> estágio.

Figura 40: Influência da posição da corrente de *make-up* na destilação reativa.



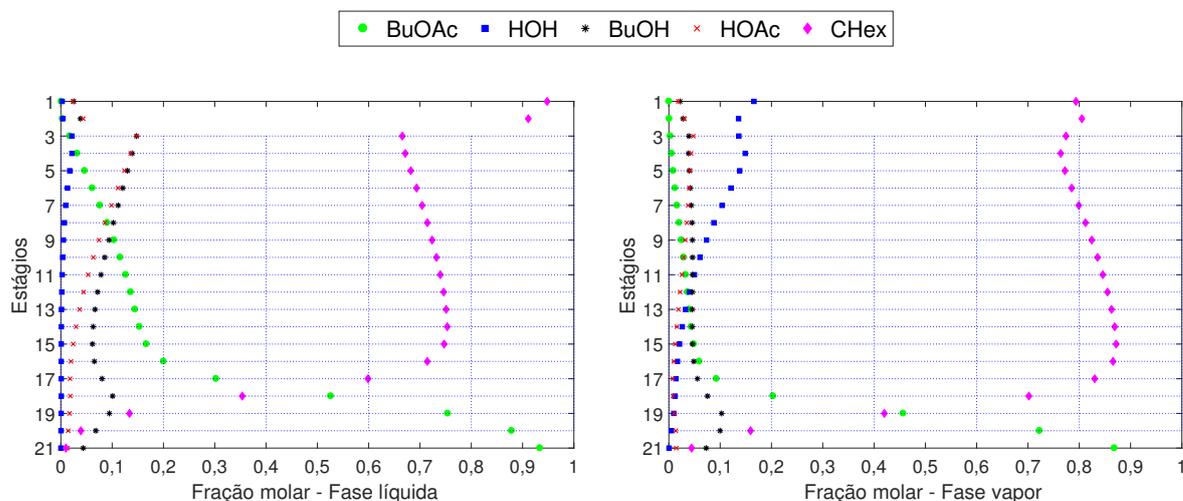
Fonte: Autor (2018).

Nas Figuras 41-(a) e 41-(b), observa-se que a distribuição dos componentes ao longo da coluna foi similar àquela apresentada nas Figuras 24-(c) e 24-(d), obtida quando a corrente de *make-up* foi alimentada no primeiro estágio. Isso indica que o CHex foi capaz de se distribuir ao longo da coluna independente do estágio em que a corrente de *make-up* foi alimentada.

Após ser introduzido na coluna o CHex formou um azeótropo com o BuOH e com a HOH, o que resultou em sua distribuição por toda a coluna. A partir do 15<sup>o</sup> estágio, devido à proximidade com o refeedor, a temperatura foi aumentando gradualmente, o que resultou no esgotamento do CHex.

O fato da corrente de *make-up* ter alimentado o CHex em uma temperatura mais baixa do que a temperatura do estágio que o recebeu, não modificou significativamente a temperatura desse estágio e nem a taxa da reação. Isso aconteceu porque a quantidade de calor sensível que o CHex exigiu para começar a vaporizar, foi desprezível em relação à quantidade de calor transferida pela vaporização da mistura que residia nesse estágio.

Figura 41: Distribuição da fração molar dos componentes ao longo da coluna, quando a corrente de *make-up* foi alimentada no 20<sup>o</sup> estágio.



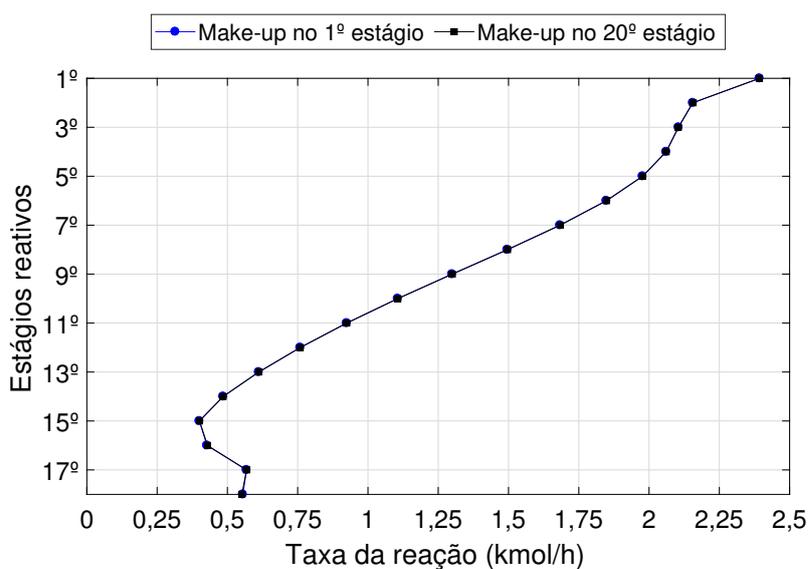
(a)

(b)

Fonte: Autor (2018).

A Figura 42 apresenta a comparação da taxa da reação para a corrente de *make-up* alimentada no primeiro e no 20<sup>o</sup> estágio da coluna. Observa-se que não há diferenças significativas nas taxas produzidas. Esse resultado assegura que a distribuição dos componentes na coluna e a distribuição de temperatura não foram alteradas.

Figura 42: Comparação da taxa da reação quando a alimentação da corrente de *make-up* foi no primeiro e no 20<sup>o</sup> estágio.



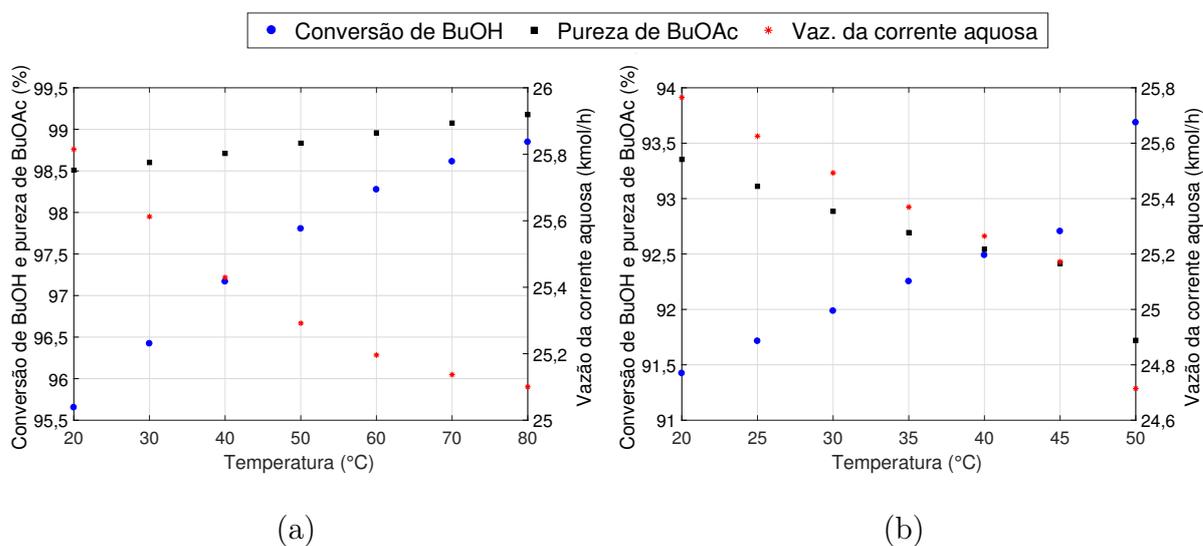
Fonte: Autor (2018).

Nesse sentido, conclui-se que o desempenho dos processos é independente da variação da posição de alimentação da corrente de *make-up*. De modo que alimentar a corrente de *make-up* em diferentes estágios não alterou nem a distribuição dos componentes na coluna nem a taxa da reação de esterificação.

### 8.7.10 Influência da Temperatura do Fluido de Processo na Saída do Condensador

As Figuras 43-(a) e 43-(b) apresentam a influência da temperatura do fluido de processo na saída do condensador em relação à conversão de BuOH, à pureza de BuOAc e à vazão da corrente aquosa, para os processos convencional e com CAE, respectivamente. A faixa de temperatura estudada para o processo com CAE foi menor devido às propriedades da corrente de produto de topo formada nele. Temperaturas iguais ou maiores do que 55 °C não foram suficientes para promover a condensação. Os processos foram discutidos separadamente por apresentarem resultados distintos.

Figura 43: Influência da temperatura do fluido de processo na saída do condensador em relação ao desempenho da destilação reativa. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE.



Fonte: Autor (2018).

- Processo Convencional:

No processo convencional o aumento da temperatura do fluido de processo na saída do condensador resultou no aumento da conversão de BuOH, da pureza de BuOAc, e na redução da vazão da corrente aquosa, originada pela decantação da corrente de produto de topo. A Tabela 27 apresenta a relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a vazão dos componentes na corrente aquosa.

Tabela 27: Relação entre a temperatura de saída do fluido de processo no condensador e a vazão dos componentes na corrente aquosa, para o processo convencional.

Temperatura do fluido de processo na saída do condensador (°C)	Vazão da corrente aquosa (kmol/h)			
	HOAc	BuOH	BuOAc	HOH
20	0,7281	1,0864	0,0888	23,9118
30	0,5548	0,8941	0,0608	24,1028
40	0,3899	0,7036	0,0420	24,2941
50	0,2627	0,5485	0,0308	24,4500
60	0,1754	0,4301	0,0241	24,5663
70	0,1193	0,3462	0,0200	24,6514
80	0,0865	0,2875	0,0180	24,7087

Fonte: Autor (2018).

Observa-se que o aumento da temperatura do fluido de processo na saída do condensador foi acompanhado da redução da vazão de HOAc, de BuOH e de BuOAc, e do aumento da vazão de HOH. A redução da vazão de BuOH na corrente aquosa levou ao aumento da conversão de BuOH, conforme formulado na Equação 24. As mudanças na composição e na vazão da corrente aquosa causaram a modificação da composição e no aumento da vazão da corrente de refluxo orgânico.

Em outras palavras, o aumento da temperatura do fluido de processo na saída do condensador modificou o equilíbrio termodinâmico das fases líquidas no decantador, no sentido da redução da vazão da corrente aquosa, no seu enriquecimento em HOH e empobrecimento nos demais componentes. Como consequência, houve o aumento da vazão da corrente de refluxo orgânico.

A Tabela 28 apresenta a relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a fração molar dos componentes do processo na corrente de refluxo orgânico. Observa-se que a fração molar de BuOH aumentou conjuntamente com o aumento da temperatura do fluido de processo na saída do condensador. Isso resultou no aumento líquido da taxa da reação (em termos de somatório), de aproximadamente 23,91 kmol/h para 24,7 kmol/h, quando comparado os extremos de temperatura, 20 °C e 80 °C, respectivamente.

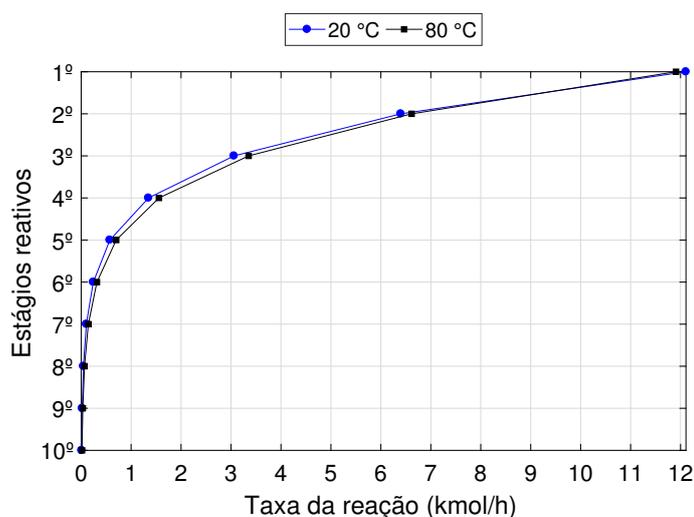
Melhor entendimento pode ser obtido por meio da Figura 44, que compara os perfis de taxa da reação nos extremos de temperatura mencionados. O aumento líquido da taxa da reação aumentou a produção de BuOAc, e portanto de sua pureza na corrente de produto de fundo. Esse resultado está apresentado na Tabela 29, por meio da relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a composição da corrente de produto de fundo.

Tabela 28: Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a fração molar na corrente de refluxo orgânico, para o processo convencional.

Temperatura do fluido de processo na saída do condensador (°C)	Fração molar na corrente de refluxo orgânico			
	HOAc	BuOH	BuOAc	HOH
20	0,0898	0,1775	0,5217	0,2110
30	0,0708	0,2154	0,5166	0,1972
40	0,0513	0,2576	0,5030	0,1880
50	0,0349	0,2972	0,4822	0,1856
60	0,0228	0,3301	0,4574	0,1897
70	0,0147	0,3538	0,4322	0,1992
80	0,0100	0,3673	0,4103	0,2124

Fonte: Autor (2018).

Figura 44: Comparação dos perfis de taxa da reação obtida para as temperaturas do fluido de processo na saída do condensador em 20 °C e 80 °C.



Fonte: Autor (2018).

Observa-se que conforme a temperatura aumentou, a pureza de BuOAc aumentou simultaneamente com a redução da fração molar do HOAc e com a manutenção das baixas frações molares de BuOH e HOH. Embora melhor desempenho tenha sido obtido em altas temperaturas de condensação, ressalta-se a importância de avaliar o custo da utilidade e a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) operante. Condensadores com baixos  $\Delta T$  podem levar à grandes áreas, conforme apresentado na Equação 38 (reapresentada na atual Sub-subseção), e portanto encarecer o projeto.

$$A = \frac{q}{U\Delta T}$$

Tabela 29: Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a fração molar dos componentes na corrente de produto de fundo, para o processo convencional.

Temperatura do fluido de processo na saída do condensador (°C)	Fração molar na corrente de produto de fundo			
	HOAc	BuOH	BuOAc	HOH
20	0,0149	$9,93 \cdot 10^{-6}$	0,9851	$8,83 \cdot 10^{-15}$
30	0,0140	$1,11 \cdot 10^{-5}$	0,9860	$9,14 \cdot 10^{-15}$
40	0,0129	$1,29 \cdot 10^{-5}$	0,9871	$9,60 \cdot 10^{-15}$
50	0,0117	$1,54 \cdot 10^{-5}$	0,9883	$1,03 \cdot 10^{-14}$
60	0,0104	$1,90 \cdot 10^{-5}$	0,9896	$1,13 \cdot 10^{-14}$
70	0,0092	$2,41 \cdot 10^{-5}$	0,9908	$1,26 \cdot 10^{-14}$
80	0,0082	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,9918	$1,45 \cdot 10^{-14}$

Fonte: Autor (2018).

- Processo com CAE

No processo com CAE, observa-se por meio da Figura 43-(b) que a conversão de BuOH aumentou e que a pureza de BuOAc e a vazão da corrente aquosa diminuíram. Esse resultado foi diferente daquele apresentado para o processo convencional na Figura 43-(a), em que sob a mesma variação de temperatura, a pureza de BuOAc aumentou.

A introdução do CHex modificou a composição da corrente de produto de topo, de modo que a composição da corrente de refluxo orgânico se tornou constituída quase em sua totalidade pelo CHex. Entretanto, como pode ser observado na Tabela 30 para a corrente aquosa, mediante o aumento da temperatura do fluido de processo na saída do condensador, nem a tendência ao enriquecimento de HOH e nem a tendência ao empobrecimento dos demais componentes foram modificadas. A manutenção desses fenômenos garantiu o aumento da conversão de BuOH.

Tabela 30: Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a vazão dos componentes na corrente aquosa, para o processo com CAE.

