

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Mestrado, defendida pelo Eng^o Denis Libert Westphalen, e aprovada pela Comissão Julgadora em 03/12/93.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style. The signature appears to read "Denis Libert Westphalen".

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE SÍNTESE DE PROCESSOS
NA CONCEPÇÃO DE UMA PLANTA INTEGRADA DE 2-BUTANOL

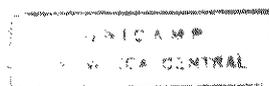
AUTOR: Denis Libert Westphalen n.º 28

ORIENTADOR: Prof^ª Dr^ª Maria Regina Wolf Maciel

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Dezembro / 1993

Campinas - SP



**Tese defendida e aprovada, em 3 de dezembro de 1993, pela banca
examinadora constituída pelos professores:**



Prof^ª Dr^ª Maria Regina Wolf Maciel



Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart



Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho

AGRADECIMENTOS

Gostaria de apresentar meus agradecimentos ao Instituto Mauá de Tecnologia, em especial ao Prof. Antonio de Oliveira - Diretor da Escola de Engenharia Mauá, por todo apoio por mim recebido para a realização deste trabalho.

Agradeço também à Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, minha orientadora, que sempre me deu liberdade para desenvolvimento de minhas idéias e ao mesmo tempo demonstrou paciência quando estas idéias foram infrutíferas ou também quando outras atividades atrasaram o andamento deste.

Agradeço ao Eng. Pedro Martins Alves, Diretor da Soteica do Brasil Ltda, pelo auxílio nas regressões de dados experimentais de equilíbrio e a Paulo Venegas pelas preciosas colaborações durante o trabalho de editoração.

Agradeço à CAPES - Coordenadoria de Aperfeiçoamento Pessoal pela bolsa tipo PICD (Programa de Incentivo ao Corpo Docente) tipo deslocamento.

SUMÁRIO

I - INTRODUÇÃO E CONTEXTO DO PROBLEMA.....	1
I.1 - Introdução	1
I.2 - Objetivos do trabalho	2
I.3 - Organização da tese	2
II - EVOLUÇÃO DA CONCEPÇÃO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO 2-BUTANOL E A PROBLEMÁTICA DA SÍNTESE DE PROCESSOS	4
II.1 - Introdução - Curvas de Aprendizado.....	4
II.2 - 2-butanol.....	7
II.2.1 - Utilização do 2-butanol.....	7
II.2.2 - O estado da arte na síntese de 2-butanol.....	9
II.2.2.1 - Reações básicas	9
II.2.2.2 - Hidratação indireta de butenos lineares via ácido sulfúrico	9
II.2.2.3 - Hidratação direta de butenos lineares	10
II.2.3 - Matérias primas	12
II.2.4 - Situação Brasileira	14
II.3 - Síntese de Processos.....	17
II.3.1 - Hierarquia de decisões	17
II.3.2 - Reator	21
II.3.3 - Sistema de Separação	24
II.3.4 - Integração Energética	27
III - REATOR PARA PRODUÇÃO DE 2-BUTANOL.....	35
III.1 - Informações sobre as reações	35
III.1.1 - A estequiometria de todas as reações que ocorrem no reator	35
III.1.2 - As faixas de temperaturas e pressões das reações.....	36
III.1.3 - As fases do sistema de reação	36
III.1.4 - Distribuição de produtos.....	36
III.1.5 - Conversão versus velocidade espacial ou tempo de residência.....	37
III.1.6 - Catalisador	39
III.2 - Decisões sobre a "estrutura entrada-saída".....	40
III.2.1 - Purificação da alimentação.....	40
III.2.2 - Sub-produtos reversíveis	41
III.2.3 - Reciclo de gás e corrente de purga.....	41
III.2.4 - Remoção ou reciclo dos reagentes.....	42
III.2.5 - Correntes de produto.....	42
III.2.6 - Variáveis de projeto.....	44
III.3 - Decisões sobre a "estrutura de reciclo"	44
III.3.1 - Número de reatores	45
III.3.2 - Número de ciclos.....	45
III.3.3 - Excesso de reagentes.....	45
III.3.4 - Compressor de gás	45
III.3.5 - Efeitos térmicos no reator.....	46
III.3.6 - Reações reversíveis.....	46
III.3.7 - Custos associados ao reator.....	47

III.3.7.1 - Considerações preliminares.....	47
III.3.7.2 - Equilíbrio de fases no reator.....	48
III.3.7.3 - Modelagem do reator.....	53
III.3.7.4 - Custo do reator.....	55
III.4 - Conclusão.....	56
IV - PURIFICAÇÃO DO 2-BUTANOL.....	57
IV.1 - Estrutura geral do sistema de separação.....	57
IV.2 - Equilíbrio de fases no tambor de decantação do efluente do reator.....	58
IV.3 - Sistema de separação de líquidos.....	59
IV.3.1 - Equilíbrio de fases no sistema de separação de líquidos.....	59
IV.3.2 - Remoção de leves.....	63
IV.3.3 - Separação de azeótropos com reagentes.....	63
IV.3.4 - Aplicabilidade de destilação.....	64
IV.3.5 - Seqüenciamento das colunas.....	64
IV.3.5.1 - Separação dos butenos.....	65
IV.3.6 - Outros tipos de separação.....	65
IV.3.6.1 - Separação do sistema 2-butanol - água - di-sec-butil-éter.....	66
IV.3.6.2 - Separação do tert-butanol.....	70
IV.3.7 - Custos dos equipamentos de separação.....	70
IV.4 - Conclusão.....	72
V - INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA NA PRODUÇÃO DE 2-BUTANOL.....	73
V.1 - Metodologia empregada.....	73
V.2 - Correntes quentes e frias na unidade de 2-butanol.....	75
V.3 - Custos das utilidades.....	77
V.4 - Custos dos trocadores de calor.....	78
V.5 - Conclusão.....	79
VI - ESTUDOS ECONÔMICOS NA PRODUÇÃO DE 2-BUTANOL.....	80
VI.1 - Introdução.....	80
VI.2 - Procedimento de cálculo.....	80
VI.2.1 - Custo das perdas na purga.....	81
VI.2.2 - Custo do reator.....	84
VI.2.3 - Custo do sistema de separação.....	88
VI.2.4 - Custo da rede de trocadores de calor e utilidades.....	90
VI.2.5 - Custo total da fabricação de 2-butanol.....	92
VI.3 - Conclusão.....	94
VII - COMENTÁRIOS FINAIS.....	95

LISTA DAS FIGURAS

Figura II.1 - Curva de aprendizado do processo de fabricação de amônia	5
Figura II.2 - Curva de aprendizado do processo de fabricação de estireno	5
Figura II.3 - Impacto da aplicação de técnicas de síntese de processos sobre a curva de aprendizado	6
Figura II.4 - Intercâmbio de correntes entre refinaria e central petroquímica	13
Figura II.5 - Dados de importação do SBA e MEK	16
Figura II.6 - Diagrama de cebola	18
Figura II.7 Compromissos entre custos segundo o diagrama de cebola	20
Figura II.8 - Diagrama de cebola "estendido"	21
Figura II.9 - Curvas Compostas.....	29
Figura II.10 - Duas regiões distintas na curva composta	30
Figura II.11 - Intervalos de entalpia nas curvas compostas.....	32
Figura II.12 - Influência da diferença mínima de temperatura	33
Figura II.13 - Compromissos de área e energia.....	34
Figura III.1 - Estrutura entrada-saída	44
Figura III.2 - Estrutura de reciclo	47
Figura III.3 - Solubilidade de 1-buteno em água a 4.137 kPa	50
Figura III.4 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-buteno - 2-butanol - água a 150°C.....	52
Figura III.5 - Cálculo do volume do reator	55
Figura IV.1 - Estrutura geral do sistema de separação.....	58
Figura IV.2 - Diagrama triangular de destilação do sistema 2-butanol - água - - di-sec-butil-éter.....	67
Figura IV.3 - Fluxograma do sistema de separação 2-butanol - água - - di-sec-butil-éter.....	69
Figura V.1 - Integração energética na produção de 2-butanol	76
Figura VI.1 - Custo anual das perdas nas purgas	83
Figura VI.2 - Volume de controle em torno do reator.....	85
Figura VI.3 - Estratégia de simulação do reator.....	85
Figura VI.4 - Custo anualizado do reator instalado.....	87
Figura VI.5 - Concentração de butenos e 2-butanol na fase aquosa na entrada do reator para 30% butenos na purga	88
Figura VI.6 - Estratégia de simulação do sistema de separação.....	89
Figura VI.7 - Custo anualizado do sistema de separação.....	90
Figura VI.8 - Custo da rede de trocadores de calor e do consumo de utilidades	91
Figura VI.9 - Custo total do processo	93
Figura VI.10 - Curvas Compostas para 20% de conversão e 30% de butenos na purga	94
Figura VII.1 - Fluxo de informações durante a síntese do processo de fabricação de 2-butanol	97

LISTA DAS TABELAS

Tabela II.1 - Consumo de MEK em 1979	8
Tabela II.2 - Distribuição do consumo de MEK na Alemanha em 1979.....	8
Tabela II.3 - Principais patentes publicadas sobre a produção de álcoois a partir da hidratação de olefinas.	11
Tabela II.4 - Unidades industriais de produção de 2-butanol via hidratação direta de butenos lineares.	12
Tabela II.5 - Composição PNA típica de nafta petroquímica.	12
Tabela II.6 - Composição típica de corrente de C4's proveniente de pirólise de nafta.	14
Tabela II.7 - Dados de importação do SBA e MEK.	15
Tabela II.8 - Dados sobre a venda interna de acetato de etila e acetona no Brasil.....	16
Tabela II.9 - Informações sobre as reações	22
Tabela II.10 - Decisões sobre a "estrutura entrada-saída"	22
Tabela II.11 - Decisões sobre a "estrutura de reciclo"	23
Tabela II.12 - Decisões para o sistema de recuperação de vapores.....	26
Tabela II.13 - Decisões para o sistema de separação de líquidos	26
Tabela III.1 - Constantes de equilíbrio	39
Tabela III.2 - Constantes de reação	39
Tabela III.3 - Dados da resina XE-307	40
Tabela III.4 - Possíveis destinos de produtos	42
Tabela III.5 - Destinação de produtos	43
Tabela III.6 - Solubilidade de 1-buteno em água a 4.137 kPa.....	49
Tabela III.7 - Escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para simulação do reator	51
Tabela III.8 - Quantidades relativas de butenos formados na decomposição do íon carbenium durante a hidratação de butenos em fase líquida.	54
Tabela IV.1 - Escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para simulação do tambor de decantação do efluente do reator.....	59
Tabela IV.2 - Escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para simulação do sistema de separação de líquidos na situação de equilíbrio líquido-vapor.	61
Tabela IV.3 - Escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para simulação do sistema de separação de líquidos na situação de equilíbrio líquido-líquido.	62
Tabela IV.4 - Azeótropos formados com água.	63
Tabela V.1 - Correntes quentes e frias na produção de 2-butanol.....	77
Tabela VI.1 - Custo anual das perdas nas purgas	82
Tabela VI.2 - Custo anualizado do reator instalado (\$/ano)	86
Tabela VI.3 - Custo anualizado do sistema de separação	89
Tabela VI.4 - Custo da rede de trocadores de calor e do consumo de utilidades.....	91
Tabela VI.5 - Custo total do processo	93

RESUMO

Síntese de processos é uma área de pesquisa da engenharia química relativamente recente que se preocupa com a sistematização do projeto conceitual de processos químicos.

Neste trabalho, um fluxograma para fabricação de 2-butanol foi concebido utilizando-se técnicas de síntese de processos. A rota de reação escolhida foi a hidratação de butenos lineares sobre resina de troca iônica fortemente ácida.

Seguindo uma hierarquia de decisões, o trabalho foi dividido em três etapas: projeto do reator; sistema de separação e reciclos; e rede de trocadores de calor e utilidades.

Na etapa projeto do reator, um projeto simplificado do reator foi elaborado de modo a se identificar suas variáveis de projeto e uma estimativa do custo do equipamento. No estudo do sistema de separação, foi realizada a escolha dos equipamentos de separação apropriados, seu sequenciamento e projeto preliminar. O sistema de separação concebido é composto por três colunas de destilação: Coluna de Separação de Butenos, Coluna de Separação de 2-butanol e Coluna de Separação de di-sec-butil-éter. Para o cálculo do custo da rede de trocadores de calor e do consumo de utilidades, recorreu-se à Tecnologia PINCH, que permite a obtenção destes dados sem o projeto da rede de trocadores.

Desta forma, o custo de fabricação do 2-butanol, considerando-se os principais equipamentos, foi calculado e chegou-se à conclusão que os valores ótimos das variáveis de projeto: conversão de butenos no reator e concentração de butenos na corrente de purga estão em torno de 60% e 40%, respectivamente.

Palavras-chave: síntese de processos, tecnologia PINCH, análise econômica, 2-butanol.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E CONTEXTO DO PROBLEMA

I.1 - Introdução

Nos últimos vinte anos, tem-se observado na engenharia química o avanço da utilização de recursos computacionais, com particular atenção às atividades de simulação estática de processos. Programas chamados "simuladores comerciais" foram largamente disseminados, e esta disseminação atingiu seu ápice com o surgimento dos microcomputadores (MORRIS et al., 1985). Desta forma, a atividade de simulação de processos que era então restrita a especialistas passou a ser utilizada por engenheiros que trabalham no dia a dia da operação de uma fábrica. De uma linguagem extremamente mneumônica e difícil de ser entendida, a descrição de um fluxograma de processos passou a ser realizada por meio de programas de computador altamente sofisticados, interativos e intuitivos para o engenheiro não especialista (EVANS, 1990). No entanto, com todo este avanço, algumas perguntas ainda não são muito bem respondidas: por que um processo deve ser simulado? O que fazer com um programa de computador capaz de descrever fielmente as condições de um processo existente? Estaria o próximo passo nas rotinas de otimização baseadas em programação não-linear? Existe algum limite em termos de recuperação de energia, número e tamanho de equipamentos? A consequência disto é que, muitas vezes, os simuladores de processo acabam sendo subutilizados, sendo em sua maior parte acionados para simples cálculos de propriedades ou checagem de uma nova condição de processo proposta. E o que é pior, pensa-se estar explorando ao máximo os benefícios dos simuladores de processo. Cursos na área de modelagem e simulação de processos têm sido ministrados por diversas instituições, todavia, o enfoque tem sido comumente dado às questões de métodos numéricos, aplicação da termodinâmica no equilíbrio de fases e cálculo de propriedades, táticas e estratégias na descrição de fluxogramas de processos em simuladores seqüenciais ou não-seqüenciais, colocação e convergência de reciclos; enquanto isto, as respostas às perguntas acima

formuladas não são fornecidas.

As referidas respostas podem ser encontradas numa área relativamente nova da engenharia química chamada síntese de processos. A síntese de processos tem como objetivo estabelecer diretrizes para a seleção dos equipamentos que tomarão parte de um processo, como estes equipamentos devem ser interconectados e quais temperaturas, pressões e vazões são requeridas. Uma análise preliminar, porém, proporia que a síntese de processos teria relação apenas com a concepção de processos novos; entretanto, tal observação é falsa: ela permite a identificação rápida e objetiva de um processo ótimo de fabricação de um produto químico, com base em regras heurísticas e análises termodinâmicas rigorosas. Assim, de maneira segura, pode-se conhecer de que forma um processo existente se afasta de uma condição ótima e portanto apontar a direção a ser tomada num estudo de modificação e otimização. Estudos de modificações de processo deixam, desta forma, de se basear apenas na intuição do engenheiro, surgindo agora como seu aliado a síntese de processos, que por sua vez só tem plena utilização com o auxílio de simuladores de processo. Neste novo enfoque, a simulação de processos passa a ocupar o papel de "fim" para "ferramenta". LINNHOFF e VREDEVELD (1984) descrevem a aplicação de uma metodologia de projeto de processos na modificação de um processo existente com sucesso e apontam para a necessidade dos engenheiros serem educados neste novo tipo de abordagem.

I.2 - Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem por objetivos oferecer uma compilação do assunto síntese de processos, dando particular enfoque aos atuais desenvolvimentos da "Tecnologia PINCH" e ilustrar a aplicação de técnicas de síntese de processos na concepção de uma planta integrada de 2-butanol, um importante intermediário químico.

I.3 - Organização da tese

O capítulo I deste trabalho introduz o assunto síntese de processos, realçando a importância

por parte do engenheiro de processos químicos em dominar esta ferramenta. Além disto, mostra-se que esta ferramenta deve ser vista como uma fonte de diretrizes para estudos de simulação de processos com o objetivo de se projetar processos novos ou modificar processos existentes.

O capítulo II, uma revisão bibliográfica crítica, enfoca a questão dos avanços realizados em termos da fabricação de 2-butanol, sua importância e contexto no Brasil. Aliado às questões do 2-butanol, esta parte do trabalho também apresenta de que forma o assunto síntese de processos tem sido desenvolvido.

Os capítulos III, IV e V descrevem a concepção das etapas sistema de reação, sistema de separação e integração energética, respectivamente, seguindo uma natureza hierárquica inerente ao projeto conceitual de um processo.

O capítulo VI reúne as informações dos três capítulos anteriores, quantificando de que forma as variáveis de projeto identificadas no processo de fabricação de 2-butanol influem no custo de capital e de operação de cada uma das etapas. Estes custos somados revelam a região onde estará o ponto ótimo de operação, juntamente com o entendimento do porquê da localização deste ponto ótimo.

Finalmente, o capítulo VII encerra o trabalho trazendo conclusões, comentários finais e principais dificuldades encontradas que devem guiar futuros trabalhos nesta área relativamente nova da engenharia química que trata de síntese de processos.

CAPÍTULO II

EVOLUÇÃO DA CONCEPÇÃO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO 2-BUTANOL E A PROBLEMÁTICA DA SÍNTESE DE PROCESSOS

II.1 - Introdução - Curvas de Aprendizado

Desde que o primeiro processo químico foi concebido, a atividade de síntese de processos existe. SIIROLA e RUDD (1971), entretanto, destacam que o problema da invenção de processos tem sido ignorada por muitos pesquisadores na engenharia química talvez por causa da aparente dominância de aspectos intuitivos da concepção de processos. Até então, apenas descrições qualitativas de estudos de casos de invenções de processo eram encontradas na literatura e era claro que princípios úteis de síntese poderiam ser desenvolvidos de maneira mais efetiva de modo a balancear a intuição com a sistemática.

Dentro deste pensamento, "curvas de aprendizado" de determinados processos puderam ser construídas. O desenvolvimento de processos melhores, mais eficientes do ponto de vista de consumo de energia, sempre tomavam muitos anos e requereram diferentes instalações sucessivas até se chegar a um processo "ótimo". Este desenvolvimento lento era caracterizado pelo conhecimento sucessivo adquirido em cada modificação realizada, modificações estas sempre motivadas pela intuição, experiência e analogias com processos semelhantes por parte do engenheiro. O progresso de alguns poucos processos foram documentados na literatura e as Figuras II.1 e II.2 mostram as curvas de aprendizado dos processos de fabricação de amônia (LINNHOFF, 1983) e estireno (KING, 1980), respectivamente.

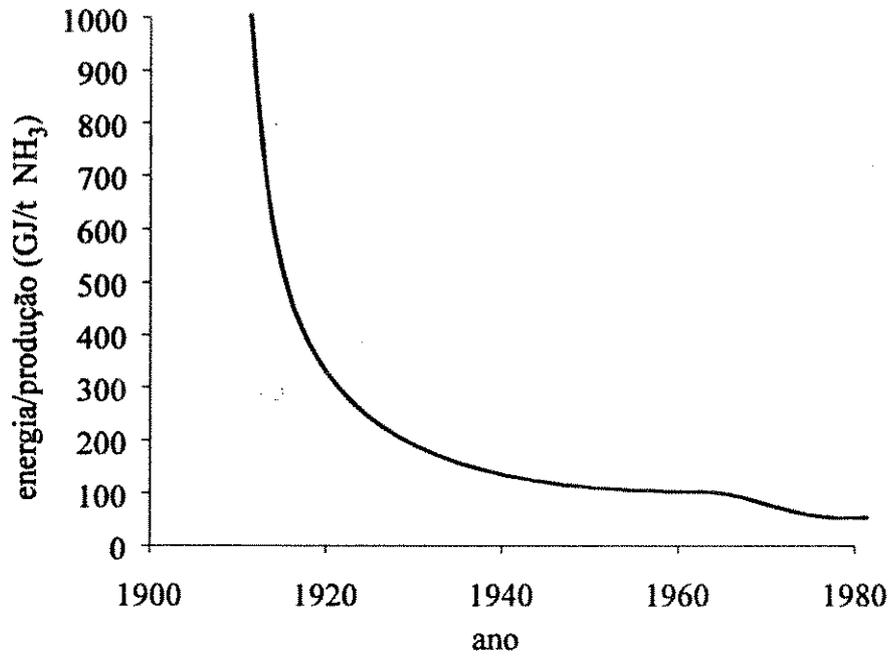


Figura II.1 - Curva de aprendizado do processo de fabricação de amônia

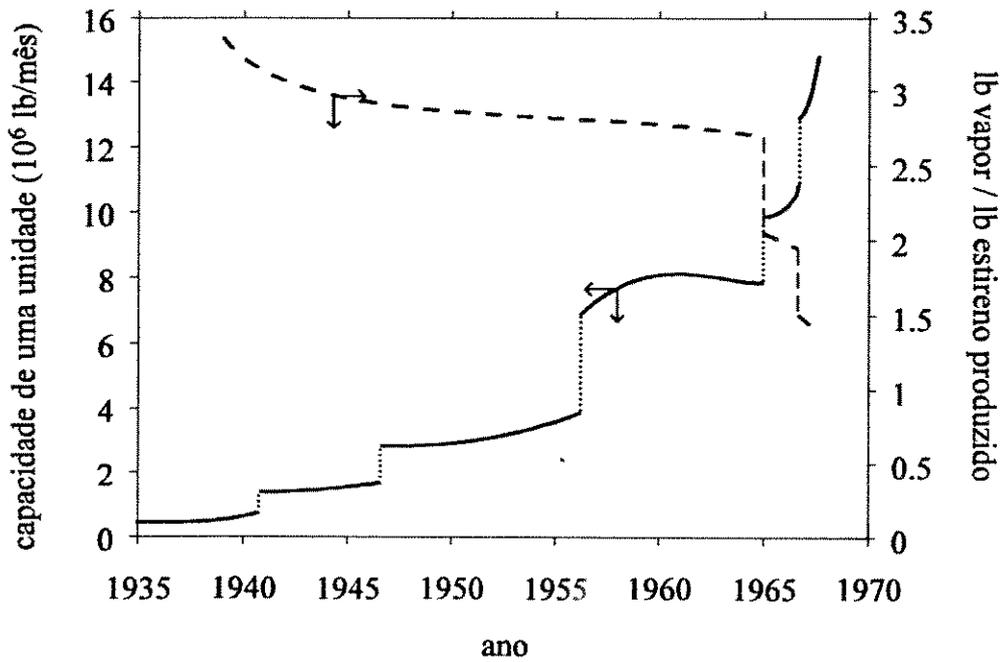


Figura II.2 - Curva de aprendizado do processo de fabricação de estireno

No entanto, o impacto da utilização de técnicas de síntese de processos pode ser ilustrado pela Figura II.3, onde alguns pontos são destacados: a descontinuidade da curva surge pelo embasamento da concepção de processos em regras bem definidas, e não no conhecimento cumulativo de um grupo de engenheiros, e existe o conhecimento prévio dos limites em termos de utilização de energia impostos pela termodinâmica.

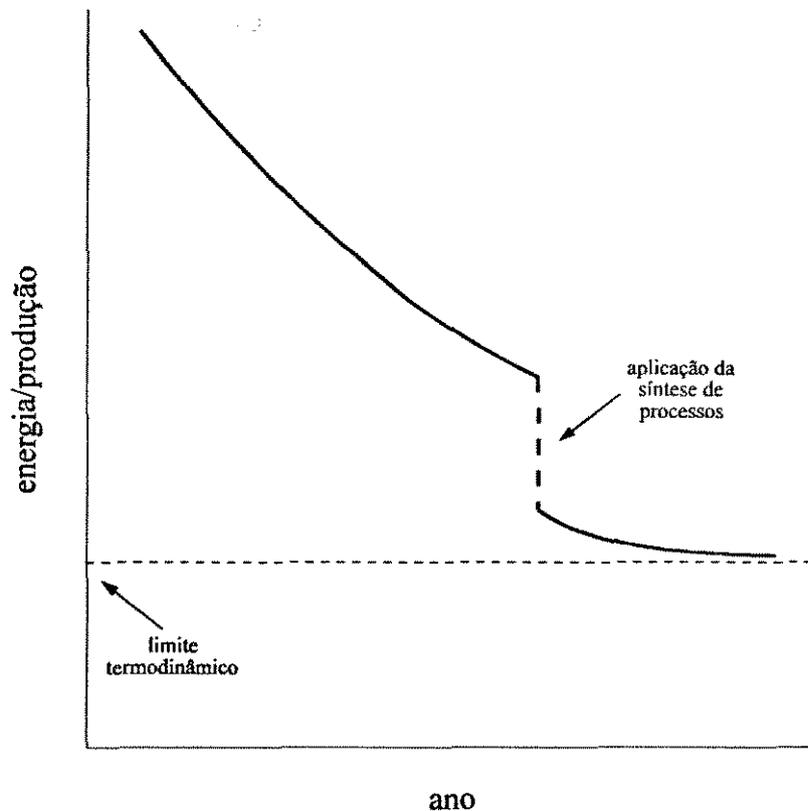


Figura II.3 - Impacto da aplicação de técnicas de síntese de processos sobre a curva de aprendizado

O presente trabalho pretende ilustrar a utilização de técnicas de síntese de processos na concepção de uma planta integrada de 2-butanol, e assim demonstrar, num caso prático, de que forma pode-se projetar um processo integrado e próximo da condição ótima de operação sem a experiência cumulativa anterior em processos de fabricação de 2-butanol.

II.2 - 2-butanol

II.2.1 - Utilização do 2-butanol

O 2-butanol (C_4H_9OH), também conhecido como sec-butanol, ou simplesmente SBA, é um álcool saturado alifático com quatro átomos de carbono. Conforme HAHN, DÄMBKES e RUPPRICH (1985), praticamente todo 2-butanol fabricado é desidrogenado a 2-butanona (metil-etil-cetona ou MEK). Outras utilizações potenciais do 2-butanol seriam de solvente para nitrocelulose, etilcelulose, componente hidráulico em fluidos de freio, compostos de limpeza industrial, removedor de tintas e outras (DOOLITTLE, 1954). Mais recentemente, PREZELJ (1987) propõe a utilização da mistura 2-butanol / metanol como substituto ao chumbo tetraetila, aditivo à gasolina atualmente sob rigorosas regulamentações antipoluidoras. No Brasil, o 2-butanol também é utilizado como solvente no processo de fabricação de polipropileno pela Polibrasil S.A.

Sendo, portanto, a maior aplicação do 2-butanol a obtenção da metil-etil-cetona, alguns comentários sobre sua utilização serão traçados. Metil-etil-cetona é um importante solvente com propriedades similares a da acetona. Em comparação com outros solventes de taxa de evaporação comparáveis, a MEK apresenta como vantagens baixa densidade, miscibilidade em grande número de hidrocarbonetos, e outras. As seguintes substâncias podem ser dissolvidas em MEK: resinas de pentaeritritol, nitrocelulose, acetato de celulose, acetobutirato de celulose, metilcelulose, resinas epóxi, praticamente todas resinas alquídicas e fenólicas, poli-acetato de vinila, polímeros de misturas de acetato e cloreto de vinila, resinas de cicloexanona, resinas acrílicas, poliestireno, borrachas cloradas e poliuretana.

Outras aplicações ainda podem ser encontradas na produção de couro sintético, papel transparente, tintas de impressão, extração de gorduras, óleos e resinas naturais, etc. Em contraste com a utilização como solvente, a obtenção de outros produtos químicos a partir de metil-etil-cetona possui menor importância, porém alguns exemplos podem ser citados como síntese de metil-isopropenil-cetona, etil-amil-cetona, metil-amil-cetona, com aplicações

voltadas para aromas, sabores e perfumes. As Tabelas II.1 e II.2 apresentam dados relativos ao consumo de MEK no mundo em 1979 e a distribuição de vendas para os diversos tipos de mercado da Alemanha em 1979, respectivamente (Ullmann, 1985).

Tabela II.1 - Consumo de MEK em 1979

Região	toneladas
Europa Ocidental	166.000
Europa Oriental	18.000
América do Norte	315.000
América Central e do Sul	34.000
Ásia, Austrália e Oceania	100.000
África	9.000

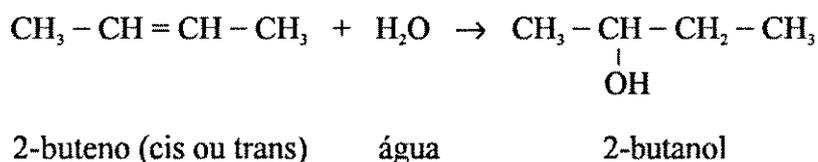
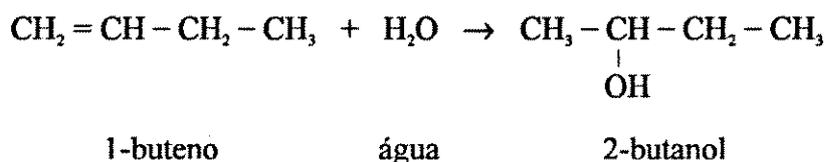
Tabela II.2 - Distribuição do consumo de MEK na Alemanha em 1979

Aplicação	%
Tintas, tintas de impressão	40
Cobrimento e impressão de plásticos	20
Indústria química e farmacêutica	13
Adesivos	11
Diversos	16

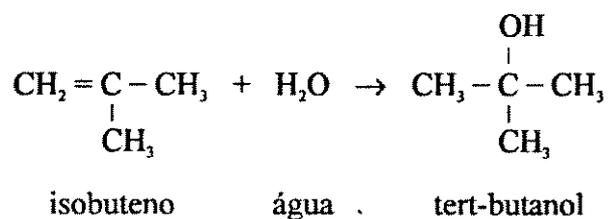
II.2.2 - O estado da arte na síntese de 2-butanol

II.2.2.1 - Reações básicas

O 2-butanol pode ser obtido pela adição de água ao 1-buteno ou 2-buteno catalisada acidamente, segundo as reações:



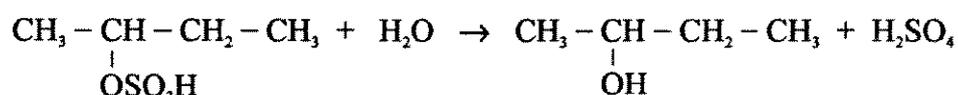
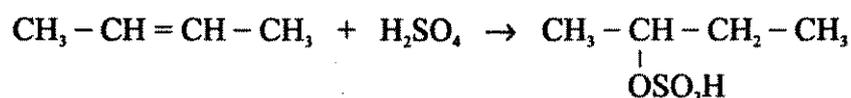
Esta adição de água à dupla ligação se dá segundo a regra de Markownikoff e portanto a hidratação dos isômeros 1-buteno, cis-2-buteno e trans-2-buteno gera sempre como produto principal o 2-butanol, fato que não ocorre na hidratação do isobuteno que mesmo seguindo a mesma regra gera como produto principal o tert-butanol (TBA), segundo a reação:



II.2.2.2 - Hidratação indireta de butenos lineares via ácido sulfúrico

PREZELJ et al. (1988) mostram que a rota clássica de fabricação de 2-butanol se dá através da hidratação indireta de butenos catalisada por ácido sulfúrico, na qual butenos lineares são

primeiramente esterificados com ácido sulfúrico e o éster butílico então formado é hidrolizado para formar o álcool, regenerando o ácido sulfúrico gasto na primeira etapa, segundo as reações:



Desvantagens são apontadas a este processo pelo fato deste requerer grandes instalações para descarga de efluentes líquidos neutralizados e liberar gases da reconcentração de ácido sulfúrico para a atmosfera.

II.2.2.3 - Hidratação direta de butenos lineares

Diversas patentes foram publicadas na década de 80 propondo a hidratação direta de butenos lineares (Tabela II.3). Além disto, PREZELJ et al. (1988) e HYDROCARBON PROCESSING (1989) relatam diversas unidades industriais sendo construídas pelo mundo já utilizando esta nova tecnologia (Tabela II.4).

Tabela II.3 - Principais patentes publicadas sobre a produção de álcoois a partir da hidratação de olefinas.

Referência	Catalisador	Co-catalisador	P (kPa)	T (°C)	Relação água : olefinas	Seletividade (%)
MARUZEN S. K. K., MATSUMOTO, O. (1982)	aluminossilicato cristalino	—	?	?	?	alta
UOP INC., IMAI, T. (1982)	ácido sulfúrico	sólido poroso hidrofóbico	100 - 30.000	100 - 300	2 - 60	96,6 - 100
DEUTSCHE TEXACO AG et al. (1983)	resina catiônica fortemente ácida	—	4.000 - 20.000	120 - 180	0,5 - 10	99,8
DEUTSCHE TEXACO AG et al. (1984)	resina catiônica fortemente ácida	—	4.000 - 20.000	120 - 180	0,5 - 10	98,0 - 99,8
TOA et al. (1985)	resina catiônica	ácido hidróxido ou derivado	1.000 - 10.000	50 - 200	1 - 10	84,4 - 97,3
TOA et al. (1986)	zeólitos	ácido oxi ou sulfonado ou derivado	500 - 20.000	50 - 300	1 - 20	98,0 - 99,9

Tabela II.4 - Unidades industriais de produção de 2-butanol via hidratação direta de butenos lineares.

Pais	Empresa	Capacidade(t/ano)	Partida
Alemanha	RWE-DEA AG	60 000	1983
China	Taizhou Petr. Complex	8 000	1990
Coréia	Yukong Ltd.	60 000	1991

II.2.3 - Matérias primas

Butenos são obtidos industrialmente a partir da pirólise de nafta em centrais petroquímicas. Tradicionalmente, o petróleo cru é tratado em refinarias de onde, através de destilação, seus principais derivados são produzidos. Nafta é um derivado de petróleo com ponto inicial de destilação (ASTM-D86) de 41°C e final de 200°C com composição PNA (parafínicos - naftênicos - aromáticos) apresentada na Tabela II.5 (DAUCH, 1974).

Tabela II.5 - Composição PNA típica de nafta petroquímica.

Grupo	% (em massa)
Parafinas	69.9
Naftenos	24.2
Aromáticos	5.9

Nas centrais petroquímicas, nafta é craqueada na presença de vapor d'água gerando uma corrente de hidrocarbonetos insaturados de baixo peso molecular, que é separada nas principais matérias primas petroquímicas: etileno, propileno e 1,3-butadieno. Ainda como produtos são encontrados a gasolina de pirólise, a corrente de C4's e o resíduo aromático de pirólise. A partir da gasolina de pirólise, benzeno, tolueno e xilenos (matérias primas aromáticas) são extraídos e a parte não aproveitada é retornada para refinarias e utilizada

como gasolina. A Figura II.4 esquematiza o intercâmbio de correntes entre uma refinaria e uma central petroquímica. O resíduo aromático de pirólise é utilizado como matéria prima para fabricação de negro de fumo. A corrente de C4's é também retornada para refinarias para ser utilizada como gás liquefeito de petróleo (GLP), porém a tendência mundial por parte das centrais petroquímicas nos últimos vinte anos tem sido de maximizar a utilização das correntes de C4's. Assim, as centrais petroquímicas passaram a explorar a conversão de olefinas com quatro átomos de carbono em produtos químicos de valor comercial. HATCH e MATAR (1978) apresentam algumas possibilidades de utilização de C4's como por exemplo síntese de 2-butanol (SBA), metil-etil-cetona (MEK), ácido acético, anidrido maleico, óxido de buteno, tert-butanol (TBA), metil-tert-butil-éter (MTBE), metacroleína. Esta tendência também tem sido observada em refinarias, para as quais novos catalisadores para unidades de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) tem sido desenvolvidos com o objetivo de se obter um maior rendimento em olefinas, que são mais reativas que as parafinas até então produzidas nestas unidades. O metil-tert-butil-éter (MTBE) ganhou muita importância em diversos países por ter sido escolhido como substituto do chumbo tetraetila na forma de aditivo à gasolina e tem sido a principal forma de melhor aproveitamento de olefinas C4's.

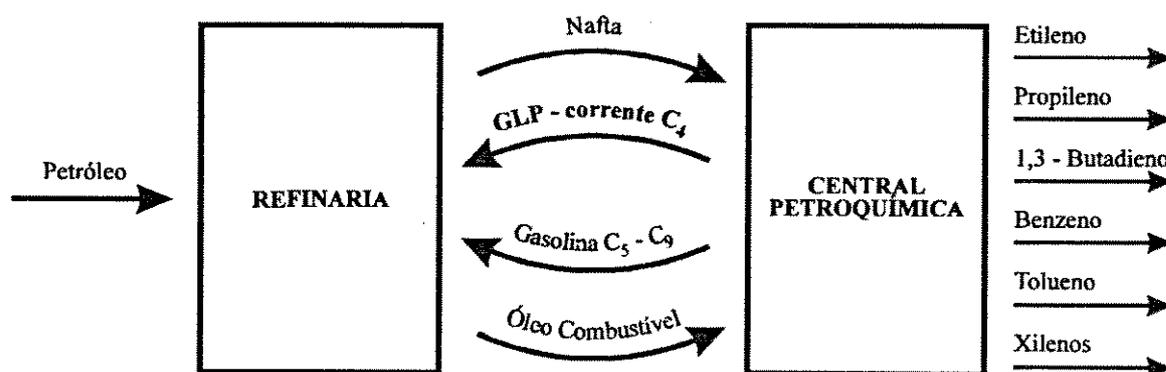


Figura II.4 - Intercâmbio de correntes entre refinaria e central petroquímica.

A Tabela II.6 apresenta a composição típica de uma corrente de C₄'s proveniente de pirólise de nafta após separação do 1,3-butadieno e isobuteno (PREZELJ et al., 1988). Nesta tabela, o item n-Butenos compreende os isômeros 1-buteno, cis-2-buteno e trans-2-buteno.

Diante disto, o interesse na fabricação do 2-butanol fica justificado não só pelas aplicações de seu principal derivado metil-etil-cetona, mas também pela tendência em se fornecer um maior valor comercial às correntes de olefinas C₄'s.

Tabela II.6 - Composição típica de corrente de C₄'s proveniente de pirólise de nafta.

Componente	Porcentagem mássica
Propano	0,1
i + n-Butanos	7,2
Isobuteno	0,4
n-Butenos	92,0
Butadieno	0,2
C ₅ +	0,1

II.2.4 - Situação Brasileira

A partir da pesquisa nos anuários da Associação Brasileira das Indústrias Químicas (ABIQUIM, 1991) o Brasil atualmente não fabrica 2-butanol. No entanto, a Oxiteno S.A. montou uma unidade industrial para produção de metil-etil-cetona (MEK) no Pólo Petroquímico do Rio Grande do Sul com capacidade nominal de 20.000 ton/ano e planeja também produzir 2-butanol (QUÍMICA E DERIVADOS, 1988). Entretanto, a ABIQUIM (1991) não relata a produção de metil-etil-cetona no Brasil, não ficando assim confirmado que esta planta da Oxiteno S.A. esteja em operação.

A Tabela II.7 e a Figura II.5 mostram os dados de importação de 2-butanol e metil-etil-cetona nos últimos anos. Não foi possível a obtenção dos dados de importação do 2-butanol em anos anteriores a 1989 pois antes disto a CACEX catalogava todos butanóis juntos.

Metil-etil-cetona pode ser utilizada como solvente em substituição ao acetato de etila, acetona, ou outros produtos como já observado anteriormente. A Tabela II.8 apresenta os dados relativos à venda interna destes dois principais solventes no Brasil, no período de 1987 a 1990 (ABIQUIM, 1991).

Tabela II.7 - Dados de importação do SBA e MEK.

Ano	Importação em toneladas	
	SBA	MEK
1983	ñ.d.	5.485,109
1984	ñ.d.	4.387,528
1985	ñ.d.	3.559,132
1986	ñ.d.	7.145,278
1987	ñ.d.	6.283,118
1988	ñ.d.	3.830,150
1989	427,931	6.791,623
1990	0,504	1.840,916
1991	461,768	1.423,120

ñ.d. - dados não disponíveis

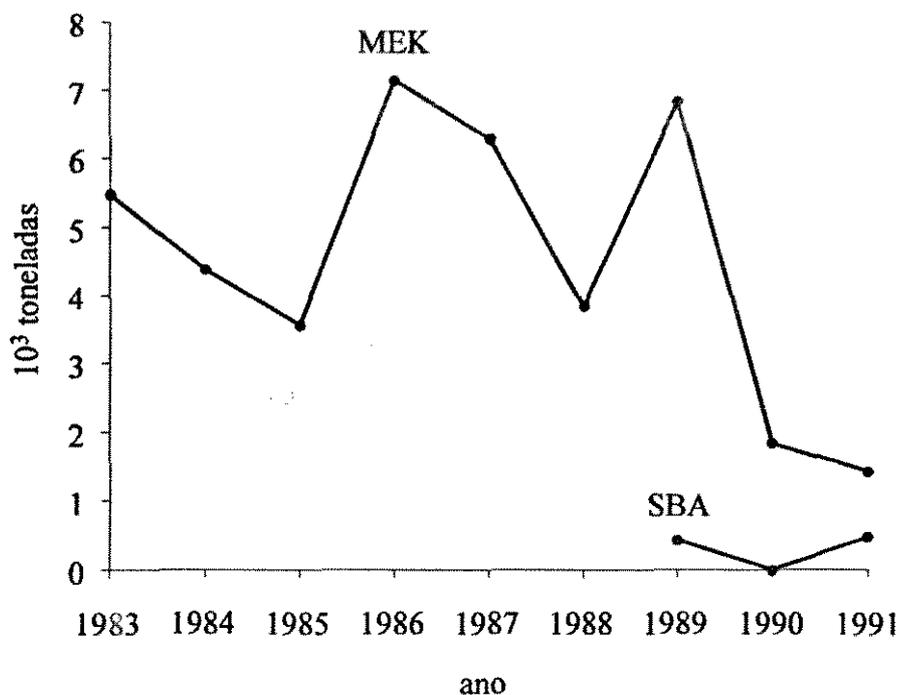


Figura II.5 - Dados de importação do SBA e MEK

Tabela II.8 - Dados sobre a venda interna de acetato de etila e acetona no Brasil

Ano	Acetato de etila (t)	Acetona (t)
1987	31.644	61.645
1988	30.107	68.799
1989	33.755	68.071
1990	24.479	50.370

Os dados da Tabela II.8 sugerem que uma unidade com capacidade de 20.000 t/ano de metil-etil-cetona, como publicado em QUÍMICA E DERIVADOS (1988), seria compatível com a realidade brasileira para a entrada no mercado de um solvente de propriedades superiores. Em termos estequiométricos, 20.557 t/ano de 2-butanol seriam necessários para a produção de 20.000 t/ano de MEK. Utilizando-se um rendimento de 90% para a conversão do SBA em MEK, 22.841 t/ano de 2-butanol seriam necessários. Assumindo ainda a possibilidade da

aplicação direta do 2-butanol, ou ainda sua utilização como matéria-prima de outros produtos químicos, este trabalho descreve o desenvolvimento de uma unidade para produção de 25.000 t/ano do álcool sec-butílico.

II.3 - Síntese de Processos

II.3.1 - Hierarquia de decisões

Os primeiros trabalhos publicados na área de síntese de processos foram devidos a SIIROLA e RUDD (1971) que desde então já identificavam que a concepção de um processo envolve as etapas: rota de reação, sistema de separação e integração energética. Por rota de reação entende-se a escolha das reações químicas para se obter determinado produto químico. Por sistema de separação entende-se a seleção dos equipamentos de separação e a forma pela qual estes devem ser conectados, e por integração energética entende-se a avaliação de arranjos de trocadores de calor com fins de recuperação de energia. Esta nova metodologia para concepção de processos foi consolidada no livro de RUDD, POWERS e SIIROLA (1973).

A partir daí, diversos trabalhos foram desenvolvidos isoladamente para cada uma das etapas. A etapa rota de reação contemplou desenvolvimentos por parte de químicos, e não engenheiros químicos, de métodos de geração sistemática e automática de rotas químicas para determinada molécula. Para as etapas sistema de separação e integração energética, duas classes de abordagem surgiram: heurística (baseada em regras de conhecimento) e algorítmica (baseada em análises combinatórias e algoritmos de otimização).

NISHIDA et al. (1981) publicaram um artigo contendo uma profunda revisão do assunto síntese de processos, identificando cinco principais tópicos da atividade de síntese: rota de reação, sistemas de separação, rede de trocadores de calor, fluxogramas completos e sistemas de controle. Este artigo não compreende a unificação de diversas metodologias em uma única técnica de síntese de processos, mas sim, a compilação de diversas metodologias desenvolvidas para cada etapa, fornecendo algumas comparações entre estas.

LINNHOFF et al. (1982) retomam a proposta das três atividades da concepção de processos estabelecendo entre estas uma hierarquia de decisões representada pela Figura II.6 conhecida como o "diagrama de cebola". Na camada mais interior do diagrama encontramos o reator. Nesta nova filosofia, o reator não é visto somente pelas reações químicas que nele ocorrem, mas pelo equipamento propriamente dito sendo este caracterizado pelas vazões que por ele entram e saem e pelos seus parâmetros como conversão e seletividade. A corrente de saída do reator define a condição das correntes que devem ser purificadas e, portanto, dita o sistema de separação. O projeto do reator juntamente com o sistema de separação definem, por sua vez, as necessidades do processo em termos de aquecimento e resfriamento, ditando a integração energética, separada pela rede de trocadores de calor e o sistema de utilidades. O diagrama, assim, enfatiza a natureza hierárquica ou seqüencial da atividade de projeto de processos. A filosofia agora despertada é para a relação entre cada uma das atividades e portanto para uma visão global do processo.

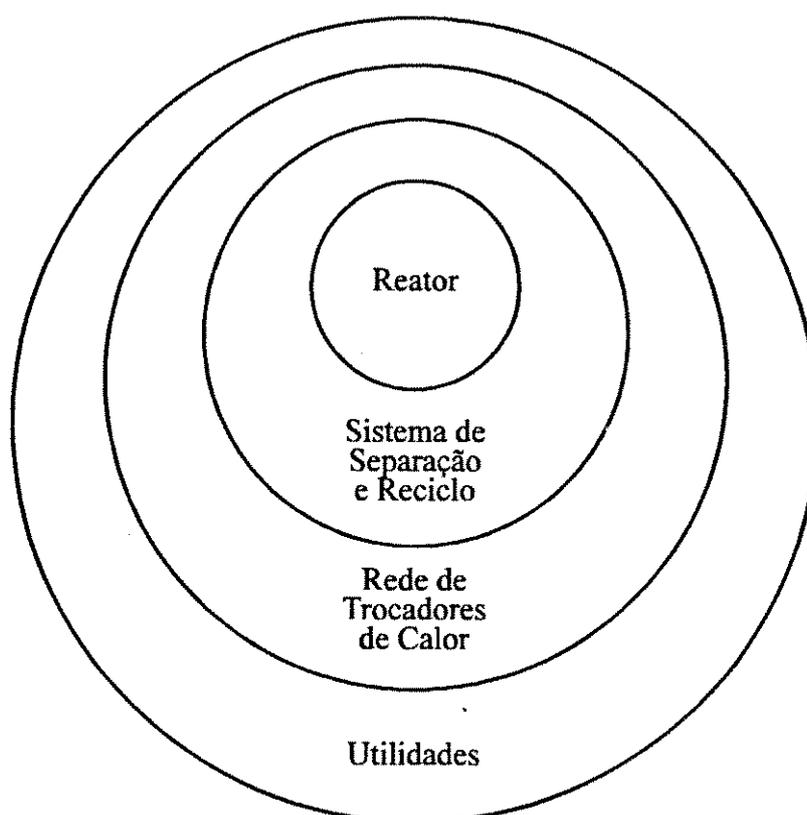


Figura II.6 - Diagrama de cebola.

Os compromissos entre as camadas da cebola podem ser representados pela Figura II.7. Adotando-se a conversão do reator como uma variável de projeto para um determinado

processo, o aumento desta requer um reator de maior volume e conseqüentemente maior custo. Entretanto, simultaneamente, a quantidade de reagentes não convertidos diminui o que requer menores equipamentos de separação e com custos menores. Da mesma forma, como o aumento da conversão no reator acarreta uma menor circulação de material pelo processo, as necessidades em termos de energia também diminuem, requerendo trocadores de calor menores e um menor consumo de utilidades. A análise realizada sob o enfoque do diagrama de cebola segundo a Figura II.7 permite que se identifique quais níveis da cebola impõem um maior impacto sob o custo total do processo, provendo assim um entendimento dos valores ótimos das variáveis de projeto. Outras variáveis de projeto podem ser incluídas nesta análise, além da conversão no reator, como relação de alimentação entre reagentes no reator, perda de matérias-primas em correntes de purga, perda de matérias-primas devido à formação de subprodutos, e outras.

DOUGLAS (1985) e DOUGLAS (1988) enfatiza mais uma vez a existência de uma hierarquia de decisões na síntese de processos, e propõe uma metodologia para explorar esta característica apresentando-a através de um caso exemplo: a Hidrodesalquilação de tolueno a benzeno (HDA). Nesta metodologia proposta, fica clara a identificação das interações entre o reator e os outros níveis da hierarquia.

SMITH e LINNHOFF (1988) trazem novos conceitos à hierarquia de decisões e mostram que através da "Tecnologia PINCH" a otimização da integração energética acaba por esclarecer um melhor projeto do sistema de separação. Desta forma, novas relações do "diagrama de cebola" são identificadas e a preocupação dos autores é focada sempre na otimização de equipamentos como integrantes de um processo como um todo, ao contrário da otimização de equipamentos isolados.

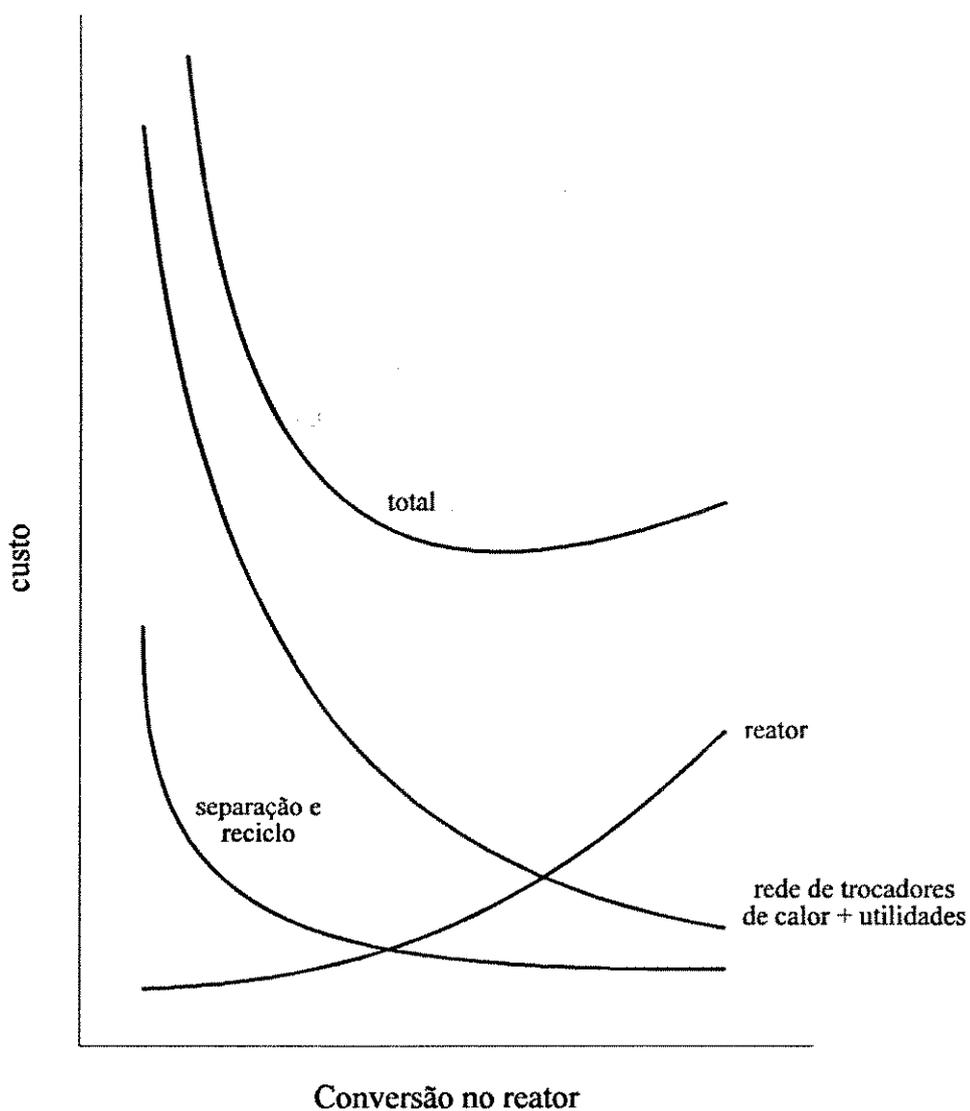


Figura II.7 Compromissos entre custos segundo o diagrama de cebola.

Finalmente, LINNHOFF et al. (1990) estendem o "diagrama de cebola" para a inclusão de novos itens como flexibilidade, bombas e compressores, projeto detalhado, operabilidade, utilidades, segurança, controle e "layout", conforme a Figura II.8.

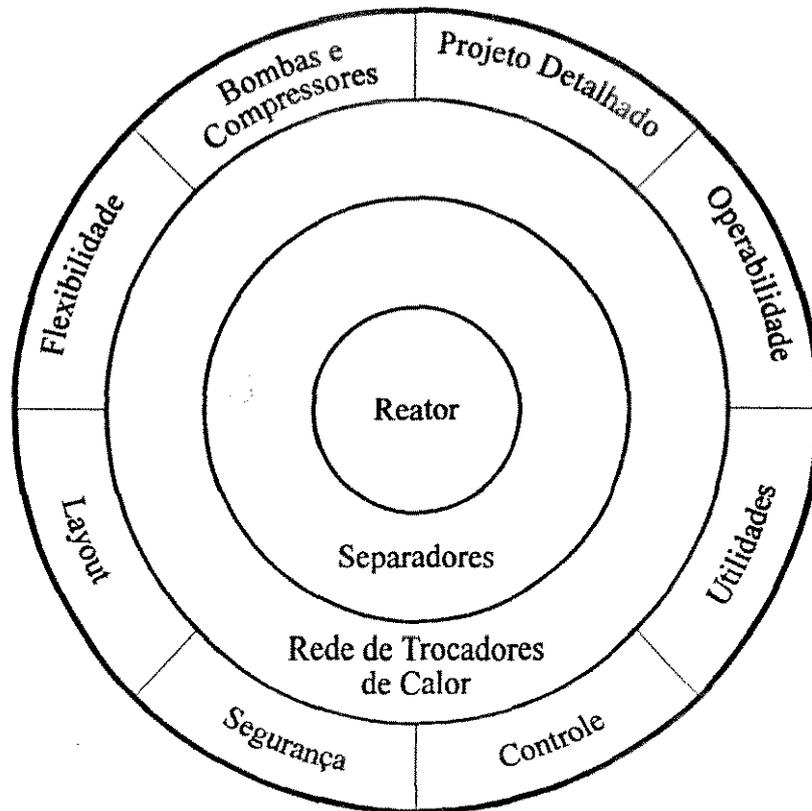


Figura II.8 - Diagrama de cebola "estendido".

II.3.2 - Reator

Esta etapa da síntese de um processo pretende recolher as informações listadas na Tabela II.9 referentes às reações químicas do processo, tomar as decisões listadas na Tabela II.10 referentes à "estrutura entrada-saída" e na Tabela II.11 referentes à "estrutura de reciclo". Estas três etapas aqui relacionadas correspondem aos níveis "Informações Iniciais", "Estrutura Entrada-Saída do Fluxograma" e "Estrutura de Reciclo" segundo a hierarquia de decisões proposta por DOUGLAS (1988).

Tabela II.9 - Informações sobre as reações

1. A estequiometria de todas as reações que ocorrem no reator
2. As faixas de temperaturas e pressões das reações
3. As fases do sistema de reação
4. Alguma informação sobre a distribuição de produtos versus conversão (e se possível versus temperatura do reator, razão molar entre reagentes e pressão)
5. Alguma informação sobre conversão versus velocidade espacial ou tempo de residência
6. Se algum catalisador for utilizado, alguma informação sobre o estado do catalisador (homogêneo, leito fixo, pó, etc), taxa de desativação e alguma idéia sobre a regenerabilidade do catalisador como também o método de regeneração

Tabela II.10 - Decisões sobre a "estrutura entrada-saída"

1. As correntes de alimentação devem ser purificadas antes de entrarem no processo ?
2. Os sub-produtos reversíveis devem ser reciclados ou removidos ?
3. Deve-se utilizar algum reciclo de gás e corrente de purga ?
4. Pode-se deixar de remover e reciclar algum reagente ?
5. Quantas correntes de produto existirão ?
6. Quais são as variáveis de projeto associadas à "estrutura entrada-saída" e quais são os compromissos associados a estas variáveis ?

O resultado do estudo do reator não é o projeto detalhado deste equipamento, pois deseja-se apenas de alguma forma uma estimativa simples do custo do reator e o entendimento das interações entre o reator e os outros níveis "da cebola". Sendo assim, a Tabela II.9 não inclui informações detalhadas sobre a cinética das reações envolvidas, de modo que informações preliminares sobre conversão versus velocidade espacial obtidas experimentalmente já seriam suficientes para os objetivos propostos. Obviamente, o conhecimento da cinética das reações

proporciona uma melhor estimativa do custo do reator, mas mesmo assim a adoção de hipóteses simplificativas são plenamente justificáveis.

Tabela II.11 - Decisões sobre a "estrutura de reciclo"

1. Quantos reatores são requeridos ? Existe alguma separação entre estes reatores ?
2. Quantos ciclos são requeridos ?
3. Deve-se utilizar excesso de algum reagente na entrada do reator ?
4. Deve-se utilizar algum compressor de gás ? Quais são os custos ?
5. O reator deve operar adiabaticamente, com aquecimento ou resfriamento direto, ou com algum diluente ?
6. Deve-se deslocar o equilíbrio de alguma reação ?
7. Quais são os custos associados ao reator ?

DOUGLAS (1988) apresenta que durante a atividade de síntese, existe a possibilidade de se gerar um número muito grande (frequentemente 10^4 a 10^9) de alternativas de fluxogramas se todas as alternativas de processo forem consideradas. Assim, é necessário que se possa reduzir o número de alternativas a serem consideradas de modo rápido. A análise destas alternativas se dá através do estudo de ordens de grandeza para se simplificar os balanços materiais, as equações de projeto de equipamentos e os cálculos de custos. É justificável que se recorra à hipóteses simplificativas pois estas normalmente são suficientes para se eliminar em torno de 90% das alternativas que não correspondam a uma operação econômica.

O reconhecimento das interações do reator com o resto do processo representa uma mudança de paradigma com respeito ao projeto de reatores. Os textos tradicionais baseiam o projeto ótimo de um reator na maximização do rendimento em função de seus parâmetros (por exemplo LEVENSPIEL, 1974), porém o projeto que respeite a hierarquia de decisões inerente à síntese de processos pode conduzir a uma operação ótima do ponto de vista do processo como um todo bastante diferente do ótimo quando considerado o reator em isolado

(DOUGLAS, 1988, SMITH e LINNHOFF, 1988).

II.3.3 - Sistema de Separação

A etapa "Sistema de Separação" define a escolha dos equipamentos de separação a serem utilizados e as interconexões, ou sequenciamento, entre estes. RUDD, POWERS e SIROLA (1973) apresentam uma tabela onde diversos processos de separação são catalogados em função da natureza da separação (resultado do equilíbrio de fases, diferença de taxa em algum processo, ou processo mecânico), sendo enfatizada a diferença de propriedade explorada em cada processo de separação. A partir deste quadro, critérios para escolha do processo de separação mais adequado para cada tipo de aplicação são propostos.

A área de destilação certamente é aquela que tem recebido maior atenção em questões de desenvolvimento de metodologias de síntese de processos. Alguns exemplos podem ser citados como os trabalhos de SEADER e WESTERBERG (1977), TEDDER e RUDD (1978), MALONE et al. (1985) e TRIGUEROS et al. (1989). Estes exemplos citados lidam com processos de destilação convencionais, e procuram estabelecer através de regras heurísticas critérios para sequenciamento de colunas de destilação. SMITH e LINNHOFF (1988) justificam este particular interesse em destilação pelo fato deste processo ser responsável por 13% do consumo de energia na indústria química do Reino Unido, e resumem estas regras heurísticas nas quatro abaixo:

Heurística 1 : Separações onde a volatilidade relativa dos componentes "chave" for próxima de um devem ser efetuadas na ausência de componentes "não chave".

Heurística 2 : Sequências que separam os componentes leves sozinhos um a um devem ser preferidas.

Heurística 3 : Um componente que represente uma grande fração da alimentação deve ser removido primeiro.

Heurística 4 : Separações equimolares entre topo e fundo devem ser preferidas.

As regras heurísticas 2, 3 e 4 estão relacionadas com a tentativa de se minimizar a vazão dos componentes "não chave" pelo sistema de separação e assim reduzir o consumo de energia do sistema, isto porque os componentes "não chave" deixam de ser vaporizados e condensados em cada coluna de destilação. A regra heurística 1 trata de uma situação particular de separação difícil e procura reduzir também o consumo de energia ou custo do equipamento de separação.

HENLEY e SEADER (1981) classificam os processos de separação por transferência de massa por ESA ("energy separating agent") ou MSA ("mass separating agent") se a segunda fase é criada através da adição de energia ou através da adição de um solvente ou absorvente, respectivamente. Processos do tipo MSA, ou também ESA e MSA simultaneamente, representam opções de escolha para os casos de separações difíceis por destilação convencional. Alguns exemplos destes processos seriam extração líquido-líquido (MSA), destilação extrativa (ESA e MSA) e destilação azeotrópica (ESA e MSA). As dificuldades de avaliação destes tipos de processo residem na escolha de um solvente adequado e na ausência de metodologias consolidadas para síntese. Com relação a desenvolvimentos de metodologias alguns avanços podem ser encontrados nos artigos de VAN DONGEN e DOHERTY (1985), LEVY et al. (1985), DOHERTY e CALDAROLA (1985), LEVY e DOHERTY (1986), KNIGHT e DOHERTY (1989), STICHLMAIR et al. (1989), PHAM e DOHERTY (1990a), PHAM e DOHERTY (1990b) e PHAM e DOHERTY (1990c).

DOUGLAS (1988) em sua metodologia hierárquica para síntese de processos analisa processos do tipo líquido-vapor, buscando a melhor estratégia para se recuperar componentes líquidos e gasosos. A adoção de um sistema de recuperação de líquidos e outro de vapores depende da análise da fase da corrente de efluente do reator, juntamente com a possibilidade de condensá-la utilizando água de resfriamento como meio refrigerante. Havendo necessidade de utilização de um sistema de recuperação de vapores, as informações da Tabela II.12 devem ser supridas, para as quais, algumas regras heurísticas foram desenvolvidas.

Para o sistema de separação de líquidos, as informações da Tabela II.13 devem ser fornecidas, sendo que as regras heurísticas para alguns dos itens desta tabela já foram discutidos acima.

Tabela II.12 - Decisões para o sistema de recuperação de vapores

Decisão	Alternativas
1. Qual a melhor localização ?	Corrente de purga Corrente de reciclo gasoso Corrente de vapor do separador Nenhuma
2. Qual tipo de sistema de recuperação de vapores é o mais barato ?	Condensação Absorção Adsorção Processos de separação com membranas Sistemas incluindo reação química

Tabela II.13 - Decisões para o sistema de separação de líquidos

1. Como os leves devem ser removidos, caso estes possam contaminar o produto ?
2. Qual deve ser o destino dos leves ?
3. Componentes que formam azeótropos com os reagentes devem ser separados ou reciclados ?
4. Quais separações podem ser efetuadas por destilação ?
5. Qual sequenciamento de colunas deve ser utilizado ?
6. Como devem ser efetuadas as separações para as quais destilação não é possível ?

Portanto, DOUGLAS (1988) acaba por reunir o tópico síntese de sistemas de separação dentro de uma ótica da preocupação com o efluente do reator e assim respeitando a hierarquia

de decisões inerente à atividade de projeto de processos.

II.2.4 - Integração Energética

Certamente, a área de integração energética é aquela que tem focalizado a maior atenção dentre as atividades da síntese de processos. Isto se deve pelo retorno imediato e de fácil quantificação oriundos da economia de energia, fator este ainda mais evidenciado após a crise do petróleo. Esta área cataloga diversos depoimentos publicados na literatura de aplicações com sucesso em diferentes tipos de indústrias como por exemplo LINNHOFF e TURNER (1980), LINNHOFF e VREDEVELD (1984), SHAH e SPRIGGS (1986), KARP et al. (1989), FRASER e GILLESPIE (1992).

Os primeiros estudos na área de integração energética se deram em redes de trocadores de calor. De maneira geral, os processos químicos apresentam correntes quentes (correntes que devem ser resfriadas) e frias (correntes que devem ser aquecidas). O desafio apresentado é de se sintetizar uma configuração de equipamentos de troca térmica que consuma o mínimo possível de energia, respeitando o compromisso de uma área de transferência de calor econômica.

Nas primeiras metodologias apresentadas (RUDD, POWERS e SIROLA, 1973), a questão da área de transferência de calor era resolvida através da adoção de um valor de diferença mínima de temperatura entre as correntes de um trocador. O valor de 20°F era sugerido a partir de um balanço econômico entre custo de trocadores de calor e custo de água de resfriamento. O consumo de energia era resultado de uma rede de trocadores de calor elaborada através da aplicação das regras heurísticas:

Heurística 1 : Não especifique um trocador de calor entre duas correntes de modo que a diferença de temperatura em qualquer dos extremos do equipamento seja menor que a diferença mínima de temperatura.

Heurística 2 : De maneira consistente com a diferença mínima de temperatura, proponha troca térmica entre a corrente mais quente a ser resfriada com a corrente de maior temperatura a ser aquecida.

Heurística 3 : De maneira consistente com a diferença mínima de temperatura, proponha troca térmica entre a corrente mais fria a ser aquecida com a corrente de menor temperatura a ser resfriada.

Outras metodologias ainda surgiram baseadas na resolução do problema com modelos matemáticos de otimização global (LEE, MASSO e RUDD, 1970; LINNHOFF e FLOWER, 1978; IBANEZ, ODLOAK e QASSIM, 1988). SMITH e LINNHOFF (1988) criticam esta metodologia aplicada para síntese de trocadores de calor e para processos como um todo através dos argumentos:

- Ela retira o engenheiro do processo decisório.
- Ela provê pouco entendimento do porquê as decisões são feitas.
- Ela tende a ser computacionalmente cara.
- Ela não garante o ótimo verdadeiro por causa das muitas incertezas no projeto ou porque alternativas potencialmente melhores podem não ter sido incluídas na representação do problema.