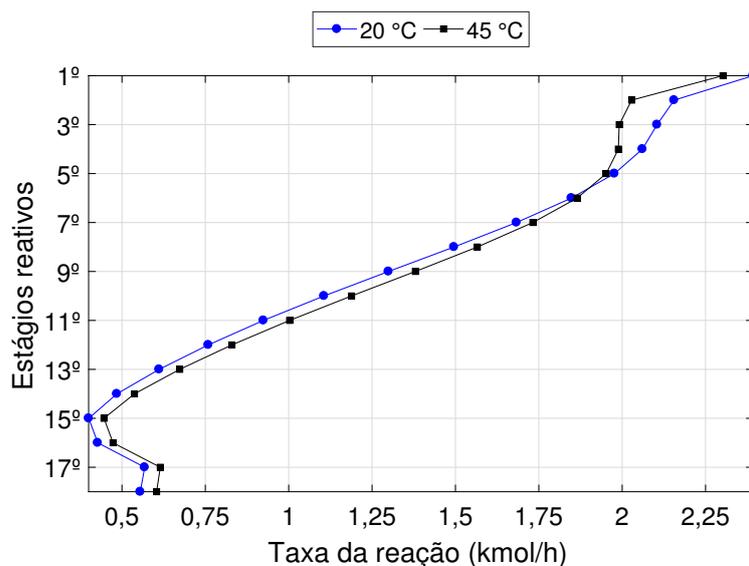
Temperatura do fluido de processo na saída do condensador (°C)	Vazão na corrente aquosa (kmol/h)				
	HOAc	BuOH	BuOAc	HOH	CHex
20	1,8265	1,0750	$1,30 \cdot 10^{-4}$	22,8556	0,0086
30	1,7581	0,9315	$1,04 \cdot 10^{-4}$	22,9284	0,0073
40	1,6917	0,7983	$8,45 \cdot 10^{-5}$	22,9965	0,0062
50	1,6260	0,6750	$6,91 \cdot 10^{-5}$	23,0631	0,0053
60	1,5661	0,5716	$5,78 \cdot 10^{-5}$	23,1222	0,0047
70	1,5091	0,4829	$4,90 \cdot 10^{-5}$	23,1761	0,0042
80	1,1266	0,1635	$2,03 \cdot 10^{-5}$	23,4210	0,0032

Fonte: Autor (2018).

Outro fenômeno observado foi o aumento da vazão da corrente de refluxo orgânico. Conforme a fase orgânica era rica em CHex, o aumento de sua vazão implicou no aumento da quantidade de CHex refluxada ao processo. Isso quer dizer que uma parte do CHex que estava sendo eliminado do processo por meio da corrente aquosa, passou a ser refluxada quando a temperatura aumentou.

O aumento da quantidade de CHex no processo teve um efeito similar àquele apresentado na Sub-subseção 8.7.8, em que as temperaturas dos estágios foram diminuídas devido às baixas temperaturas de ebulição do CHex como componente puro e como azeótropo de mínimo com o BuOH e com a HOH. Como consequência, a taxa da reação de esterificação foi prejudicada, conforme apresentado na Figura 45, que compara as taxas da reação obtidas para o processo com CAE nas temperaturas de 20 °C e de 45 °C.

Figura 45: Comparação dos perfis de taxa da reação obtida para as temperaturas de saída do fluido de processo no revededor em 20 °C e 45 °C.



Fonte: Autor (2018).

Nessa figura observa-se que embora a taxa da reação obtida em 45 °C tenha sido ligeiramente maior do que a obtida em 20 °C na maior parte da seção reativa, entre o segundo e o quinto estágio reativo o contrário ocorreu em uma magnitude significativa. Além desses resultados, o aumento da vazão da corrente de refluxo orgânico foi acompanhado do enriquecimento de BuOH, conforme apresentado na Tabela 31, que exhibe as frações molares da corrente de refluxo orgânico em diferentes temperaturas.

Tabela 31: Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a fração molar dos componentes na corrente de refluxo orgânico, para o processo com CAE.

Temperatura do fluido de processo na saída do condensador (°C)	Fração molar na corrente de refluxo orgânico				
	HOAc	BuOH	BuOAc	HOH	CHex
20	0,0063	0,0175	$3,15 \cdot 10^{-4}$	0,0014	0,9744
25	0,0067	0,0200	$3,10 \cdot 10^{-4}$	0,0016	0,9713
30	0,0071	0,0223	$3,06 \cdot 10^{-4}$	0,0019	0,9684
35	0,0075	0,0244	$3,02 \cdot 10^{-4}$	0,0022	0,9656
40	0,0079	0,0260	$2,98 \cdot 10^{-4}$	0,0024	0,9630
45	0,0082	0,0274	$2,95 \cdot 10^{-4}$	0,0027	0,9610
50	0,0097	0,0316	$2,64 \cdot 10^{-4}$	0,0055	0,9530

Fonte: Autor (2018).

Como a taxa da reação de esterificação foi prejudicada com o maior refluxo do CHex, o BuOH não foi adequadamente consumido e compôs a corrente de produto de fundo como impureza, causando a redução da pureza de BuOAc no processo. A Tabela 32 apresenta as frações molares dos componentes na corrente de produto de fundo para as temperaturas estudadas.

Tabela 32: Relação entre a temperatura do fluido de processo na saída do condensador e a fração molar dos componentes na corrente de produto de fundo, para o processo com CAE.

Temperatura do fluido de processo na saída do condensador (°C)	Fração molar na corrente de produto de fundo				
	HOAc	BuOH	BuOAc	HOH	CHex
20	0,0130	0,0437	0,9335	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,0099
25	0,0127	0,0463	0,9311	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,0099
30	0,0126	0,0487	0,9289	$1,20 \cdot 10^{-5}$	0,0099
35	0,0125	0,0507	0,9270	$1,26 \cdot 10^{-5}$	0,0099
40	0,0125	0,0523	0,9254	$1,32 \cdot 10^{-5}$	0,0098
45	0,0125	0,0534	0,9241	$1,39 \cdot 10^{-5}$	0,0099
50	0,0123	0,0561	0,9172	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,0098

Fonte: Autor (2018).

Como discutido, o BuOH foi o principal redutor da pureza de BuOAc. Dada essas informações, conclui-se que:

- Processo convencional:

Para o processo convencional o aumento da temperatura do fluido de processo na saída do condensador melhorou o desempenho do processo como um todo, de modo que a operação em 80 °C produziu os melhores resultados, com conversão de BuOH e pureza de BuOAc de aproximadamente 98,85 % e 99,18 %, respectivamente.

- Processo com CAE:

Para o processo com CAE há uma temperatura que combina os melhores resultados de conversão de BuOH e de pureza de BuOAc. No presente estudo esta temperatura foi de aproximadamente 45 °C, com a conversão de BuOH e pureza de BuOAc de aproximadamente 92,70 % e 92,41 %.

## 8.8 Construção do Diagrama de Fluxo de Processo Final

Os resultados apresentados na Subseção 8.7 foram combinados e formaram um DFP final para os processos convencional e com CAE. As especificações técnicas estão apresentadas na Tabela 33. Os resultados globais das simulações estão apresentados nas Figuras 46-(a) e 46-(b), para os processos convencional e com CAE, respectivamente.

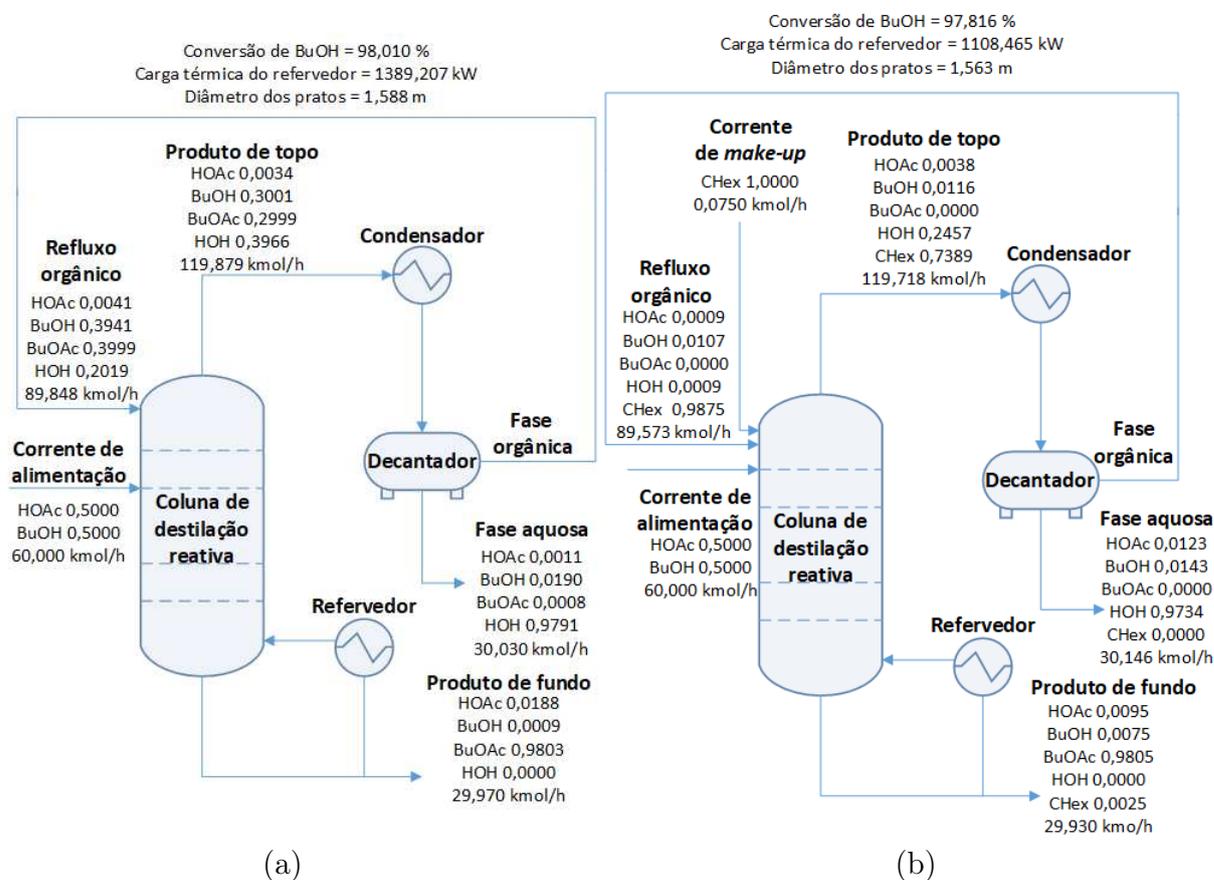
O DFP final dos processos foi discutido na sequência. Essas discussões possuem caráter comparativo entre os resultados apresentados na Tabela 33, nas Figuras 46-(a) e 46-(b) e aqueles apresentados na Tabela 5 e nas Figuras 23-(a) e 23-(b). Sendo que esses últimos elementos foram referidos por vezes como configuração ou especificação inicial, para evitar que o leitor retornasse às informações distantes do parágrafo em leitura.

Tabela 33: Especificações dos parâmetros técnicos referentes aos diagramas de fluxo de processo finais.

Parâmetro	Valor	
	Conv.	CAE
Vazão da corrente de alimentação (kmol/h)	60	60
Vazão da corrente de <i>make-up</i> (kmol/h)	-	0,075
Temperatura da corrente de alimentação (°C)	110	110
Temperatura da corrente de <i>make-up</i> (°C)	-	70
Razão molar dos reagentes na corrente de alimentação	1	1
Pressão da corrente de alimentação e de <i>make-up</i> (atm)	1	1
Estágio de alimentação dos reagentes	6 <sup>o</sup> (topo)	11 <sup>o</sup> (topo)
Estágio de alimentação do refluxo orgânico	1 <sup>o</sup>	1 <sup>o</sup>
Razão B/F	0,2	0,2
Estágio de alimentação do <i>make-up</i>	-	1 <sup>o</sup>
Número total de estágios	21	31
Número de estágios reativos	3	20
Número de estágios não reativos	18	11
Número de estágios na seção de retificação	5	10
Número de estágios na seção de esgotamento	13	-
Pressão de operação de todos equipamentos (atm)	1	1
Temperatura do fluido de processo na saída do condensador (°C)	60	20
Posição da seção reativa	Meio 6 <sup>o</sup> ao 8 <sup>o</sup> estágio	Fundo 11 <sup>o</sup> ao 30 <sup>o</sup> estágio
<i>Holdup</i> de líquido por estágio reativo (kg)	155,0	147,5
Carga térmica do condensador (kW)	-1606,348	-1347,504

Fonte: Autor (2018).

Figura 46: Resultados globais do diagrama de fluxo de processo final. (a) Processo convencional - (b) Processo com CAE. As frações apresentadas nas figuras estão em base molar.



Fonte: Autor (2018).

### 8.8.1 Processo Convencional

Os resultados apresentados na Subseção 8.7 indicaram que alguns dos parâmetros variados no estudo do processo convencional podiam ser especificados em uma longa faixa e ainda assim produzir um desempenho adequado. Neste sentido destacaram-se os seguintes parâmetros: vazão da corrente de alimentação, razão B/F, número de estágios na seção reativa e temperatura do fluido de processo na saída do condensador. Além dessas características, a configuração inicial do processo convencional rendeu uma pureza de BuOAc de 97,81 %.

Desse modo o DFP final foi desenvolvido principalmente para reduzir os custos com os internos e com as utilidades, além de aumentar a capacidade de produção de BuOAc. Os parâmetros modificados foram: vazão da corrente de alimentação, razão B/F, número de estágios na seção reativa, número de estágios na seção de esgotamento, temperatura do fluido de processo na saída do condensador, *holdup* de líquido por estágio reativo e diâmetro dos pratos.

A vazão da corrente de alimentação foi aumentada de 50 kmol/h para 60 kmol/h. Essa modificação cumpriu o objetivo de aumentar a capacidade de produção de BuOAc e ainda manteve a pureza de BuOAc dentro do nível exigido. Em relação à razão B/F, os resultados apresentados na discussão desse parâmetro apontaram que valores entre 0,05 e 0,25 produziram BuOAc com pureza satisfatória.

Assim, simulações foram realizadas objetivando encontrar qual a maior razão B/F possível para produzir BuOAc na pureza exigida e conseqüentemente reduzir o requerimento de carga térmica do refeedor. Obteve-se que o valor de 0,20 cumpriu os objetivos definidos, portanto esse valor foi especificado para o DFP final. Essa modificação reduziu significativamente o requerimento de carga térmica do refeedor, de 1790,885 kW no DFP inicial para 1389,207 kW no DFP final, conforme apresentado na Figura 46-(a).

De acordo com os resultados obtidos no estudo da influência do número de estágios reativos no desempenho do processo, concluiu-se que há um limite para o qual o aumento do número de estágios reativos não leva à melhoras significativas na pureza de BuOAc. Sendo assim, simulações foram realizadas para avaliar a pureza obtida com menos estágios reativos. O resultado foi a especificação de três estágios reativos para o DFP final.

O estudo da temperatura do fluido de processo na saída do condensador indicou que quanto maior a temperatura de condensação do fluido de processo, maior a pureza de BuOAc. Desse modo, a temperatura especificada para o DFP final foi de 60 °C, um aumento de 10 °C em relação ao especificado inicialmente. Além da melhora no desempenho do processo, essa mudança reduziu o requerimento de carga térmica do condensador.

Para que houvesse uma separação adequada do BuOAc em relação aos demais componentes, foi decidido especificar a seção de esgotamento com 13 estágios reativos. Com essa especificação o número total de estágios na coluna foi mantido em 21, com o 21º sendo o refeedor. As seções da coluna foram distribuídas da seguinte maneira: seção de retificação - 1º ao 5º estágio, seção reativa - 6º ao 8º estágio e seção de esgotamento - 9º ao 20º estágio.

As modificações feitas até então foram avaliadas por meio de simulações cujo o *holdup* de líquido por estágio reativo havia sido especificado em um valor suficiente para produzir o resultado de pureza de BuOAc desejado. Como consequência, a restrição de 10 cm de altura de líquido em cada estágio reativo e a metodologia proposta na Sub-subseção 7.8.2 foram descumpridas.

Para contornar esses problemas o diâmetro da coluna foi aumentado, de modo a garantir a altura de líquido de 10 cm em cada estágio reativo. Os valores especificados para o DFP final foram: 155 kg de *holdup* de líquido por estágio reativo e 1,59 m de diâmetro dos pratos.

### 8.8.2 Processo com CAE

O DFP final do processo com CAE foi desenvolvido com o objetivo de obter uma pureza de BuOAc de no mínimo 98,00 % na corrente de produto de fundo, visto que as especificações da Tabela 5 levaram ao valor de 93,35 %. Assim os parâmetros modificados para alcançar a meta de 98,00% foram: vazão da corrente de alimentação, vazão da corrente de *make-up*, número de estágios na seção de retificação, número de estágios na seção reativa, razão B/F, *holdup* de líquido por estágio reativo e diâmetro dos pratos da coluna.