Uma contribuição significativa para a área de integração energética se deu com o desenvolvimento da "Tecnologia Pinch" (LINNHOFF et al., 1982). A partir de dados de balanço material e energético, é possível se construir "Curvas Compostas" ("Composite Curves"). A Figura II.9 apresenta as curvas compostas quente e fria construídas de modo que a curva composta quente está sempre a diferença mínima de temperatura (ΔT_{\min}) mais quente que a curva composta fria. Desta forma, a troca de calor entre correntes quentes e frias sempre se dará na região de sobreposição, existindo, no entanto, regiões onde estas curvas não se sobrepõem as quais definem as necessidades mínimas de utilidades quente e fria. Estas necessidades são chamadas de "Metas de Energia" ("Energy Targets"). Portanto, a meta de

energia é determinada apenas através da análise dos dados de balanço material e energético, antes de ser realizado o projeto da rede de trocadores de calor.

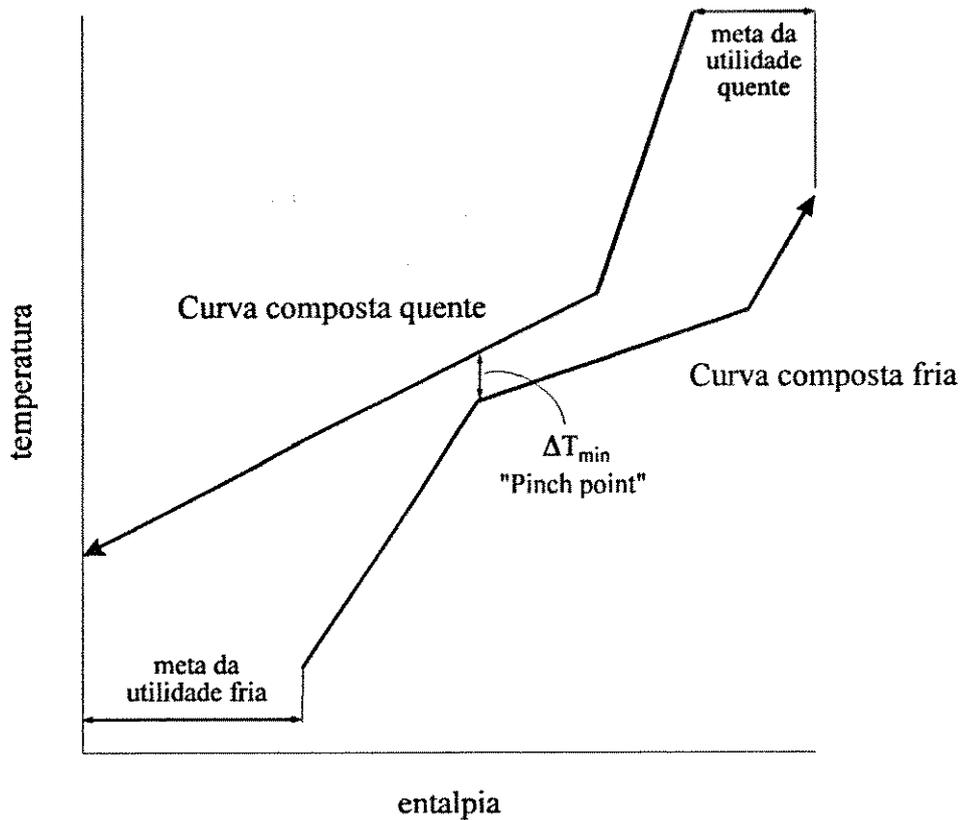


Figura II.9 - Curvas Compostas.

Nestas curvas compostas, é possível identificar-se um ponto de estrangulamento ("pinch point") onde as curvas distam da diferença mínima de temperatura. Este ponto de estrangulamento divide o problema de integração energética em duas partes:

- "Acima do pinch" onde a curva composta quente transfere todo seu calor para a curva composta fria, deixando em aberto apenas a necessidade de utilidade quente. Esta região se comporta como um sumidouro de energia com calor fluindo para esta, porém, não a deixando.

- "Abaixo do pinch" onde a curva composta fria é completamente suprida em termos de calor pela curva composta quente, deixando em aberto apenas a necessidade de utilidade fria.

Esta região se comporta como uma fonte de energia pois calor flui desta e não para esta.

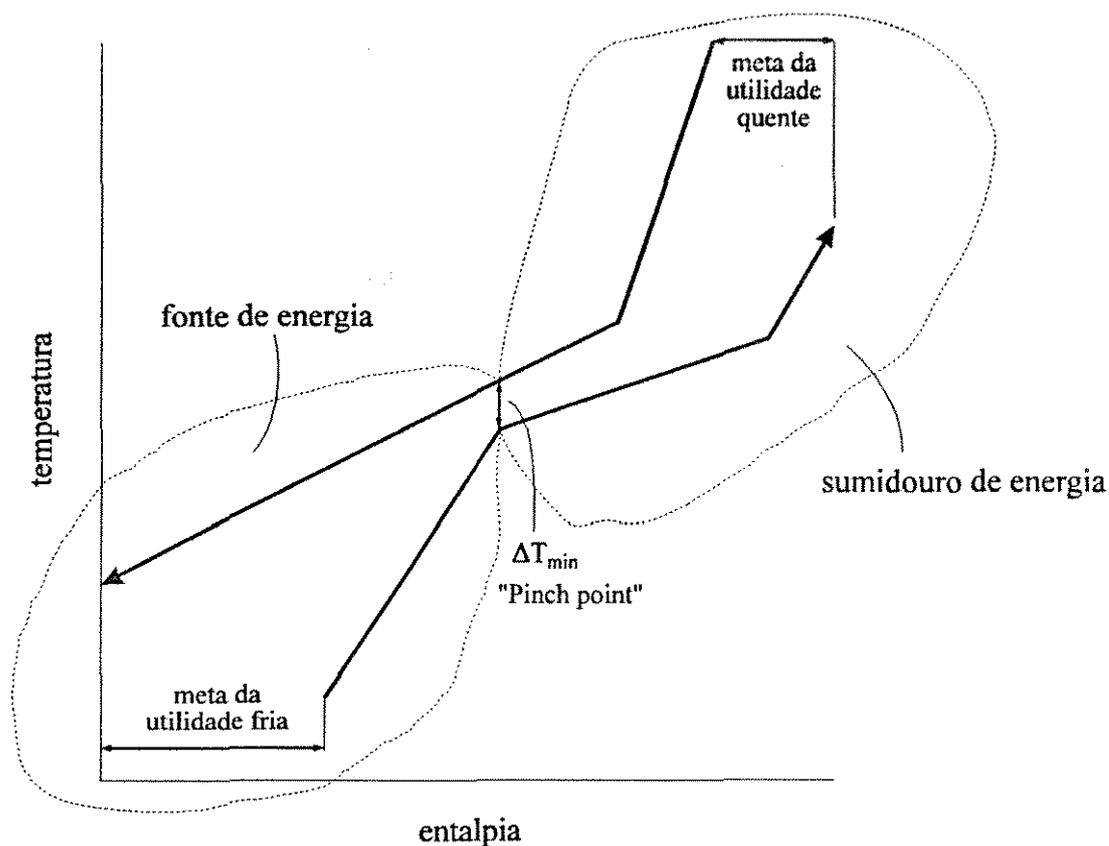


Figura II.10 - Duas regiões distintas na curva composta

A Figura II.10 ilustra este princípio. Portanto, o ponto de estrangulamento define duas regiões independentes do ponto de vista de balanço energético, com a imposição de que o fluxo de calor através deste ponto seja nulo. Se por motivo de um projeto incorreto, a região "acima do pinch" receber uma quantidade α além da meta de energia, para que o balanço de energia desta região seja respeitado, esta quantidade α será transferida pelo ponto de estrangulamento para a região "abaixo do pinch" que por sua vez rejeitará α para utilidade fria. Este fato nos leva às regras heurísticas da Tecnologia Pinch:

Heurística 1 : Não transfira calor através do Pinch.

Heurística 2 : Não utilize utilidade fria acima do Pinch.

Heurística 3 : Não utilize utilidade quente abaixo do Pinch.

Esta decomposição do problema em duas partes é de fundamental importância para o projeto da rede de trocadores. LINNHOFF e AHMAD (1990) resumem três métodos para projeto de rede de trocadores de calor que garantem a obtenção das metas de energia: "Regras do CP" ("CP-rules"), "Diagrama de Forças Motrizes" ("Driving Force Plot") e "Análise do Problema Restante" ("Remaining Problem Analysis").

Além da meta de energia, a Tecnologia Pinch também provê uma metodologia para cálculo de uma meta de área. A área mínima da rede pode ser calculada a partir da divisão das curvas compostas em intervalos verticais de entalpia, conforme a Figura II.10 e aplicando-se a equação:

$$A_{min} = \sum_i^{\text{intervalos}} \frac{1}{\Delta T_{LMi}} \sum_j^{\text{correntes}} \left(\frac{q_j}{h_j} \right)_i \quad (1)$$

onde:

A_{min} : área mínima da rede de trocadores de calor

ΔT_{LMi} : média logarítmica das diferenças de temperatura do intervalo de entalpia i

$(q_j)_i$: mudança de entalpia da corrente j no intervalo i

$(h_j)_i$: coeficiente de transferência de calor da corrente j no intervalo i

Esta equação não é rigorosa e foi demonstrada por LINNHOFF e AHMAD (1990) que assume valores de coeficientes de película constantes para cada corrente e transferência de calor vertical. Mesmo assim, os resultados desta equação diferem apenas 10% em relação às áreas mínimas reais, sendo justificada portanto sua utilização em otimizações preliminares. PIOVESANI (1990) analisa a influência destes coeficientes de película no cálculo da área mínima da rede recomendando que estes sejam tomados em condições próximas do ponto de estrangulamento.

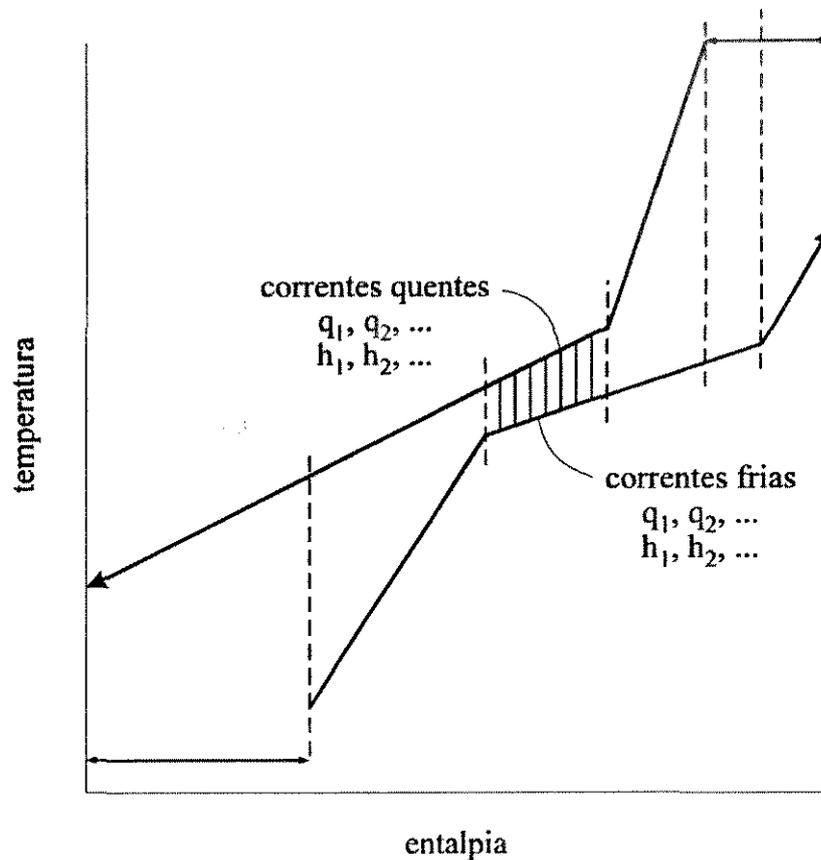


Figura II.11 - Intervalos de entalpia nas curvas compostas

As metas de energia e área apresentadas até então se referem a um valor de diferença de temperatura mínima arbitrariamente especificado. A Figura II.12 representa esquematicamente curvas compostas calculadas a partir de duas diferenças mínimas de temperatura, $\Delta T_{\min 1}$ e $\Delta T_{\min 2}$. Os seguintes compromissos podem ser observados:

- Meta de energia: a utilização de uma maior diferença mínima de temperatura implica numa menor região de sobreposição e conseqüentemente numa região maior que deve ser suprida através utilidades acarretando um consumo maior de energia.

- Meta de área: a utilização de uma maior diferença mínima de temperatura implica numa menor área da rede e conseqüentemente num menor custo de capital (equipamentos).

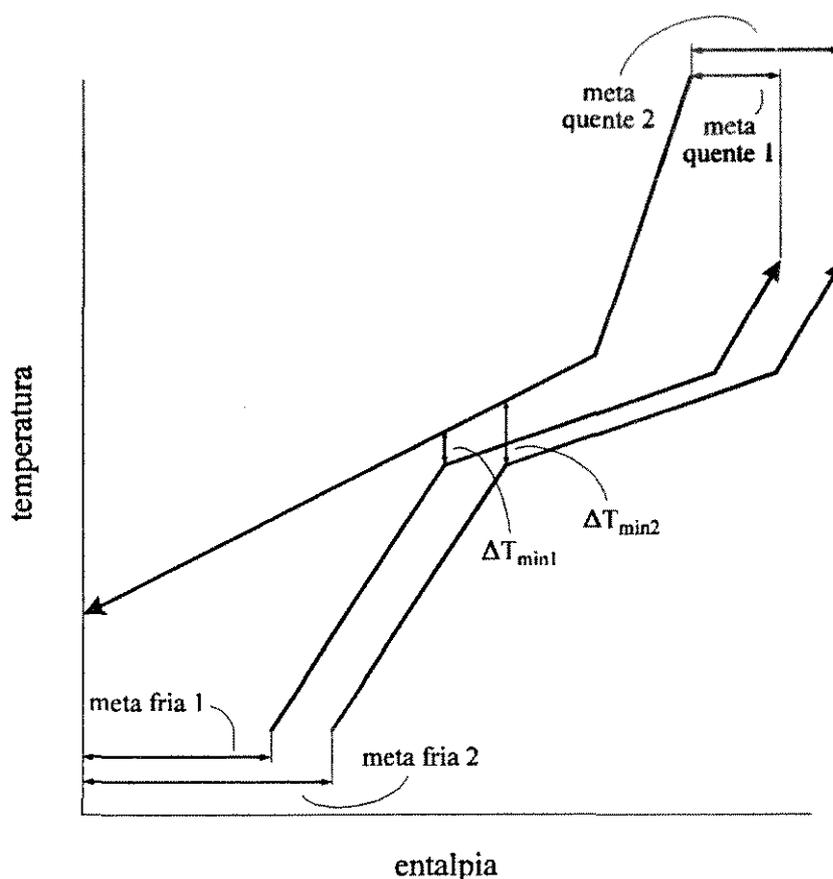


Figura II.12 - Influência da diferença mínima de temperatura

Estes dois compromissos podem ser representados através da Figura II.13. AHMAD e SMITH (1989) detalham o algoritmo para cálculo da área mínima de uma rede de trocadores de calor do tipo 1-2 e número de cascos respeitando o critério de divisão de cascos proposto por AHMAD et al. (1988). Finalmente, LINNHOFF e AHMAD (1990) reúnem estas informações discutindo a otimização de redes de trocadores de calor, levando em conta as metas de energia, área e número de cascos, introduzindo o conceito de "armadilhas de topologia" resultantes das mudanças de população de correntes nas regiões acima e abaixo do estrangulamento, em função da diferença mínima de temperatura.

Outros desenvolvimentos paralelos da Tecnologia Pinch se deram na integração de ciclos de calor e potência (TOWNSEND e LINNHOFF, 1983) e processos de separação (LINNHOFF et al., 1983).

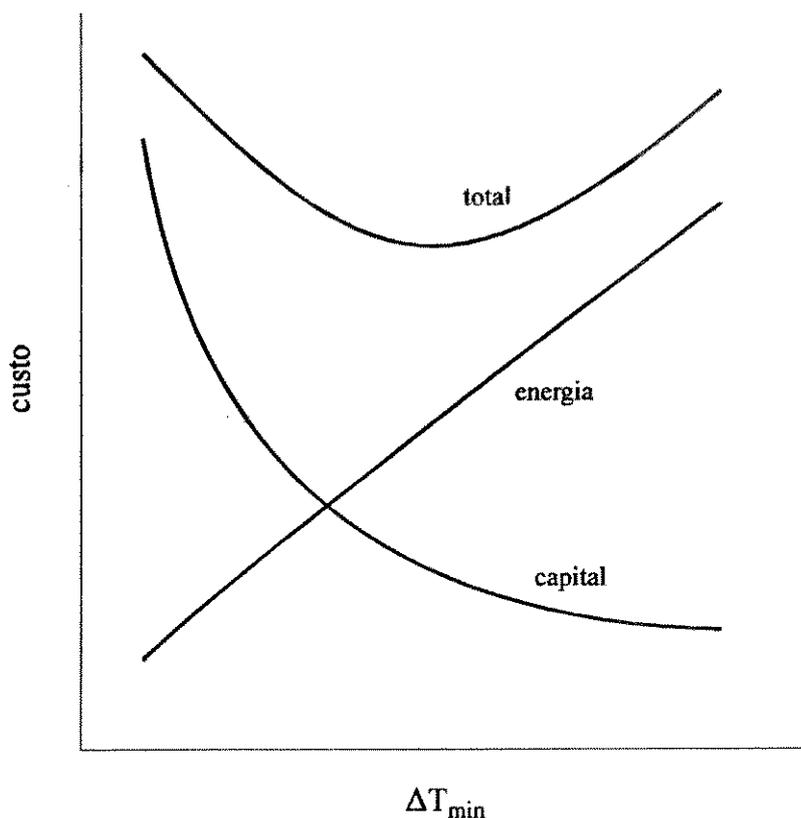
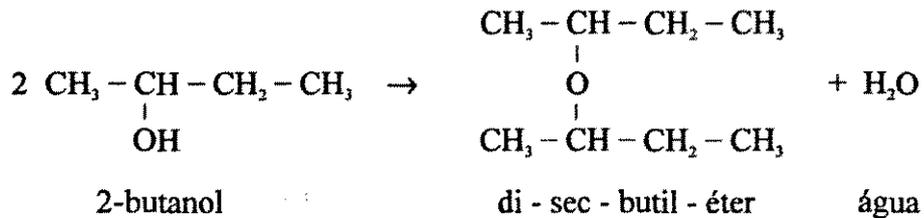


Figura II.13 - Compromissos de área e energia

Além da Tecnologia Pinch, outra metodologia fundamentada na termodinâmica tem sido aplicada, sendo chamada genericamente de "Análise da Segunda Lei da Termodinâmica" ou "Análise de exergia" (LINNHOFF, 1983, KOTAS, 1986). SMITH e LINNHOFF (1988) criticam este tipo de abordagem por esta não oferecer diretrizes de como um processo deve ser otimizado.

A Tecnologia Pinch representa, portanto, uma metodologia completa e madura para estudos de integração energética de processos, apresentando como maior benefício a possibilidade de se obter metas em termos de energia, área da rede e número de cascos sem que o projeto da rede de trocadores de calor propriamente dito seja realizado. Este benefício é de suma importância para a atividade de síntese de processos, onde diversas alternativas de processo devem ser rapidamente analisadas para se chegar às estruturas mais promissoras em termos econômicos.

Além dessas reações, COPE (1966) relata a existência da eterificação do 2-butanol a di-sec-butil-éter (DSBE) durante a hidratação de butenos, segundo a reação:



III.1.2 - As faixas de temperaturas e pressões das reações

Utilizando os dados da patente publicada por DEUSTCHE TEXACO AG (1984) tem-se as faixas de temperatura e pressão apresentadas na Tabela II.4. No caso específico onde as olefinas sendo hidratadas são butenos, as faixas são um pouco mais limitadas:

Temperatura: 155 a 165°C

Pressão: mínima de 4000 kPa.

III.1.3 - As fases do sistema de reação

PREZELJ et al. (1988) descrevem que as reações se dão na presença de três fases: a fase sólida (catalisador), a fase líquida (água) e a fase supercrítica (butenos). BROOKS e MCKETTA (1955), ao estudarem a solubilidade do 1-buteno em água, mostram que esta solubilidade aumenta com o aumento da pressão, o que justifica as altas pressões propostas por DEUSTCHE TEXACO AG (1984), para as faixas de temperatura da reação.

III.1.4 - Distribuição de produtos

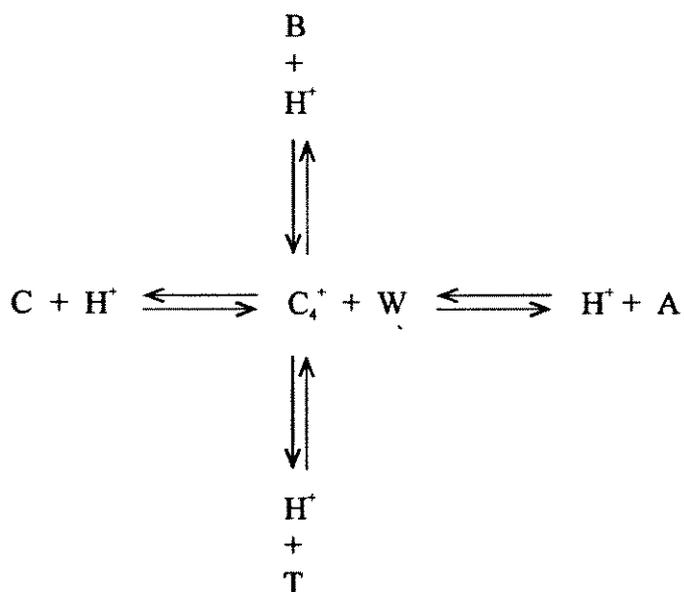
Poucas informações foram encontradas de modo que se pudesse correlacionar a distribuição de produtos em função das condições de operação do reator:

- tert-butanol (TBA): Este produto é gerado pela hidratação do isobuteno que entra como impureza. GUPTA e DOUGLAS (1967) relatam que esta reação ocorre com uma taxa surpreendentemente alta devido à alta difusividade do isobuteno na resina do catalisador. PREZELJ et al. (1988) publicam o balanço material de uma unidade típica de produção de 2-butanol, no qual todo o isobuteno alimentado ao processo é convertido a tert-butanol. A partir destas informações, decidiu-se por admitir conversão total de isobuteno a tert-butanol em todos os cálculos deste trabalho.

- di-sec-butil-éter (DSBE): PREZELJ et al. (1988) explicam que numa unidade típica de produção de 2-butanol, a formação de di-sec-butil-éter varia em função do tempo de campanha do reator. DEUSTCHE TEXACO AG (1984) publica uma faixa de seletividades de 98,0 a 99,8 % obtidas através do processo de produção de álcoois proposto, entretanto, 99,0 % especificamente na produção de 2-butanol a partir de butenos.

III.1.5 - Conversão versus velocidade espacial ou tempo de residência

PETRUS et al. (1986) estudaram detalhadamente a cinética e o equilíbrio da hidratação de butenos lineares sobre uma resina de troca iônica fortemente ácida como catalisador. A reação se processa através da formação do íon carbênio como intermediário segundo o esquema:



onde, B, C, T, A, W, H⁺ e C₄⁺ representam 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 2-butanol, água, íon hidrogênio e íon carbênium, respectivamente.

As seguintes expressões de taxa são obtidas (em mol por unidade de volume de resina e por segundo):

$$r_A = [H^+]_{IE} k_{a+} (D - [A]_L) \quad (2)$$

$$r_B = [H^+]_{IE} k_{b+} \left(\frac{D}{K_B} - [B]_L \right) \quad (3)$$

$$r_C = [H^+]_{IE} k_{c+} \left(\frac{D}{K_C} - [C]_L \right) \quad (4)$$

$$r_T = [H^+]_{IE} k_{t+} \left(\frac{D}{K_T} - [T]_L \right) \quad (5)$$

$$D = \frac{k_{a+} [A]_L + k_{b+} [B]_L + k_{c+} [C]_L + k_{t+} [T]_L}{k_{a+} + \frac{k_{b+}}{K_B} + \frac{k_{c+}}{K_C} + \frac{k_{t+}}{K_T}} \quad (6)$$

$$K_B = \left(\frac{[A]_L}{[B]_L} \right)_{eq} \quad (7)$$

$$K_C = \left(\frac{[A]_L}{[C]_L} \right)_{eq} \quad (8)$$

$$K_T = \left(\frac{[A]_L}{[T]_L} \right)_{eq} \quad (9)$$

onde:

r_A , r_B , r_C e r_T são as taxas das reações do 2-butanol, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, respectivamente.

As constantes de equilíbrio K_B , K_C e K_T foram determinadas experimentalmente e correlacionadas em função de temperatura segundo a Tabela III.1. As constantes de reação k_{b+} , k_{c+} , k_{t+} e k_{a+} foram igualmente determinadas experimentalmente e correlacionadas em

função de temperatura através de expressões de Arrhenius segundo a Tabela III.2.

Tabela III.1 - Constantes de equilíbrio

Constante de equilíbrio K	$K = K_0 \exp(-\Delta H_R/RT)$	
	$K_0 \times 10^{-6}$	$(-\Delta H_R) \times 10^{-3}$ (J mol ⁻¹)
K_B	87,6	48,5
K_C	352	38,6
K_T	445	36,5

Tabela III.2 - Constantes de reação

Constante de reação k	$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$	
	$k_0 \times 10^{-12}$ (m ³ eq ⁻¹ s ⁻¹)	$E_a \times 10^{-3}$ (J mol ⁻¹)
k_{b+}	0,00506	112
k_{c+}	75,8 x 10 ⁻⁶	99
k_{a+}	0,0222	118
k_{a+}	132	154

III.1.6 - Catalisador

O catalisador utilizado é uma resina de troca iônica fortemente ácida. Serão utilizados os dados da resina XE-307, fabricada pela Rohm e Haas, conforme publicados por PETRUS et al. (1986) e resumidos na Tabela III.3. PETRUS et al. (1981) estudaram a questão da decomposição térmica de resinas de troca iônica fortemente ácidas e concluíram que a resina XE-307 é a mais estável em altas temperaturas, dentre os limites de temperatura e as resinas estudadas.

Tabela III.3 - Dados da resina XE-307

Fabricante	Rohm e Haas
Densidade da resina cheia d'água	1.190 kg m ⁻³
Capacidade específica da resina cheia d'água	1,89 eq kg ⁻¹
Preço *	10 \$/L

* Obtido através de representante no Brasil.

III.2 - Decisões sobre a "estrutura entrada-saída"

Este nível de decisão permite a identificação de uma "caixa" em torno do processo com suas respectivas correntes de entrada e saída.

III.2.1 - Purificação da alimentação

DOUGLAS (1988) propõe as seguintes diretrizes para a tomada de decisões relativas à purificação da alimentação:

"Se alguma impureza da alimentação não for inerte e estiver presente em quantidades significativas, remova-a."

"Se alguma impureza estiver presente numa alimentação gasosa, como primeira alternativa processe a impureza."

"Se alguma impureza da alimentação for também um subproduto ou produto, normalmente é melhor alimentar o processo pelo sistema de separação."

"Se alguma impureza da alimentação estiver presente em grande quantidade, remova-a."

"Se alguma impureza da alimentação estiver presente como um azeótropo com o reagente, normalmente é melhor processar a impureza."

"Se alguma impureza da alimentação for inerte, mas for mais fácil de separá-la dos produtos do que da alimentação, é melhor processar a impureza."

"Se alguma impureza da alimentação envenenar o catalisador, remova-a".

As impurezas contidas na corrente de butenos podem ser classificadas em três grupos: inertes mais leves que butenos lineares (propano, butanos) , inertes mais pesados que butenos lineares (pentanos) e não-inertes (isobuteno). Os inertes presentes se encontram em pequenas quantidades e certamente são mais fáceis de serem separados dos produtos do que da alimentação, levando à conclusão de que seria melhor processar as impurezas. Com relação ao não-inerte, sendo a quantidade deste pequena, é melhor que seja também processado com a alimentação.

A água de processo também contém diversas impurezas como minerais que podem envenenar o catalisador. Assim esta água deve passar por um processo de desmineralização antes de entrar no processo.

III.2.2 - Sub-produtos reversíveis

Algum subproduto reversível pode ser simplesmente removido do sistema ou reciclado de modo que a presença deste no reator desloque o equilíbrio de sua reação de formação, melhorando a seletividade. O di-sec-butil-éter é um subproduto reversível porém a ausência de informações mais detalhadas a respeito de sua formação impede que esta alternativa de reciclo seja estudada. Portanto o sub-produto reversível será removido.

III.2.3 - Reciclo de gás e corrente de purga

As duas alimentações ao reator, butenos e água, são correntes líquidas. A corrente de butenos provém de processamentos anteriores como extração de butadieno e separação de isobuteno, entrando no processo já pressurizada e líquida. Obviamente os butenos não convertidos no reator serão reciclados e mesmo sendo este reciclo de líquido as discussões propostas por DOUGLAS (1988) são aqui pertinentes. Os inertes, facilmente separados do produto da reação 2-butanol, estarão presentes no reciclo de butenos surgindo assim as opções de separar os inertes ou purgar parte da corrente de reciclo. Como a separação entre butenos(reagentes) e butanos (inertes) é difícil de ser realizada, mesmo recorrendo-se à utilização de destilação extrativa com a mistura furfural - água como solvente segundo exemplificado por HENLEY e SEADER

(1981), será adotada a opção da utilização da corrente de purga para que os inertes sejam eliminados do sistema. Esta decisão nos conduz à primeira variável de projeto: pureza da purga.

III.2.4 - Remoção ou reciclo dos reagentes

Caso algum reagente seja barato (como ar ou água) pode ser interessante deixar de recuperar este reagente para reciclo. Tanto os butenos como água desmineralizada serão reciclados devido ao custo dos butenos e o custo do tratamento da água desmineralizada.

III.2.5 - Correntes de produto

Esta etapa consiste em determinar o número de correntes de produto que deixam o processo, e é efetuada através da ordenação dos componentes pelos pontos de ebulição e classificação em destinações vizinhas conforme a Tabela III.4.

Tabela III.4 - Possíveis destinos de produtos

"Vent"	Impurezas e sub-produtos gasosos
Reciclo e purga	Reagentes e inertes e/ou subprodutos gasosos
Reciclo	Reagentes, intermediários de reação, reagentes em azeótropos, sub-produtos reversíveis
Nenhum	Conversão completa dos reagentes
Excesso - "vent"	Reagentes gasosos que não são nem recuperados nem reciclados
Excesso - descarte	Reagentes líquidos que não são nem recuperados nem reciclados
Produto primário	Principal produto da reação
Sub-produto de valor	Aproveitamento de sub-produtos
Queima	Sub-produtos para queima
Descarte	Sub-produtos para tratamento de resíduos

A Tabela III.5 apresenta os componentes participantes do processo de fabricação de 2-butanol ordenados pelos respectivos pontos de ebulição e já classificados por destinos. Os dados de temperatura de ebulição foram retirados das tabelas publicadas por REID et al. (1988), com exceção do di-sec-butil-éter que foi retirado dos dados publicados por STEPHENSON e MALANOWSKI (1987).

Tabela III.5 - Destinação de produtos

Componentes	Temperatura de ebulição (K)	Destino
Propano	231,1	Reciclo e purga
Isobuteno	266,2	Nenhum
n-Butenos	266,9(1)	Reciclo e purga
i+n-Butanos	272,7(2)	Reciclo e purga
C ₅ +	309,2(3)	Reciclo e purga
Tert-butanol (TBA)	355,5	Sub-produto de valor
2-Butanol (SBA)	372,7	Produto principal
Água	373,2	Reciclo
Di-sec-butil-éter (DSBE)	395,2	Resíduo

(1) Temperatura de ebulição do 1-buteno

(2) Temperatura de ebulição do n-butano

(3) Temperatura de ebulição do n-pentano

Assim, a estrutura de entrada-saída apresentará quatro correntes de saída sendo elas: Reciclo e purga (propano, n-butenos, i+n-butanos, C₅+), sub-produto de valor (TBA), produto principal (SBA) e resíduo (DSBE).

A estrutura entrada-saída, de acordo com a simbologia proposta por DOUGLAS (1988), pode ser representada pela Figura III.1.