Para garantir a mesma capacidade de produção de BuOAc do processo convencional, a corrente de alimentação foi especificada em 60 kmol/h. Essa é uma das condições que garante o mesmo faturamento de BuOAc para os processos, e permite que ambos sejam avaliados economicamente com o mesmo tempo de retorno do investimento (INVESTOPEDIA, 2018). Se vazões menores fossem especificadas, a pureza de BuOAc seria satisfeita com menos estágios reativos do que o especificado na Tabela 33. Isso ocorreria devido ao maior tempo de residência dos reagentes na seção reativa.

Conforme apresentado na Figura 37, a redução da vazão da corrente de *make-up* até um determinado valor, resultou no aumento da pureza de BuOAc. A vazão da corrente de *make-up* menor e igual a 0,0075 kmol/h foi insuficiente para a atuação do CHex como CAE. Assim, partindo da especificação definida inicialmente, simulações foram realizadas para reduzir a vazão da corrente de *make-up* e por meio disso aumentar a pureza de BuOAc, garantir a atuação do CHex como CAE e reduzir o consumo de CHex.

As simulações foram realizadas com a vazão da corrente de *make-up* restrita à faixa de 0,025 à 0,075 kmol/h. Dentre os valores avaliados, a vazão de 0,075 kmol/h foi capaz de cumprir os objetivos definidos. Vazões inferiores apresentaram extrema dificuldade de convergência. Assim, a vazão da corrente de *make-up* foi especificada como 0,075 kmol/h.

A coluna de DR descrita na Tabela 5 foi especificada com 2 estágios de retificação e 18 estágios reativos. O resultado foi o consumo insuficiente dos reagentes, e portanto a presença de BuOH e de HOAc na corrente de produto de fundo. Para aumentar a pureza de BuOAc, três opções foram simuladas. A primeira foi o aumento do número de estágios reativos, atacando diretamente os reagentes não convertidos. A segunda foi o aumento do número de estágios de retificação, promovendo maior purificação do BuOAc.

A terceira opção foi o aumento mutual do número de estágios de retificação e de estágios reativos. Essa opção trouxe o benefício da ação conjunta da primeira e da segunda opção. Além disso, reduziu a quantidade de estágios necessários a serem adicionados para uma única opção. Desse modo foram adicionados 2 estágios reativos e 8 estágios de retificação.

Assim, a coluna passou a ser constituída por 10 estágios de retificação (1<sup>o</sup> ao 10<sup>o</sup>) e 20 estágios reativos (11<sup>o</sup> ao 30<sup>o</sup>), resultando em uma coluna de DR com um total de 31 estágios, sendo o 31<sup>o</sup> o refeedor. Em relação à razão B/F, especificá-la no mesmo valor do processo convencional assegura uma capacidade de produção de BuOAc igual em ambos os processos, visto que a vazão da corrente de alimentação já estava em igualdade. Assim a razão B/F foi especificada em 0,20.

O aumento da razão B/F teve dois efeitos. Um deles foi a redução do requerimento de carga térmica do refeedor, e o outro foi a redução da pureza de BuOAc. Para contornar o último efeito mencionado, foi decidido aumentar o *holdup* de líquido por estágio reativo para 147,5 kg. Essa modificação por sua vez provocou o aumento do diâmetro dos pratos da coluna de 1,11 m para 1,56 m, necessário para cumprir a exigência de 10 cm de altura de líquido em cada estágio reativo (Sub-subseção 7.8.2).

### 8.8.3 Comparação dos Diagramas de Fluxo de Processo Finais

O DFP final dos processos convencional e com CAE resultou em duas colunas de DR com especificações distintas. Do ponto de vista estrutural, a coluna obtida no DFP final do processo convencional caracterizou-se principalmente por operar com um número mediano de estágios, com poucos estágios reativos e com um diâmetro razoável. As características moderadas desse processo resultaram no maior requerimento de utilidades.

Em comparação com o processo com CAE, o requerimento de carga térmica do refeedor foi maior em aproximadamente 280,74 kW. Além disso, apesar da especificação de uma temperatura mais alta para o fluido de processo na saída do condensador, a carga térmica requerida no processo convencional foi maior em aproximadamente 258,84 kW.

Mesmo antes da construção do DFP final, a coluna do processo com CAE já apresentava um número elevado de estágios reativos. A exigência de pureza do BuOAc levou à adição de estágios nas seções reativa e de retificação. Do ponto de vista estrutural, essas modificações resultaram em uma coluna mais alta do que a obtida para o processo convencional. O *holdup* de líquido por estágio reativo foi similar àquele obtido para o processo convencional, porém devido à extensão da seção reativa, a coluna operou com uma elevada carga total de *holdup* de líquido.

A principal vantagem do processo com CAE foi o baixo consumo de utilidades. A principal desvantagem foi a alta carga total de *holdup*, devido ao número elevado de estágios reativos. A corrente de alimentação e a razão B/F receberam especificações iguais para ambos os processos, o que assegurou uma capacidade de produção de BuOAc similar. A maior capacidade de produção de um processo o condiciona a gerar mais lucros, portanto pode ser um fator decisivo na escolha de se ou não executar um projeto.

Apesar da especificação da mesma vazão da corrente de alimentação e da mesma razão B/F, foi observada uma diferença numérica na vazão da corrente de produto de fundo e de refluxo orgânico dos processos. Isso ocorreu devido ao modo em que as colunas foram configuradas. Os parâmetros utilizados não especificaram diretamente a vazão das correntes de produto de topo e de refluxo orgânico.

A especificação que manipulou as vazões ocorreu por meio do parâmetro razão B/F, de modo que uma razão entre a vazão das correntes de produto de fundo e de alimentação foi fixada. Essa razão por sua vez foi influenciada pela introdução da corrente de refluxo orgânico, que é dependente da taxa de vaporização no interior da coluna.

Assim, conforme os processos se diferiram principalmente pelo requerimento de carga térmica do refeedor, diferentes taxas de vaporização foram obtidas, o que levou à diferenças numéricas de ordem decimal na vazão da corrente de refluxo orgânico, e portanto na vazão da corrente de produto de fundo.

Todas as características e especificações mencionadas até então refletem no custo de aquisição, construção e operação dos processos. A avaliação dos custos foi descrita na Subseção 7.11 e teve seus resultados apresentados na Subseção 8.9. Com base no que foi discutido nas simulações realizadas conclui-se que:

O DFP final do processo convencional resultou em uma coluna menor, principalmente na quantidade de estágios reativos e de carga total de *holdup* de líquido. Entretanto um consumo maior de carga térmica foi requerido na forma de utilidades. O DFP final do processo com CAE resultou em uma coluna maior, com mais do que o triplo de estágios reativos do processo convencional. O processo com CAE se destacou pelo baixo requerimento de carga térmica na forma de utilidades.

## 8.9 Análise Econômica dos Processos

Os resultados obtidos no cálculo das Equações anunciadas na Subseção 7.11 estão apresentados na Tabela 34. Os diferentes custos e as principais equações definidas na Subseção 7.11 foram dispostos na coluna *Grandeza econômica*. Se a grandeza econômica em leitura envolveu a aquisição de algum bem, este foi incluído na coluna *Item*. Se não, um hífen foi utilizado.

Neste trabalho dois tipos de processos foram estudados, assim, dois resultados numéricos foram apresentados para cada elemento calculado. A discussão das grandezas econômicas estudadas foi dividida e está apresentada em sub-subseções.

Tabela 34: Resultados da análise econômica.

Grandeza econômica	Item	Valor (milhões de R\$)/ano	
		Convencional	CAE
Custo capital	Coluna	1,065	1,424
	Pratos	0,297	0,435
	Refrervedor	1,756	0,793
	Condensador	0,748	0,517
	Total	3,866	3,169
Custo operacional	Vapor de água	1,084	0,865
	Água de resfriamento	0,807	0,678
	Catalisador	0,956	6,196
	HOAc	17,705	17,705
	BuOH	25,496	25,496
	CHex	-	0,207
	Total	46,048	51,147
CTA		49,914	54,316
Faturamento <sub>BuOAc</sub>	-	79,834	79,727
R <sub>1</sub>		29,920	25,411
R <sub>2</sub>		33,786	28,581

Fonte: Autor (2018).

### 8.9.1 Custo Total Anual

- Custo capital

Na Tabela 34 observa-se que o custo capital do processo convencional foi maior do que aquele obtido para o processo com CAE. Esse resultado é apoiado pela Tabela 35, que apresenta a dimensão dos equipamentos envolvidos no cálculo do custo capital. O maior número de estágios especificado para o processo com CAE resultou em uma coluna com maior altura e volume. Essas características levaram ao maior custo para a coluna e para os pratos, em comparação com o processo convencional.

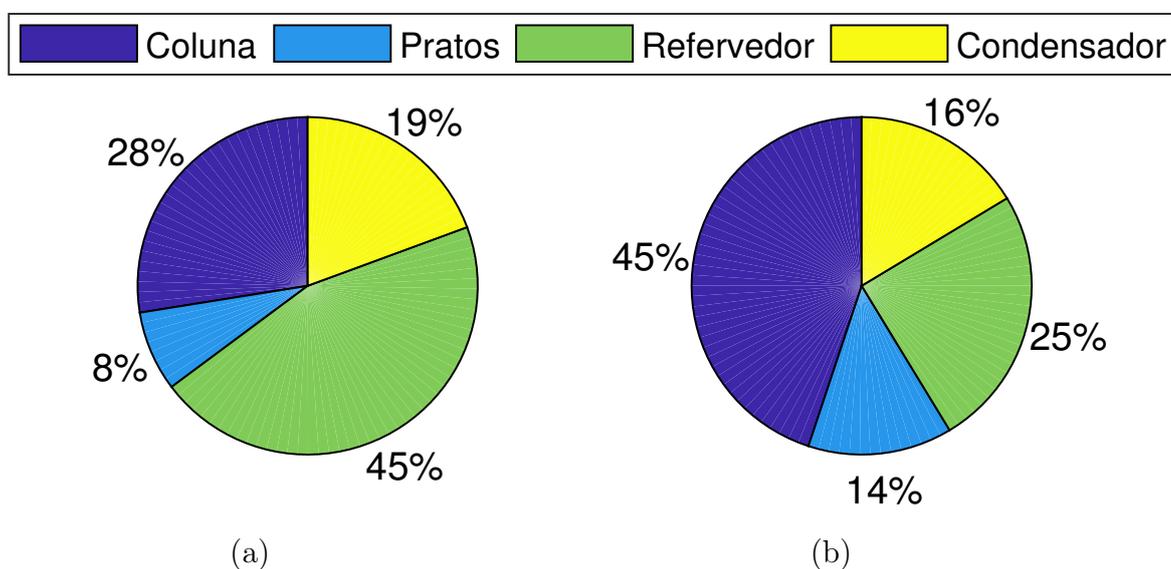
Entretanto, conforme o emprego do CHex reduziu o requerimento de carga térmica do refrervedor e do condensador, a operação do processo com CAE exigiu trocadores de calor com menor área, e portanto com menor custo. Esses resultados definiram qual processo apresentou maior custo capital, uma vez que o refrervedor e o condensador compuseram os equipamentos de maior custo dos DFPs de produção de BuOAc deste trabalho, conforme apresentado nas Figuras 47-(a) e 47-(b).

Tabela 35: Dimensão dos equipamentos utilizados no cálculo do custo capital dos processos convencional e com CAE.

Equipamento	Grandeza	Dimensão	
		Convencional	CAE
Coluna	Volume (m <sup>3</sup> )	28,99	42,09
	Altura (m)	14,64	21,95
Pratos		1,98	1,92
Refrervedor	Área (m <sup>2</sup> )	88,10	70,30
Condensador		339,56	284,84

Fonte: Autor (2018).

Figura 47: Porcentagem de cada item na composição do custo capital. (a) - Processo convencional. (b) - Processo com CAE.



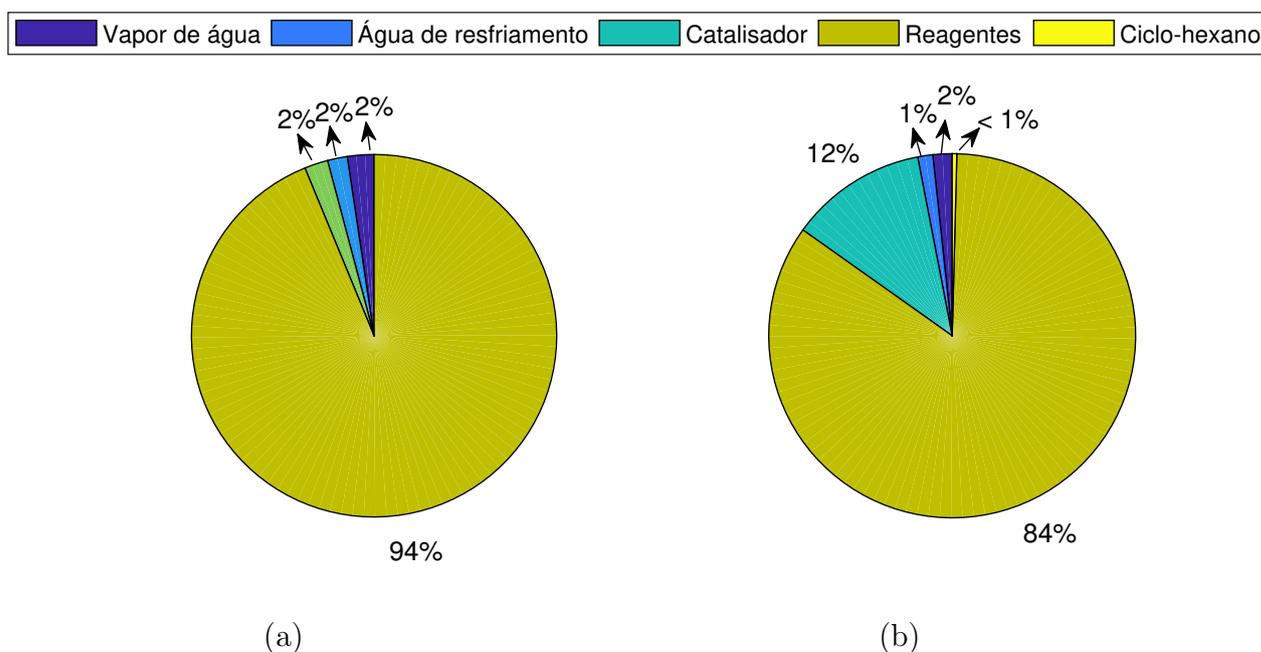
Fonte: Autor (2019).

Um fator que influenciou fortemente o custo dos equipamentos foi o material de fabricação. A escolha do aço inoxidável encareceu o projeto. Se aço carbono fosse escolhido para a fabricação dos trocadores de calor (tanto do casco quanto do tubo), o custo do refrervedor e do condensador seria reduzido em aproximadamente 46,17 %, para ambos os processos.

- Custo operacional

Conforme apresentado na Tabela 34, os principais itens que compuseram o custo operacional dos processos convencional e com CAE foram os reagentes. A soma dos custos do HOAc e do BuOH representaram aproximadamente 93,82 % e 84,46 % do custo operacional dos processos convencional e com CAE, respectivamente, conforme apresentado na Figuras 48-(a) e 48-(b). Por hora são consumidos cerca de 1,80 t de HOAc e 2,22 t de BuOH.

Figura 48: Porcentagem de cada item na composição do custo operacional. (a) - Processo convencional. (b) - Processo com CAE.



Fonte: Autor (2019).

Essa demanda criou condições para o barateamento do preço por quantidade, em relação à cenários cujo consumo fosse da ordem de quilogramas. Diferente do observado para o custo capital, o processo com CAE atingiu um custo operacional superior àquele do processo convencional.

Em relação aos demais itens do custo operacional, observa-se que o processo com CAE se beneficiou do requerimento inferior de carga térmica dos trocadores de calor, por meio do consumo de menor quantidade de vapor de água e de água de resfriamento, e assim menor custo desses itens. O baixo número de estágios reativos do processo convencional resultou em um custo muito menor com catalisador, uma diferença de aproximadamente 84,58 % em relação ao processo com CAE.

De uma maneira geral, uma unidade que opera conforme as especificações do processo convencional tem um consumo maior de utilidades e um consumo muito menor de catalisador, em relação a outra unidade que opera conforme as especificações do processo com CAE. Além disso, o processo com CAE necessita do consumo de CHex, o que encarece os custos operacionais. O custo operacional do processo com CAE foi maior em aproximadamente R\$ 5,10 milhões.

- Faturamento<sub>BuOAc</sub> e Receitas

Entre os componentes envolvidos nos processos convencional e com CAE, o BuOAc possui elevado preço por quantidade e a maior massa molar, conforme apresentado na Tabela 36. Assim, a partir de uma vazão molar similar a dos demais componentes, uma elevada vazão mássica foi obtida para o BuOAc. Essa característica garantiu a produção de uma grande massa de BuOAc, o que em conjunto com o alto preço do produto levou a um faturamento anual da ordem de milhões de reais.

Tabela 36: Comparação do preço por quantidade e da massa molar dos compostos químicos envolvidos na produção do acetato de n-butila.

Composto químico	Preço (R\$/kg)	Massa molar (kg/kmol)	Vazão (kmol/h)	Vazão (kg/h)
HOAc	1,17	60,05	30,00	1801,50
BuOH	1,37	74,12	30,00	2223,60
BuOAc	2,73	116,16	29,95	3478,99
CHex	3,90	84,13	$7,5 \cdot 10^{-2}$	6,31

A vazão mássica e a vazão molar apresentada para o BuOAc foram uma média das vazões obtidas para os processos convencional e com CAE, uma vez que separadamente os valores foram ligeiramente diferentes.

Fonte: Autor (2018).

De acordo com a Tabela 34, os valores do faturamento anual com a venda do BuOAc diferiram. Esse resultado foi observado devido à menor vazão produzida na corrente de produto de fundo do processo com CAE. Em termos numéricos, a diferença foi de 0,04 kmol/h ou 4,65 kg/h, o que reduziu o faturamento anual do processo com CAE em aproximadamente R\$ 106.551,00/ano. Embora a redução tenha sido da ordem de milhares de reais, o faturamento anual de ambos os processos foi maior do que o CTA, o que garantiu uma receita anual considerável.

As receitas anuais  $R_1$  e  $R_2$  foram superiores ao CTA, tanto para o processo convencional quanto para o processo com CAE. Esse resultado confirma a escolha do tempo de retorno do investimento como 1 ano. A leitura das receitas anuais deve ser feita no seguinte sentido: no primeiro ano de operação considera-se o valor apresentado em  $R_1$ ; a partir do segundo ano de operação considera-se o valor apresentado em  $R_2$ .

O valor obtido nas receitas anuais é respectivo a uma unidade industrial que produz somente BuOAc por meio de uma única coluna, e tem demanda suficiente para que toda a produção seja vendida. Com base nessas informações e nas apresentadas na Tabela 34, compara-se a receita anual das unidades consideradas neste trabalho com a de companhias do ramo químico-industrial.

Grandes indústrias químicas, com diversas unidades distribuídas através dos continentes e com atuação em diversos segmentos, geram receitas anuais da ordem de centenas e de dezenas de bilhões de reais (CHEMICAL & ENGINEERING NEWS, 2018). A Solvay tem unidades instaladas por todos os continentes, atua em 61 países e emprega em torno de 24500 pessoas, sua receita no ano de 2017 foi de aproximadamente R\$ 43,49 bilhões (RHODIA SOLVAY GROUP, 2018).

A BASF atua nos segmentos de químicos, produtos de *performance*, materiais e soluções funcionais, soluções para a agricultura e óleo e gás (BASF, 2018). A receita da BASF no ano de 2017 foi de aproximadamente R\$ 269,88 bilhões (CHEMICAL & ENGINEERING NEWS, 2018). Em termos de volume, a unidade da BASF localizada no município de São Bernardo do Campo - Brasil tem capacidade de produção anual de 330 milhões de litros de tintas, esmaltes, vernizes e resinas (BASF, 2018). Um valor aproximadamente 10 vezes maior do que o produzido em litros anualmente nas unidades consideradas neste trabalho.

A Braskem possui 40 unidades industriais e produz uma variedade de resinas termoplásticas e químicos (BRASKEM, 2018a). A produção de resinas termoplásticas da Braskem é de 16 milhões de toneladas por ano, o que rendeu em 2017 uma receita líquida de R\$ 49,30 bilhões (BRASKEM, 2018b). Em comparação com os processos considerados neste trabalho, a produção foi de aproximadamente 29,20 mil toneladas por ano.

Com base nos valores apresentados observa-se que diante da menor produção das unidades consideradas neste trabalho, o valor obtido para a receita anual é razoável, tanto para o processo convencional quanto para o processo com CAE. A análise econômica indicou uma superioridade numérica para o processo convencional, durante e após o período de retorno de investimento. Entretanto, conforme as estimativas de custo e de faturamento consideraram uma série de idealizações, a definição de qual processo é mais vantajoso se tornou inviável.

## 9 CONCLUSÃO

Os processos de produção de acetato de n-butila sem e com o emprego de um componente de arraste externo foram estudados por meio de simulação computacional em estado estacionário. Um DFP final foi proposto para cada processo, com a pureza do produto final restrita ao valor de no mínimo 98,00 %. Uma série de etapas foram realizadas para desenvolver este estudo, como a seleção de um método de propriedade para modelar o sistema e de um componente de arraste externo, a construção e a definição do modo de operação dos DFPs, e a avaliação da variação dos parâmetros técnicos dos equipamentos dos processos na conversão dos reagentes e na pureza do acetato n-butila.

O programa Aspen Plus foi utilizado como simulador de processos. O acetato de n-butila foi sintetizado a partir da reação do ácido acético com o n-butanol. A expressão da taxa da reação foi descrita por um modelo pseudohomogêneo. O método de propriedade UNIQUAC foi selecionado para modelar o sistema. O ciclo-hexano foi selecionado como o componente de arraste externo. Os DFPs finais foram configurados com a mesma capacidade de produção. Assim, eles foram simulados e comparados da perspectiva operacional e econômica.

Os processos sem e com o emprego do ciclo-hexano apresentaram, respectivamente, as seguintes especificações: colunas de destilação reativa com 21 e 31 estágios, de modo que as seções reativas se estenderam do 6<sup>o</sup> ao 8<sup>o</sup> e do 11<sup>o</sup> ao 20<sup>o</sup> estágio; pratos com diâmetro de aproximadamente 1,60 m; *holdup* de líquido por estágio reativo de 155,0 kg e de 147,5 kg; reagentes alimentados no primeiro estágio da seção reativa de cada processo, a 110 °C, com vazão de 60 kmol/h e em uma razão equimolar; seções reativas posicionadas no meio e no fundo das colunas.

Todos os equipamentos operaram sob pressão atmosférica. Nesse sentido, a simulação dos processos sem e com o emprego do ciclo-hexano produziu os seguintes resultados, respectivamente: acetato de n-butila com pureza de 98,03 % e 98,05 %; n-butanol com conversão de 98,01 % e 97,82 %; refervedores com carga térmica de 1389,21 kW e de 1108,65 kW; condensadores com carga térmica de -1606,3 kW e de -1347,504 kW; e receita anual pós-período de retorno do investimento de R\$ 33,786 milhões e R\$ 28,581 bilhões.

## 10 Sugestões para Trabalhos Futuros

Apesar da contribuição deste trabalho, o tema abordado pode ser explorado com maior complexidade, de modo a representar mais fielmente a DR em escala real. Assim, para trabalhos futuros sugere-se a inclusão dos seguintes tópicos:

- Simulação dos processos em estado não estacionário.
- Utilização de modelos baseados em taxa, abordando assim a condição em que as fases líquido e vapor não alcançam o equilíbrio.
- Avaliação da hidrodinâmica da coluna, no que diz respeito à influência da queda de pressão, do tipo e do número de passes dos pratos da coluna.
- Modificação do equilíbrio de fases assumido, considerando a divisão de fases líquidas dentro da coluna.
- Especificação do catalisador e do recheio, possibilitando a avaliação do desempenho dos internos disponíveis no mercado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIBABA. Fev. 2019a. Disponível em: [https://www.alibaba.com/product-detail/Food-Grade-Glacial-Acetic-Acid-Price\\_60568718863.html?spm=a2700.7724838.2017115.165.7ff456baXuplTD](https://www.alibaba.com/product-detail/Food-Grade-Glacial-Acetic-Acid-Price_60568718863.html?spm=a2700.7724838.2017115.165.7ff456baXuplTD). Acesso em 26 fev. 2019.

\_\_\_\_\_. Fev. 2019b. Disponível em: [https://www.alibaba.com/product-detail/High-purity-99-Butanol-99-5\\_50037153902.html?spm=a2700.7724838.2017115.58.2a6647221E20Qv](https://www.alibaba.com/product-detail/High-purity-99-Butanol-99-5_50037153902.html?spm=a2700.7724838.2017115.58.2a6647221E20Qv). Acesso em 26 fev. 2019.

\_\_\_\_\_. Fev. 2019c. Disponível em: [https://www.alibaba.com/products/butyl\\_acetate.html?spm=a2700.7724838.2017003.1.2c1a2e61SEVhPhIndexArea=product\\_en](https://www.alibaba.com/products/butyl_acetate.html?spm=a2700.7724838.2017003.1.2c1a2e61SEVhPhIndexArea=product_en). Acesso em 26 fev. 2019.

ASPEN PLUS. **NIST ThermoData Engine: experimental data**. Versão 8.8. 2015.

ASPEN PLUS HELP. Versão 8.8. Aspen Plus. 2015.

BASF. **BASF América do Sul Relatório 2017: Produtividade e sustentabilidade**. 2017. Disponível em: <https://www.basf.com/br/pt/company/sustainability.html>. Acesso em: 26 dez. 2018.

BRASKEM. **Perfil**. 2018a. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/perfil>. Acesso em 26 dez. 2018.

\_\_\_\_\_. **Braskem tem lucro recorde de R\$ 4 bilhões em 2017**. Mar. 2018b. Disponível em: <http://braskem.com.br/detalhe-noticia/braskem-tem-lucro-recorde-de-r-4-bilhoes-em-2017>. Acesso em: 26 dez. 2018.

CARDONA, C. A.; MARULANDA, V. F.; YOUNG, D. Analysis of the environmental impact of butyl acetate process through the WAR algorithm. **Chemical Engineering Science**. V. 59, p. 5839-5845, set. 2004.

CETESB. **Lista completa de todos os produtos químicos**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/produto-consulta-completa.asp?qualpagina=1&sqlQuery=sp-TBPRODIDENTIFICACAO-sel>. Acesso em: 6 dez. 2018.

CHEMICAL ENGINEERING. **CEPCI UPDATES: JANUARY 2018 (PRELIM.) AND DECEMBER 2017 (FINAL)**. Mar. 2018. Disponível em: <https://www.chemengonline.com/cepci-updates-january-2018-prelim-and-december-2017-final/?printmode=1>. Acesso em: 20 dez. 2018.

CHEMICAL & ENGINEERING NEWS. **C&EN's Global Top 50 chemical companies**. Jul. 2018. Disponível em: <https://cen.acs.org/business/finance/CENs-Global-Top-50-chemical/96/i31>. Acesso em: 26 dez. 2018.

CHEMSPIDER. **Structure Search**. 2018. Disponível em: <http://www.chemspider.com/StructureSearch.aspx>. Acesso em: 25 maio 2018.

CHO, M.; JO, S.; KIM, G.; HAN, M. Entrainer-Enhanced Reactive Distillation for the Production of Butyl Acetate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 8095-8105, abril, 2014.

CPI INFLATION CALCULATOR. Mar. 2019. Disponível em: <http://www.in2013dollars.com/us/inflation/1990?amount=3.25>. Acesso em mar. 2019.

DIMIAN, A. C.; OMOTA, F.; BLIEK, A. Entrainer-enhanced reactive distillation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p. 411-420, abr. 2004.

DOW. **Amberlyst™ Polymeric Catalysts**. Maio 2011. Disponível em: <http://msd.ssearch-h.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh07c8/0901b803807c82cb.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2018.

DOW. **Product Data Sheet: Amberlyst™ 15Wet Polymeric Catalyst - Industrial - Grade Strongly Acidic Catalyst**. Jun. 2018. Disponível em: [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh09b7/0901b803809b7b11.pdf?file\\_path=liquidseps/pdfs/n-oreg/177\\_-03087.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh09b7/0901b803809b7b11.pdf?file_path=liquidseps/pdfs/n-oreg/177_-03087.pdf&fromPage=GetDoc). Acesso em: 24 nov 2018.

EIA: U.S. Energy Information Administration. **International Energy Outlook 2016**. Maio 2016. Disponível em: [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf). Acesso em: 15 jan. 2019.

ESTRADA-VILLAGRANA, A. D. **On the Modeling of Dynamics and Operation of Reactive Distillation**. 2002. 235 p. Tese (Doutorado em Filosofia) – University College London, Londres, Torrington Place, Reino Unido. 2002.

FISHER SCIENTIFIC. **Fisher Scientific - Products - Chemicals - Other Solvents - Cyclohexane**. Dez. 2018. Disponível em: <https://www.fishersci.com/shop/products/cyclohexane-99-pure-acros-organics-5/AC111110250>. Acesso em: 20 dez. 2018.

FOX, R. W.; McDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introduction to Fluid Mechanics**. 6. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 802 p.

GANGADWALA, J.; MANKAR, S.; MAHAJANI, S.; KIENLE A.; STEIN, E. Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 42, p. 2146-2155, abr. 2003.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. Nova Jersey: Prentice-Hall International., 1993. 937 p.

GRAY, R. The biggest energy challenges facing humanity. **British Broadcasting Corporation Global News Ltd**. 13 mar. 2017. Disponível em: <http://www.bbc.com/future/story/20170313-the-biggest-energy-challenges-facing-humanity>. Acesso em: 15 jan. 2019.

HANIKA J.; KOLENA, J.; SMEJKAL Q. Butyl acetate via reactive distillation – modeling and experiment. **Chemical Engineering Society**, v. 54, p. 5205-5209. 1999.

HARVEY, L. D. D. **Energy and the New Reality 1: Energy Efficiency and Demand for Energy Services**. 1. ed. Londres: Earthscan, 2010.

HEESE, F. P. **The Thermodynamics, Mechanism and Kinetics of the Catalytic Conversion of Propylene and Water to Diisopropyl Ether over Amberlyst 15**. 1998. 356 p. Tese (Doutorado em Filosofia) – University of Cape Town, Cape Town, 1998.

HIWALE, R.; MAHAJAN, Y. S.; BHATE, N. V.; MAHAJANI, S. M. Industrial Application of Reactive Distillation: Recent Trends. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, Bombay, India, v. 2, 54 p. 2004.

INVESTOPEDIA. **Payback Period**. Jan. 2018. Disponível em: <https://www.investopedia.com/terms/p/paybackperiod.asp>. Acesso em: 21 dez. 2018.

JULKA, V.; CHIPLUNKAR, M; O'YOUNG, L. Selection Entrainers for Azeotropic Distillation. **Reactions and Separations**. mar. 2009.

LONING S.; HORST, C.; HOFFMANN, U. Theoretical Investigations on the Quaternary System n-Butan-1-ol, Butyl Acetate, Acetic Acid and Water. **Chemical Engineering Technology**. V. 23, n. 9, p. 789-794, 2000.

LUYBEN, W. L. **Distillation Design and Control Using Aspen Simulation**. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2013. 489 p.

LUYBEN, W. L.; YU, C. **Reactive distillation design and control**. Hoboken, New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, Inc. 2008. 577 p.

DOUGLAS, J, M. **Conceptual Design of Chemical Processes**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1988, 601 p.

MOLANO, P. A. **Process analysis of a reactive distillation column for the synthesis of n-Butyl acrylate - Impact of the reactive section and the use of biological feedstocks**. 2013. 118 p. Tese (Departamento de Engenharia Química e Ambiental) – Universidade Nacional da Colômbia.

MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. Reactive Distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 39, n. 11, 3953-3957, 2000.

NIST. **THERMODYNAMICS RESEARCH CENTER: ThermoData Engine**. Disponível em: <https://www.nist.gov/mml/acmd/trc/thermodata-engine>. Acesso em: 03 de mar. 2018.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. Nova Iorque: McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 1991. P. 925.

PERSISTENCE MARKET RESEARCH. **Butyl Acetate Market: Global Industry Analysis and Forecast 2015 - 2021**. Disponível em: <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/butyl-acetate-market.asp>. Acesso em: 8 dez. 2018.