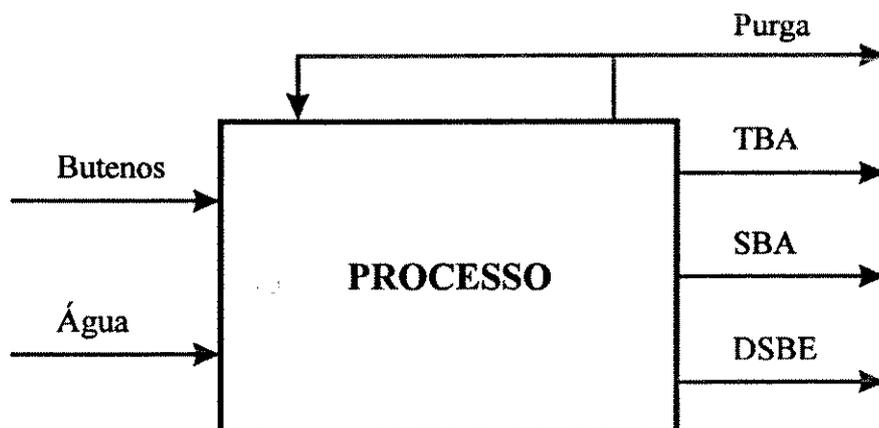


Figura III.1 - Estrutura entrada-saída

III.2.6 - Variáveis de projeto

As variáveis de projeto associadas à estrutura entrada-saída da fabricação do 2-butanol serão duas: conversão de butenos no reator e pureza da purga. Estas duas variáveis de projeto são sugeridas para estruturas entrada-saída do tipo da Figura III.1. A conversão no reator basicamente ditará todo o problema de separação do próximo nível do diagrama de cebola, sendo assim uma variável de projeto intrínseca à maior parte dos processos químicos. Todos os inertes que forem alimentados ao processo sairão pela corrente de purga. Assim, para qualquer condição de operação, a vazão de inertes na corrente de purga é conhecida e a pureza da purga ditará a quantidade de reagentes que estarão deixando o processo juntamente com os inertes. Esta perda de reagentes pela purga trará como impacto um custo adicional pelo fato destes reagentes não estarem sendo convertidos no produto de valor, 2-butanol.

III.3 - Decisões sobre a "estrutura de reciclo"

Esta etapa tem como objetivo um maior detalhamento das informações que circundam o reator, antes de se passar para o próximo nível da cebola, sistema de separação.

III.3.1 - Número de reatores

Todas as reações descritas no item III.1.1 se dão nas mesmas faixas de pressão e temperatura e no mesmo catalisador, requerendo portanto apenas um reator.

III.3.2 - Número de ciclos

Primeiramente as alimentações ao processo são associadas aos respectivos reatores que estas alimentam. O mesmo é feito para os ciclos identificados na tabela de destinos de produtos (Tabela III.5). Os componentes destinados a ciclos são então agrupados pela vizinhança de pontos de ebulição. O número de ciclos é dado simplesmente pelo número de grupos de ciclos. Isto se justifica pela adoção da heurística:

"Não separe dois componentes e então os misture numa entrada do reator".

Desta forma, os componentes propano, butanos, butenos e pentanos constituem um primeiro grupo e água um segundo grupo, ambos os grupos sendo reciclados ao único reator. Portanto, o processo terá duas correntes de ciclo.

III.3.3 - Excesso de reagentes

DEUSTCHE TEXACO AG (1984) propõe que seja utilizada a relação de alimentação entre água e olefinas de 0,5 a 10:1, conforme apresentado na Tabela II.4. A patente ainda acrescenta que preferencialmente esta faixa deva ser restringida para a razão de 1 a 3 moles de água por mole de olefina alimentado ao reator. A relação de 2 moles de água por mole de olefina será utilizada neste trabalho.

III.3.4 - Compressor de gás

Um compressor de gás só seria utilizado na existência de algum ciclo gasoso. Não sendo

este o caso para o processo do 2-butanol, não será necessária a utilização de um compressor.

III.3.5 - Efeitos térmicos no reator

DEUSTCHE TEXACO AG (1984) discute uma série de aspectos relativos a efeitos térmicos do reator. Durante a pesquisa desta rota de reação, verificou-se que na operação adiabática a temperatura do reator decaía drasticamente formando zonas ineficientes ou inativas no catalisador. Este fato não era compreendido pois a hidratação de olefinas é uma reação exotérmica. Na presente patente, os pesquisadores explicam que a absorção de água pela mistura n-butenos/n-butano na condição supercrítica é responsável pelo abaixamento de temperatura. Este problema é então resolvido através da pré-saturação das olefinas com água e os autores reportam que desta forma a temperatura do reator pode ser mantida praticamente constante e dentro da faixa recomendável de 155 a 165°C. Portanto, neste trabalho será utilizado um reator adiabático, seguindo a descrição da patente, adotando-se por simplificação que a temperatura será constante.

III.3.6 - Reações reversíveis

Com o intuito de se minimizar a formação de sub-produtos, pode-se reciclar os sub-produtos ao reator de modo que o equilíbrio da reação de formação destes seja deslocado. Desta forma, as matérias-primas deixam de ser convertidas em sub-produtos indesejáveis, aumentando-se o rendimento do processo. O di-sec-butil-éter é um sub-produto da hidratação de butenos, porém a alternativa deste ser reciclado ao reator não será analisada pois as patentes pesquisadas apontam para uma alta seletividade (baixa formação de sub-produtos) e também devido à falta de informações mais detalhadas sobre sua formação.

A estrutura de reciclo, de acordo com a metodologia proposta por DOUGLAS (1988), pode ser representada pela Figura III.2.

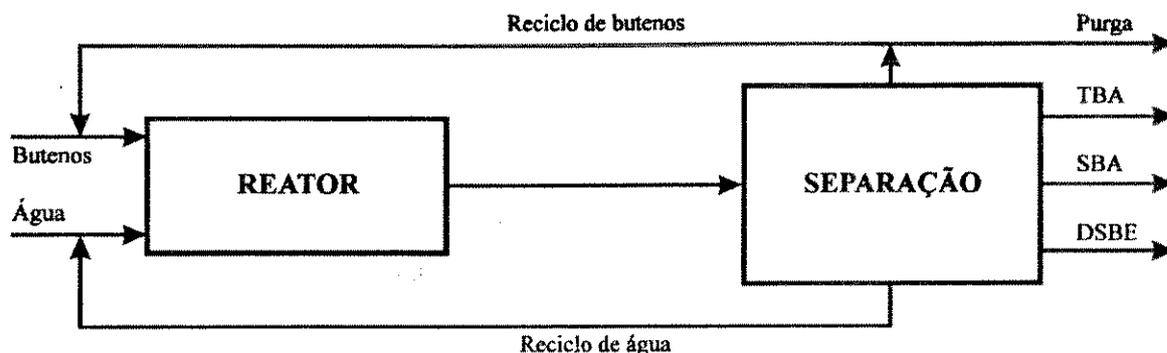


Figura III.2 - Estrutura de reciclo

III.3.7 - Custos associados ao reator

III.3.7.1 - Considerações preliminares

A análise dos custos associados ao reator requer um dimensionamento preliminar deste equipamento. Para se dimensionar um reator é necessário que se desenvolva um modelo matemático que possa descrever os fenômenos físicos e químicos ocorrendo dentro deste. Este modelo matemático, no entanto, deve necessariamente estar comprometido com a realidade física que só pode ser verificada através de experimentos. Entretanto, experimentos são sempre custosos e demandam muito tempo, enquanto que a síntese de processos pretende ser uma ferramenta ao engenheiro que lhe permita de maneira sistemática e rápida avaliar diversas alternativas de processo. Sendo assim, a análise do reator aqui desenvolvida não pretende ser exaustiva, mas apenas obter custos preliminares e o entendimento qualitativo da influência das variáveis de projeto sobre o equipamento. Estas informações devem então guiar os trabalhos experimentais para que numa etapa posterior à síntese de processos o projeto detalhado do reator seja realizado.

III.3.7.2 - Equilíbrio de fases no reator

O sistema reacional, conforme já descrito no item III.1.3, consiste de três fases: a fase sólida (catalisador), a fase líquida (água) e a fase supercrítica (butenos). O estudo do reator deve ser precedido pelo entendimento do equilíbrio de fases envolvido, para que se utilize de maneira correta as concentrações das equações das taxas das reações. As concentrações daquelas equações correspondem às concentrações dos butenos e do 2-butanol na fase líquida (aquosa), e assim pretende-se estudar neste item a distribuição destes componentes entre as fases líquida e supercrítica.

O simulador de processos HYSIM (HYPROTECH, 1991) foi utilizado para os cálculos do equilíbrio de fases. Conseqüentemente, é necessária a compreensão da representação de um sistema supercrítico através deste programa. Sistemas nestas condições, possuem suas propriedades calculadas a partir da fase que melhor represente seus estados, sendo esta fase determinada através do cálculo da compressibilidade térmica (dv/dp). Assim sendo, butenos nas condições do reator foram identificados como uma fase líquida pelo HYSIM. Equações de estado são apropriadas para o cálculo de propriedades em condições supercríticas, porém estas ainda não estão bem desenvolvidas para o estudo de substâncias polares como o 2-butanol e a água, presentes no reator. A equação de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (STRYJEK e VERA, 1986) foi desenvolvida com o objetivo de se calcular o equilíbrio de fases de substâncias polares através da razão entre coeficientes de fugacidade e está disponível no HYSIM. Esta equação, no entanto, não foi utilizada devido à ausência de parâmetros binários e pela impossibilidade de regredí-los por falta de dados experimentais e ferramentas de cálculo para tal regressão. Após estas considerações, opta-se por realizar os cálculos como se existissem simplesmente duas fases líquidas dentro do reator correspondentes às fases aquosa e orgânica, utilizando-se a equação UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975) para cálculo dos coeficientes de atividade em ambas as fases.

A Tabela III.6 e a Figura III.3 mostram a predição da solubilidade de 1-buteno em água a 4137 kPa (600 psia) através da equação de Peng-Robinson, utilizando os parâmetros de interação binária (k_{ij}) internos do HYSIM e através da equação UNIQUAC, utilizando parâmetros de energia (A_{ij}) regredidos a partir do modelo UNIFAC-LLE (MAGNUSSEN et al., 1981) a 298 K, a 411 K (280°F) e a partir da opção "Insoluble" do HYSIM. Nesta opção "Insoluble", os parâmetros foram regredidos a partir de dados experimentais de solubilidade de n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano em água na faixa de temperatura de 313 K a 473 K (HYPROTECH, 1991). Dados experimentais da solubilidade de 1-buteno em água a 4.137 kPa publicados por BROOKS e MCKETTA (1955) também são apresentados.

Tabela III.6 - Solubilidade de 1-buteno em água a 4.137 kPa

T (K)	Experimental	P-R	UNIQUAC(1)	UNIQUAC(2)	UNIQUAC(3)
310	0,000218	0,000000	0,004125	0,004284	0,000002
344	0,000279	0,000000	0,005134	0,005305	0,000032
377	0,000467	0,000000	0,006222	0,006401	0,000276
411	0,000622	0,000000	0,007388	0,007573	0,001697

(1) UNIFAC - LLE a 298 K

(2) UNIFAC - LLE a 411 K

(3) opção "Insoluble"

Dentre as opções apresentadas, a opção dos parâmetros de energia para a equação de UNIQUAC obtidos pela opção "Insoluble" é a que melhor se aproximou dos dados experimentais e portanto foi utilizada.

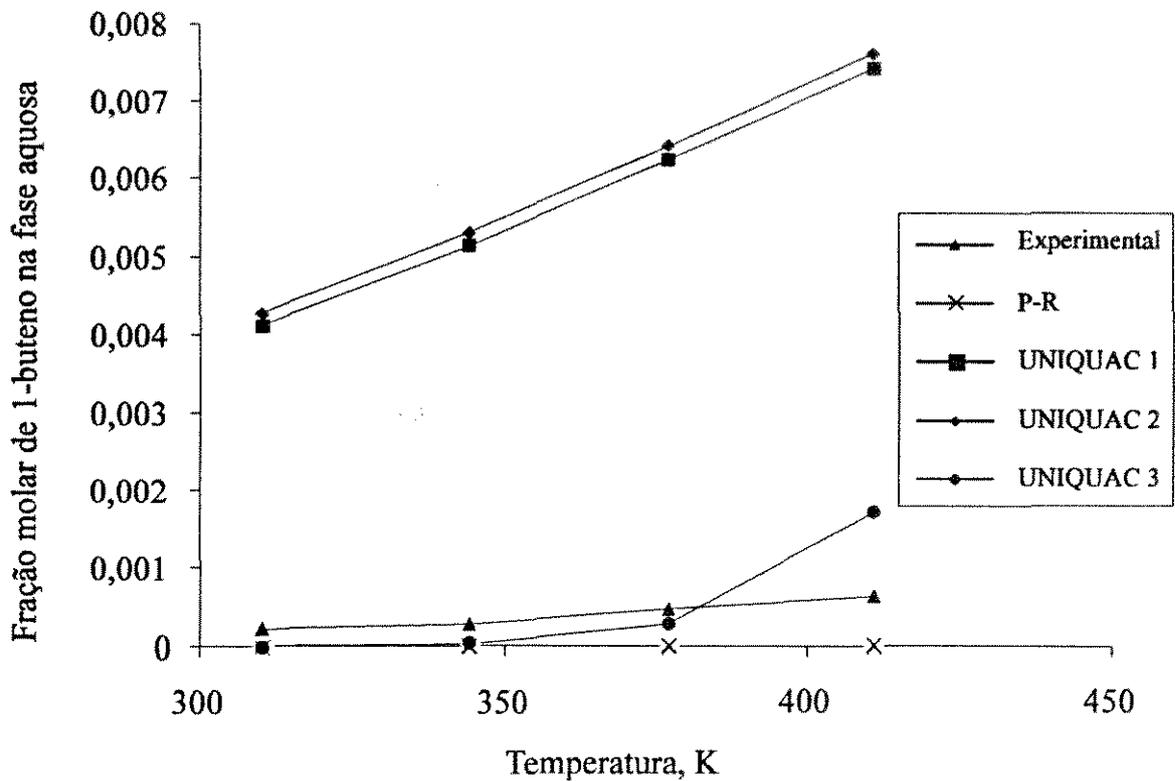


Figura III.3 - Solubilidade de 1-buteno em água a 4.137 kPa.

Os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido entre 2-butanol e água (SØRENSEN e ARLT, 1979) mostram que a temperatura crítica superior da solução conforme definida por SANDLER (1989) é de 113,70°C e portanto menor que 160°C, temperatura de operação do reator. Portanto, nas condições do reator, este binário é miscível e os parâmetros de energia utilizados para a equação UNIQUAC foram os catalogados no HYSIM para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor. Esta abordagem foi adotada com base na análise da predição do equilíbrio líquido-líquido para sistemas multicomponentes apresentada por SØRENSEN e ARLT (1979).

Finalmente, para o par 1-buteno - 2-butanol, na ausência de dados experimentais, os parâmetros da equação UNIQUAC foram preditos a partir do modelo UNIFAC-LLE. A Tabela III.7 resume a escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para a simulação do reator.

Tabela III.7 - Escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para simulação do reator.

	n-butano	isobuteno	1-buteno	TBA	SBA	Água	DSBE
n-butano	—						
isobuteno	UNIFAC VLE	—					
1-buteno	HYSIM	UNIFAC VLE	—				
TBA	UNIFAC LLE	UNIFAC LLE	UNIFAC LLE	—			
SBA	UNIFAC LLE	UNIFAC LLE	UNIFAC LLE	HYSIM	—		
Água	Insoluble	Insoluble	Insoluble	HYSIM	HYSIM	—	
DSBE	UNIFAC VLE	—					

UNIFAC VLE - parâmetros regredidos a partir do modelo de contribuições de grupo UNIFAC para o equilíbrio líquido-vapor (FREDENSLUND et al., 1977).

UNIFAC LLE - parâmetros regredidos a partir do modelo de contribuições de grupo UNIFAC para o equilíbrio líquido-líquido (MAGNUSSEN et al., 1981).

HYSIM - parâmetros catalogados na biblioteca do programa HYSIM a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (HYPROTECH, 1991).

Insoluble - parâmetros regredidos a partir de dados experimentais de solubilidade de n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano em água na faixa de temperatura de 313 K a 473 K (HYPROTECH, 1991).

O estudo do ternário 1-buteno - 2-butanol - água representa qualitativamente o que ocorre dentro do reator em termos do equilíbrio de fases. O 1-buteno representa neste estudo o próprio 1-buteno em conjunto com seus isômeros e os inertes que também são hidrocarbonetos de baixo peso molecular. Neste estudo, não foi incluída a presença do di-sec-butil-éter por ser formado em pequenas quantidades.

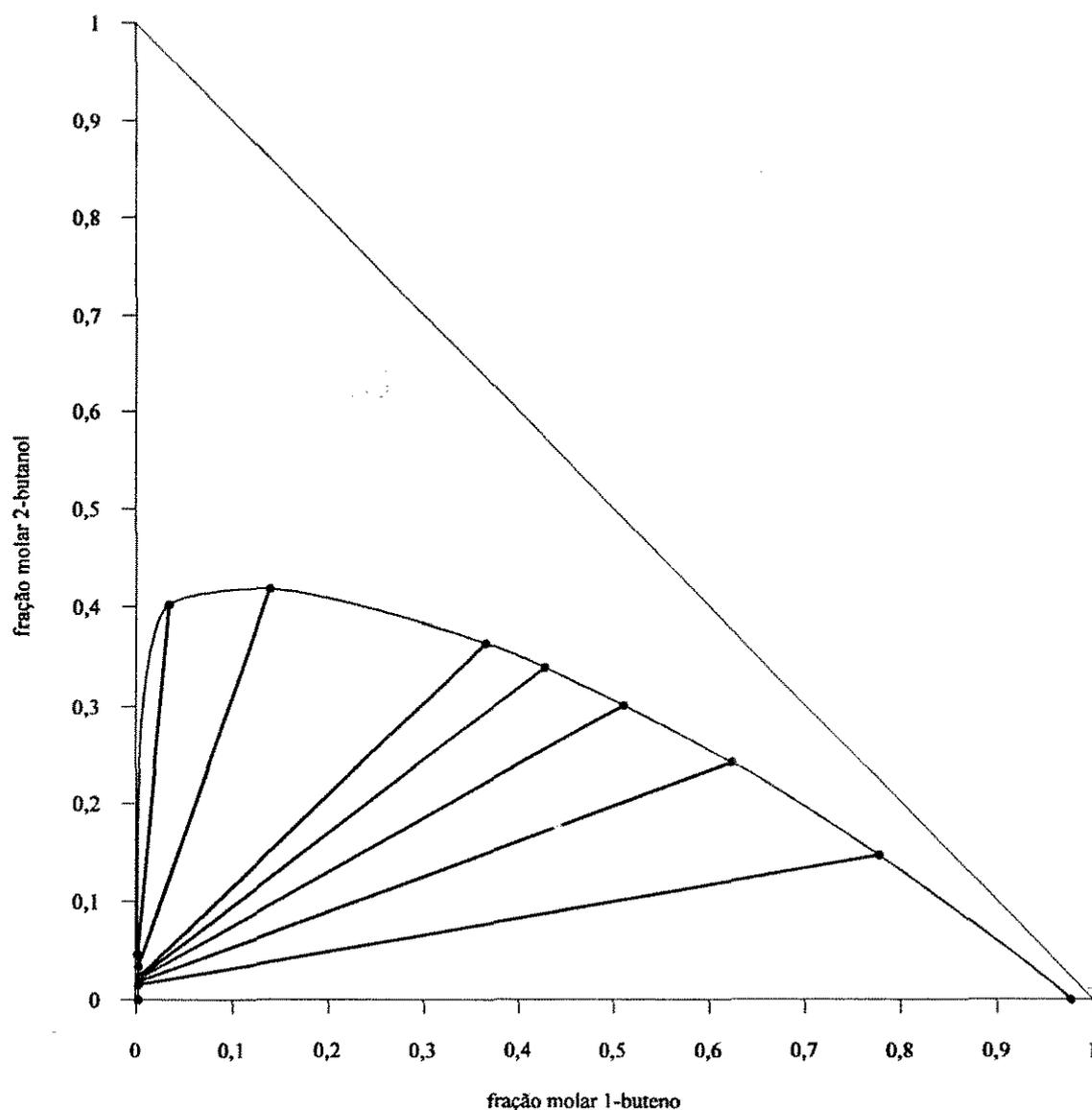


Figura III.4 - Equilíbrio líquido-líquido do sistema 1-buteno - 2-butanol - água a 150°C

A Figura III.4 mostra graficamente a predição do equilíbrio líquido-líquido do ternário 1-buteno - 2-butanol - água obtido a partir do HYSIM. Deste gráfico conclui-se que o 2-butanol se distribui preferencialmente para a fase orgânica, de modo que a concentração da fase aquosa permanece praticamente constante ao longo do reator.

III.3.7.3 - Modelagem do reator

Foram adotadas as seguintes hipóteses simplificativas para o desenvolvimento de um modelo para o projeto preliminar do reator de hidratação de butenos:

- a velocidade da reação é controlada pela cinética e não pela transferência de massa entre as duas fases líquidas, e entre a fase aquosa e a superfície do catalisador.

- a temperatura é constante ao longo do reator e igual a 160°C.

- o escoamento é do tipo pistonado (concentração varia apenas na direção axial e a dispersão axial é desprezível).

- densidade constante ao longo do reator.

- as concentrações da fase aquosa ao longo do reator estão em equilíbrio com a fase orgânica e foram calculadas através das correlações do equilíbrio de fases. Um primeiro estudo adotando-se concentração da fase aquosa constante ao longo do reator apresentou-se insatisfatório pois as equações cinéticas são extremamente sensíveis a pequenas variações de concentração.

- a Tabela II.6, relativa à composição típica de butenos provenientes de pirólise de nafta após separação do 1,3-butadieno e isobuteno, apresenta apenas a composição global de butenos lineares, enquanto que o estudo cinético proposto por PETRUS et al. (1986) abrange tanto a hidratação dos butenos como também a isomerização entre estes. Em razão disto, foi considerada apenas a hidratação do 1-buteno. Como, no entanto, a equação da taxa de reação para o 1-buteno depende das concentrações dos outros isômeros, a concentração deste foi distribuída entre os três isômeros segundo as relações da Tabela III.8, publicada por PETRUS et al. (1986).

Tabela III.8 - Quantidades relativas de butenos formados na decomposição do íon carbenium durante a hidratação de butenos em fase líquida.

T	Razão de butenos formados (%)		
(°C)	1-Buteno	cis-2-Buteno	trans-2-Buteno
70	5,4	60,8	33,8
100	8,2	48,2	43,6
130	11,0	37,6	51,3
160	13,8	29,3	57,0

A partir destas hipóteses, chega-se à equação para o cálculo do volume do reator em função do grau de conversão para o reator tubular ideal (HILL, 1977):

$$\frac{V_r}{F_{B_0}} = \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{-r_B'} \quad (10)$$

sendo:

$$r_B' = r_B \cdot \epsilon \quad (11)$$

onde:

V_r : volume do reator

F_{B_0} : vazão molar de butenos lineares na entrada do reator

X_B : conversão de butenos lineares

r_B' : taxa de reação referenciada ao volume do reator

ϵ : porosidade da resina

r_B : taxa de reação calculada pela equação (3)

A equação (10) envolve a resolução de uma integral, tendo o fator de conversão como diferenciando. A função a ser integrada é o termo $1 / (-r_B')$ que é função das concentrações de 1-buteno e 2-butanol na fase aquosa ao longo do reator e que são calculadas a partir do cálculo do equilíbrio de fases. Para a resolução da equação (10), o reator foi dividido em quatro seções iguais em termos do grau de conversão e através de balanços materiais e cálculos do equilíbrio de fases efetuados com auxílio do aplicativo HYSIM, foram obtidos cinco concentrações da fase aquosa. Com estes valores, o termo $1 / (-r_B')$ foi calculado e a integração foi resolvida como sendo a soma da área de quatro trapézios, conforme esquematizado na Figura III.5.

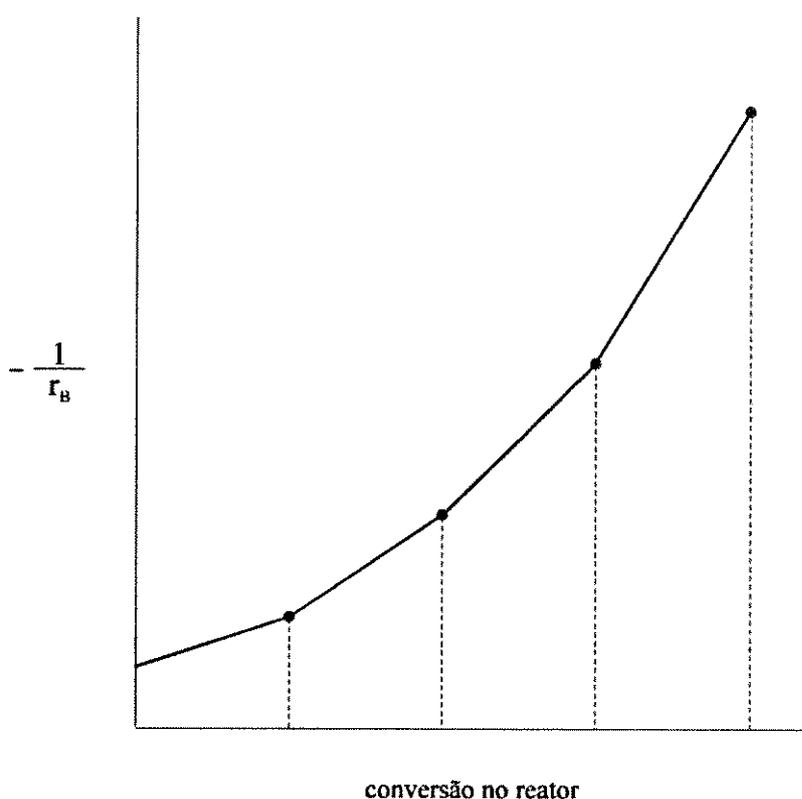


Figura III.5 - Cálculo do volume do reator

III.3.7.4 - Custo do reator

O custo do reator foi calculado através das equações de Guthrie, conforme compiladas por DOUGLAS (1988). Para o cálculo do custo instalado de reatores, foi utilizada a equação proposta para vasos de pressão, colunas e reatores:

$$\text{Custo instalado (\$)} = (M\&S/280) 101,9 D^{1,066} H^{0,802} (2,18+F_c) \quad (12)$$

onde:

$M\&S$: índice de custo de Marshall & Swift, publicado mensalmente no periódico CHEMICAL ENGINEERING, utilizado como 930,6 , tomado na revista de maio de 1992.

D : diâmetro (ft)

H : altura (ft)

F_c : fator de correção que leva em conta material de fabricação e pressão de operação

A partir do volume do reator, a altura e o diâmetro foram encontrados pela relação:

$$H = 6D \quad (13)$$

O custo do catalisador foi calculado multiplicando-se o volume do reator pelo preço do catalisador apresentado na Tabela III.3.

O custo anualizado do reator foi calculado simplesmente dividindo a soma do custo instalado e do catalisador pelo tempo de depreciação, adotado como oito anos.

III.4 - Conclusão

Neste capítulo, foram examinadas todas as questões do nível "reator" do "Diagrama de Cebola", que correspondem aos níveis "Informações Iniciais", "Estrutura Entrada-Saída do Fluxograma" e "Estrutura de Reciclo", segundo a hierarquia de decisões proposta por DOUGLAS (1988). Um reator é utilizado com duas correntes de reciclo. As variáveis de projeto identificadas foram: conversão de butenos e composição de butenos na purga. Um modelo simplificado para estimativa do custo do reator foi proposto.

CAPÍTULO IV

PURIFICAÇÃO DO 2-BUTANOL

IV.1 - Estrutura geral do sistema de separação

A concepção do sistema de separação de um processo se inicia pela análise da fase do efluente do reator. DOUGLAS (1988) propõe estratégias para esta concepção considerando as hipóteses de efluente líquido, bifásico (líquido e vapor) e vapor. O efluente do reator de hidratação de butenos é bifásico correspondendo, porém, às fases líquida e supercrítica. Desta forma, as estratégias para o efluente bifásico, conforme propostas por DOUGLAS (1988), não são diretamente aplicáveis pois a separação destas fases não se dá de maneira fácil através de um tambor de separação devido à proximidade dos valores das densidades destas fases. A solução adotada neste trabalho foi de se resfriar o efluente do reator até a temperatura de 50°C, temperatura esta adotada para que este resfriamento possa ser realizado facilmente com água de resfriamento, de forma que duas fases líquidas são obtidas. O efluente do reator sendo líquido, seguindo as estratégias propostas, apenas o sistema de separação de líquidos será necessário.

O estudo do sistema de separação de líquidos proposto por DOUGLAS (1988) não foi desenvolvido para duas fases líquidas. Conseqüentemente, estas duas fases líquidas serão primeiramente separadas através de um tambor de decantação, gerando uma fase aquosa que carrega pequena quantidade de 2-butanol, e uma fase predominantemente orgânica onde estão presentes os butenos não reagidos, inertes, 2-butanol, tert-butanol, di-sec-butil-éter e pequena quantidade de água. Esta fase aquosa será reciclada ao reator e a fase orgânica será enviada para o sistema de separação de líquidos propriamente dito. A Figura IV.1 esquematiza a estrutura geral de separação.

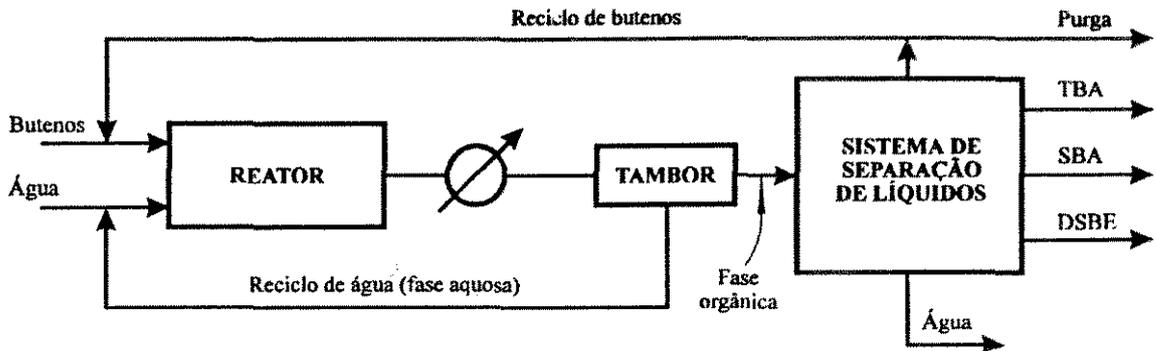


Figura IV.1 - Estrutura geral do sistema de separação.

IV.2 - Equilíbrio de fases no tambor de decantação do efluente do reator

A simulação do tambor de decantação do efluente foi realizada com o auxílio do simulador de processos HYSIM. Os componentes presentes no efluente do reator são: inertes (representados na simulação pelo n-butano), n-butenos (representados na simulação pelo 1-buteno), tert-butanol (TBA), 2-butanol (SBA), água e di-sec-butil-éter (DSBE). Além destes, o isobuteno também foi incluído no estudo para que esta simulação possa ser conectada com a simulação do equilíbrio de fases no reator, onde este hidrocarboneto está presente como reagente.

A equação UNIQUAC foi escolhida para o cálculo dos coeficientes de atividade para as fases líquidas e seus parâmetros foram adotados segundo a Tabela IV.1. Ao contrário do que ocorre no reator, na temperatura escolhida para operação do tambor (50°C) o 2-butanol é parcialmente miscível em água e portanto os parâmetros deste binário foram tomados diretamente da coleção de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários publicada por SØRENSEN e ARLT (1979).

Tabela IV.1 - Escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para simulação do tambor de decantação do efluente do reator.

	n-butano	isobuteno	1-buteno	TBA	SBA	Água	DSBE
n-butano	—						
isobuteno	UNIFAC VLE	—					
1-buteno	HYSIM	UNIFAC VLE	—				
TBA	UNIFAC LLE	UNIFAC LLE	UNIFAC LLE	—			
SBA	UNIFAC LLE	UNIFAC LLE	UNIFAC LLE	HYSIM	—		
Água	Insoluble	Insoluble	Insoluble	HYSIM	DECHEMA	—	
DSBE	UNIFAC VLE	—					

UNIFAC VLE - parâmetros regredidos a partir do modelo de contribuições de grupo UNIFAC para o equilíbrio líquido-vapor (FREDENSLUND et al., 1977).

UNIFAC LLE - parâmetros regredidos a partir do modelo de contribuições de grupo UNIFAC para o equilíbrio líquido-líquido (MAGNUSSEN et al., 1981).

HYSIM - parâmetros catalogados na biblioteca do programa HYSIM a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (HYPROTECH, 1991).

Insoluble - parâmetros regredidos a partir de dados experimentais de solubilidade de n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano em água na faixa de temperatura de 313 K a 473 K (HYPROTECH, 1991).

DECHEMA - parâmetros retirados da coleção DECHEMA de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários (SØRENSEN e ARLT, 1979).

IV.3 - Sistema de separação de líquidos

IV.3.1 - Equilíbrio de fases no sistema de separação de líquidos

A concepção do sistema de separação de líquidos foi realizada com o auxílio do simulador de processos HYSIM. A equação UNIQUAC foi escolhida para o cálculo dos coeficientes de atividade para a fase líquida e a fase vapor foi modelada como sendo ideal.

Um particular cuidado foi tomado na escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para os binários 2-butanol - água e 2-butanol - di-sec-butil-éter, pelo fato destes componentes apresentarem maior dificuldade de separação. KOVACH e SEIDER (1988) estudaram o equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido do sistema 2-butanol - di-sec-butil-éter - água, publicando dados experimentais e a regressão dos parâmetros de energia da equação UNIQUAC para este sistema. Os autores mostram que um único conjunto de parâmetros de energia não é capaz de reproduzir fielmente os dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido, e assim, são publicados um conjunto de parâmetros para dados de equilíbrio líquido-vapor e outro para líquido-líquido. Estes parâmetros publicados não foram tomados pois a equação e parâmetros para cálculo de pressões de vapor dos componentes puros utilizados pelos autores diferem da equação e parâmetros existentes na biblioteca do HYSIM. O mesmo ocorre com os parâmetros de volume e área (r , q e q'), onde os autores diferenciam q de q' , enquanto que o programa HYSIM trabalha com a equação UNIQUAC na sua forma original com q e q' iguais (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1986). Por causa disto, optou-se pela regressão destes parâmetros a partir dos dados experimentais publicados pelos autores através do programa HYPROP, que é um programa de regressão de propriedades para o simulador HYSIM.

As Tabelas IV.2 e IV.3 apresentam a origem dos parâmetros de energia da equação UNIQUAC, utilizados para a simulação do sistema de separação de líquidos, nas situações de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido, respectivamente.

Tabela IV.2 - Escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para simulação do sistema de separação de líquidos na situação de equilíbrio líquido-vapor.

	n-butano	1-buteno	TBA	SBA	Água	DSBE
n-butano	—					
1-buteno	HYSIM	—				
TBA	UNIFAC VLE	UNIFAC VLE	—			
SBA	UNIFAC VLE	UNIFAC VLE	HYSIM	—		
Água	Insoluble	Insoluble	HYSIM	HYPROP	—	
DSBE	UNIFAC VLE	UNIFAC VLE	UNIFAC VLE	HYPROP	Insoluble	—

UNIFAC VLE - parâmetros regredidos a partir do modelo de contribuições de grupo UNIFAC para o equilíbrio líquido-vapor (FREDENSLUND et al., 1977).

HYSIM - parâmetros catalogados na biblioteca do programa HYSIM a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (HYPROTECH, 1991).

Insoluble - parâmetros regredidos a partir de dados experimentais de solubilidade de n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano em água na faixa de temperatura de 313 K a 473 K (HYPROTECH, 1991).

HYPROP - parâmetros regredidos através do programa HYPROP a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor publicados por KOVACH e SEIDER (1988).

Tabela IV.3 - Escolha dos parâmetros da equação UNIQUAC para simulação do sistema de separação de líquidos na situação de equilíbrio líquido-líquido.

	n-butano	1-buteno	TBA	SBA	Água	DSBE
n-butano	—					
1-buteno	HYSIM	—				
TBA	UNIFAC VLE	UNIFAC VLE	—			
SBA	UNIFAC VLE	UNIFAC VLE	HYSIM	—		
Água	Insoluble	Insoluble	HYSIM	HYPROP	—	
DSBE	UNIFAC VLE	UNIFAC VLE	UNIFAC VLE	HYPROP	HYPROP	—

UNIFAC VLE - parâmetros regredidos a partir do modelo de contribuições de grupo UNIFAC para o equilíbrio líquido-vapor (FREDENSLUND et al., 1977).

HYSIM - parâmetros catalogados na biblioteca do programa HYSIM a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (HYPROTECH, 1991).

Insoluble - parâmetros regredidos a partir de dados experimentais de solubilidade de n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano em água na faixa de temperatura de 313 K a 473 K (HYPROTECH, 1991).

HYPROP - parâmetros regredidos através do programa HYPROP a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido publicados por KOVACH e SEIDER (1988).

IV.3.2 - Remoção de leves

Seguindo as decisões da Tabela II.13 referentes à separação de líquidos, as duas primeiras informações estão relacionadas à remoção de leves. Como leves, pode-se entender substâncias incondensáveis como hidrogênio, metano, etano, oxigênio, nitrogênio e outras, que podem ser encontradas solubilizadas nos líquidos, devendo portanto ser separadas para que o produto final não seja contaminado. Pelo fato destes componentes não participarem do processo de hidratação de butenos, nenhuma decisão referente à remoção de leves deverá ser tomada.

IV.3.3 - Separação de azeótropos com reagentes

Os hidrocarbonetos (butenos e inertes) não formam nenhum azeótropo entre si ou com os outros componentes. Porém os outros componentes formam azeótropos entre si, principalmente com a água que é um dos reagentes. A Tabela IV.4 apresenta os azeótropos binários que ocorrem entre água e os produtos 2-butanol, tert-butanol e di-sec-butil-éter (HAHN, DÄMBKES e RUPPRICH, 1985).

Tabela IV.4 - Azeótropos formados com água.

Componente	Temperatura (°C)	fração mássica do componente no azeótropo
2-butanol	88,5	0,68
tert-butanol	79,9	0,8824
di-sec-butil-éter (*)	87,0	0,82

(*) - estimado por correlações

A decisão a ser tomada é se os componentes que formam azeótropos com algum reagente devem ser separados ou reciclados ao reator. Esta decisão não é simples de ser tomada, mesmo porque não existe nenhuma regra heurística proposta. Entretanto, seria indesejável a

presença de 2-butanol no reator, porque a presença deste, além do que é formado na reação, deslocaria o equilíbrio da reação principal, e portanto a água não será reciclada ao reator na forma de azeótropo com 2-butanol. Com relação ao tert-butanol e o di-sec-butil-éter, outros fatores devem ser levados em conta, como por exemplo o fato do azeótropo entre água e di-sec-butil-éter ser heterogêneo, o que pode permitir a separação entre estes componentes a partir de suas solubilidades mútuas e não pelas diferenças de volatilidade. Conclui-se, portanto, que esta decisão deve ser adiada, para que possa ser analisada quando o problema de separação estiver melhor definido.

IV.3.4 - Aplicabilidade de destilação

Esta etapa de decisão refere-se à análise da utilização da destilação convencional como meio de separação. Pela complexidade do sistema, complexidade esta devido ao grande número de azeótropos formados entre os compostos e a imiscibilidade ou miscibilidade parcial entre alguns dos compostos, fica claro que nem todas as separações poderão ser efetuadas por destilação convencional.

IV.3.5 - Seqüenciamento das colunas

Os critérios de seqüenciamento de colunas estão baseados na aplicação das regras heurísticas do item II.3.3.

A Tabela III.5 trata da destinação dos produtos da hidratação de butenos lineares e apresenta as temperaturas de ebulição dos principais componentes envolvidos. O produto "Reciclo e purga" (propano, n-butenos, i+n-butanos, C₅+) deve ser separado primeiro a fim de atender às regras heurísticas 1, lembrando que as separações entre os outros produtos são difíceis, e 2, observando pelas temperaturas de ebulição que este produto é o mais leve. Todas as outras separações não podem ser atendidas por destilação convencional, e assim, não foram analisadas por tais regras heurísticas.

IV.3.5.1 - Separação dos butenos

A estimativa inicial dos parâmetros básicos da Coluna de Separação de Butenos (número de estágios, razão de refluxo e prato de alimentação) foi realizada através das equações de Fenske e Underwood (HENLEY e SEADER, 1981) selecionando-se como componentes chave leve e pesado o n-butano e o tert-butanol, respectivamente, e recuperação de 99% para ambos os componentes chave. A pressão de operação da coluna foi escolhida como sendo 600 kPa, escolha esta tomada através de um cálculo de ponto de bolha do 1-buteno puro a 50°C, de modo que o topo desta coluna possa ser condensado com água de resfriamento. Deste modo, a corrente correspondente à fase orgânica do tambor de decantação do efluente do reator, encontrando-se a 6.000 kPa, tem a sua pressão reduzida através de uma válvula e é aquecida até seu ponto de bolha antes de entrar na coluna.

Esta estimativa inicial foi utilizada para inicializar a simulação rigorosa desta coluna através do simulador HYSIM, onde os parâmetros básicos foram ajustados (número de estágios, razão de refluxo e prato de alimentação). Observou-se que as estimativas iniciais tenderam sempre em superestimar o número de estágios. No entanto, discrepâncias entre a simulação rigorosa e a estimativa inicial eram esperadas pois as equações de Fenske e Underwood não são recomendadas para sistemas que apresentam compostos polares como por exemplo álcoois. Em virtude disto é que os valores das estimativas iniciais não foram utilizados diretamente, havendo necessidade de ajustes através de simulação rigorosa (MACIEL, 1989).

IV.3.6 - Outros tipos de separação

DOUGLAS (1988) propõe diversos outros tipos de separação para casos em que a destilação convencional não é aplicável: extração, destilação extrativa, destilação azeotrópica, destilação reativa e cristalização. A grande dificuldade levantada pelo autor é a ausência de metodologias para escolha destas alternativas. As operações extração, destilação extrativa e destilação azeotrópica envolvem sempre a utilização de um solvente, ou agente de transferência de massa, que pode ser constituído de uma substância química pura ou de uma mistura de duas ou

mais substâncias. Desta forma, outra grande dificuldade na concepção de sistemas de separação deste tipo reside na escolha do solvente ótimo que atenda às restrições como atuação sobre a volatilidade ou solubilidade entre os componentes chave, facilidade de posterior recuperação, custo, disponibilidade, inflamabilidade, toxicidade e corrosividade.

IV.3.6.1 - Separação do sistema 2-butanol - água - di-sec-butil-éter

KOVACH e SEIDER (1987) e WIDAGDO, SEIDER e SEBASTIAN (1989) estudaram o problema de separação do sistema 2-butanol - água - di-sec-butil-éter. KOVACH e SEIDER (1987) estudaram a torre de separação de 2-butanol (SBA) de um processo existente de hidratação de butenos via ácido sulfúrico. A separação do 2-butanol se dá através de destilação azeotrópica, sendo o di-sec-butil-éter utilizado como solvente. Desta forma, este processo de destilação azeotrópica se diferencia dos "tradicionais" pelo fato do solvente ser alimentado diretamente à coluna junto com os componentes chave e ser removido do processo para não ser acumulado. Neste sistema por eles estudado, existe a presença de metil-etil-cetona (MEK) devido a uma corrente de reciclo proveniente de uma unidade de produção de MEK a partir de SBA. Os autores demonstram através de simulações que pequenas variações na razão do refluxo aquoso desta torre causam a presença de duas fases líquidas em alguns pratos, acarretando em grandes mudanças na pureza do 2-butanol deixando-o assim fora de especificação. WIDAGDO, SEIDER e SEBASTIAN (1989) estudam a mesma coluna e demonstram através de simulações que apenas um terço do número de pratos existentes é suficiente para se realizar a separação desejada. Os autores ainda estudam a influência da razão do refluxo aquoso sobre a pureza do 2-butanol, a recuperação do 2-butanol e o número de pratos com duas fases líquidas. Finalmente, os autores mostram que estados estacionários múltiplos podem surgir em sistemas trifásicos (uma fase vapor e duas líquidas) gerando problemas numéricos, o que exige a utilização de métodos de convergência mais robustos que Newton-Raphson.

A utilização do di-sec-butil-éter como solvente da separação da mistura azeotrópica 2-butanol - água é conveniente pois assim evita-se a introdução de solventes externos, que exigiriam

separações adicionais. Isto justifica a escolha deste solvente neste trabalho.

A concepção da separação do sistema 2-butanol - água - di-sec-butil-éter foi realizada com o auxílio dos diagramas triangulares de destilação propostos por STICHLMAIR et al. (1989). A Figura IV.2 representa o diagrama ternário de destilação do sistema 2-butanol - água - di-sec-butil-éter a 1 bar. Os azeótropos binários indicados neste diagrama foram calculados através do simulador HYSIM. O azeótropo ternário foi determinado através de um programa desenvolvido em "HCL" ("HYSIM Calculator Language") por FERRIGNO e WESTPHALEN (1992). As separatrizes, linhas que dividem o diagrama em regiões onde a destilação é possível, foram esboçadas ligando-se todos os azeótropos binários com o azeótropo ternário. Neste diagrama também foi representado o equilíbrio líquido-líquido deste ternário a 50°C através da linha binodal e algumas linhas de amarração calculadas através do simulador HYSIM. Para este diagrama, os cálculos referentes ao equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido foram realizados com os parâmetros da equação UNIQUAC segundo descrito nas Tabelas IV.2 e IV.3 respectivamente.

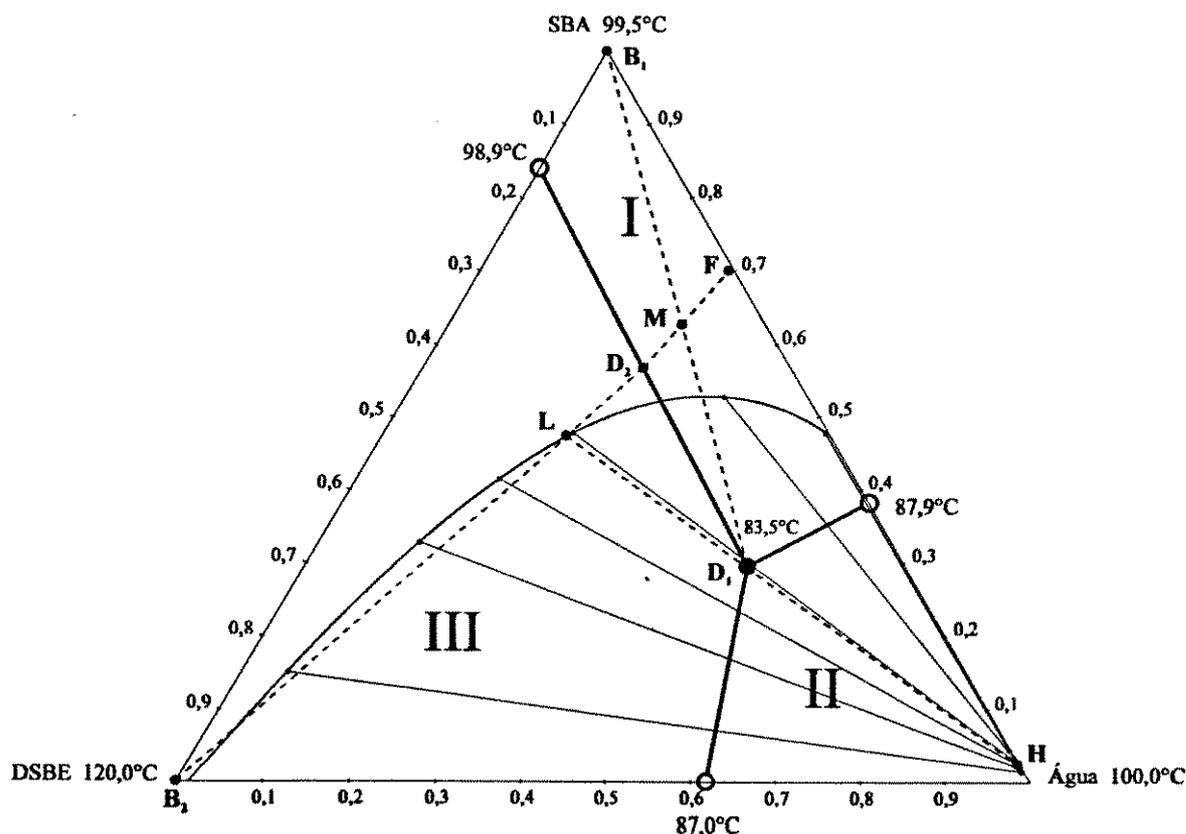


Figura IV.2 - Diagrama triangular de destilação do sistema 2-butanol - água - di-sec-butil-éter

Na Figura IV.2 foram anotadas as regiões I, II e III onde são possíveis as separações por destilação dos produtos 2-butanol, água e di-sec-butil-éter, respectivamente. As simulações do tambor de decantação do efluente do reator, para diversos valores das variáveis de projeto (conversão no reator e concentração da purga), revelaram que removendo-se os butenos obtém-se uma corrente com frações molares variando de 0,6371 a 0,7582 para o 2-butanol, 0,2347 a 0,3569 para água e 0,0032 a 0,0038 para o di-sec-butil-éter. Portanto, independentemente dos valores das variáveis de projeto do processo, esta corrente sempre estará localizada na região I da Figura IV.2. Com o objetivo de se ter uma primeira análise qualitativa, o ponto F foi marcado na Figura IV.2, representando um corrente com frações molares 0,7000, 0,2965 e 0,0035 de 2-butanol, água e di-sec-butil-éter, respectivamente. A primeira coluna da separação 2-butanol - água - di-sec-butil-éter deve separar 2-butanol puro no fundo. Com o objetivo de se obter uma grande recuperação do álcool nesta primeira coluna, o topo desta deve ter a composição próxima do azeótropo ternário, que é ponto de menor composição de 2-butanol para um coluna operando na região I do diagrama. Como uma coluna de destilação é representada por uma linha reta em diagramas triangulares, a reta B_1D_1 representa a Coluna de Separação de SBA. Porém o ponto F se encontra fora desta reta e então esta alimentação deve ser misturada com solvente adicional para que a alimentação desta coluna também esteja na linha B_1D_1 . Sendo o topo desta coluna resfriado, este pode ser alimentado a um tambor de decantação que irá gerar as correntes representadas na Figura IV.2 pelos pontos L e H, correspondentes às fases orgânica e aquosa, respectivamente. O ponto H, consistindo quase de água pura pode ser considerado como uma corrente de efluente líquido. O ponto L, entretanto, consistindo de uma mistura dos três componentes se encontra na região III da Figura IV.2 e portanto pode ser alimentado a uma segunda coluna que separa di-sec-butil-éter pelo fundo e uma mistura dos três componentes pelo topo obtido pelo cruzamento de uma reta que passa pelos pontos L e B_2 (di-sec-butil-éter puro) e a separatriz que liga o azeótropo binário 2-butanol - di-sec-butil-éter ao azeótropo ternário. Assim a reta B_2D_2 representa a Coluna de Separação de DSBE. O topo da Coluna de Separação de DSBE (ponto D_2) é então reciclado e misturado à corrente F, obtendo-se o ponto M, alimentação da Coluna de Separação de SBA. Este sistema de separação pode ser esquematizado pela figura IV.3.

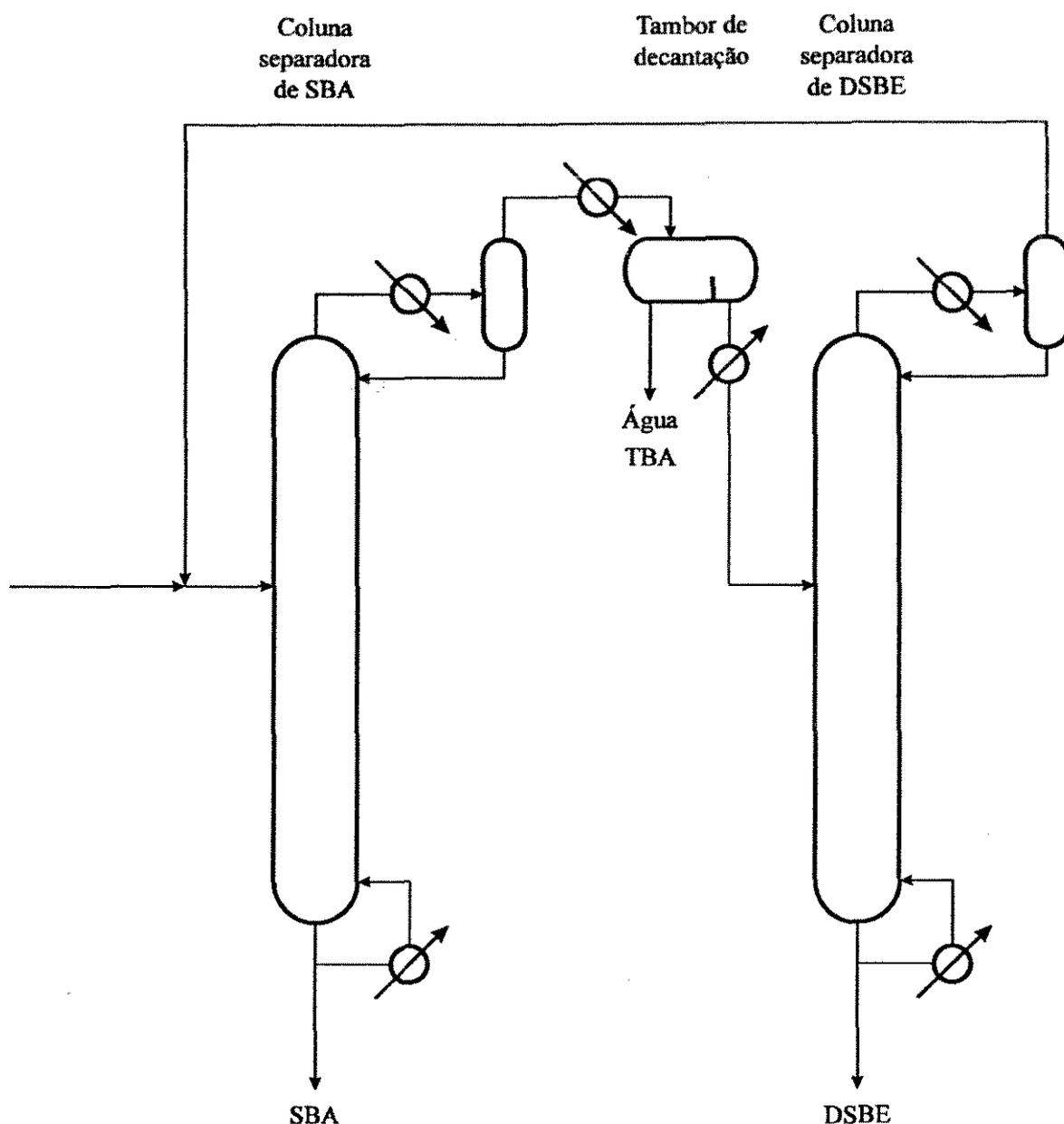


Figura IV.3 - Fluxograma do sistema de separação 2-butanol - água - di-sec-butil-éter.

O módulo de simulação rigorosa de colunas de destilação do aplicativo HYSIM não realiza cálculos de equilíbrio trifásico (vapor-líquido-líquido). WIDAGDO, SEIDER e SEBASTIAN (1989) mostram que cálculos de equilíbrio de sistemas trifásicos com rotinas que consideram apenas o equilíbrio líquido-vapor levam a soluções incorretas destes. Acrescentando que não é de interesse, por problemas de transferência de massa, trabalhar-se com duas fases líquidas em nenhum estágio da Coluna de Separação de SBA realizou-se o teste da existência de duas fases líquidas em rotinas apropriadas do HYSIM para correntes com condições e composição "copiadas" a partir das vazões internas de líquido da coluna.

IV.3.6.2 - Separação do tert-butanol

O tert-butanol, formado na hidratação do isobuteno existente na corrente de olefinas, também deve ser removido do sistema. Toda a concepção do sistema de separação 2-butanol - água - di-sec-butil-éter não levou em consideração a presença desta impureza que é encontrada após a separação dos butenos com frações molares menores que 0,0027. A dificuldade em se propor uma ou mais colunas para separação desta pequena impureza está no fato deste álcool formar azeótropos com os outros componentes. Isto exige assim a proposição de um solvente adequado, assim como um sistema para recuperação deste solvente.

RUDD, POWERS e SIROLA (1973) sugerem que a primeira etapa na escolha de uma operação de separação seja a análise das diferenças de propriedades entre os componentes a serem separados. A operação de separação mais adequada é aquela que explorar as diferenças de propriedades mais relevantes. O tert-butanol, diferentemente do 2-butanol e do di-sec-butil-éter é solúvel em água. Portanto, um decantador de fases seria suficiente para separação deste álcool. Entretanto, um decantador de fases para separação da fase aquosa já foi previsto dentro do sistema de separação 2-butanol - água - di-sec-butil-éter, e desta forma esta corrente aquosa passa a ter como objetivo tanto a remoção de água como também do tert-butanol.

Os estudos de simulação mostraram que tal separação é possível, mas também mostraram que existe uma grande circulação do tert-butanol pelo sistema de separação através da corrente de reciclo. Como as concentrações do tert-butanol dentro da Coluna de Separação do SBA deixam de ser desprezíveis, o problema global de separação passa a ser quaternário, impossibilitando sua representação gráfica e deixando de ser representado pela Figura IV.2.

IV.3.7 - Custos dos equipamentos de separação

As informações necessárias para o cálculo do custo preliminar das colunas de destilação são altura e diâmetro.

A altura da coluna foi calculada através da correlação sugerida por DOUGLAS (1988) para cálculos preliminares:

$$H = 2,3 N / E_o \quad (14)$$

onde:

H : altura da coluna (ft)

N : número de estágios de equilíbrio

E_o : eficiência global da coluna

A área da seção transversal da coluna foi calculada a partir da correlação sugerida por KING (1980), adotando-se uma operação a 58% do afogamento e 70% de área ativa:

$$A = \frac{V}{G_{flood} 0,58 \cdot 0,70} \quad (15)$$

onde:

A : área da seção transversal da coluna (ft²)

V : vazão molar do vapor (lbmol/h)

G_{flood} : capacidade no afogamento para o contator gás-líquido

O parâmetro G_{flood} é obtido a partir da equação de Souders-Brown (KING, 1980):

$$G_{flood} = K_v \rho_g \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_g}} \quad (16)$$

onde:

K_v : constante calculada a partir do espaçamento de pratos, relação entre as vazões molares de líquido e gás, relação entre densidades entre gás e líquido. Adotando-se um

espaçamento entre pratos de 24 polegadas o valor de K_v foi assumido sempre como 0,38.

ρ_l : densidade do líquido (lb/ft³)

ρ_g : densidade do gás (lb/ft³)

O diâmetro da coluna (D) foi calculado a partir da área da seção transversal pela fórmula:

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (17)$$

Com o diâmetro e a altura da coluna calculados a partir destas equações, o custo instalado da coluna foi calculado a partir da equação de Guthrie (DOUGLAS, 1988) proposta para vasos de pressão, colunas e reatores (item III.3.7.4), acrescida de 20% correspondente ao custo dos pratos. O custo anualizado da coluna foi calculado simplesmente dividindo o custo instalado pelo tempo de depreciação, adotado como oito anos.

O número de estágios de equilíbrio de cada coluna foi obtido a partir das simulações com o aplicativo HYSIM, conforme já descrito. As variáveis V , ρ_G e ρ_L foram tomadas a partir dos perfis internos de cada coluna, escolhendo-se estas variáveis sempre para o estágio de maior vazão molar do gás. As eficiências adotadas para coluna foram: Coluna de Separação de Butenos 40%, Coluna de Separação de SBA 60% e Coluna de Separação de DSBE 60%.

IV.4 - Conclusão

Neste capítulo, foi realizada a concepção do sistema de separação do processo de hidratação de butenos lineares sobre resina de troca iônica. Esse sistema é composto de três colunas de destilação: Separadora de butenos, Separadora de SBA e Separadora de DSBE, das quais as duas últimas realizam separações azeotrópicas. Simulações foram preparadas de modo a se obter a estimativa do custo do sistema de separação em função das variáveis de projeto identificadas no Capítulo III.

CAPÍTULO V

INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA NA PRODUÇÃO DE 2-BUTANOL

V.1 - Metodologia empregada

Como já foi abordado anteriormente, para estudos de integração energética, a Tecnologia PINCH é recomendada pois esta permite a obtenção do consumo de utilidades quente e fria e o número de cascos sem que o projeto da rede de trocadores de calor propriamente dito seja efetuado.

O simulador de processos HYSIM oferece um módulo para cálculos envolvendo os conceitos da Tecnologia PINCH. No entanto, este módulo não foi utilizado porque este só permite o estudo de correntes que se encontrem em um único caso de simulação. Como apenas um método para cálculo de equilíbrio com seus respectivos parâmetros é permitido por caso de simulação, as simulações das diversas etapas do processo (reator, tambor de decantação do efluente do reator, colunas de destilação e tambor de decantação do sistema de separação) foram efetuadas em diferentes casos de simulação. Desta forma é impossível utilizar-se o simulador HYSIM para aplicação da Tecnologia PINCH no processo completo. Além disto, não estão incluídas no HYSIM nenhuma correlação para cálculo dos custos das utilidades consumidas e também a metodologia para cálculo do número de cascos.

Um programa de computador específico para aplicação da Tecnologia PINCH foi desenvolvido neste trabalho. A linguagem C foi escolhida para o desenvolvimento deste programa pois é a linguagem que melhor explora os recursos do microcomputador como interface amigável, gráficos, alocação dinâmica de memória e gravação de dados em arquivos binários. Esta linguagem também permite a representação de matrizes através de ponteiros resultando em cálculos mais rápidos que os efetuados em linguagens convencionais. Soma-se a todos estes fatores a eficiência do compilador TURBO C que gera códigos executáveis

compactos que cabem em disquetes flexíveis de densidade dupla.

O programa desenvolvido apresenta as seguintes características: número ilimitado de correntes frias ou quentes, gravação dos dados em arquivos binários, edição em correção dos dados em telas de preenchimento, interface baseada em menus, geração de gráficos em tela para monitores tipo CGA, EGA e VGA. Os gráficos gerados pelo programa são:

- "Composite Curves" : curvas compostas quente e fria conforme Figura II.9.
- "Grand Composite Curve" : curva que representa os fluxos de calor de um processo em função dos níveis de temperatura. Esta curva é utilizada para escolha das utilidades adequadas, colocação de máquinas térmicas e bombas de calor e integração de equipamentos de separação.
- " $Q_h, Q_c \times \Delta T_{\min}$ " : curva que representa a variação do consumo mínimo de utilidades quente (Q_h) e fria (Q_c) em função da diferença mínima de temperatura. Esta curva é utilizada para se verificar se um processo apresenta problemas limites ("threshold problems").
- "Energy $\times \Delta T_{\min}$ " : curva semelhante à acima que representa a variação do consumo total de energia (utilidades quente e fria) em função da diferença mínima de temperatura.
- "UMER $\times \Delta T_{\min}$ " : curva que representa a variação dos números mínimos de trocadores de calor acima e abaixo do ponto de estrangulamento ("Pinch point") calculados através do Teorema de Euler (LINNHOFF et al., 1982).
- "Nshells $\times \Delta T_{\min}$ " : curva que representa a variação do número de cascos tipo 1-2 em função da diferença mínima de temperatura. O cálculo do número de cascos é realizado de acordo com a metodologia proposta por AHMAD et al. (1988).
- "Area $\times \Delta T_{\min}$ " : curva que representa a variação da área da rede de trocadores de calor em função da diferença mínima de temperatura. O cálculo da área de uma rede de trocadores de calor é realizado de acordo com o algoritmo proposto por AHMAD e SMITH (1989).
- "Area \times Energy" : curva que representa o compromisso entre área da rede de trocadores e consumo total de energia, variando-se a diferença mínima de temperatura. Este

tipo de curva é utilizada na aplicação da Tecnologia "PINCH" em projetos de melhoria de processos ("process retrofit"), segundo proposto por TJOE e LINNHOFF (1986).

- "Cost x ΔT_{\min} " : curva que representa o compromisso em forma de custo entre área da rede de trocadores de calor e consumo de energia em função da diferença mínima de temperatura conforme Figura II.13.

- "Driving Force Plot" : curva que representa as diferenças de temperatura entre correntes quentes e frias (força motriz para a transferência de calor) em função da temperatura das correntes frias. Esta curva pode ser utilizada como ferramenta para o projeto da rede de trocadores de calor através do Método do "Diagrama de Forças Motrizes" (LINNHOFF e AHMAD, 1990).

V.2 - Correntes quentes e frias na unidade de 2-butanol

Os balanços materiais e energéticos da unidade de 2-butanol já foram todos resolvidos nos estudos do reator e do sistema de separação. Como sugerido pelo "diagrama de cebola" (item II.3.1), são estes balanços que definem o problema de integração energética. A Figura V.1 apresenta todas as correntes quentes e frias determinadas pelos estudos anteriores e a Tabela V.1 sumariza estas correntes. Nenhuma temperatura foi anotada, mas apenas o tipo de corrente, pois os valores de temperatura para cada corrente varia em função dos valores das variáveis de projeto (conversão de butenos no reator e pureza na purga). Os valores dos coeficientes de película foram tomados a partir da tabela proposta por TABOREK (não publicado).