PORTAL DE PERIÓDICOS CAPES/MEC. **Buscar no Portal de Periódicos: destilação reativa**. Disponível em: <http://www-periodicos-capes-gov-br.ez88.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: 11 ago. 2018.

RIEMENSCHNEIDER, W; BOLT, H. M. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Esters, Organic**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. P. 245-266, v. 13.

RIGHT PRICE CHEMICAL AND LAB EQUIPMENT. **Buy Amberlyst 15 (Wet), Ion-Exchange Resin**. Disponível em: <https://www.rightpricechemicals.com/buy-amberlyst-15-wet-ion-exchange-resin.html>. Acesso em: 24 nov. 2018.

RHODIA SOLVAY GROUP. **Quem somos?**. 2018. Disponível em: <https://www.rhodia.com.br/pt/index.html>. Acesso em: 26 dez. 2018.

SAKUTH, M.; REUSCH, D.; JANOWSKY, R. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Reactive Distillation**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 263-276, v. 31.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**. 3. ed. Hoboken, New Jersey, EUA: John Wiley & Sons Inc, 2011. 849 p.

SERT, E.; ATALAY, F. S. Esterification of Acetic Acid with Butan-1-ol: Operation in a Packed Bed Reactive Distillation Column. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**. V. 25, n. 2, p. 221-227, maio de 2011.

SINGH, A.; HIWALE, R.; MAHAJANI, S. M.; GUDI, R. D.; GANGADWALA J.; KINLE, A. Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation. Theoretical and Experiments Studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 44, p. 3042-3052. 2005.

SINNOTT, R. K. **Chemical Engineering Design**. 4. ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 1055 p. v. 6.

STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J. n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, 5483-5490. 2002.

STOYE, D. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Solvents**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. P. 819-688, v. 33.

SUNDMACHER, K.; KIENLE, A. **Reactive Distillation: Status and Future Directions**. Mörlenbach, Federal Republic of Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2002. 300 p.

TAYLOR, R. KRISHNA, R. Modelling reactive distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5183-5229, 2000.

TAYLOR, R.; KRISHNA, T.; KOIJMAN, H. Real-World Modelling of Distillation. **CEP Magazine: Reaction and Separations**. p. 28-39. Jul. 2003.

The National Academy of Sciences. **What You Need To Know About Energy - How We Use Energy: Industry**. Disponível em: <http://needtoknow.nas.edu/energy/energy-use/industry/>. Acesso em: 15 jan. 2019.

THERMODATA ENGINE. **VLE Thermodynamic Consistency: Van Ness Test background**. Disponível em: <https://trc.nist.gov/TDE/Help/TDE103b/VLE-DataSets-ConsistencyTests/VanNess.htm>. Acesso em: 15 abr. 2018.

TIAN, H.; ZHAO, S.; ZHENG, H.; HUANG, Z. Optimization of coproduction of ethyl acetate and n-butyl acetate by reactive distillation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 667-674, dez. 2015.

TLV International. **Calculator: Saturated Steam Table by Pressure**. Kakogaa, Japão. 2018. Disponível em: <https://www.abntcolegao.com.br/unicamp/pdfview/viewer.aspx?Q=1F2A51-00A2CB2129B349AA2A0EA41CEBF091FDA3C34E425715FE5D2B69B57C5F>. Acesso em: 24 nov. 2018.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 4. ed. Michigan: Pearson Education, 2012. 1305 p.

US INFLATION CALCULATOR. Mar. 2019. Disponível em: <http://www.in2013dollars.com/us/inflation/1990?amount=3.25>. Acesso em mar. 2019.

VAN NESS, H. C. Thermodynamics in the treatment of vapor/liquid equilibrium (VLE) data. **Pure & Applied Chemistry: Grã-Bretanha**, v. 67, n. 6, p. 859-872, 1995.

WISNIAK, J. The Herington Test for Thermodynamic Consistency. **Industrial Engineering Chemical Research**. v. 33, n. 1, p. 177-180, 1994.

WORLD ENERGY COUNCIL. **World Energy Scenarios**, Reino Unido, Londres. 2016. Disponível em: [https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Scenarios-2016\\_Full-Report.pdf](https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Scenarios-2016_Full-Report.pdf). Acesso em: 15 jan. 2019.

# APÊNDICES

## A Propriedades Físico-Químicas

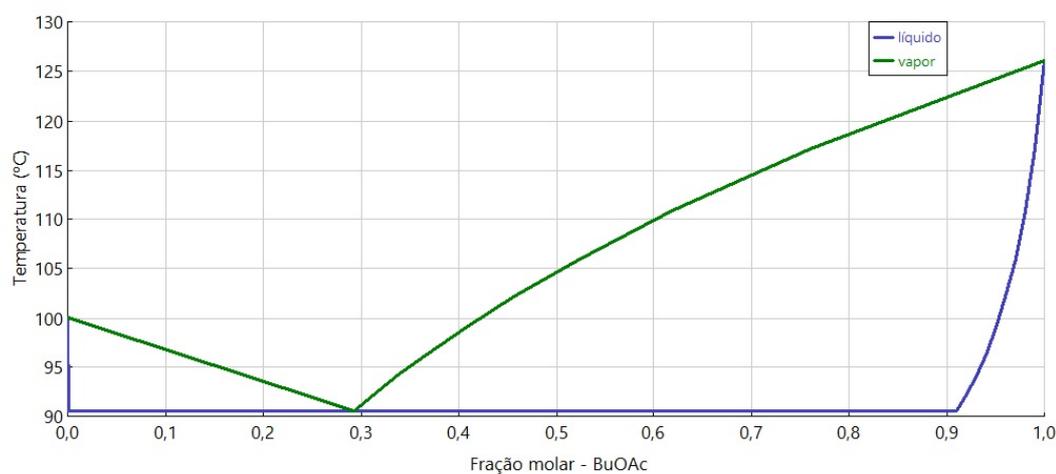
Tabela A1: Propriedade físico-químicas dos compostos estudados no presente trabalho.

Propriedade	Valor				
	HOAc	BuOH	BuOAc	HOH	CHex
Massa molar (g/mol)	60,05	74,12	116,16	18,02	84,16
Ponto de ebulição (°C)	117,90	117,70	126,00	100,00	80,70
Ponto de fusão (°C)	16,70	-79,90	-73,50	0,00	6,50
Temperatura crítica (°C)	321,60	289,80	305,90	374,15	280,20
Pressão crítica (atm)	57,10	43,55	31,00	218,00	40,20
Densidade relativa do líquido (20°C)	1,050	0,810	0,879	1,000	0,779
Pressão de vapor (mmHg)	20,00 (29,90 °C)	5,00 (20,00 °C)	10,60 (21 °C)	17,25 (20,00 °C)	100,00 (25,50 °C)
Calor latente de vaporização (cal/g)	96,70	142,00	73,90	540,00	85,00
Calor de combustão (cal/g)	-3,14	-7,91	-7,29	-	-10,38
Viscosidade (cP)	1,21	2,60	0,63	1,00	0,92
Solubilidade na água (g em 100 mL)	Miscível	7,800 (20,00 °C)	1,000 (20,00 °C)	-	0,015 (28,30 °C)

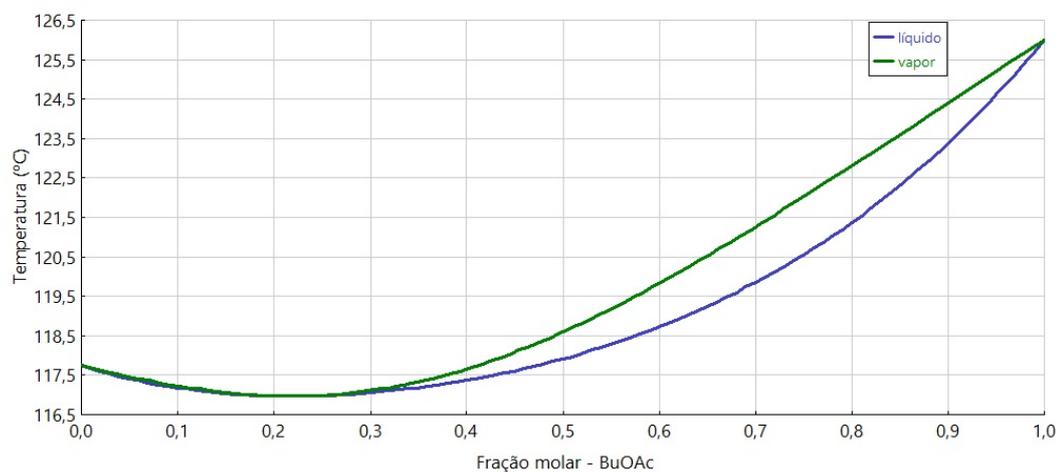
Fonte: CETESB (2018).

## B Diagramas de Composição-Temperatura dos Componentes do Processo Convencional

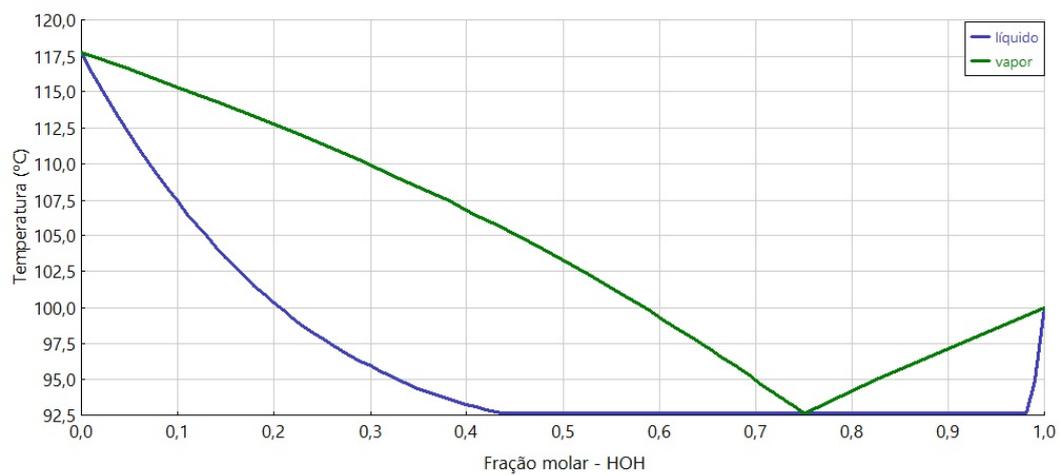
Figura B.1: Diagramas de Composição-Temperatura medidos sob pressão atmosférica para os componentes do processo convencional.



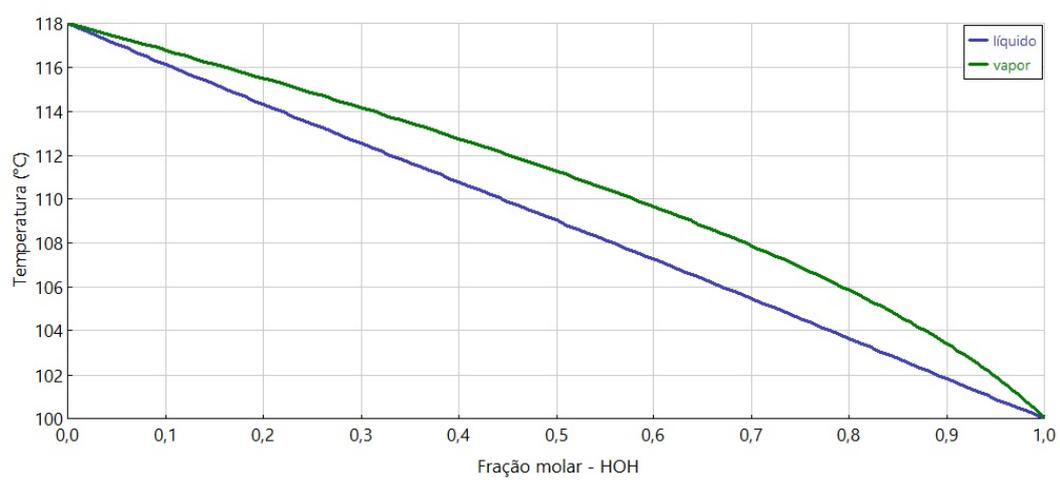
(a) BuOAc-HOH



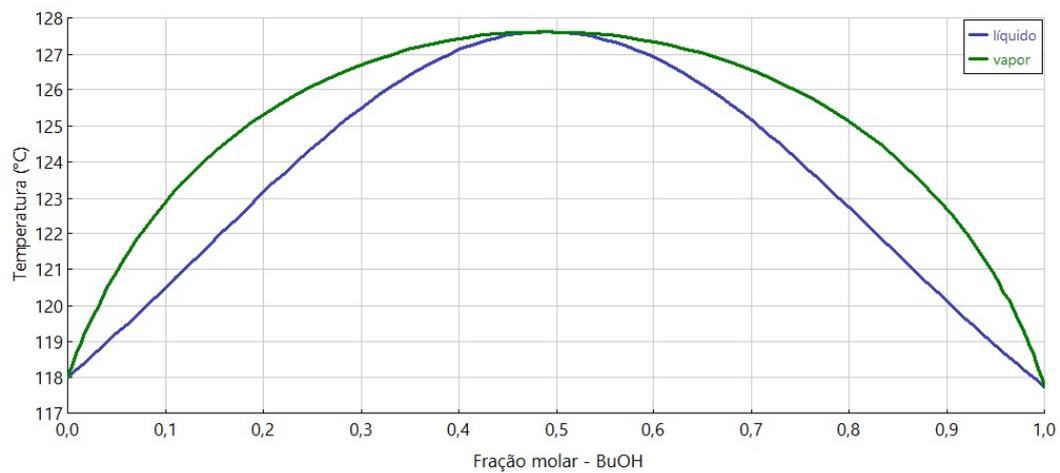
(b) BuOAc-BuOH



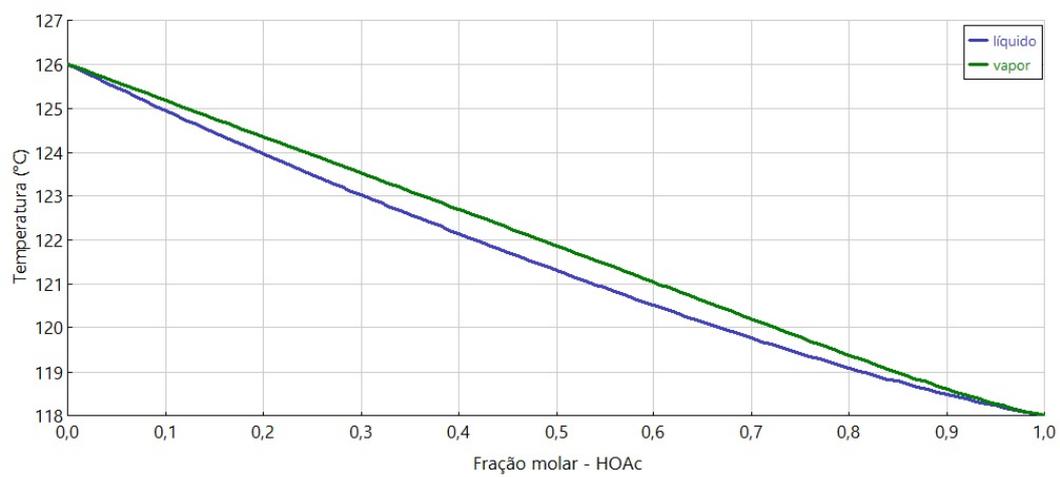
(c) HOH-BuOH



(d) HOH-HOAc



(e) BuOH-HOAc

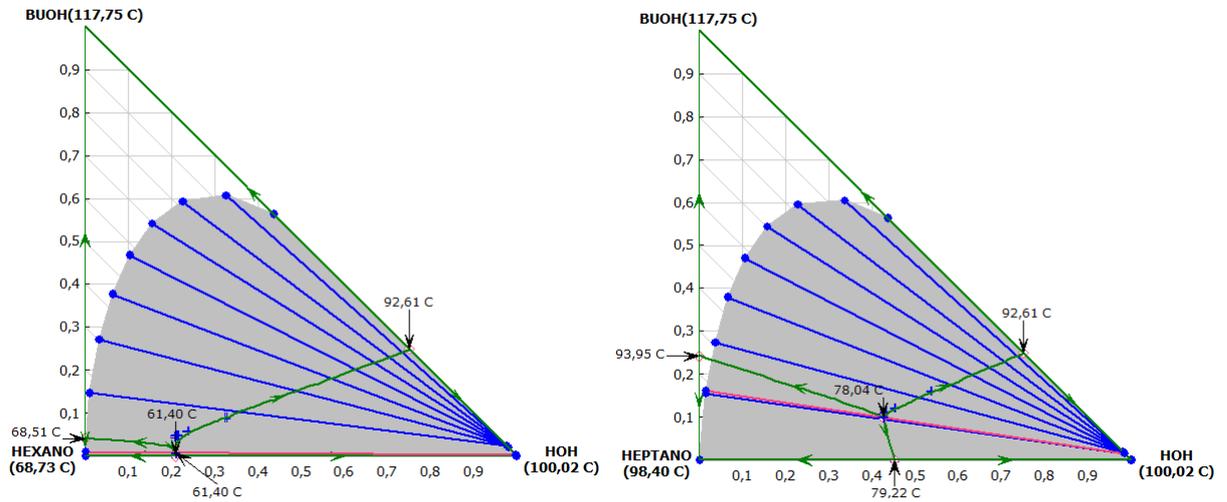


(f) HOAc-BuOAc

Fonte: Autor (2018).