Figura V.1 - Integração energética na produção de 2-butanol

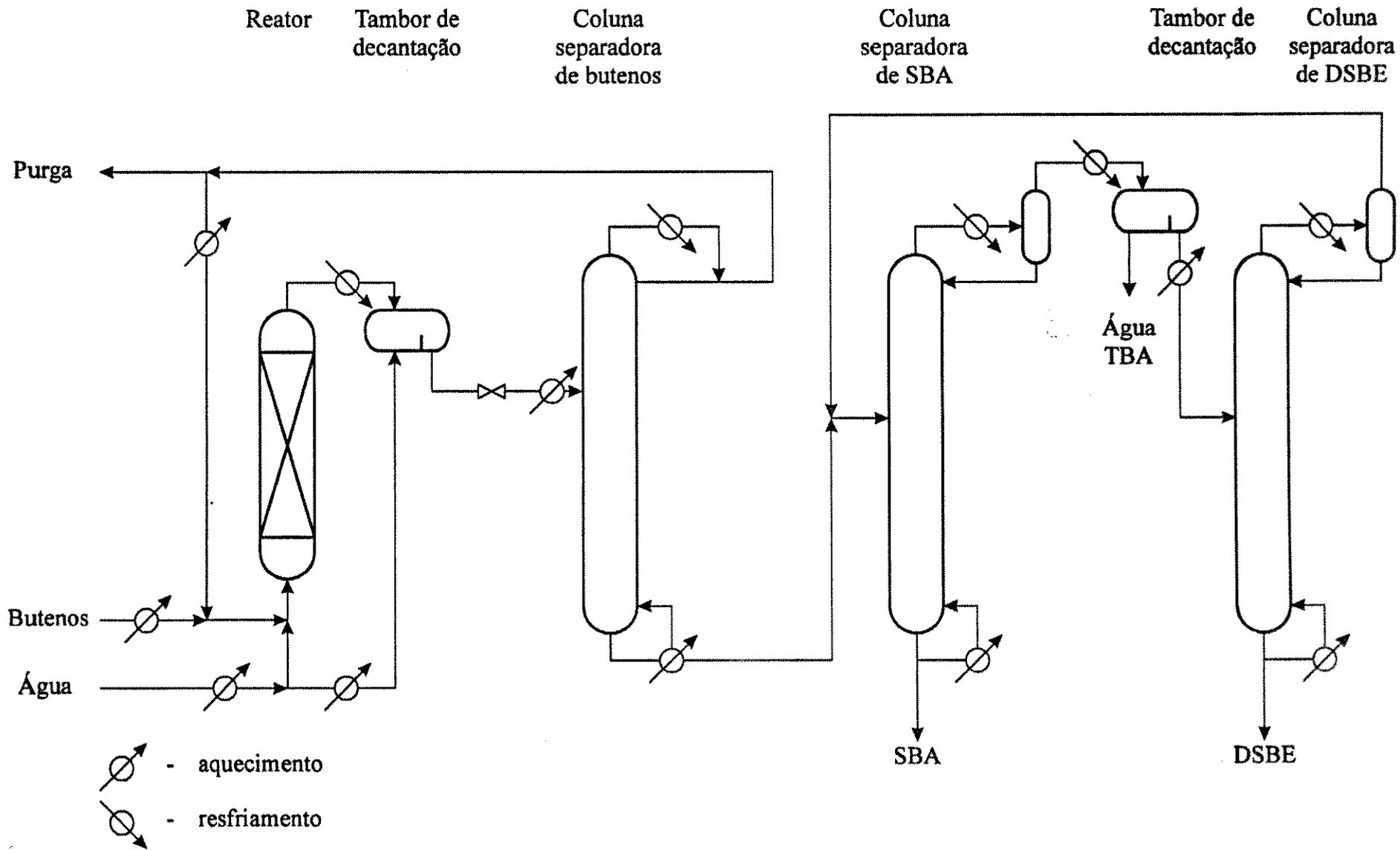


Tabela V.1 - Correntes quentes e frias na produção de 2-butanol

Corrente	Descrição	Tipo	Coefficiente de película (kW/m ² °C)
1	Alimentação butenos	Fria	0,75
2	Alimentação água	Fria	5,00
3	Efluente do reator	Quente	1,50
4	Reciclo de água	Fria	5,00
5	Alimentação Col. Sep. Butenos	Fria	1,00
6	Condensador Col. Sep. Butenos	Quente	1,00
7	Refervedor Col. Sep. Butenos	Fria	0,80
8	Condensador Col. Sep. SBA	Quente	2,00
9	Refervedor Col. Sep. SBA	Fria	1,50
10	Alimentação tambor decantação	Quente	4,00
11	Alimentação Col. Sep. DSBE	Fria	0,75
12	Condensador Col. Sep. DSBE	Quente	0,70
13	Refervedor Col. Sep. DSBE	Fria	0,60
14	Reciclo de Butenos	Fria	1,50

V.3 - Custos das utilidades

Para o cálculo do custo relativo ao consumo de energia, os custos das utilidades foram adotados a partir dos valores sugeridos por DOUGLAS (1988) :

- utilidade fria : o custo da água de resfriamento utilizado é de \$ 0,03 / gal. Adotando-se como calor específico da água de resfriamento 1 kcal/kg°C e que a água de resfriamento seja utilizada no intervalo de 35 a 45°C, chega-se ao custo da utilidade fria \$ 5.969 / MW ano.

- utilidade quente : o custo do vapor saturado a 150 psig é de \$ 3,4 / 1.000 lb. Este vapor corresponde a uma temperatura de 184°C e portanto pode ser utilizado como meio de

aquecimento de qualquer corrente fria do processo de fabricação de 2-butanol. Tomando o valor da entalpia de vaporização do vapor saturado a 150 psig como sendo 1.998,5 kJ/kg, chega-se ao custo da utilidade quente \$ 118.283 / MW ano.

Para o cálculo do consumo anual de utilidades, considerou-se o valor prático de 8.150 horas de operação da unidade por ano (DOUGLAS, 1988). Adotou-se o valor de 10°C para a diferença mínima de temperatura que é um valor compatível para uma economia onde a energia é relativamente cara (TJOE e LINNHOFF, 1986).

V.4 - Custos dos trocadores de calor

O custo de um casco foi calculado através da correlação de Guthrie para trocadores de calor:

$$\text{Custo instalado, \$} = (M\&S/280) 101,3 A^{0,65} (2,29 + F_c) \quad (18)$$

onde:

A : área do trocador de calor (ft²)

F_c : fator de correção que leva em consideração o tipo do trocador, pressão de projeto e material de construção. Para trocadores do tipo cabeçote flutuante, operando em pressões menores que 150 psi e fabricados com aço carbono, este fator é igual a 1.

O programa de computador desenvolvido utiliza a seguinte equação genérica para cálculo do custo de um casco (PIOVESANI, 1990):

$$\text{Custo instalado, \$} = a + b A^c \quad (19)$$

onde a , b e c são constantes e a área deve ser definida em m².

Considerando o valor do índice de custo de Marshall & Swift como 930,6, e convertendo as constantes da equação de Guthrie de modo que a área seja expressa em m², chega-se à expressão:

$$\text{Custo instalado, \$} = 5.348 A^{0,65} \quad (20)$$

O custo total da rede de trocadores de calor é calculado como:

$$\text{Custo instalado, \$} = 5.348 N_{shell} (A_t / N_{shell})^{0,65} \quad (21)$$

onde N_{shell} é o número de cascos da rede de trocadores de calor, calculado pelo algoritmo proposto por AHMAD et al. (1988), utilizando os valores de 0,90 para o fator de Ahmad (X_p) e 550 m² como área máxima de um casco e A_t é a área total da rede de trocadores. O custo anualizado da rede de trocadores de calor foi calculado dividindo-se o custo instalado pelo tempo de depreciação.

V.5 - Conclusão

Este capítulo tratou do cálculo do custo da rede de trocadores de calor e do consumo de utilidades. Para este fim, foi utilizada a Tecnologia PINCH, que permite a obtenção dessas informações sem que o projeto da rede de trocadores seja realizado. Um programa de computador específico foi desenvolvido com esse objetivo.

CAPÍTULO VI

ESTUDOS ECONÔMICOS NA PRODUÇÃO DE 2-BUTANOL

VI.1 - Introdução

A conversão de butenos no reator e a pureza da purga foram escolhidas como variáveis de projeto para a concepção de uma unidade de 2-butanol (item III.2.6). A escolha dos valores ótimos destas variáveis foi realizada através do custo de fabricação do 2-butanol, variando-se os valores das variáveis de projeto. Este custo foi desmembrado em quatro partes em função do "diagrama de cebola" (item II.3.1) de forma que o entendimento do impacto de cada nível de decisão seja melhor realçado: custo das perdas na purga, custo do reator, custo do sistema de separação e custo da rede de trocadores de calor e utilidades. Os capítulos III, IV e V descreveram as decisões tomadas e equações utilizadas neste trabalho para o cálculo do custo do reator, sistema de separação, e rede de trocadores de calor e utilidades, respectivamente. Este capítulo reúne estas informações, mostrando as diversas etapas de cálculo e resultados.

VI.2 - Procedimento de cálculo

Em função do grande número de simulações realizadas, a automação dos cálculos através de recursos computacionais foi uma grande preocupação neste trabalho. Esta automação se deu desde a simulação rigorosa das colunas de destilação através do simulador HYSIM até o simples cálculo do custo instalado de equipamentos através de planilhas eletrônicas. O número de informações gerado foi muito grande, sendo estas realçadas nos próximos itens. Entretanto, apenas os custos finais de cada etapa foram documentados. Inicialmente, os valores 20, 40, 60, 80 e 90% foram utilizados para conversão no reator e 5, 10, 20, 30 e 40% para a porcentagem molar de butenos na corrente de purga.

VI.2.1 - Custo das perdas na purga

Devido à utilização de uma corrente de purga para remoção dos inertes do processo, parte dos butenos lineares também são descartados por esta. Assim, parte dos butenos deixa de ser convertida em 2-butanol, e para uma produção de 2-butanol especificada, uma quantidade adicional de butenos lineares deve ser alimentada ao reator de modo a repor estas perdas. Esta corrente de purga deve ser enviada para uma linha de gás combustível para ser queimada em caldeira ou forno. Conseqüentemente, para o custo das perdas na purga deve-se computar a quantidade efetiva de butenos perdidos nesta e ao mesmo tempo o ganho em termos de energia proveniente da queima desta corrente.

O custo anual das perdas na purga, considerando-se 8150 horas de operação por ano, foi calculado através da expressão:

$$\text{Custo, \$/ano} = [F_{but}^{pur} C_{but} M_{but} / 0,4536 - C_{comb} (F_{but}^{pur} \Delta H_{but} M_{but} / 0,4536 + F_{iner}^{pur} \Delta H_{iner} M_{iner} / 0,4536)] 8.150 \quad (22)$$

onde:

F_{but}^{pur} : vazão molar de butenos na purga (kgmol/h)

C_{but} : preço dos butenos (\$/lb) tomado no periódico Chemical Marketing Reporter (17 de fevereiro de 1992), sendo \$ 0,32 /lb

M_{but} : massa molecular dos butenos, sendo 56,108

C_{comb} : preço de queima de combustível em caldeira, tomado a partir de DOUGLAS (1988), sendo \$ 4,00/10⁶ Btu.

ΔH_{but} : calor de combustão dos butenos, utilizando-se o calor de combustão do 1 - buteno tomado a partir de PERRY e CHILTON (1980), sendo 19.484 Btu/lb

F_{iner}^{pur} : vazão molar de inertes na purga (kgmol/h)

ΔH_{iner} : calor de combustão dos inertes, utilizando-se o calor de combustão do n-butano tomado a partir de PERRY e CHILTON (1980), sendo 16.665 Btu/lb

M_{iner} : massa molecular dos inertes, utilizando-se a massa molecular do n-butano, sendo 58,124.

Os valores das vazões molares de butenos e inertes na purga foram obtidos através de balanço material no sistema da Figura III.2. O cálculo deste balanço material foi realizado com o auxílio de uma planilha eletrônica. Para este balanço material, as variáveis especificadas foram: conversão de butenos e pureza na purga (variáveis de projeto), seletividade (99%, item III.1.4), produção de 2-butanol (25000 t/ano, item II.2.4) e relação água : butenos (2 : 1, item III.3.3). Todas as separações foram consideradas como tendo 100% de recuperação.

A Tabela VI.1 e a Figura VI.1 apresentam o custo anual de perdas nas purgas para os valores das variáveis de projeto indicadas no item VI.2.1.

Tabela VI.1 - Custo anual das perdas nas purgas

Conversão	Porcentagem molar de butenos na corrente de purga					
	5%	10%	20%	30%	40%	60%
20%	-232.797	-185.734	-72.157	77.712	2.845.575	1.079.146
40%	-232.797	-185.734	-72.157	77.712	2.845.575	1.079.146
60%	-232.797	-185.734	-72.157	77.712	2.845.575	1.079.146
80%	-232.797	-185.734	-72.157	77.712	2.845.575	1.079.146
90%	-232.797	-185.734	-72.157	77.712	2.845.575	1.079.146

A partir da Tabela VI.1 e Figura VI.1 conclui-se que o custo anual de perdas nas purgas cresce com o aumento da concentração de butenos na purga e não depende da conversão do reator. A relação entre o custo das purgas e sua pureza expressa que para as porcentagens molares de 5, 10 e 20% o ganho da queima da purga é maior que a perda dos butenos. Para os valores de 30, 40 e 60%, a quantidade de butenos na corrente de purga se torna tal que o ganho de sua queima não mais compensa a perda destes.

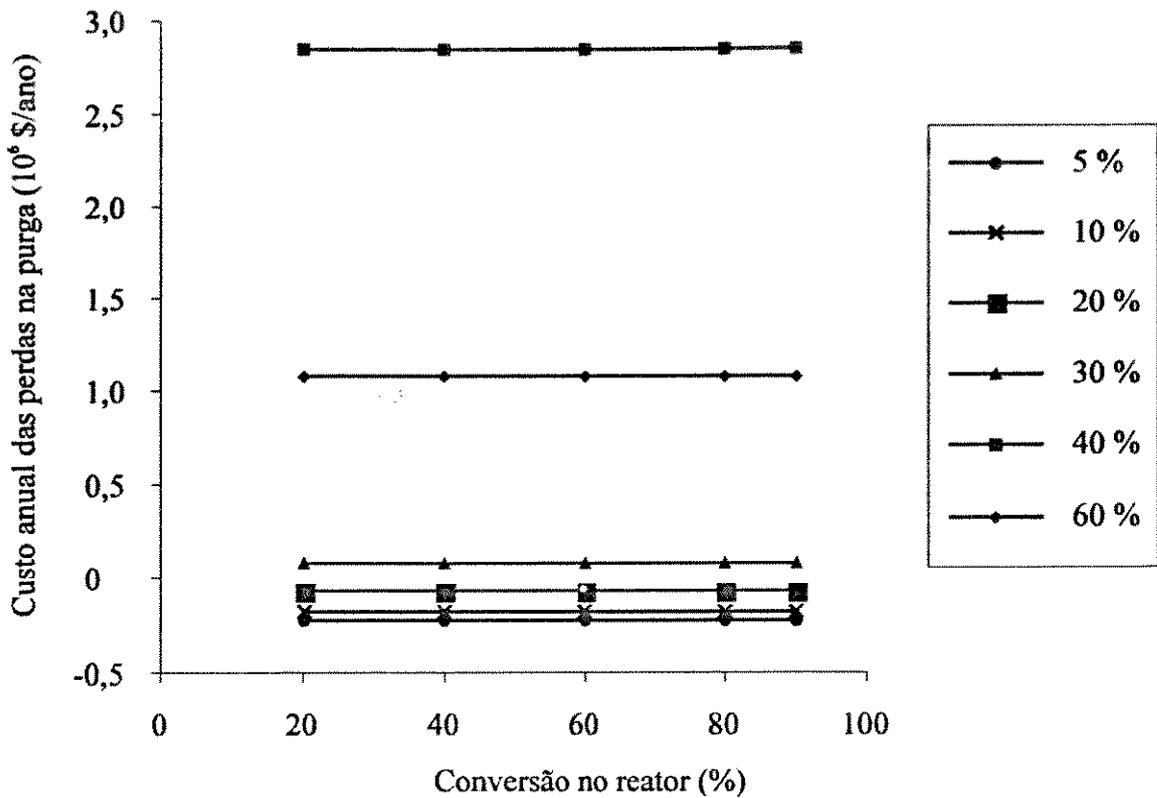


Figura VI.1 - Custo anual das perdas nas purgas

O comportamento obtido para o custo das purgas em função da conversão no reator foi diferente que o demonstrado por DOUGLAS (1985) em seu estudo de uma unidade de hidrodesalquilação de tolueno (HDA). Entretanto, algumas diferenças devem ser ressaltadas. Na unidade de HDA, o componente a ser removido é o metano que além de ser alimentado ao processo como impureza do hidrogênio, é também formado pela reação principal. A seletividade no estudo desenvolvido por DOUGLAS (1985) depende da conversão no reator e desta forma a quantidade de metano circulando pelo processo possui uma dependência muito clara da conversão do reator. No processo de hidratação direta de butenos, os componentes a serem removidos pela purga são inertes e portanto não participam das reações. Desta forma, a quantidade de inerte que entra no processo é igual a que sai e é a mesma em todas as simulações, pois a seletividade é fixa e portanto a quantidade requerida de butenos lineares é a mesma para todos os conjuntos dos valores das variáveis de projeto. Se a concentração de butenos na corrente de purga é especificada e a vazão molar de inertes purgados é sempre a mesma, logo a vazão de butenos que deixa o processo também é sempre a mesma, resultando

num custo das perdas na purga independente da conversão do processo.

O Apêndice 1 apresenta como exemplo a impressão do cálculo do custo da perda nas purgas, para o caso de 20% de conversão e 30% de pureza de butenos na purga.

VI.2.2 - Custo do reator

Inicialmente um balanço material e energético para o processo representado pela Figura VI.2 é efetuado para cada conjunto de valores das variáveis de projeto com a finalidade de se conhecer as concentrações das fases das correntes entrando e deixando o reator. Neste balanço, o tambor de decantação do efluente do reator foi incluído para que a concentração de 2-butanol na corrente de água que recicla ao reator seja conhecida, e os diversos trocadores de calor também foram incluídos para que os valores de cargas térmicas e temperaturas de entrada e saída sejam utilizados posteriormente no estudo da integração energética.

Estes balanços foram efetuados com o auxílio do simulador HYSIM, pois estes envolvem cálculos de equilíbrio de fases que não são facilmente implementados em planilhas eletrônicas. Estas simulações, no entanto, foram divididas em duas partes, correspondentes a "área quente" (reação a 150°C) e "área fria" (tambor de decantação a 50°C), pois para estas partes foram utilizados parâmetros diferentes da equação UNIQUAC: parâmetros da Tabela III.7 para a "área quente" e parâmetros da Tabela IV.1 para a "área fria". Estas duas partes foram conectadas no simulador HYSIM através de uma "macro" ("command-file"), que é um recurso deste aplicativo que permite a execução de uma sequência de comandos pré-programados. A Figura VI.3 representa as duas partes da simulação conectadas de modo que as informações da corrente 4 (saída do reator) possam ser transferidas da "área quente" para a "área fria" e a corrente 4C (fase aquosa do tambor de decantação) da "área fria" para a "quente". Os dados da corrente 3 (alimentação de olefinas) foram obtidos a partir do balanço material efetuado em planilha eletrônica conforme descrito no item VI.2.1. A resolução destas duas simulações interligadas requereu um cálculo iterativo por causa do reciclo de água arrastando traços de 2-butanol.

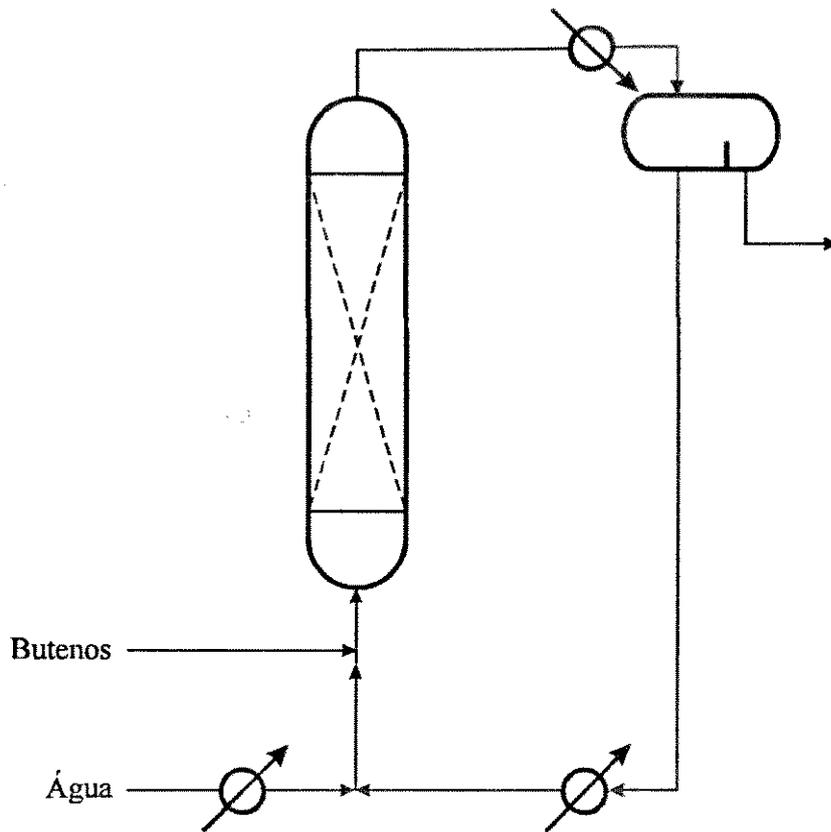


Figura VI.2 - Volume de controle em torno do reator.

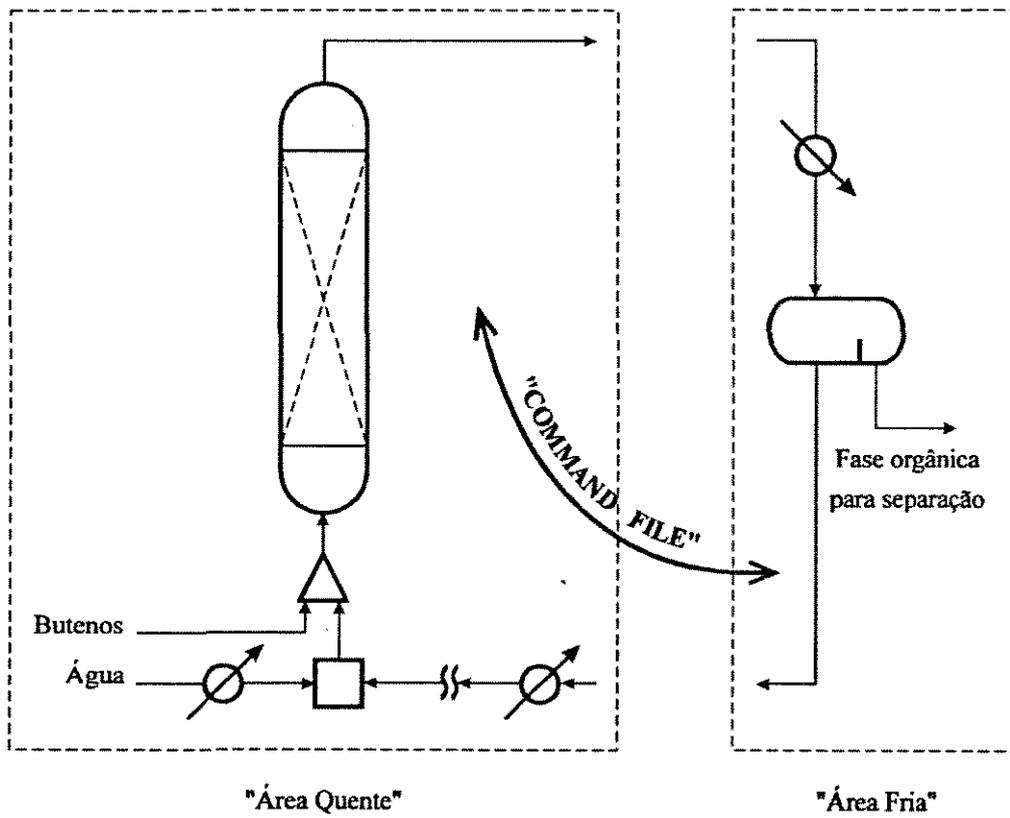


Figura VI.3 - Estratégia de simulação do reator

Os resultados das simulações das "áreas quente" e "fria" foram utilizados em uma terceira simulação no HYSIM, com o objetivo de se calcular a concentração de butenos e 2-butanol na fase aquosa em cinco pontos do reator para que o modelo descrito no item III.3.7.3 fosse utilizado. Este modelo foi implementado em planilha eletrônica, na qual o volume do reator e seu custo anualizado foi calculado.

A Tabela VI.2 e a Figura VI.4 mostram o custo anualizado do reator instalado para os diversos valores de conversão no reator e pureza na purga.

Tabela VI.2 - Custo anualizado do reator instalado (\$/ano)

Conversão	Porcentagem molar de butenos na corrente de purga					
	5%	10%	20%	30%	40%	60%
20%	531.506	263.647	137.406	97.480	68.706	46.168
40%	764.096	E.A.	115.566	59.012	40.227	25.705
60%	E.A.	E.A.	E.A.	395.835	97.294	52.756
80%	E.A.	E.A.	E.A.	E.A.	E.A.	E.A.
90%	E.A.	E.A.	E.A.	E.A.	E.A.	E.A.

E.A. - equilíbrio da reação atingido

O cálculo do volume do reator, e conseqüentemente seu custo, não foi possível de ser efetuado para todos os conjuntos de valores das variáveis de projeto propostos. Isto ocorreu porque para estes casos a conversão de butenos no reator proposta foi maior que a conversão de equilíbrio. A contestação deste fato se deu pelo cálculo de velocidades de reação ($-r_B$) negativos.

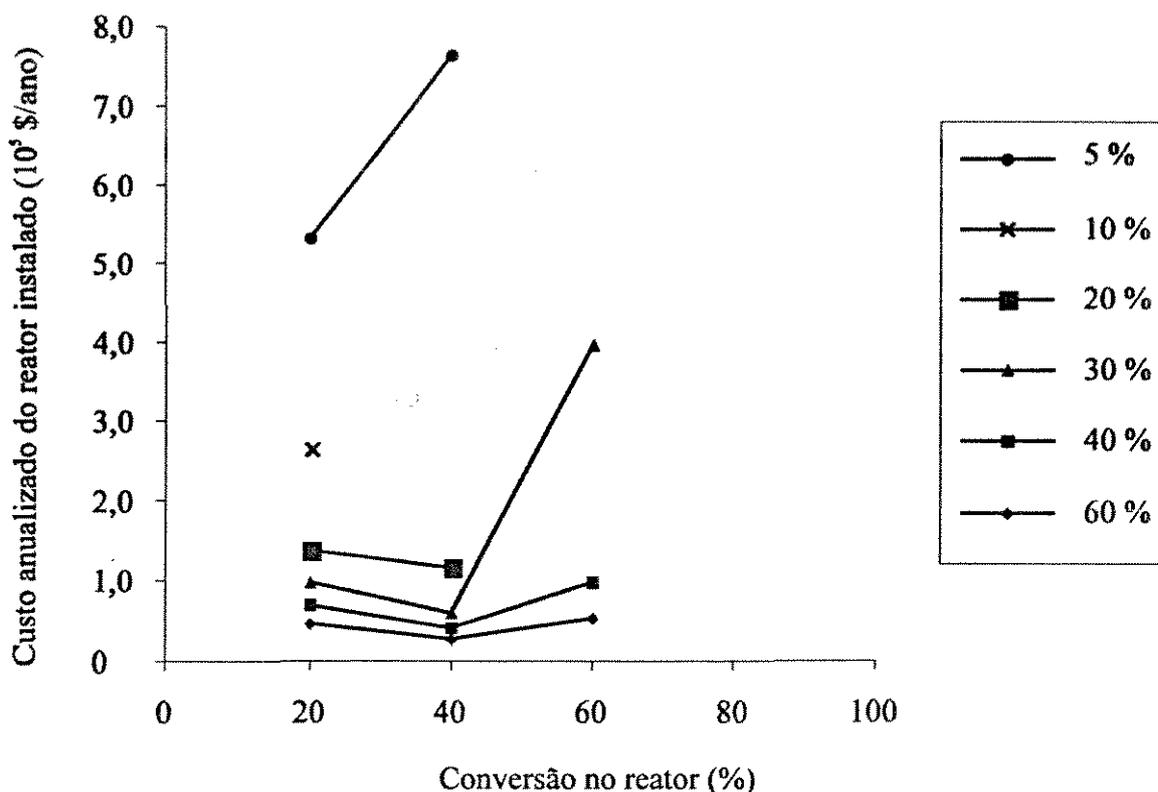


Figura VI.4 - Custo anualizado do reator instalado

O comportamento da curva representada na Figura VI.4 deve ser interpretado cuidadosamente. Observa-se que inicialmente o custo do reator decresce com o aumento da conversão de butenos nos casos de pureza na purga de 20, 30, 40 e 60%. Deve-se ter em mente, no entanto, que o volume do reator é função da conversão de butenos e das concentrações de butenos e 2-butanol na fase aquosa ao longo do reator. A Figura VI.5 apresenta as concentrações de butenos e 2-butanol na fase aquosa na entrada do reator em função da conversão do reator para a situação de 30% de butenos na corrente de purga. Ambas as concentrações aumentam com o aumento da conversão do reator. O que se conclui é que para conversões menores que 40% o aumento da concentração de butenos tem maior influência no cálculo do tamanho do reator do que o aumento da concentração de 2-butanol e o próprio aumento da conversão, explicando assim o comportamento da Figura VI.4.

O Apêndice 2 apresenta como exemplo a impressão do cálculo do custo do reator, para o caso de 20% de conversão e 30% de pureza de butenos na purga.

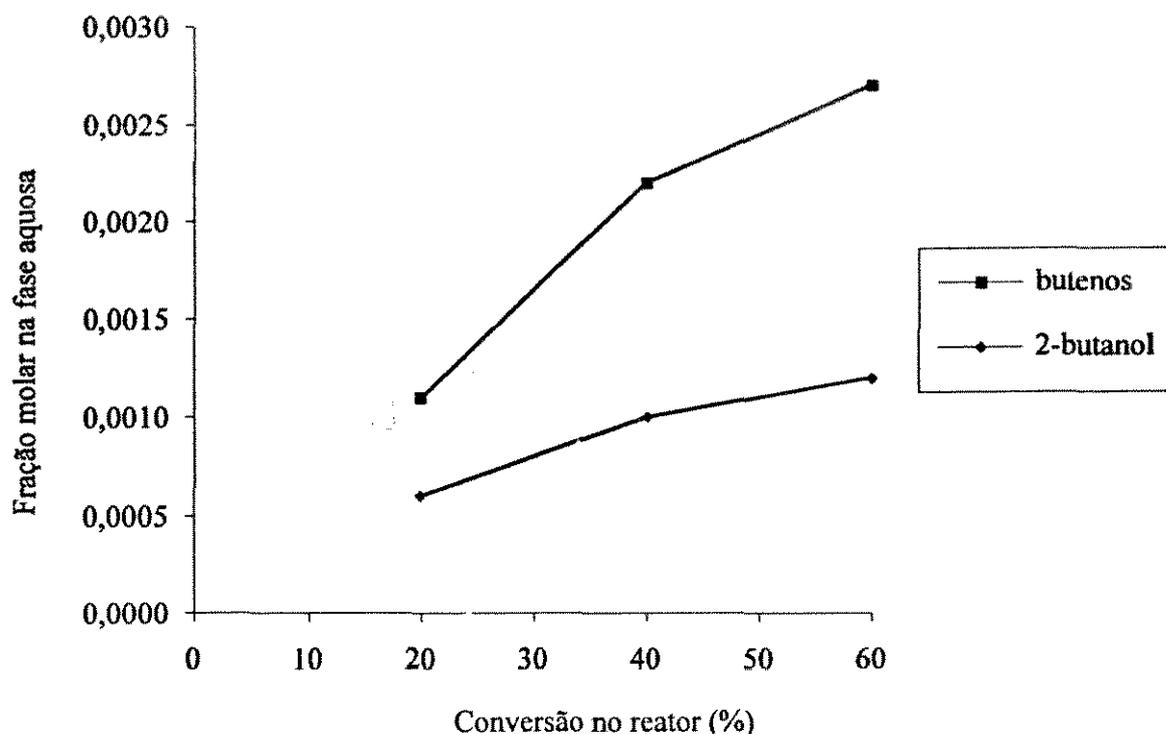


Figura VI.5 - Concentração de butenos e 2-butanol na fase aquosa na entrada do reator para 30% butenos na purga

VI.2.3 - Custo do sistema de separação

As simulações do sistema de separação efetuadas no aplicativo HYSIM também foram divididas em duas partes devido à utilização de diferentes parâmetros da equação UNIQUAC. Estas duas partes também foram conectadas através de um "command-file" de modo que as informações pudessem ser passadas entre as duas partes da simulação automaticamente. A Figura VI.6 representa a estratégia de simulação do sistema de separação onde as colunas e o tambor de decantação do sistema de separação foram simulados com os parâmetros da equação UNIQUAC das Tabelas IV.2 e IV.3, respectivamente.

Os dados das colunas de destilação, número de estágios e propriedades físicas, foram utilizados numa planilha eletrônica onde foram implementadas as equações para cálculo do diâmetro, altura e custo instalado para cada coluna e custo instalado total do sistema de separação anualizado, conforme item IV.3.7.

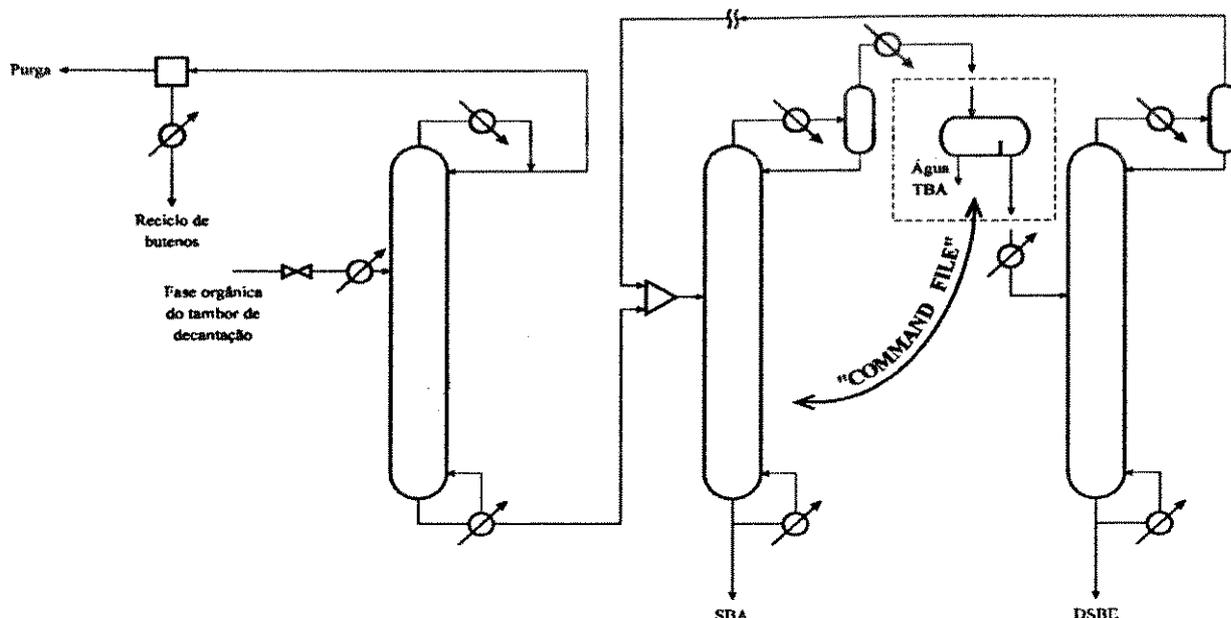


Figura VI.6 - Estratégia de simulação do sistema de separação

A Figura VI.7 e a Tabela VI.3 mostram o custo anualizado do sistema de separação. Como esperado, o custo do sistema de separação decai com o aumento da conversão no reator devido à menor quantidade de reagentes circulando pelo processo e também decai com o aumento da concentração de butenos na purga devido à menor quantidade de inertes circulando pelo processo. No entanto, os inertes e os reagentes não convertidos são separados imediatamente na primeira coluna de destilação (Coluna Separadora de Butenos) e assim a influência destes no custo do sistema de separação não se faz sentir de maneira pronunciada.