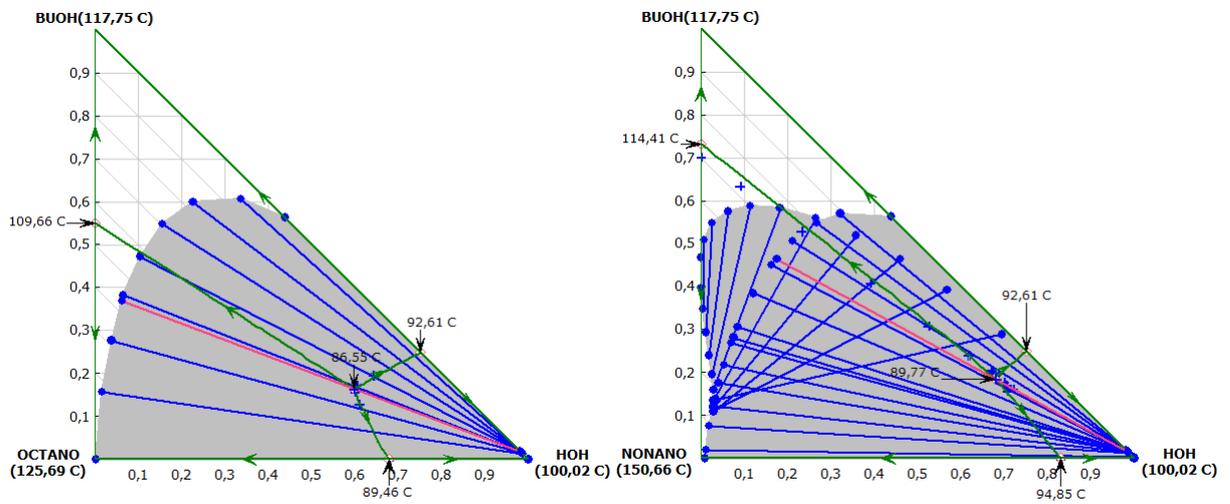
## C Diagramas Ternários dos Componentes de Arraste Externo

Figura C.1: Diagrama ternário dos candidatos a componente de arraste externo com o butanol e com a água.



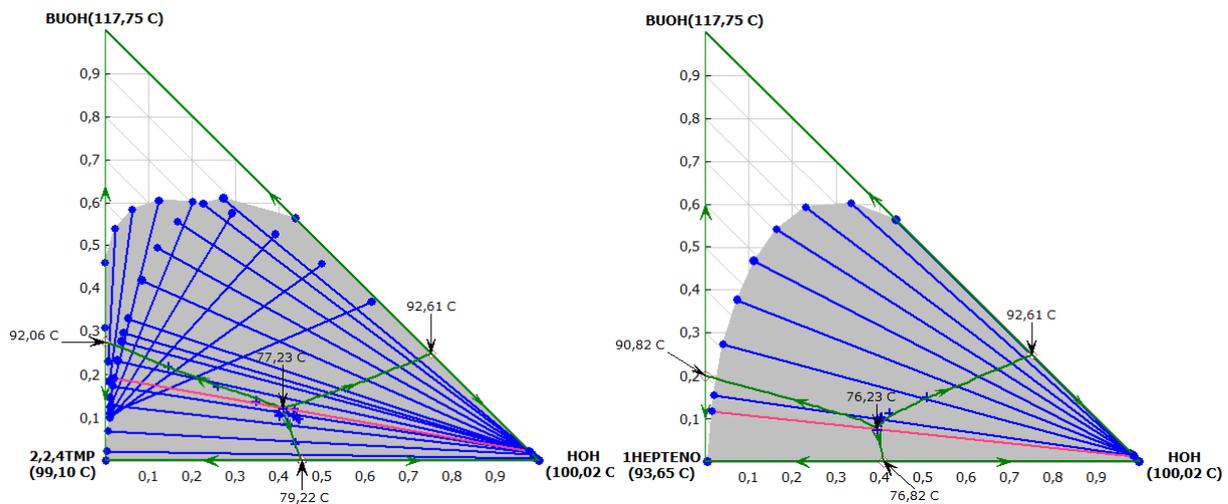
(a) - Hexano

(b) - Heptano



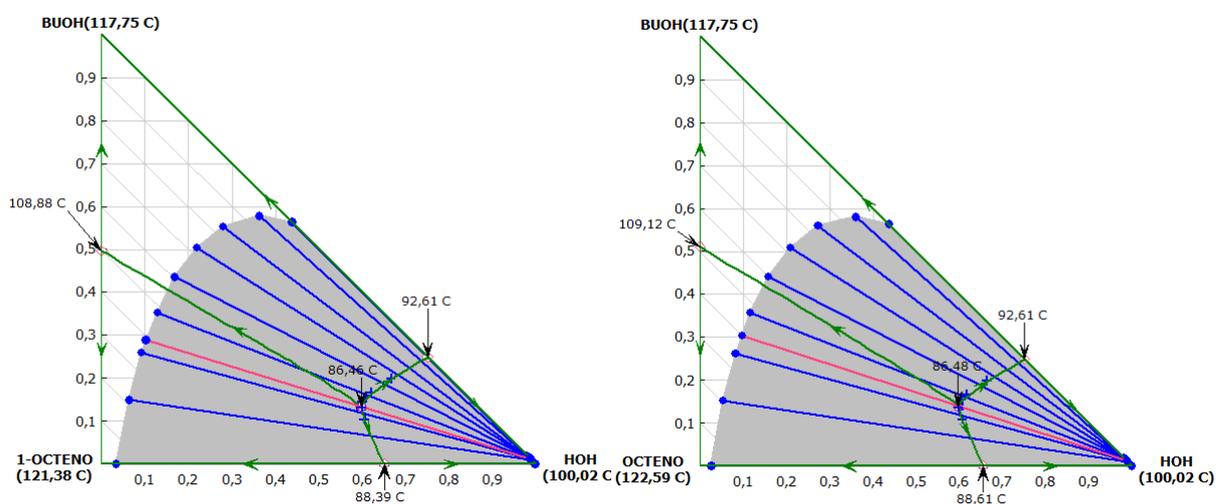
(c) - Octano

(d) - Nonano



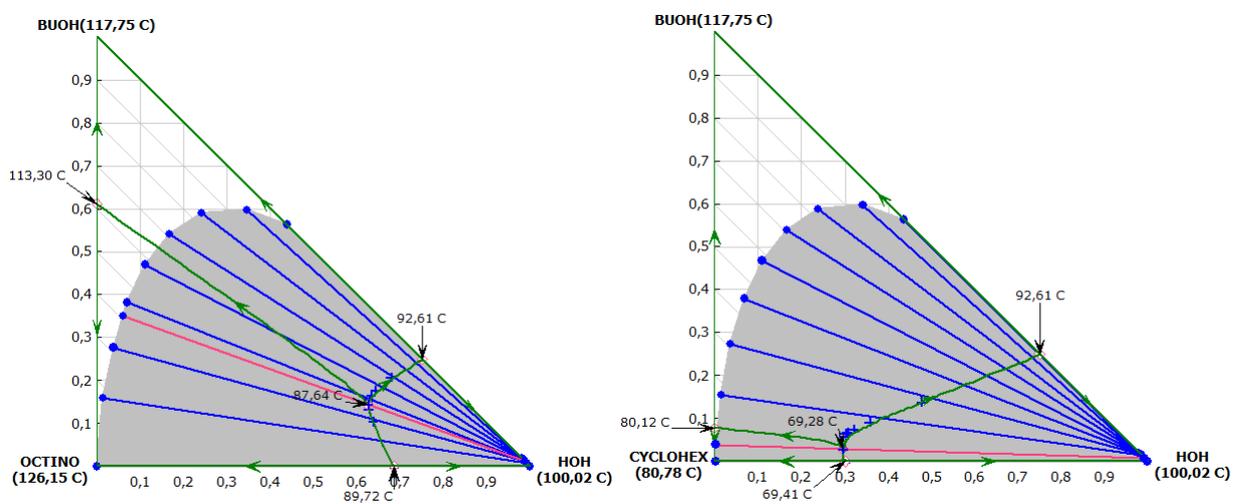
(e) - 2,2,4-trimetilpentano

(f) - 1-hepteno



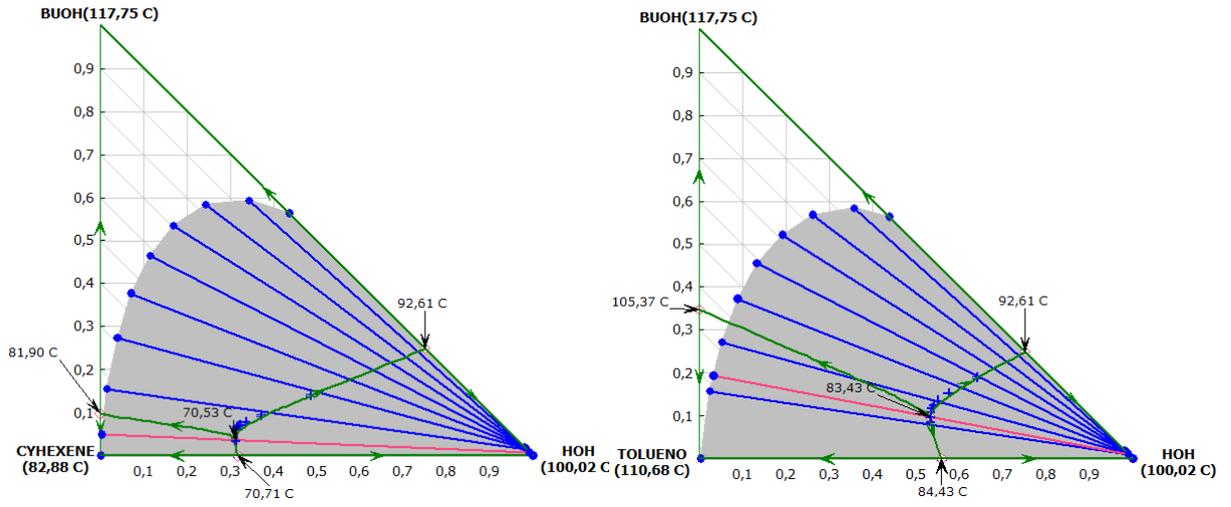
(g) - 1-octeno

(h) - Cis-4-octeno



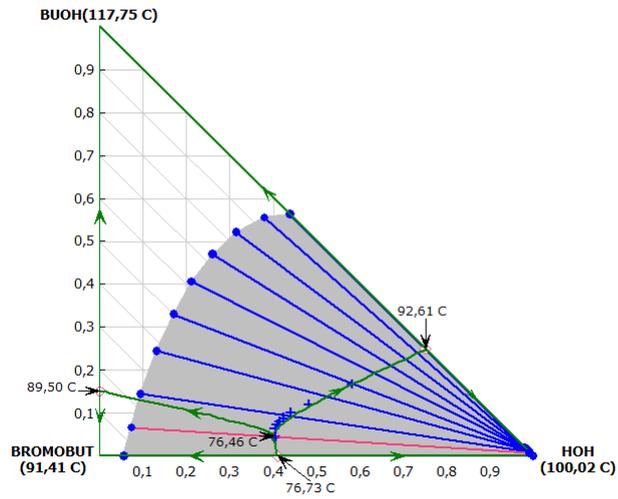
(i) - 1-octino

(j) - Ciclo-hexano



(k) - Ciclo-hexeno

(l) - Tolueno

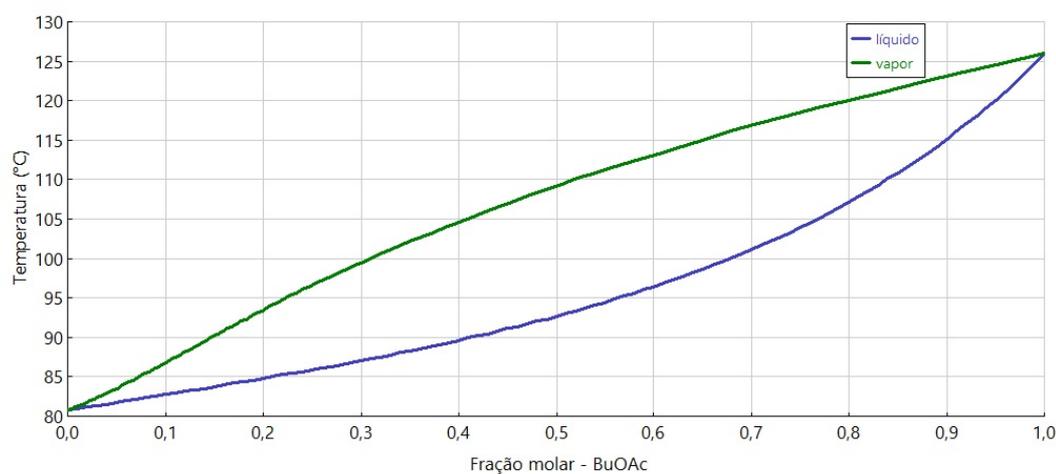


(m) - 2-bromo-butano

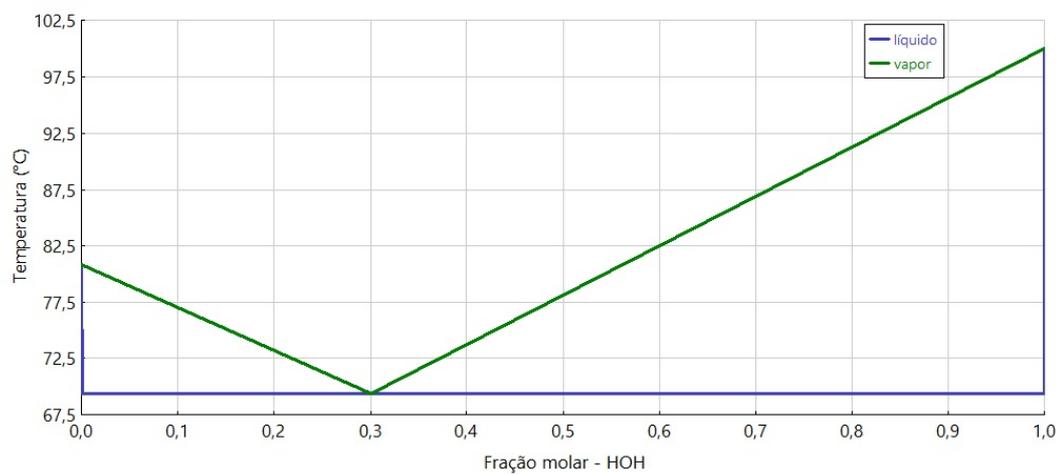
Fonte: Autor (2018).

## D Diagramas de Composição-Temperatura dos Componentes do Processo com CAE

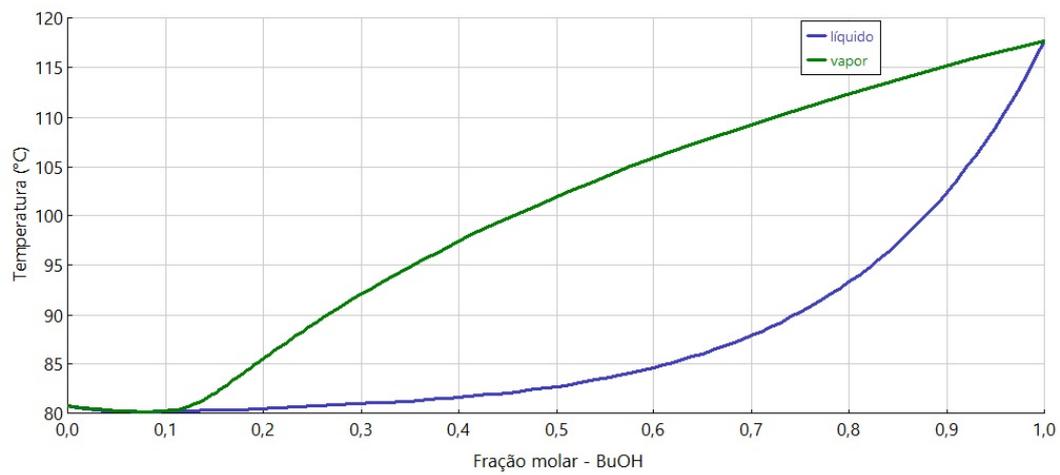
Figura D.1: Diagramas de Composição-Temperatura medidos sob pressão atmosférica para os componentes do processo com CAE.



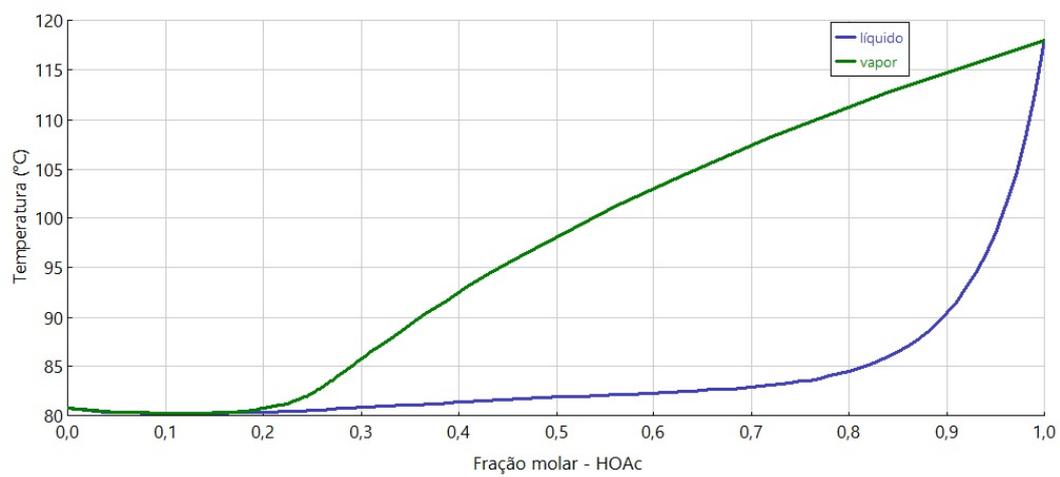
(a) BuOAc-CHex



(b) HOH-CHex



(c) BuOH-CHex



(d) HOAc-CHex

Fonte: Autor (2018).

## E *Holdup* por Estágio Reativo

A execução da metodologia apresentada na Sub-subseção 7.8.2 levou ao cálculo do *holdup* de líquido por estágio reativo para colunas com diferentes especificações. As tabelas apresentadas neste apêndice exibem os principais resultados das etapas executadas para o processo convencional (Tabelas E1-(a) à E1-(h)) e para o processo com CAE (Tabelas E2-(a) à E2-(h)).

A metodologia foi iniciada a partir da razão B/F de 0,15. Isso ocorreu pois esse valor foi adotado como uma especificação para o estudo dos processos convencional e com CAE, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela E1: Resultados do cálculo do *holdup* por estágio reativo para o processo convencional.

Razão B/F = 0,15					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	50	20	1,313	106,239	109,908
		30	1,313	107,772	115,544
		40	1,309	107,804	115,607
		50	1,306	107,600	115,201
2	100	20	1,310	104,954	4,954
		30	1,309	106,061	6,061
		40	1,307	106,153	6,153
		50	1,304	105,947	5,946
3	106	20	1,310	104,953	0,988
		30	1,309	106,095	0,090
		40	1,306	106,084	0,079
		50	1,304	105,946	0,051

(a)

Razão B/F = 0,05					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	365	20	2,591	406,464	11,360
		30	2,583	405,437	11,079
		40	2,580	405,133	10,995
		50	2,579	404,783	10,899
2	405	20	2,591	406,307	0,323
		30	2,582	407,058	0,014
		40	2,581	404,978	0,005
		50	2,579	404,608	0,097

(b)

Razão B/F = 0,25					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	48	20	0,890	48,639	1,331
		30	0,892	48,247	2,597
		40	0,892	49,513	3,152
		50	0,893	49,661	3,461
2	49	20	0,890	48,661	0,691
		30	0,892	49,248	0,506
		40	0,892	49,500	1,019
		50	0,893	49,670	1,366

(c)

Razão B/F = 0,35					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	27	20	0,656	27,388	1,437
		30	0,656	27,397	1,471
		40	0,656	27,394	1,458
		50	0,656	27,396	1,468

(d)

Razão B/F = 0,45					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	20	20	0,566	20,647	3,236
		30	0,566	20,662	3,308
		40	0,566	20,664	3,319
		50	0,566	20,664	3,318

(e)

Razão B/F = 0,55					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	15	20	0,492	15,712	4,745
		30	0,497	16,011	6,744
		40	0,497	16,020	6,801
		50	0,497	16,021	6,805
2	16	20	0,489	15,500	3,126
		30	0,495	15,910	0,561
		40	0,495	15,926	0,461
		50	0,495	15,928	0,451

(f)

Razão B/F = 0,65					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	11	20	0,421	11,458	4,162
		30	0,425	11,696	6,328
		40	0,425	11,703	6,392
		50	0,425	11,705	6,409
2	12	20	0,419	11,383	5,139
		30	0,423	11,610	3,248
		40	0,423	11,622	3,142
		50	0,423	11,620	3,167

(g)

Razão B/F = 0,75					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	8	20	0,350	7,895	1,314
		30	0,354	8,108	1,350
		40	0,354	8,116	1,456
		50	0,354	8,120	1,493

(h)

Fonte: Autor (2018).

Tabela E2: Resultados do cálculo do *holdup* por estágio reativo para o processo com CAE.

Razão B/F = 0,15					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	75	20	1,110	72,567	3,244
		30	1,139	76,605	2,141
		40	1,143	77,105	2,806
		50	1,144	77,290	3,053

(a)

Razão B/F = 0,05					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	252	20	2,100	252,384	0,138
	275	30	2,192	275,267	0,097
	278	40	2,201	277,673	0,118
	278	50	2,203	278,200	0,070

Devido à dificuldade na convergência das simulações representadas nessa tabela, foi necessário estimar *holdups* diferentes na mesma iteração. Desse modo, o *holdup* utilizado nas simulações para a razão B/F de 0,05 foi a média simples dos *holdups* obtidos, 276 kg.

(b)

Razão B/F = 0,25					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	50	20	0,876	48,069	3,861
		26	0,894	50,052	0,105
		30	0,896	50,346	0,693
		35	0,898	50,494	0,989

(c)

Razão B/F = 0,35					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	40	20	0,780	38,550	3,625
		25	0,794	39,927	0,183
		30	0,797	40,173	0,441
		35	0,798	40,288	0,720

(d)

Razão B/F = 0,45					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	30	20	0,684	29,893	0,356
		25	0,696	30,869	2,897
		30	0,697	30,778	2,595
		35	0,698	31,118	3,726

(e)

Razão B/F = 0,55					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	23	20	0,587	22,231	3,343
		25	0,596	22,894	0,461
		30	0,598	23,019	0,083
		35	0,598	23,066	0,286

(f)

Razão B/F = 0,65					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	16	20	0,421	11,458	28,389
		25	0,495	15,955	0,279
		30	0,496	15,901	0,67
		35	0,497	16,077	0,483

(g)

Razão B/F = 0,75					
Iteração	<i>Holdup</i> estimado (kg)	Número de Estágios	Diâmetro dos pratos (m)	<i>Holdup</i> calculado (kg)	Diferença relativa (%)
1	10	20	0,382	9,509	4,905
		25	0,389	9,857	1,443
		30	0,390	9,866	1,341
		35	0,391	9,931	0,692

(h)

Fonte: Autor (2018).

## ANEXOS

## A Dados para o Cálculo do Custo Total Anual

Figura A.1: Valor dos parâmetros de correlação e dados da capacidade de vários equipamentos para a aplicação na Equação 30.

Equipment Type	Equipment Description	$K_1$	$K_2$	$K_3$	Capacity, Units	Min Size	Max Size
Blenders	Kneader	5.0141	0.5867	0.3224	Volume, m <sup>2</sup>	0.14	3
	Ribbon	4.1366	0.5072	0.0070	Volume, m <sup>2</sup>	0.7	11
	Rotary	4.1366	0.5072	0.0070	Volume, m <sup>2</sup>	0.7	11
Centrifuges	Auto batch separator	4.7681	0.9740	0.0240	Diameter, m	0.5	1.7
	Centrifugal separator	4.3612	0.8764	-0.0049	Diameter, m	0.5	1
	Oscillating screen	4.8600	0.3340	0.1063	Diameter, m	0.5	1.1
	Solid bowl w/o motor	4.9697	1.1689	0.0038	Diameter, m	0.3	2
Compressors	Centrifugal, axial, and reciprocating	2.2897	1.3604	-0.1027	Fluid power, kW	450	3000
	Rotary	5.0355	-1.8002	0.8253	Fluid power, kW	18	950
Conveyors	Apron	3.9255	0.5039	0.1506	Area, m <sup>2</sup>	1.0	15
	Belt	4.0637	0.2584	0.1550	Area, m <sup>2</sup>	0.5	325
	Pneumatic	4.6616	0.3205	0.0638	Area, m <sup>2</sup>	0.75	65
	Screw	3.6062	0.2659	0.1982	Area, m <sup>2</sup>	0.5	30
Crystallizers	Batch	4.5097	0.1731	0.1344	Volume, m <sup>3</sup>	1.5	30
Drives	Gas turbine	-21.7702	13.2175	-1.5279	Shaft power, kW	7500	23,000
	Intern comb. engine	2.7635	0.8574	-0.0098	Shaft power, kW	10	10,000
	Steam turbine	2.6259	1.4398	-0.1776	Shaft power, kW	70	7500
	Electric—explosion-proof	2.4604	1.4191	-0.1798	Shaft power, kW	75	2600
	Electric—totally enclosed	1.9560	1.7142	-0.2282	Shaft power, kW	75	2600
	Electric—open/drip-proof	2.9508	1.0688	-0.1315	Shaft power, kW	75	2600
Dryers	Drum	4.5472	0.2731	0.1340	Area, m <sup>2</sup>	0.5	50
	Rotary, gas fired	3.5645	1.1118	-0.0777	Area, m <sup>2</sup>	5	100
	Tray	3.6951	0.5442	-0.1248	Area, m <sup>2</sup>	1.8	20
Dust Collectors	Baghouse	4.5007	0.4182	0.0813	Volume, m <sup>3</sup>	0.08	350
	Cyclone scrubbers	3.6298	0.5009	0.0411	Volume, m <sup>3</sup>	0.06	200
	Electrostatic precipitator	3.6298	0.5009	0.0411	Volume, m <sup>3</sup>	0.06	200
	Venturi scrubber	3.6298	0.5009	0.0411	Volume, m <sup>3</sup>	0.06	200
Evaporators	Forced circulation (pumped)	5.0238	0.3475	0.0703	Area, m <sup>2</sup>	5	1000

Continua

	Falling film	3.9119	0.8627	-0.0088	Area, m <sup>2</sup>	50	500
	Agitated film (scraped wall)	5.0000	0.1490	-0.0134	Area, m <sup>2</sup>	0.5	5
	Short tube	5.2366	-0.6572	0.3500	Area, m <sup>2</sup>	10	100
	Long tube	4.6420	0.3698	0.0025	Area, m <sup>2</sup>	100	10,000
Fans	Centrifugal radial	3.5391	-0.3533	0.4477	Gas flowrate, m <sup>3</sup> /s	1	100
	Backward curve	3.3471	-0.0734	0.3090	Gas flowrate, m <sup>3</sup> /s	1	100
	Axial vane	3.1761	-0.1373	0.3414	Gas flowrate, m <sup>3</sup> /s	1	100
	Axial tube	3.0414	-0.3375	0.4722	Gas flowrate, m <sup>3</sup> /s	1	100
Filters	Bent	5.1055	0.4999	0.0001	Area, m <sup>2</sup>	0.9	115
	Cartridge	3.2107	0.7597	0.0027	Area, m <sup>2</sup>	15	200
	Disc and drum	4.8123	0.2858	0.0420	Area, m <sup>2</sup>	0.9	300
	Gravity	4.2756	0.3520	0.0714	Area, m <sup>2</sup>	0.5	80
	Leaf	3.8187	0.6235	0.0176	Area, m <sup>2</sup>	0.6	235
	Pan	4.8123	0.2858	0.0420	Area, m <sup>2</sup>	0.9	300
	Plate and frame	4.2756	0.3520	0.0714	Area, m <sup>2</sup>	0.5	80
	Table	5.1055	0.4999	0.0001	Area, m <sup>2</sup>	0.9	115
	Tube	5.1055	0.4999	0.0001	Area, m <sup>2</sup>	0.9	115
Furnaces	Reformer furnace	3.0680	0.6597	0.0194	Duty, kW	3000	100,000
	Pyrolysis furnace	2.3859	0.9721	-0.0206	Duty, kW	3000	100,000
	Nonreactive fired heater	7.3488	-1.1666	0.2028	Duty, kW	1000	100,000
Heat exchangers	Scraped wall	3.7803	0.8569	0.0349	Area, m <sup>2</sup>	2	20
	Teflon tube	3.8062	0.8924	-0.1671	Area, m <sup>2</sup>	1	10
	Bayonet	4.2768	-0.0495	0.1431	Area, m <sup>2</sup>	10	1000
	Floating head	4.8306	-0.8509	0.3187	Area, m <sup>2</sup>	10	1000
	Fixed tube	4.3247	-0.3030	0.1634	Area, m <sup>2</sup>	10	1000
	U-tube	4.1884	-0.2503	0.1974	Area, m <sup>2</sup>	10	1000
	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	Area, m <sup>2</sup>	10	100
	Double pipe	3.3444	0.2745	-0.0472	Area, m <sup>2</sup>	1	10
	Multiple pipe	2.7652	0.7282	0.0783	Area, m <sup>2</sup>	10	100
	Flat plate	4.6656	-0.1557	0.1547	Area, m <sup>2</sup>	10	1000
	Spiral plate	4.6561	-0.2947	0.2207	Area, m <sup>2</sup>	1	100
	Air cooler	4.0336	0.2341	0.0497	Area, m <sup>2</sup>	10	10,000
	Spiral tube	3.9912	0.0668	0.2430	Area, m <sup>2</sup>	1	100
Heaters	Diphenyl heater	2.2628	0.8581	0.0003	Duty, kW	650	10,750
	Molten salt heater	1.1979	1.4782	-0.0958	Duty, kW	650	10,750
	Hot water heater	2.0829	0.9074	-0.0243	Duty, kW	650	10,750
	Steam boiler	6.9617	-1.4800	0.3161	Duty, kW	1200	9400
Mixers	Impeller	3.8511	0.7009	-0.0003	Power, kW	5	150
	Propeller	4.3207	0.0359	0.1346	Power, kW	5	500
	Turbine	3.4092	0.4896	0.0030	Power, kW	5	150
Packing	Loose (for towers)	2.4493	0.9744	0.0055	Volume, m <sup>3</sup>	0.03	628
Process vessels	Horizontal	3.5565	0.3776	0.0905	Volume, m <sup>3</sup>	0.1	628
	Vertical	3.4974	0.4485	0.1074	Volume, m <sup>3</sup>	0.3	520
Pumps	Reciprocating	3.8696	0.3161	0.1220	Shaft power, kW	0.1	200
	Positive displacement	3.4771	0.1350	0.1438	Shaft power, kW	1	100
	Centrifugal	3.3892	0.0536	0.1538	Shaft power, kW	1	300
Reactors	Autoclave	4.5587	0.2986	0.0020	Volume, m <sup>3</sup>	1	15
	Fermenter	4.1052	0.5320	-0.0005	Volume, m <sup>3</sup>	0.1	35
	Inoculum tank	3.7957	0.4593	0.0160	Volume, m <sup>3</sup>	0.07	1
	Jacketed agitated	4.1052	0.5320	-0.0005	Volume, m <sup>3</sup>	0.1	35
	Jacketed nonagitated	3.3496	0.7235	0.0025	Volume, m <sup>3</sup>	5	45
	Mixer/settler	4.7116	0.4479	0.0004	Volume, m <sup>3</sup>	0.04	60
Screens	DSM	3.8050	0.5856	0.2120	Area, m <sup>2</sup>	0.3	6
	Rotary	4.0485	0.1118	0.3260	Area, m <sup>2</sup>	0.3	15
	Stationary	3.8219	1.0368	-0.6050	Area, m <sup>2</sup>	2	11
	Vibrating	4.0485	0.1118	0.3260	Area, m <sup>2</sup>	0.3	15
Tanks	API—fixed roof	4.8509	-0.3973	0.1445	Volume, m <sup>3</sup>	90	30,000
	API—floating roof	5.9567	-0.7585	0.1749	Volume, m <sup>3</sup>	1000	40,000
Towers	Tray and packed	3.4974	0.4485	0.1074	Volume, m <sup>3</sup>	0.3	520
Trays	Sieve	2.9949	0.4465	0.3961	Area, m <sup>2</sup>	0.07	12.30
	Valve	3.3322	0.4838	0.3434	Area, m <sup>2</sup>	0.70	10.50
	Demisters	3.2353	0.4838	0.3434	Area, m <sup>2</sup>	0.70	10.50
Turbines	Axial gas turbines	2.7051	1.4398	-0.1776	Fluid power, kW	100	4000
	Radial gas/liquid expanders	2.2476	1.4965	-0.1618	Fluid power, kW	100	1500
Vaporizers	Internal coils/jackets	4.0000	0.4321	0.1700	Volume, m <sup>3</sup>	1	100
	Jacketed vessels	3.8751	0.3328	0.1901	Volume, m <sup>3</sup>	1	100

Fonte: Turton et al. (2012).