Tabela VI.3 - Custo anualizado do sistema de separação

Conversão	Porcentagem molar de butenos na corrente de purga		
	30%	40%	60%
20%	120.680	115.318	105.093
40%	105.642	102.199	98.631
60%	97.873	95.859	93.373

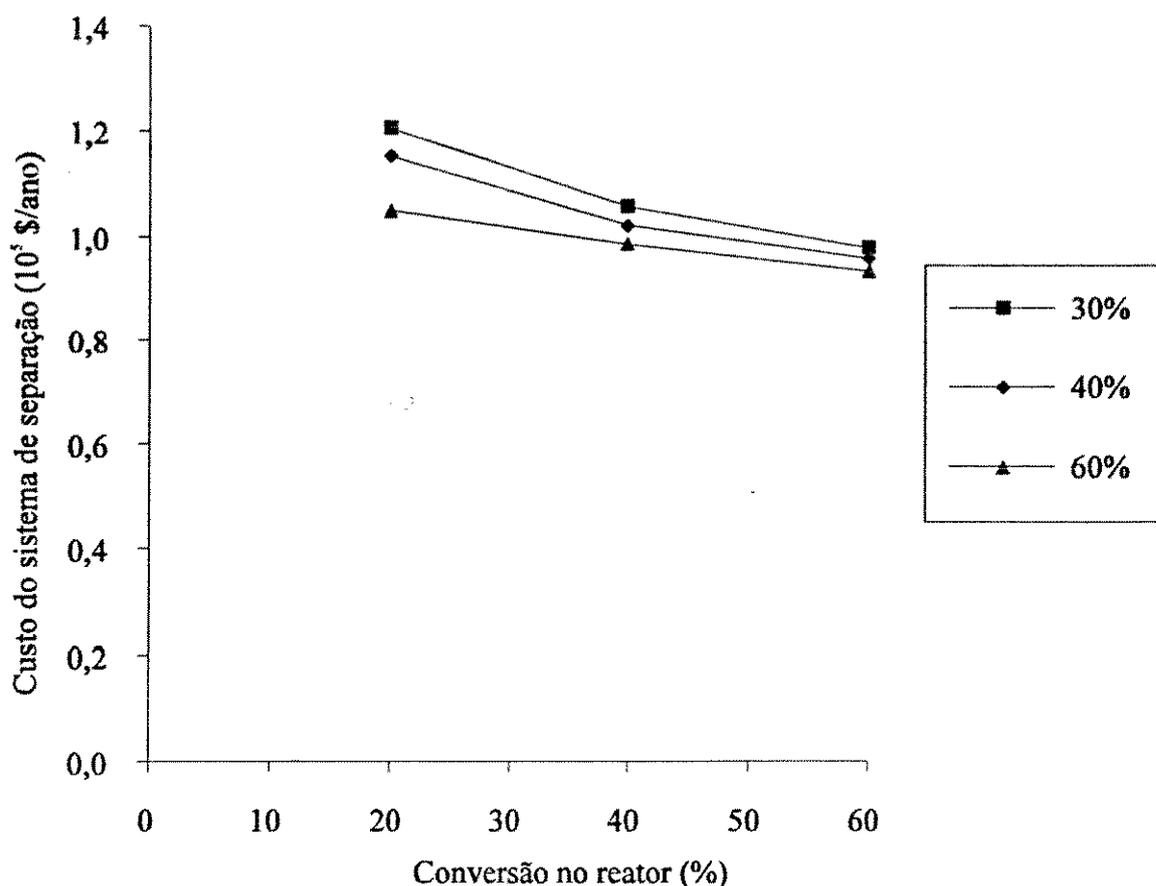


Figura VI.7 - Custo anualizado do sistema de separação

O Apêndice 3 apresenta como exemplo a impressão do cálculo do custo do sistema de separação, para o caso de 20% de conversão e 30% de pureza de butenos na purga.

VI.2.4 - Custo da rede de trocadores de calor e utilidades

O cálculo do custo da rede de trocadores de calor e do consumo mínimo de utilidades foi relativamente simples de ser efetuado pois a Tecnologia PINCH permite o cálculo destes dados sem que o projeto do sistema de recuperação de energia seja efetuado. Além disto, tendo as informações de cargas térmicas e temperaturas de entrada e saída dos trocadores já calculadas nas simulações do reator e do sistema de separação, estas foram simplesmente digitadas no programa desenvolvido conforme descrito no item V.1.

A Figura VI.8 e a Tabela VI.4 mostram o custo anualizado da rede de trocadores de calor e do consumo de utilidades. O comportamento destas curvas é bastante semelhante ao custo do sistema de separação pois a circulação de reagentes não convertidos e inertes pelo processo possuem grande influência nas necessidades do processo em termos de aquecimento e resfriamento.

Tabela VI.4 - Custo da rede de trocadores de calor e do consumo de utilidades

Conversão	Porcentagem molar de butenos na corrente de purga		
	30%	40%	60%
20%	1.843.018	1.550.669	1.177.413
40%	1.118.738	927.224	883.146
60%	861.114	812.702	758.822

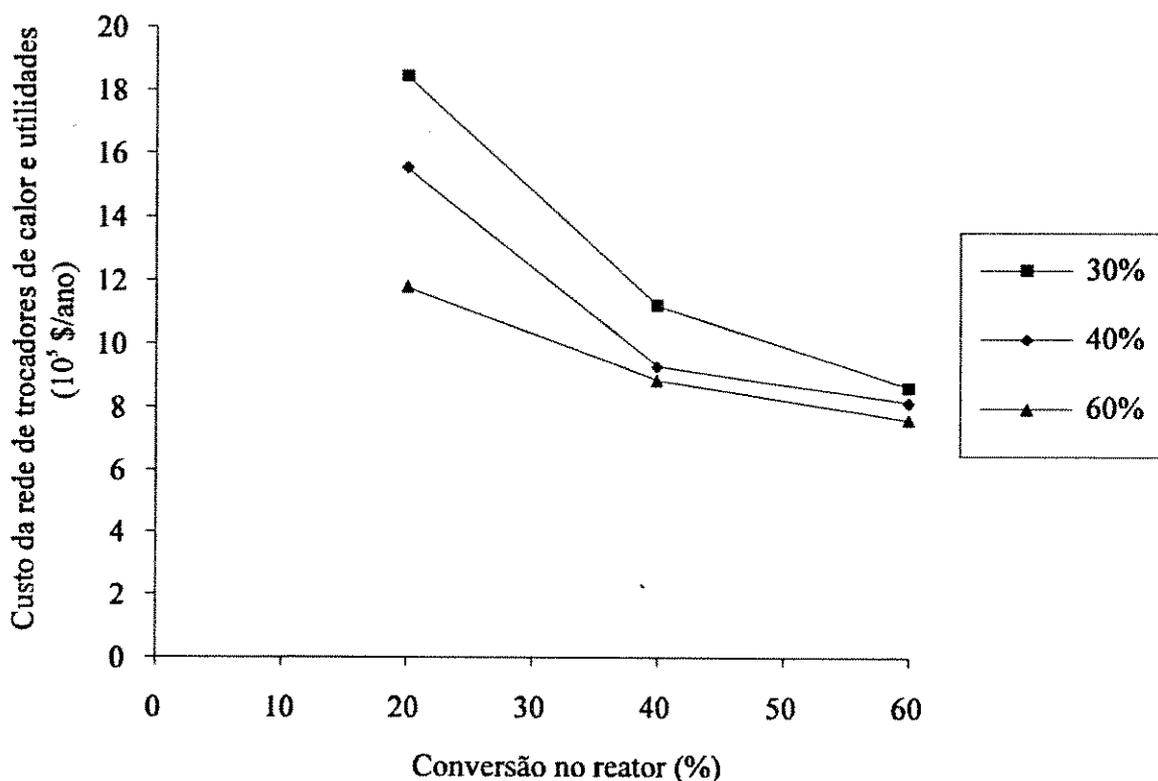


Figura VI.8 - Custo da rede de trocadores de calor e do consumo de utilidades

O Apêndice 4 apresenta como exemplo a impressão do cálculo do custo da rede de trocadores de calor e utilidades, para o caso de 20% de conversão e 30% de pureza de butenos na purga.

VI.2.5 - Custo total da fabricação de 2-butanol

A Tabela VI.5 e a Figura VI.9 mostram a reunião dos dados calculados nos itens VI.2.1, VI.2.2, VI.2.3 e VI.2.4 e representam o custo total dos principais equipamentos no processo de fabricação de 2-butanol, perdas na purga e consumo de energia.

Com relação à concentração de butenos na corrente de purga, observa-se que o custo total mínimo encontra-se próximo do valor de 40%. Com relação à conversão de butenos no reator, observa-se que o custo total mínimo encontra-se próximo do valor de 60%.

Observa-se também que o custo da rede de trocadores de calor e utilidades foi o item que apresentou maior influência sobre o custo total da fabricação de 2-butanol. A Figura VI.10 apresenta as "curvas compostas" para o caso de 20% de conversão no reator e 30% de butenos da purga. Estas curvas mostram que o trecho onde não existe sobreposição das curvas compostas quente e fria é grande exigindo, portanto, grande consumo de utilidades externas. Todavia, estas podem ser "aproximadas", através de ferramentas propostas pela "Tecnologia PINCH" que sugere a reavaliação do sistema de separação com fins na otimização do consumo energético de uma unidade. SMITH e LINNHOFF (1988) descrevem o "Princípio do Mais / Menos" utilizado para colocação correta de separadores em torno do "pinch point". Apenas para registro de exemplo, num posterior estudo de otimização a pressão de operação da Coluna Separadora de SBA poderia ser reduzida de modo que seu refervedor (representado através de um patamar na curva composta fria imediatamente acima do "pinch point") seja deslocado para a região abaixo do "pinch point" permitindo uma maior sobreposição das curvas compostas e conseqüentemente uma maior integração energética.

Tabela VI.5 - Custo total do processo

Conversão	Porcentagem molar de butenos na corrente de purga		
	30%	40%	60%
20%	2.138.890	2.019.268	2.407.821
40%	1.361.104	1.354.225	2.086.628
60%	1.432.534	1.290.430	1.984.097

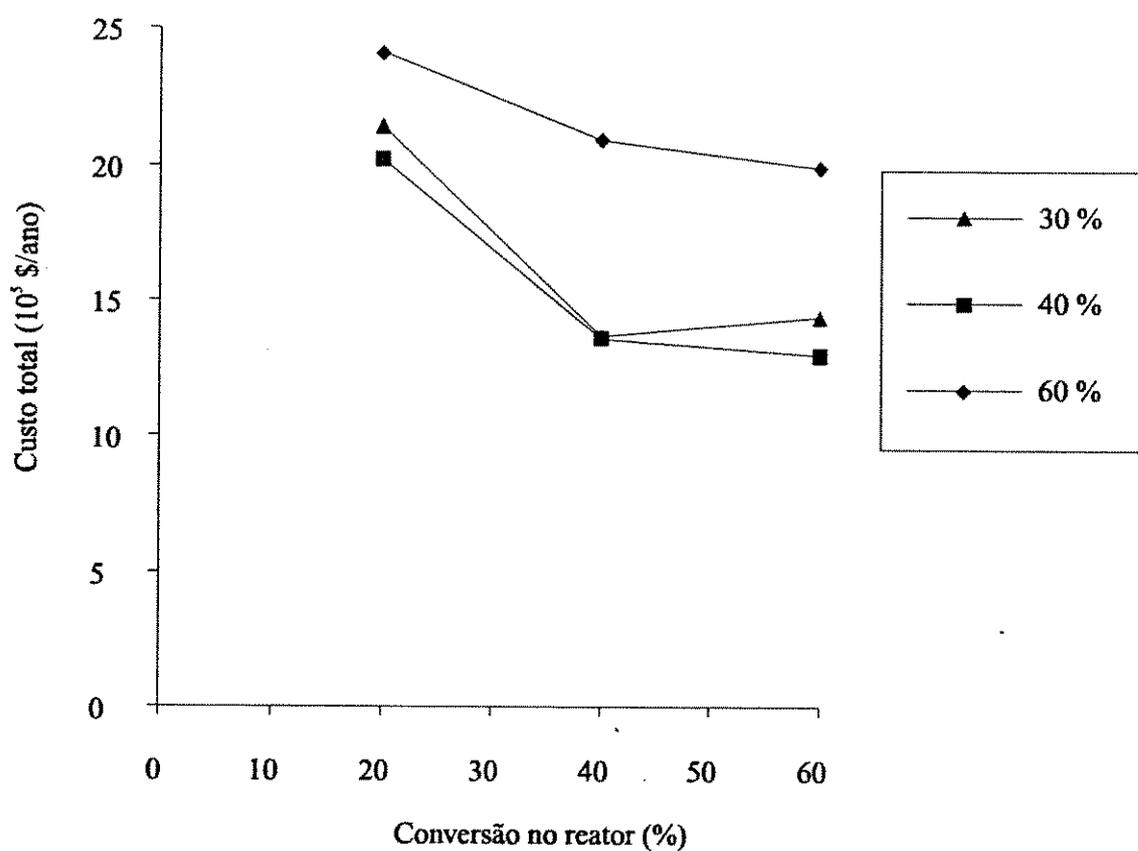


Figura VI.9 - Custo total do processo

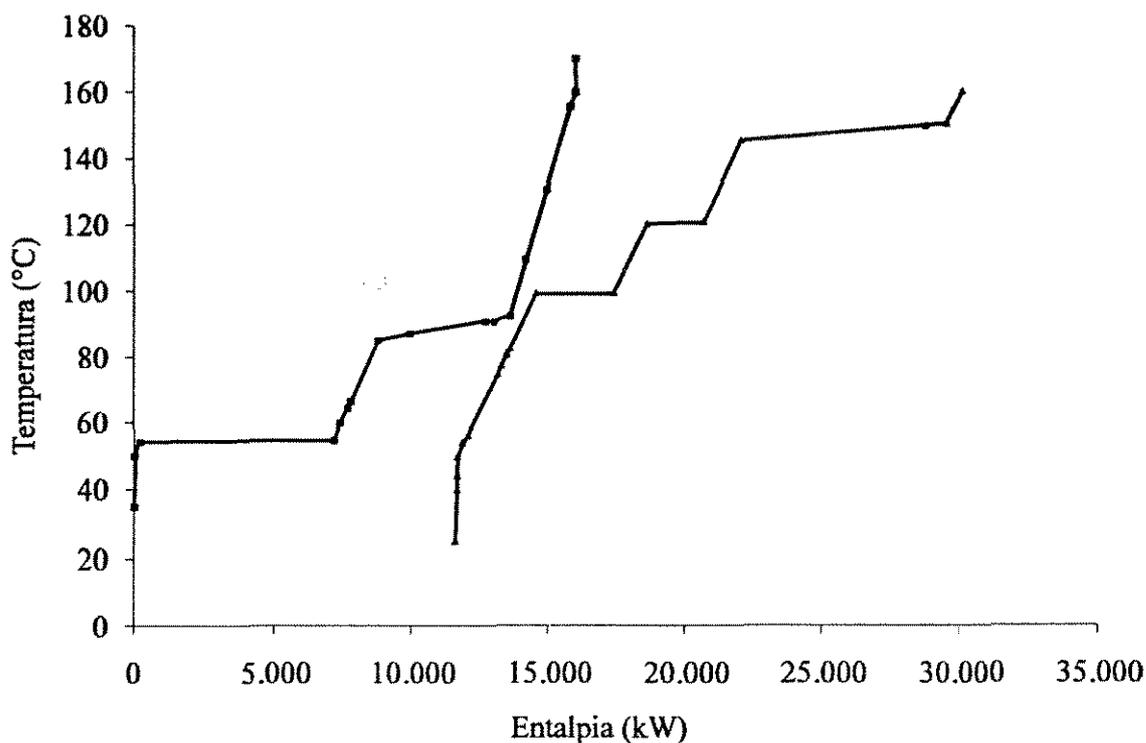


Figura VI.10 - Curvas Compostas para 20% de conversão e 30% de butenos na purga

VI.3 - Conclusão

Neste capítulo, foi realizado o cálculo do custo de fabricação de 2-butanol, para o processo de hidratação de butenos lineares sobre resina de troca iônica. Este cálculo foi dividido nos níveis de hierarquia do "Diagrama de Cebola", revelando o nível "rede de trocadores de calor e utilidades" como o de maior custo. Verificou-se que os valores ótimos das variáveis de projeto: conversão de butenos e composição de butenos na purga estão em torno de 60% e 40%, respectivamente.

CAPÍTULO VII

COMENTÁRIOS FINAIS

Este trabalho mostra como técnicas de síntese de processos podem ser aplicadas na concepção do processo de fabricação de 2-butanol, um importante intermediário químico. A pesquisa de patentes revelou que o estado da arte na produção de 2-butanol é a hidratação de butenos lineares sobre resina de troca iônica fortemente ácida.

Seguindo a hierarquia de decisões do "Diagrama de Cebola", as etapas "projeto do reator", "sistema de separação e reciclo" e "rede de trocadores de calor e utilidades" foram desenvolvidas separadamente. As variáveis de projeto identificadas foram: conversão de butenos e composição de butenos na purga. A partir destas foi calculado o custo de cada um dos níveis acima e, em seguida, a soma desses custos.

Conclui-se que os valores ótimos das variáveis de projeto: conversão no reator e composição de butenos na corrente de purga estão em torno de 60% e 40%, respectivamente. Estes valores devem guiar o levantamento mais detalhado de dados experimentais para projeto do reator, dados estes que levem em consideração não só a cinética intrínseca das reações. Além disto, a partir destes valores é que devem ser iniciados estudos de integração energética baseados na Tecnologia PINCH, que permitam uma melhor colocação dos separadores e o cálculo da temperatura ótima segundo o compromisso de área e energia.

A maior dificuldade encontrada no desenvolvimento deste trabalho foi a falta de um ambiente computacional adequado. A figura VII.1 representa o fluxo de informações entre os diversos programas de computador utilizados para o cálculo dos diversos custos associados ao processo de fabricação de 2-butanol. O fato a ser salientado é que a passagem de informações entre os programas sempre se deu de maneira manual exigindo a transcrição de dados em papel e digitação em computador. Um ambiente computacional adequado seria aquele no qual as

informações pudessem ser intercambiadas entre os programas sem a necessidade da transcrição e digitação destas. Não se espera que um programa de computador único seja capaz de realizar todas as tarefas necessárias durante o trabalho de síntese de processos, mas sim que exista uma intercomunicabilidade de dados entre os diversos programas especialistas. Avanços em informática têm sido realizados neste sentido, dentro os quais o ambiente "WINDOWS" deve ser destacado, pois além de oferecer ao usuário uma interface gráfica ("Graphics User Interface" - GUI), este ambiente introduz estes conceitos de intercomunicabilidade entre aplicativos. Associada ao ambiente "WINDOWS" também surge a programação orientada por objetos ("Object Oriented Programming"- OOP) que capacita ao usuário o desenvolvimento de programas específicos com todas as características e recursos do ambiente "WINDOWS".

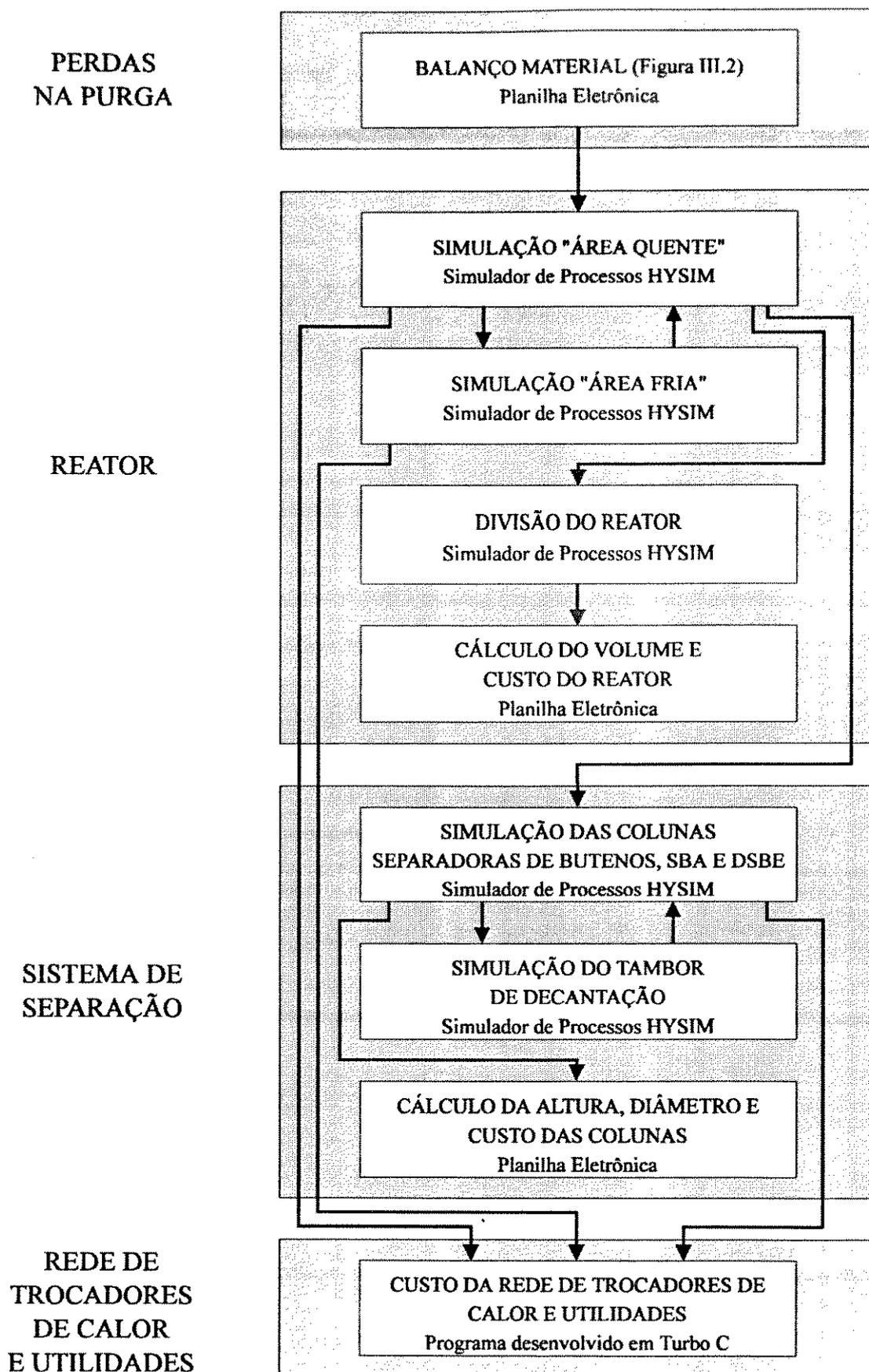


Figura VII.1 - Fluxo de informações durante a síntese do processo de fabricação de 2-butanol

APÊNDICE 1

**UNIDADE DE PRODUCAO DE 2-BUTANOL (SBA)
BALANCO MATERIAL**

Dados :

Producao de SBA :	41,38 kgmol/h
Conversao de n-butenos no reator :	20,00%
Seletividade :	99,00%
Fracao molar de n-butenos na purga :	30,00%
Relacao alimentacao agua : butenos :	2 : 1
Custo do SBA :	0,41 \$/lb
Custo dos butenos :	0,32 \$/lb
Custo do DSBE :	0 \$/lb
Custo da energia (fuel) :	4E-06 \$/Btu
Agua desmineralizada :	2,4 \$/m3

Corrente Component	1		2		3	
	x	N(kgmol/h)	x	N(kgmol/h)	x	N(kgmol/h)
Inertes	0,0738	3,46	0,0000	0,00	0,6510	390,11
Isobuteno	0,0040	0,19	0,0000	0,00	0,0003	0,19
n-Butenos	0,9222	43,28	0,0000	0,00	0,3487	208,99
TBA	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
SBA	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
Agua	0,0000	0,00	1,0000	417,98	0,0000	0,00
DSBE	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
Total	1,0000	46,93	1,0000	417,98	1,0000	599,29

Corrente Component	4		5		6	
	x	N(kgmol/h)	x	N(kgmol/h)	x	N(kgmol/h)
Inertes	0,3999	390,11	0,7000	3,46	0,0000	0,00
Isobuteno	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
n-Butenos	0,1714	167,19	0,3000	1,48	0,0000	0,00
TBA	0,0002	0,19	0,0000	0,00	1,0000	0,19
SBA	0,0424	41,38	0,0000	0,00	0,0000	0,00
Agua	0,3859	376,39	0,0000	0,00	0,0000	0,00
DSBE	0,0002	0,21	0,0000	0,00	0,0000	0,00
Total	1,0000	975,47	1,0000	4,95	1,0000	0,19

Corrente Component	7		8		9	
	x	N(kgmol/h)	x	N(kgmol/h)	x	N(kgmol/h)
Inertes	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,7000	386,65
Isobuteno	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
n-Butenos	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,3000	165,71
TBA	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
SBA	1,0000	41,38	0,0000	0,00	0,0000	0,00
Agua	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
DSBE	0,0000	0,00	1,0000	0,21	0,0000	0,00
Total	1,0000	41,38	1,0000	0,21	1,0000	552,36

Corrente Component	10		11	
	x	N(kgmol/h)	x	N(kgmol/h)
Inertes	0,0000	0,00	0,7000	390,11
Isobuteno	0,0000	0,00	0,0000	0,00
n-Butenos	0,0000	0,00	0,3000	167,19
TBA	0,0000	0,00	0,0000	0,00
SBA	0,0000	0,00	0,0000	0,00
Agua	1,0000	376,39	0,0000	0,00
DSBE	0,0000	0,00	0,0000	0,00
Total	1,0000	376,39	1,0000	557,31

APÊNDICE 2

Stream	2-AG-IN	2-AG-MUP	3-OLEFINAS	3A-R-IN
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	160.0000*	160.0000*	160.0000*	159.9997
Pressure kPa	6000.0000	6000.0000*	6000.0000*	6000.0000
Molar Flow kgmole/h	417.9800	55.5745	599.2800*	1017.2600
Mass Flow kg/h	7712.3052	1001.1801	34410.8047	42123.1094
LiqVol Flow m3/h	7.7827	1.0032	58.6431	66.4257
Enthalpy kJ/h	-1.00770E+07	-1.35110E+06	1.03978E+07	320807.3548
n-Butane mole frac.	0.0000	0.0000*	0.6510*	0.3835
i-Butene mole frac.	0.0000	0.0000*	0.0003*	0.0002
1-Butene mole frac.	0.0000	0.0000*	0.3487*	0.2054
tert-Butanol mole frac.	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000
2-Butanol mole frac.	0.0077	0.0000*	0.0000*	0.0032
H2O mole frac.	0.9922	1.0000*	0.0000*	0.4077
disecBEther mole frac.	0.0000	0.0000*	0.0000*	0.0000

Stream	4-OUT-R	4-AQUOS	4-HOT	4-RECICLO
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	171.5182	50.0000*	160.0000*	160.0000*
Pressure kPa	6000.0000	6000.0000*	6000.0000	6000.0000*
Molar Flow kgmole/h	975.2815	362.4081*	362.4081	362.4055*
Mass Flow kg/h	42123.1172	6711.1704	6711.1704	6711.1250
LiqVol Flow m3/h	65.5270	6.7795	6.7795	6.7795
Enthalpy kJ/h	2.30642E+06	-1.18103E+07	-8.72598E+06	-8.72592E+06
n-Butane mole frac.	0.4000	0.0000*	0.0000	0.0000*
i-Butene mole frac.	0.0000	0.0000*	0.0000	0.0000*
1-Butene mole frac.	0.1714	0.0000*	0.0000	0.0000*
tert-Butanol mole frac.	0.0002	0.0000*	0.0000	0.0000*
2-Butanol mole frac.	0.0457	0.0089*	0.0089	0.0089*
H2O mole frac.	0.3824	0.9910*	0.9910	0.9910*
disecBEther mole frac.	0.0002	0.0000*	0.0000	0.0000*

Stream	2-AG-COLD	1-BUT-COLD	1-BUT-HOT
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	25.0000*	25.0000*	160.0000*
Pressure kPa	6000.0000	6000.0000*	6000.0000
Molar Flow kgmole/h	55.5745	46.9300*	46.9300
Mass Flow kg/h	1001.1801	2640.1108	2640.1108
LiqVol Flow m3/h	1.0032	4.4524	4.4524
Enthalpy kJ/h	-1.92090E+06	-332192.2427	600792.3643
n-Butane mole frac.	0.0000	0.0737*	0.0737
i-Butene mole frac.	0.0000	0.0040*	0.0040
1-Butene mole frac.	0.0000	0.9222*	0.9222
tert-Butanol mole frac.	0.0000	0.0000*	0.0000
2-Butanol mole frac.	0.0000	0.0000*	0.0000
H2O mole frac.	1.0000	0.0000*	0.0000
disecBEther mole frac.	0.0000	0.0000*	0.0000

Stream	Q-HEAT	Q-REAT	Q-HEAT-AG	Q-HEAT-BUT
Enthalpy kJ/h	3.08433E+06	0.0000*	569803.1250	932984.6250

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
 Date 93/11/01 Version 386|C2.02 Case Name R-S-40.SIM
 Time 20:07:23 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal

Stream	4-OUT-R	4A-COLD	4-ORG	4-VENT
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
Temperature C	171.5182*	50.0000*	50.0000	50.0000
Pressure kPa	6000.0000*	6000.0000	6000.0000	6000.0000
Molar Flow kgmole/h	975.2815*	975.2815	612.8734	0.0000
Mass Flow kg/h	42123.1172	42123.1172	35411.9727	0.0000
LiqVol Flow m3/h	65.5270	65.5270	58.7475	0.0000
Enthalpy kJ/h	2.30642E+06	-1.32813E+07	-1.47101E+06	0.0000
n-Butane kgmole/h	390.1128*	390.1128	390.1104	0.0000
i-Butene kgmole/h	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
1-Butene kgmole/h	167.1941*	167.1941	167.1917	0.0000
tert-Butanol kgmole/h	0.1913*	0.1913	0.1800	0.0000
2-Butanol kgmole/h	44.6155*	44.6155	41.3806	0.0000
H2O kgmole/h	372.9588*	372.9588	13.8017	0.0000
disecBEther kgmole/h	0.2090*	0.2090	0.2090	0.0000
Total: kgmole/h	975.2815*	975.2815	612.8734	0.0000

Stream	4-AQUOS
Vapour frac.	0.0000
Temperature C	50.0000
Pressure kPa	6000.0000
Molar Flow kgmole/h	362.4081
Mass Flow kg/h	6711.1704
LiqVol Flow m3/h	6.7795
Enthalpy kJ/h	-1.18103E+07
n-Butane kgmole/h	0.0028
i-Butene kgmole/h	0.0000
1-Butene kgmole/h	0.0026
tert-Butanol kgmole/h	0.0113
2-Butanol kgmole/h	3.2349
H2O kgmole/h	359.1565
disecBEther kgmole/h	0.0000
Total: kgmole/h	362.4081

Stream	Q-COOL
Enthalpy kJ/h	1.55877E+07

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
 Date 93/05/03 Version 386|C2.02 Case Name R-X-X.SIM
 Time 16:33:01 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal

Stream	3A-R-IN	5%	10%	15%
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	149.9991*	160.0000*	160.0000*	160.0000*
Pressure kPa	6000.0000*	6000.0000	6000.0000	6000.0000
Molar Flow kgmole/h	1017.2600*	1006.8104	996.3608	985.9111
Mass Flow kg/h	42123.1094	42123.1094	42123.1133	42123.1133
LiqVol Flow m3/h	66.4257	66.2014	65.9771	65.7528
Enthalpy kJ/h	-856889.9378	465396.0320	609983.8179	754586.0768
n-Butane mole frac.	0.3835*	0.3875	0.3915	0.3957
i-Butene mole frac.	0.0002*	0.0002	0.0002	0.0002
1-Butene mole frac.	0.2054*	0.1972	0.1888	0.1802
tert-Butanol mole frac.	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000
2-Butanol mole frac.	0.0032*	0.0136	0.0242	0.0351
H2O mole frac.	0.4077*	0.4015	0.3953	0.3889
disecBEther mole frac.	0.0000*	0.0000	0.0000	0.0000

Stream	20%
Vapour frac.	0.0000
Temperature C	160.0000*
Pressure kPa	6000.0000
Molar Flow kgmole/h	975.4615
Mass Flow kg/h	42123.1172
LiqVol Flow m3/h	65.5284
Enthalpy kJ/h	899161.5728
n-Butane mole frac.	0.3999
i-Butene mole frac.	0.0002
1-Butene mole frac.	0.1714
tert-Butanol mole frac.	0.0000
2-Butanol mole frac.	0.0462
H2O mole frac.	0.3823
disecBEther mole frac.	0.0000

CALCULO DO VOLUME DO REATOR PARA HIDRATAÇÃO DE BUTENOS

Dados :