Figura A.2: Número de identificação de vários equipamentos para a consulta do valor do fator  $F_{BM}$ .

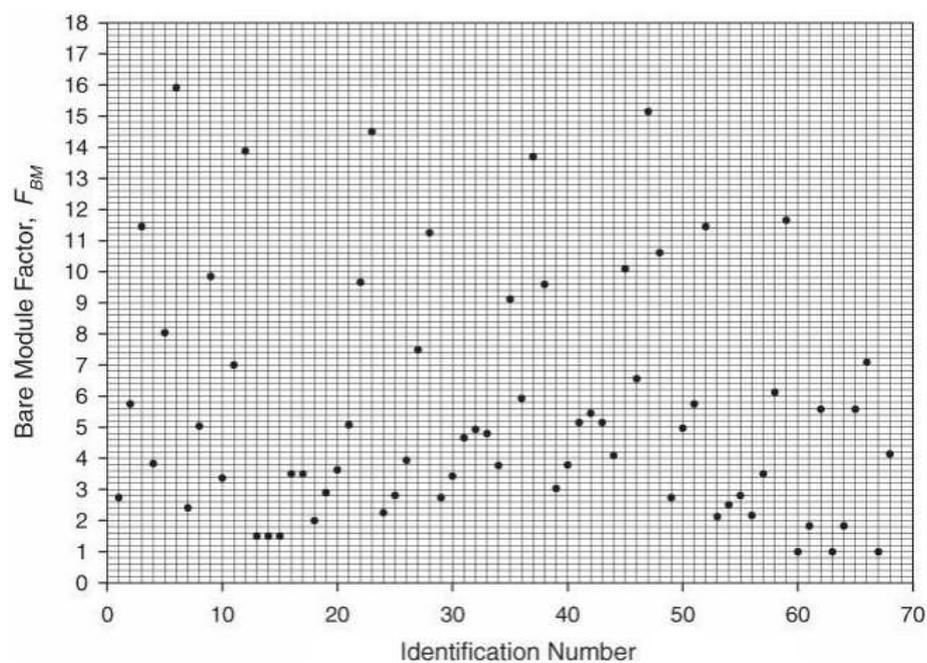
Identification Number	Equipment Type	Equipment Description	Material of Construction
1	Compressors/blowers	Centrifugal compressor or blower	CS
2		Centrifugal compressor or blower	SS
3		Centrifugal compressor or blower	Ni alloy
4		Axial compressor or blower	CS
5		Axial compressor or blower	SS
6		Axial compressor or blower	Ni alloy
7		Rotary compressor or blower	CS
8		Rotary compressor or blower	SS
9		Rotary compressor or blower	Ni alloy
10		Reciprocating compressor or blower	CS
11		Reciprocating compressor or blower	SS
12		Reciprocating compressor or blower	Ni alloy
13	Drives for compressors and blowers	Electric—explosion-proof	—
14		Electric—totally enclosed	—
15		Electric—open/drip-proof	—
16		Gas turbine	—
17		Steam turbine	—
18	Evaporators and vaporizers	Internal combustion engine	—
19		Evaporator—forced circ, short or long tube	CS
20		Evaporator—forced circ, short or long tube	Cu alloy
21		Evaporator—forced circ, short or long tube	SS
22		Evaporator—forced circ, short or long tube	Ni alloy
23		Evaporator—forced circ, short or long tube	Ti
24		Evaporator—falling film, scraped wall	CS
25		Evaporator—falling film, scraped wall	Cu alloy
26		Evaporator—falling film, scraped wall	SS
27		Evaporator—falling film, scraped wall	Ni alloy
28	Evaporator—falling film, scraped wall	Ti	

Continua

29		Vaporizer—jacketed vessel	CS
30		Vaporizer—jacketed vessel	Cu
31		Vaporizer—jacketed vessel	Glass lined/SS coils
32		Vaporizer—jacketed vessel	Glass lined/Ni coils
33		Vaporizer—jacketed vessel	SS
34		Vaporizer—jacketed vessel	SS clad
35		Vaporizer—jacketed vessel	Ni alloy
36		Vaporizer—jacketed vessel	Ni alloy clad
37		Vaporizer—jacketed vessel	Ti
38		Vaporizer—jacketed vessel	Ti clad
39		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	CS
40		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	Cu
41		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	Glass lined/SS coils
42		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	Glass lined/Ni coils
43		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	SS
44		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	SS clad
45		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	Ni alloy
46		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	Ni alloy clad
47		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	Ti
48		Vaporizer—jacketed vessel + internal coil	Ti clad
49	Fans	Fan with electric drive	CS
50		Fan with electric drive	Fiberglass
51		Fan with electric drive	SS
52		Fan with electric drive	Ni alloy
53	Fired heaters and furnaces	Tube for furnaces and nonreactive process heater	CS
54		Tube for furnaces and nonreactive process heater	Alloy steel
55		Tube for furnaces and nonreactive process heater	SS
56		Thermal fluid heater—hot water, molten salt, or diphenyl-based oil	—
57	Power recovery equipment	Turbines	CS
58		Turbines	SS
59		Turbines	Ni alloy
60	Trays and demister pads	Sieve and valve trays	CS
61		Sieve and valve trays	SS
62		Sieve and valve trays	Ni alloy
63		Demister pad	SS
64		Demister pad	Fluorocarbon
65		Demister pad	Ni alloy
66	Tower packing	Packing	Metal (304SS)
67		Packing	Polyethylene
68		Packing	Ceramic

Fonte: Turton et al. (2012).

Figura A.3: Valor do fator  $F_{BM}$  dos equipamentos identificados na Figura A.2.



Fonte: Adaptado de Turton et al. (2012).

Figura A.4: Valor dos parâmetros de correlação de vários equipamentos com a Equação 32.

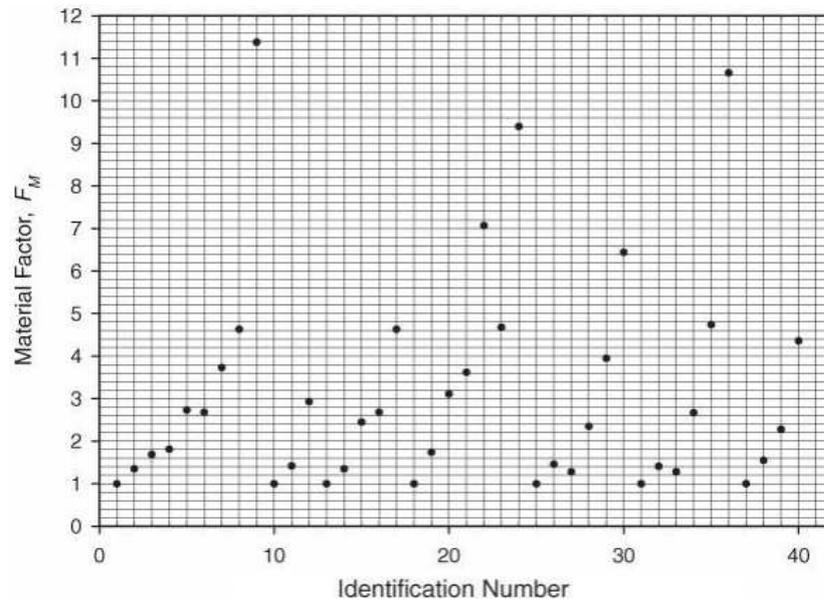
Equipment Type	Equipment Description	$B_1$	$B_2$
Heat exchangers	Double pipe, multiple pipe, scraped wall, and spiral tube	1.74	1.55
	Fixed tube sheet, floating head, U-tube, bayonet, kettle reboiler, and Teflon tube	1.63	1.66
	Air cooler, spiral plate, and flat plate	0.96	1.21
Process vessels	Horizontal	1.49	1.52
	Vertical (including towers)	2.25	1.82
Pumps	Reciprocating	1.89	1.35
	Positive displacement	1.89	1.35
	Centrifugal	1.89	1.35

Fonte: Turton et al. (2012).

Figura A.5: Número de identificação de vários equipamentos para consulta do valor do fator  $F_M$ .

Identification Number	Equipment Type	Equipment Description	Material of Construction
1	Heat exchanger	Double pipe, multiple pipe,	CS-shell/CS-tube
2		fixed tube sheet, floating head,	CS-shell/Cu-tube
3		U-tube, bayonet, kettle reboiler, scraped	Cu-shell/Cu-tube
4		wall, and spiral tube	CS-shell/SS-tube
5			SS-shell/SS-tube
6			CS-shell/Ni alloy tube
7			Ni alloy, shell/Ni alloy-tube
8			CS-shell/Ti-tube
9			Ti-shell/Ti-tube
10	Air cooler	Air cooler	CS tube
11		Air cooler	Al tube
12		Air cooler	SS tube
13		Flat plate and spiral plate	CS (in contact with fluid)
14		Flat plate and spiral plate	Cu (in contact with fluid)
15		Flat plate and spiral plate	SS (in contact with fluid)
16		Flat plate and spiral plate	Ni alloy (in contact with fluid)
17		Flat plate and spiral plate	Ti (in contact with fluid)
18		Process vessels	Horizontal, vertical (including towers)
19	Horizontal, vertical (including towers)		SS clad
20	Horizontal, vertical (including towers)		SS
21	Horizontal, vertical (including towers)		Ni alloy clad
22	Horizontal, vertical (including towers)		Ni alloy
23	Horizontal, vertical (including towers)		Ti clad
24	Horizontal, vertical (including towers)		Ti
25	Pumps	Reciprocating	Cast iron
26		Reciprocating	Carbon steel
27		Reciprocating	Cu alloy
28		Reciprocating	SS
29		Reciprocating	Ni alloy
30		Reciprocating	Ti
31		Positive displacement	Cast iron
32		Positive displacement	Carbon steel
33		Positive displacement	Cu alloy
34		Positive displacement	SS
35		Positive displacement	Ni alloy
36		Positive displacement	Ti
37		Centrifugal	Cast iron
38		Centrifugal	Carbon steel
39		Centrifugal	SS
40		Centrifugal	Ni alloy

Fonte: Turton et al. (2012).

Figura A.6: Valor do fator  $F_M$  dos equipamentos identificados na Figura A.5.

Fonte: Adaptado de Turton et al. (2012).

Figura A.7: Valor dos parâmetros de correlação e dados de pressão de vários equipamentos para aplicação na Equação 34.

Equipment Type	Equipment Description	$C_1$	$C_2$	$C_3$	Pressure Range (barg)
Compressors	Centrifugal, axial, rotary, and reciprocating	0	0	0	—
Drives	Gas turbine	0	0	0	—
	Intern. comb. engine	0	0	0	—
	Steam turbine	0	0	0	—
	Electric—explosion-proof	0	0	0	—
	Electric—totally enclosed	0	0	0	—
	Electric—open/drip-proof	0	0	0	—
Evaporators	Forced circulation (pumped), falling film, agitated film (scraped wall), short tube, and long tube	0	0	0	P<10
		0.1578	-0.2992	0.1413	10<P<150
Fans*	Centrifugal radial, and centrifugal backward curve	0	0	0	$\Delta P < 1 \text{ kPa}$
		0	0.20899	-0.0328	$1 < \Delta P < 16 \text{ kPa}$
	Axial vane and axial tube	0	0	0	$\Delta P < 1 \text{ kPa}$
Furnaces	Reformer furnace	0	0	0	P<10
		0.1405	-0.2698	0.1293	10<P<200
	Pyrolysis furnace	0	0	0	P<10
	Nonreactive fired heater	0.1017	-0.1957	0.09403	10<P<200
		0	0	0	P<10
Heat exchangers	Scraped wall	0.1347	-0.2368	0.1021	10<P<200
		0	0	0	P<40
		0.6072	-0.9120	0.3327	40<P<100
	Teflon tube	13.1467	-12.6574	3.0705	100<P<300
		0	0	0	P<15
		0	0	0	P<5
	Bayonet, fixed tube sheet, floating head, kettle reboiler, and U-tube (both shell and tube)	0.03881	-0.11272	0.08183	5<P<140
		0	0	0	P<5
	Bayonet, fixed tube sheet, floating head, kettle reboiler, and U-tube (tube only)	-0.00164	-0.00627	0.0123	5<P<140
		0	0	0	P<40
	Double pipe and multiple pipe	0.6072	-0.9120	0.3327	40<P<100
		13.1467	-12.6574	3.0705	100<P<300
		0	0	0	P<19
	Flat plate and spiral plate	0	0	0	P<10
		-0.1250	0.15361	-0.02861	10<P<100
Air cooler	0	0	0	P<150	
	-0.4045	0.1859	0	150<P<400	
	0	0	0	P<150	
Spiral tube (both shell and tube)	-0.2115	0.09717	0	150<P<400	
	0	0	0	P<2	
	-0.01633	0.056875	-0.00876	2<P<200	
Heaters	Diphenyl heater, molten salt heater, and hot water heater	0	0	0	P<20
		2.594072	-4.23476	1.722404	20<P<40
Packing	Loose (for towers)	0	0	0	—
Process vessels	Horizontal and vertical			†	
Pumps	Reciprocating	0	0	0	P<10
		-0.245382	0.259016	-0.01363	10<P<100
	Positive displacement	0	0	0	P<10
	Centrifugal	-0.245382	0.259016	-0.01363	10<P<100
		0	0	0	P<10
	-0.3935	0.3957	-0.00226	10<P<100	

Continua

Tanks	API—fixed roof	0	0	0	P<0.07
	API—floating roof	0	0	0	P<0.07
Towers	Tray and packed			†	
Trays	Sieve	0	0	0	—
	Valve	0	0	0	—
	Demisters	0	0	0	—
Turbines	Axial gas turbines	0	0	0	—
	Radial gas/liquid expanders	0	0	0	—
Vaporizers	Internal coils/jackets and jacket vessels	0	0	0	P<5
		-0.16742	0.13428	0.15058	5<P<320

\*Pressure factors for fans are written in terms of the pressure rise across the fan,  $\Delta P$ , where  $\Delta P$  is measured in kPa.  
†See Equation (A.2).

Fonte: Turton et al. (2012).