Conversao : 0,2
 Vazao n-Butenos : 209 kgmol/h
 Temperatura media do reato 160 oC
 Poros. = 0,32

Convers	x(1-buteno)	x(SBA)	rB	-1/rB	[B]	[C]	[T]
0,0000	0,0011	0,0006	-1,53992	0,649384	7,7498	16,4543	32,0101
0,0500	0,0018	0,0023	-2,32123	0,4308062	12,6815	26,9252	52,3802
0,1000	0,0018	0,0040	-2,06505	0,4842496	12,6815	26,9252	52,3802
0,1500	0,0018	0,0055	-1,83901	0,5437706	12,6815	26,9252	52,3802
0,2000	0,0017	0,0068	-1,4949	0,6689423	11,9770	25,4294	49,4702

Constantes de equilibrio :

	Ko	-dHr(J/mol)	K @ T
KB	8,7600E-05	48500	61,8
KC	3,5200E-04	38600	15,9
KT	4,4500E-04	36500	11,2

Constantes da taxa de reacao :

	ko(m3/eq.s)	Ea(J/mol)	k @ T
kb+	5060000000	112000	1,577E-04
kc+	75800000	99000	8,733E-05
kt+	22200000000	118000	1,308E-04
ka+	1,32E+14	154000	3,544E-05

Calculo do volume :

Vr = 69,16559681 m³
 D = 2,448401633 m = 8,0328138 ft
 L = 14,6904098 m = 48,196883 ft

Preço do Reator :

Fp = 2,3 (900 psi)

M&S Index = 930,6 (1991 - retirado Chem & Eng May 1992)

Custo Instalado = 88183 US\$

Preço do catalisador :

US\$/L = 10

Custo da resina = 691656 US\$

Preço total :

Custo reator + resina = 779839 US\$

Tempo de depreciacao = 8 anos

Custo Anualizado = 97480 US\$/ano

APÊNDICE 3

Stream	7-SBA	11-BUT	14-ORG	14-FLASH
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	99.6978	54.3261	50.0000*	50.0123
Pressure kPa	101.0000	600.0000	6000.0000*	600.0000*
Molar Flow kgmole/h	41.1056	565.0042	612.8734*	612.8734
Mass Flow kg/h	3047.8501	32200.5625	35411.9727	35411.9727
LiqVol Flow m3/h	3.7451	54.8237	58.7475	58.7475
Enthalpy kJ/h	-531673.8718	81714.2339	-1.47104E+06	-1.47104E+06
n-Butane kgmole/h	0.0000	390.1091	390.1104*	390.1104
1-Butene kgmole/h	0.0000	167.1916	167.1917*	167.1917
tert-Butanol kgmole/h	0.0105	0.0125	0.1800*	0.1800
2-Butanol kgmole/h	41.0778	0.1004	41.3806*	41.3806
H2O kgmole/h	0.0000	7.5904	13.8017*	13.8017
disecBEther kgmole/h	0.0174	0.0001	0.2090*	0.2090
Total: kgmole/h	41.1056	565.0042	612.8734*	612.8734

Stream	14-HOT	15-SBA+TBA	15A-MIX	21-D
Vapour frac.	0.0000*	0.0000	0.5934	0.9994
Temperature C	56.3936	150.4580	91.4364	85.0357
Pressure kPa	600.0000	600.0000	101.0000	101.0000
Molar Flow kgmole/h	612.8734	47.8693	83.1126	41.8857
Mass Flow kg/h	35411.9727	3211.4077	5410.1860	2370.3481
LiqVol Flow m3/h	58.7475	3.9238	6.6585	2.9254
Enthalpy kJ/h	-878460.8199	-179823.0070	629487.3994	893188.1822
n-Butane kgmole/h	390.1104	0.0013	0.0290	0.0287
1-Butene kgmole/h	167.1917	0.0000	0.0038	0.0038
tert-Butanol kgmole/h	0.1800	0.1675	6.5700	6.5313
2-Butanol kgmole/h	41.3806	41.2802	53.6881	12.5638
H2O kgmole/h	13.8017	6.2113	18.0929	17.9182
disecBEther kgmole/h	0.2090	0.2089	4.7288	4.8398
Total: kgmole/h	612.8734	47.8693	83.1126	41.8857

Stream	22-LL-IN	23-LL-ORG	26-COL-IN	27-TOP-DSBE
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000*	1.0000
Temperature C	50.0000*	50.0000*	80.6869	87.2564
Pressure kPa	101.0000	101.0000*	101.0000	101.0000
Molar Flow kgmole/h	41.8857	35.5628*	35.5628	35.2434
Mass Flow kg/h	2370.3481	2240.3823	2240.3823	2198.7778
LiqVol Flow m3/h	2.9254	2.7898	2.7898	2.7347
Enthalpy kJ/h	-1.06570E+06	-860671.0042	-664160.4773	809310.4150
n-Butane kgmole/h	0.0287	0.0277*	0.0277	0.0277
1-Butene kgmole/h	0.0038	0.0038*	0.0038	0.0038
tert-Butanol kgmole/h	6.5313	6.4025*	6.4025	6.4025
2-Butanol kgmole/h	12.5638	12.4080*	12.4080	12.4079
H2O kgmole/h	17.9182	11.8815*	11.8815	11.8815
disecBEther kgmole/h	4.8398	4.8394*	4.8394	4.5199
Total: kgmole/h	41.8857	35.5628*	35.5628	35.2434

Stream	28-DSBE	LIQ-1	LIQ-2	LIQ-3
Vapour frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature C	120.9021	85.0924	91.1542	94.4668
Pressure kPa	101.0000	101.0000	101.0000	101.0000
Molar Flow kgmole/h	0.3195	251.3031	254.6721	256.9481
Mass Flow kg/h	41.6044	16716.2148	18665.5703	19412.7949
LiqVol Flow m3/h	0.0551	20.7223	23.1975	24.1156
Enthalpy kJ/h	6898.5002	-4.43116E+06	-3.72983E+06	-3.40828E+06
n-Butane kgmole/h	0.0000	0.0083	0.0014	0.0010
1-Butene kgmole/h	0.0000	0.0007	0.0001	0.0001
tert-Butanol kgmole/h	0.0000	39.3652	32.2241	24.2508
2-Butanol kgmole/h	0.0000	136.8185	181.5205	204.8771
H2O kgmole/h	0.0000	54.5844	22.3472	10.6383
disecBEther kgmole/h	0.3194	20.5260	18.5789	17.1808
Total: kgmole/h	0.3195	251.3031	254.6721	256.9481

Stream	TOPO	VENT-DEB	LIQ-DSBE-1	15B-RECICLO
Vapour frac.	0.0000*	1.0000	0.0000	0.5928
Temperature C	50.0000*	54.3261	87.2681	91.4555*
Pressure kPa	526.4858	600.0000	101.0000	101.0000*
Molar Flow kgmole/h	867.0000*	0.0000	140.9733	82.9913*
Mass Flow kg/h	50042.6719	0.0000	10432.9805	5418.1978
LiqVol Flow m3/h	85.5058	0.0000	13.0535	6.6705
Enthalpy kJ/h	464862.1798	0.0000	-2.08656E+06	632021.2772
n-Butane kgmole/h	693.0000*	0.0000	0.0055	0.0287*
1-Butene kgmole/h	174.0000*	0.0000	0.0005	0.0038*
tert-Butanol kgmole/h	0.0000*	0.0000	23.3611	6.5418*
2-Butanol kgmole/h	0.0000*	0.0000	82.3491	53.6416*
H2O kgmole/h	0.0000*	0.0000	17.7734	17.9182*
disecBEther kgmole/h	0.0000*	0.0000	17.4837	4.8572*
Total: kgmole/h	867.0000*	0.0000	140.9733	82.9913*

Stream	Q-C-AZEO	Q-C-DEB	Q-C-DSBE	Q-HEAT
Enthalpy kJ/h	1.05080E+07	1.82299E+07	5.86776E+06	592583.8125

Stream	Q-HEAT-2	Q-R-AZEO	Q-R-BUT	Q-R-DSBE
Enthalpy kJ/h	196510.5313	1.02386E+07	1.90106E+07	7.33064E+06

Stream	Q-RESFR
Enthalpy kJ/h	1.95889E+06

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
Date 93/11/02 Version 386|C2.02 Case Name DESTIL.SIM
Time 1:11:01 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal Column Name DEBUT

**** Column Input ****

Number of Ideal Stages 9
Stage 1 Pressure 600.000 kPa
Stage 9 Pressure 600.000 kPa
Stage 1 Temperature Estimate 55.000 C
Stage 9 Temperature Estimate 157.000 C
Feed stream 14-HOT enters on stage 4
Side Liquid draw from stage 1 to stream 11-BUT
Side Exchanger on stage 1 is energy stream Q-C-DEB
Side Exchanger on stage 9 is energy stream Q-R-BUT
Overhead vapour product goes to stream VENT-DEB
Bottom liquid product goes to stream 15-SBA+TBA
Damping Factor is -0.20000

**** Specifications ****

1: Flow of the stage 1 Vapour is to be 0.0000E+00 kgmole/h
2: Flow of the stage 1 Side Liquid is to be 565.000 kgmole/h
3: Reflux Ratio of stage 1 is to be 1.200

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
 Date 93/11/02 Version 386|C2.02 Case Name DESTIL.SIM
 Time 1:11:01 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal Column Name DEBUT

**** Stage Variables ****

Reflux Ratio 1.20001

Stg No	Press kPa	Temp C	Flow Rates (kgmole/h)				Duty GJ/h
			Liquid	Vapour	Feed	Draws	
1	600.0	54.3	678.0			565.0 L	-25.061
2	600.0	54.7	670.8	1243.0			
3	600.0	55.2	646.9	1235.8			
4	600.0	57.4	1091.7	1211.9	612.9		
5	600.0	75.9	712.3	1043.8			
6	600.0	123.1	685.9	664.4			
7	600.0	141.1	719.4	638.0			
8	600.0	145.6	732.0	671.5			
9	600.0	150.5		684.1		47.9 L	25.843

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
 Date 93/11/02 Version 386|C2.02 Case Name DESTIL.SIM
 Time 1:11:01 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal Column Name DEBUT

**** Products ****

Leaving from stage Product Phase Assigned to Stream Name	1 Liquid 11-BUT	9 Liquid 15-SBA+TBA
Temperature - C	54.32	150.51
Pressure - kPa	600.00	600.00
n-Butane - Mole Frac	0.690460	0.000020
1-Butene - Mole Frac	0.295915	3.73E-07
tert-Butanol - Mole Frac	0.000016	0.003568
2-Butanol - Mole Frac	0.000075	0.863476
H2O - Mole Frac	0.013533	0.128572
disecBEther - Mole Frac	1.56E-07	0.004364
Total Flow - kgmole/h	565.00	47.87

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
Date 93/11/01 Version 386|C2.02 Case Name DESTIL.SIM
Time 19:37:14 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal Column Name AZEO-DIST

**** Column Input ****

Number of Ideal Stages 24
Stage 1 Pressure 101.000 kPa
Stage 24 Pressure 101.000 kPa
Stage 1 Temperature Estimate 85.000 C
Stage 24 Temperature Estimate 100.000 C
Feed stream 15B-RECICLO enters on stage 10
Overhead Vapour Estimated Flow 15.0000 kgmole/h
Side Exchanger on stage 1 is energy stream Q-C-AZEO
Side Exchanger on stage 24 is energy stream Q-R-AZEO
Overhead vapour product goes to stream 21-D
Bottom liquid product goes to stream 7-SBA
Stage 1 Liquid is assigned to stream LIQ-1
Stage 2 Liquid is assigned to stream LIQ-2
Stage 3 Liquid is assigned to stream LIQ-3
Damping Factor is -0.10000

**** Specifications ****

1: Mole Fraction of 2-Butanol
in the stage 1 Vapour is to be 0.3000
2: Reflux Ratio of stage 1 is to be 6.000

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
 Date 93/11/02 Version 386/C2.02 Case Name DESTIL.SIM
 Time 1:11:01 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal Column Name AZEO-DIST

**** Stage Variables ****

Reflux Ratio 5.99974

Stg No	Press kPa	Temp C	Flow Rates		(kgmole/h)		Duty GJ/h
			Liquid	Vapour	Feed	Draws	
1	101.0	85.0	251.3				41.9 V -10.508
2	101.0	91.1	254.7	293.2			
3	101.0	94.4	256.9	296.6			
4	101.0	95.8	257.6	298.8			
5	101.0	96.4	257.6	299.5			
6	101.0	96.6	257.4	299.5			
7	101.0	96.8	257.2	299.3			
8	101.0	96.9	257.1	299.1			
9	101.0	96.9	256.9	298.9			
10	101.0	97.0	291.2	298.8	83.0		
11	101.0	98.3	292.4	250.0			
12	101.0	98.8	292.7	251.3			
13	101.0	99.1	292.7	251.6			
14	101.0	99.3	292.5	251.6			
15	101.0	99.4	292.4	251.4			
16	101.0	99.5	292.3	251.3			
17	101.0	99.5	292.2	251.2			
18	101.0	99.6	292.1	251.1			
19	101.0	99.6	292.1	251.0			
20	101.0	99.7	292.0	251.0			
21	101.0	99.7	292.0	250.9			
22	101.0	99.7	292.0	250.9			
23	101.0	99.7	291.9	250.9			
24	101.0	99.7		250.8			41.1 L 10.239

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
 Date 93/11/01 Version 386|C2.02 Case Name DESTIL.SIM
 Time 19:37:14 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal Column Name AZEO-DIST

**** Products ****

Leaving from stage Product Phase Assigned to Stream Name	1 Vapour 21-D	24 Liquid 7-SBA
Temperature - C	85.04	99.70
Pressure - kPa	101.00	101.00
n-Butane - Mole Frac	0.000686	0.000000
1-Butene - Mole Frac	0.000091	0.000000
tert-Butanol - Mole Frac	0.155932	0.000254
2-Butanol - Mole Frac	0.299955	0.999322
H2O - Mole Frac	0.427789	6.75E-09
disecBEther - Mole Frac	0.115547	0.000424
Total Flow - kgmole/h	41.89	41.11

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
Date 93/11/01 Version 386|C2.02 Case Name DESTIL.SIM
Time 19:37:14 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal Column Name DSBE-PUR

**** Column Input ****

Number of Ideal Stages 20
Stage 1 Pressure 101.000 kPa
Stage 20 Pressure 101.000 kPa
Stage 1 Temperature Estimate 90.000 C
Stage 20 Temperature Estimate 120.000 C
Feed stream 26-COL-IN enters on stage 5
Overhead Vapour Estimated Flow 7.5100 kgmole/h
Side Exchanger on stage 1 is energy stream Q-C-DSBE
Side Exchanger on stage 20 is energy stream Q-R-DSBE
Overhead vapour product goes to stream 27-TOP-DSBE
Bottom liquid product goes to stream 28-DSBE
Stage 1 Liquid is assigned to stream LIQ-DSBE-1
Damping Factor is -0.05000

**** Specifications ****

1: Flow of the stage 20 Liquid is to be 0.3200 kgmole/h
2: Reflux Ratio of stage 1 is to be 4.000

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
 Date 93/11/02 Version 386|C2.02 Case Name DESTIL.SIM
 Time 1:11:01 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal Column Name DSBE-PUR

**** Stage Variables ****

Reflux Ratio 4.00000

Stg No	Press kPa	Temp C	Flow Rates (kgmole/h)				Duty GJ/h
			Liquid	Vapour	Feed	Draws	
1	101.0	87.3	141.0			35.2 V	-5.868
2	101.0	92.7	143.5	176.2			
3	101.0	94.8	144.5	178.7			
4	101.0	95.5	144.9	179.8			
5	101.0	95.8	181.8	180.1	35.6		
6	101.0	97.7	183.4	181.5			
7	101.0	98.3	184.1	183.0			
8	101.0	98.5	184.7	183.7			
9	101.0	98.7	185.6	184.4			
10	101.0	98.9	186.7	185.3			
11	101.0	99.4	187.3	186.4			
12	101.0	101.3	186.5	186.9			
13	101.0	106.0	187.3	186.2			
14	101.0	112.6	193.5	187.0			
15	101.0	117.3	200.6	193.1			
16	101.0	119.4	205.0	200.3			
17	101.0	120.2	207.1	204.7			
18	101.0	120.5	208.1	206.8			
19	101.0	120.6	208.8	207.8			
20	101.0	120.7		208.5		0.3 L	7.331

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
 Date 93/11/01 Version 386|C2.02 Case Name DESTIL.SIM
 Time 19:37:14 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal Column Name DSBE-PUR

**** Products ****

Leaving from stage Product Phase Assigned to Stream Name	1 Vapour 27-TOP-DSBE	20 Liquid 28-DSBE
Temperature - C	87.26	120.69
Pressure - kPa	101.00	101.00
n-Butane - Mole Frac	0.000785	0.000000
1-Butene - Mole Frac	0.000108	0.000000
tert-Butanol - Mole Frac	0.181666	0.000000
2-Butanol - Mole Frac	0.352064	0.000117
H2O - Mole Frac	0.337129	0.000000
disecBEther - Mole Frac	0.128249	0.999883
Total Flow - kgmole/h	35.24	0.32

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Escola de Engenharia Maua
 Date 93/11/01 Version 386|C2.02 Case Name SEP-LL.SIM
 Time 19:35:27 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal

Stream	22-LL-IN	23-LL-ORG	24-VENT	25-H2O
Vapour frac.	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
Temperature C	50.0000*	50.0000	50.0000	50.0000
Pressure kPa	101.0000*	101.0000	101.0000	101.0000
Molar Flow kgmole/h	41.8857*	35.5628	0.0000	6.3228
Mass Flow kg/h	2370.3481	2240.3823	0.0000	129.9657
LiqVol Flow m3/h	2.9254	2.7898	0.0000	0.1356
Enthalpy kJ/h	-1.06570E+06	-860671.0042	0.0000	-205035.7343
n-Butane mole frac.	0.0007*	0.0008	0.0286	0.0002
1-Butene mole frac.	0.0001*	0.0001	0.0072	0.0000
tert-Butanol mole frac.	0.1559*	0.1800	0.1821	0.0204
2-Butanol mole frac.	0.3000*	0.3489	0.1387	0.0246
H2O mole frac.	0.4203*	0.3341	0.4649	0.9547
diisobutyl ether mole frac.	0.1116*	0.1361	0.1785	0.0001

PROJETO DAS COLUNAS DE DESTILACAO - PROCESSO SBA

M&S INDEX = 930,6
Tempo de depreciacao = 8 anos

COLUNA : SEPARADORA DE C4S

Numero de estagios 9
Eficiencia = 0,4
Vazao de vapor = 2740 lbmol/h
Densidade vapor = 0,783 lb/ft³
Densidade liquido = 33,84 lb/ft³
Massa Molec vap = 56,99

H = 51,75 ft
At = 55,26 ft²
Dt = 8,39 ft

Custo instalado = 295510 US\$

COLUNA : SEPARADORA DE SBA

Numero de estagios 24
Eficiencia = 0,6
Vazao de vapor = 660,3 lbmol/h
Densidade vapor = 0,15 lb/ft³
Densidade liquido = 45,38 lb/ft³
Massa Molec vap = 73,26

H = 92,00 ft
At = 33,44 ft²
Dt = 6,52 ft

Custo instalado = 358658 US\$

COLUNA : SEPARADORA DE DSBE

Numero de estagios 20
Eficiencia = 0,6
Vazao de vapor = 459 lbmol/h
Densidade vapor = 0,251 lb/ft³
Densidade liquido = 40,82 lb/ft³
Massa Molec vap = 130,21

H = 76,67 ft
At = 33,72 ft²
Dt = 6,55 ft

Custo instalado = 311268 US\$

CUSTO TOTAL :

Custo instalado = 965437 US\$

Custo anualizado = 120680 US\$/ano

APÊNDICE 4

PINCH

Stream Name	Supply Temp. (C)	Target Temp. (C)	Heat Cap. Flowrate (kW/C)	Enthalpy Change (kW)	Stream Type
1-AL-BUT	25.00	160.00	1.92	259.16	COLD
2-AL-AGUA	25.00	160.00	1.17	158.27	COLD
3-EF-REAT	160.00	50.00	36.39	-4002.78	HOT
4-REC-AGUA	50.00	160.00	7.06	777.00	COLD
5-AL-C-BUT	50.00	56.40	25.72	164.61	COLD
6-C-C-BUT	54.80	54.30	13922.78	-6961.39	HOT
7-R-C-BUT	145.60	150.50	1465.00	7178.50	COLD
8-C-C-SBA	91.10	85.00	478.51	-2918.89	HOT
9-R-C-SBA	99.60	99.70	28441.66	2844.17	COLD
10-AL-LL	85.00	50.00	15.55	-544.13	HOT
11-AL-DSBE	50.00	80.70	1.78	54.59	COLD
12-C-C-DSBE	92.70	87.30	301.85	-1630.00	HOT
13-R-C-DSBE	120.60	120.70	20363.89	2036.39	COLD
14-REC-BUT	54.30	160.00	47.34	5003.58	COLD

PINCH

TARGETS

dtmin =	10.00 C		
Tpinch(interval) =	87.70 C		
Tpinch(hot) =	92.70 C		
Tpinch(cold) =	82.70 C		
Qhmin =	14054.31 kW		
Qcmin =	11635.24 kW		
Units	Shells	Area(m2)	
Above :	8	14	554
Below :	11	13	816
Total :	19	27	1370
Energy	Capital	Total	
Costs(\$/yr)	1611308	231710	1843018

BIBLIOGRAFIA

ABIQUIM **Anuário da Indústria Química Brasileira 1991**. Associação Brasileira das Indústrias Químicas, 1991.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE Journal**, Vol. 21, No. 1, 1975.

AHMAD, S.; SMITH, R. Targets and Design for Minimum Number of Shells in Heat Exchanger Networks. **Chem. Eng. Res. Des.**, Vol. 67, Sept. 1989.

AHMAD, S.; LINNHOFF, B.; SMITH, R. Design of Multipass Heat Exchangers : an Alternative Approach. **Transactions of the ASME.**, Vol. 110, May 1988.

BROOKS, W. B.; MCKETTA, J. J. The Solubility of 1-Butene in Water. **Petroleum Refiner**, Vol. 34, No. 2, 1955.

COPE, C. S. Equilibria in the Hydration of Propylene and of Butylenes. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Vol. 11, No. 3, 1966.

DAUCH, S. **Petroquímica União S.A. - Descrição do Processo**. Publicação interna - Petroquímica União S.A., 1974.

DEUTSCHE TEXACO AG; NEIER, W.; WEBERS, W.; OSTWALD, W. **Verfahren zur Herstellung von niederen Alkoholen**. EP 0 043 049. März 2, 1983.

DEUTSCHE TEXACO AG; NEIER, W.; WEBERS, W.; OSTWALD, W. **Process for the production of a lower aliphatic alcohol**. US 4 456 776. Jun. 26, 1984.

DOHERTY, M. F.; CALDAROLA, G. A. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, Vol. 24, No. 4, 1985.

DOOLITTLE, A. K. **The Technology of Solvents and Plasticizers.** John Wiley & Sons, Inc, 1954.

DOUGLAS, J. M. A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis. **AIChE Journal**, Vol. 31, No. 3, 1985.

DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Processes.** McGraw-Hill Book Company, 1988.

EVANS, L. Process Modeling : What Lies Ahead. **Chemical Engineering Progress**, Oct. 1990.

FERRIGNO, C. A.; WESTPHALEN, D. L. Localização de azeótropos ternários. **XI Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia.** São Carlos, 1992.

FRASER, D. M.; GILLESPIE, N. E. The Application of Pinch Technology to Retrofit Energy Integration of an entire Oil Refinery. **Trans. IChemE**, Vol. 70, Part A, July 1992.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; MICHELSEN M. L.; RASMUSSEN, P.; PRAUSNITZ, J. M. Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients. **Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.**, Vol. 16, No. 4, 1977.

GUPTA, V. P.; DOUGLAS, W. J. M. Diffusion and Chemical Reaction in Isobutylene Hydration Within Cation Exchange Resin. **AIChE Journal**, Vol. 13, No. 5, 1967.

HAHN, H. D.; DÄMBKES, G.; RUPPRICH, N. Butanols. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Vol A4.** Wolfgang Gerhartz, 1985.

HATCH, L. F.; MATAR, S. From hydrocarbons to petrochemicals. Part 12 - Chemicals from C4's. **Hydrocarbon Processing**, Aug. 1978.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering.** John Wiley & Sons, 1981.

HILL, C. G. Jr **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design.** John Wiley & Sons, Inc., 1977.

HYDROCARBON PROCESSING. Butanol, sec.- **Petrochemical Handbook'89**, Nov. 1989.

HYPROTECH **HYSIM User's Guide.** Hyprotech Ltd, 1991.

IBANEZ, H. A. M.; ODLOAK, D.; QASSIM, R. Y. Algoritmo de Simulação para Projeto de Redes de Trocadores de Calor. **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, São Paulo, 1988.

KARP, A. D.; RUTKOWSKI, M. A.; WELLS, C. J. Debottlenecking of Refinery Units Using Pinch Technology. **1989 NPRA Annual Meeting, San Francisco**, 1989.

KING, C. J. **Separation Processes.** McGraw-Hill Book Company, 2nd. Edition 1980.

KNIGHT, J. R.; DOHERTY, M. F. Optimal Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 28, No. 5, 1989.

KNIGHT, J. R.; DOHERTY, M. F. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 5. Columns with Nonnegligible Heat Effects. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, Vol. 25, No. 2, 1986.

KOTAS, T. J. Exergy Method of Thermal and Chemical Plant Analysis. **Chem. Eng. Res. Des.**, Vol. 64, May 1986.

KOVACH, III, J. W.; SEIDER, W. D. Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for the System sec-Butyl Alcohol - Di-sec-butyl Ether - Water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Vol. 33, No. 1, 1988.

KOVACH, III, J. W.; SEIDER, W. D. Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results. **AIChE Journal**, Vol. 33, No. 8, 1987.

LEE, K. F.; MASSO, A. H.; RUDD, D. F. Branch and Bound Synthesis of Integrated Process Design. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, Vol. 9, No. 1, 1970.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas. Volume 1 - cinética química aplicada.** Editora Edgard Blücher Ltda., 1976.

LEVY, S. G.; VAN DONGEN, D. B. DOHERTY, M. F.; **Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 2. Minimum Reflux Calculations for Nonideal and Azeotropic Columns. Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 24, No. 4, 1985.**

LEVY, S. G.; DOHERTY, M. F. **Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 4. Minimum Reflux Calculations for Multiple-Feed Columns. Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 25, No. 2, 1986.**

LINNHOFF, B.; VREDEVELD, D. R. **Pinch Technology has come of age. Chemical Engineering Progress, July 1984.**

LINNHOFF, B. **New Concepts in Thermodynamics for Better Chemical Process Design. Chem. Eng. Res. Des., Vol 61, July 1983.**

LINNHOFF, B. et al. **A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy.** The Institution of Chemical Engineers - UK, 1982.

LINNHOFF, B.; KOTJABASAKIS, E.; POLLEY, G. T. **Painting the Total Picture. Chemical Processing Technology International 1989-90.** Cornhill Publications Limited, 1990.

LINNHOFF, B.; TURNER, J. A. **Simple Concepts in Process Synthesis Give Energy Saving and Elegant Designs. The Chemical Engineer, Oct. 1980.**

LINNHOFF, B.; FLOWER, J. R. **Synthesis of Heat Exchanger Networks. AIChE Journal, Vol. 24, No. 4, 1978.**

LINNHOFF, B.; DUNFORD, H.; SMITH, R. **Heat Integration of Distillation Columns into Overall Processes. Chemical Engineering Science, Vol. 38, No. 8, 1983.**

LINNHOFF B.; AHMAD, S. **Cost Optimum Heat Exchanger Networks - 1. Minimum Energy and Capital Using Simple Models for Capital Cost. Computers chem. Engng., Vol. 14, No. 7, 1990.**

MACIEL, M. R. W. PhD. Thesis, Leeds University, Inglaterra, 1989.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.**, Vol. 20, No. 2, 1981.

MALONE, M. F.; GLINOS, K.; MARQUEZ, F. E.; DOUGLAS, J. M. Simple, Analytical Criteria for the Sequencing of Distillation Columns. **AIChE Journal**, Vol. 31, No. 4, 1985.

MARUZEN SEKIYU K.K.; OSAMU MATSUMOTO. Hydration of Olefin. JP 57-70828. May, 1 1982.

MORRIS, C. G.; SIM W. D.; VYSNIAUSKAS, T. An Interactive Approach To Process Simulation. **Chemical Engineering Progress**, Sept. 1985.

NEIER, W.; STREHLKE, G.; 2-Butanone. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Vol A4**. Wolfgang Gerhartz, 1985.

NISHIDA, N.; STEPHANOPOULOS, G.; WESTERBERG, A. W. A Review of Process Synthesis. **AIChE Journal**, Vol. 27, No.3, 1981.

PALEOS, J.; VASSILIOU, B.; MACHADO, A. Resina de Troca Iônica - "Aplicações Especiais" - A Aplicação da Troca Iônica em Processos Químicos. **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, São Paulo, 1988.

PERRY, R. H.; CHILTON C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5a. ed., Guanabara Dois, 1980.

PETRUS, L.; ROO, R.W.; STAMHUIS, E.J.; JOOSTEN, G.E.H. Kinetics and Equilibria of the Hydration of Linear Butenes over a Strong Acid Ion-Exchange Resin as Catalyst. **Chemical Engineering Science**, Vol.41, No 2, 1986.

PETRUS, L.; STAMHUIS, E. J.; JOOSTEN, G. E. H. Thermal Deactivation of Strong-Acid Ion Exchange Resins in Water. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, Vol. 20, No.2, 1981.

PHAM, H. N.; DOHERTY, M. F. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - I. Heterogeneous Phase Diagrams. **Chemical Engineering Science**, Vol. 45, No. 7, 1990a.

PHAM, H. N.; DOHERTY, M. F. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - II. Residue Curve Maps. **Chemical Engineering Science**, Vol. 45, No. 7, 1990b.

PHAM, H. N.; DOHERTY, M. F. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - III. Column Sequences. **Chemical Engineering Science**, Vol. 45, No. 7, 1990c.

PIOVESANI, P. D. **Influência dos Coeficientes de Película na Otimização de Redes de Trocadores de Calor**. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1990.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 2nd ed., Prentice-Hall International Series, 1986.

PREZELJ, M. Pool octanes via oxygenates. **Hydrocarbon Processing**, Sept. 1987.

PREZELJ, M.; KOOG, W.; DETTMER, M. Sec-butanol by direct hydration. **Hydrocarbon Processing**, Nov. 1988.

QUÍMICA E DERIVADOS. Polo Petroquímico do Sul. n. 256, Set. 1988.

REID, R.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4.ed. McGraw-Hill Book Company, 1988.

RUDD, D.; POWERS, G. J.; SIROLA, J. J. **Process Synthesis**. Prentice-Hall, Inc., 1973.

SANDLER, S. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 2.ed. John Wiley & Sons, Inc., 1989.

SEADER, J. D.; WESTERBERG, A. W. A Combined Heuristic and Evolutionary Strategy for Synthesis of Simple Separation Sequences. **AIChE Journal**, Vol. 23, No. 6, 1977.

SHAH, J. V.; SPRIGGS, H. D. Pinch Technology Applications in Corn Processing. **Sugar y Azucar**, Vol. 81, No.12, 1986.

SIROLA, J. J.; RUDD, D. F. Computer-Aided Synthesis of Chemical Process Designs. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, Vol.10, No.3, 1971.

SMITH, R.; LINNHOFF, B. The Design of Separators in the Context of Overall Processes. **Chem. Eng. Res. Des.**, Vol. 66, May 1988.

SØRENSEN, J. M.; ARLT, W. **Liquid-Liquid Equilibrium - Vol. V, Part 1 - Binary Data**. DECHEMA Chemistry Data Series, 1979

STEPHENSON, R. M.; MALANOWSKI, S. **Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds**. Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987.

STICHLMAIR, J.; FAIR, J. M.; BRAVO, J. L. Separation of Azeotropic Mixtures via Enhanced Distillation. **Chemical Engineering Progress**, Jan. 1989.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV : An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 64, April 1986.

TABOREK, J. **Guidelines for Estimation of Fouling for Heat Exchanger Design**. Unpublished paper.

TEDDER, D. W.; RUDD, D. F. Parametric Studies in Industrial Distillation. **AIChE Journal**, Vol. 24, No. 2, 1978.

TJOE, T. N.; LINNHOFF, B. Using Pinch Technology for Process Retrofit. **Chemical Engineering**, April 28, 1986.

TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA, OKUMURA, Y.; SAKAKIBARA, T.; KANEKO, K. **Process for production of secondary alcohols**. EP 0 055 522. July, 31 1985.

TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA, OKUMURA, Y.; KAMIYAMA, S.; FURUKAWA, H.; KANEKO, K. **Process for hydration of olefins.** EP 0 127 486. July, 16 1986.

TOWNSEND, D. W.; LINNHOFF, B. **Heat and Power Networks in Process Design.** **AIChE Journal**, Vol. 29, No. 5, 1983.

TRIGUEROS, D.; CORONADO-VELASCO, C.; GOMEZ-MUNOZ, A.; **Synthesize Simple Distillation the Thermodynamic Way.** **Chemical Engineering**, Aug. 1989.

UOP INC.; IMAI, T. **Production of Alcohols.** US 4 357 479. Nov. 2, 1982.

VAN DONGEN, D. B.; DOHERTY, M. F. **Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 1. Problem Formulation for a Single Column.** **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, Vol. 24, No. 4, 1985.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D.; SEBASTIAN, D. H. **Bifurcation Analysis in Heterogeneous Azeotropic Distillation.** **AIChE Journal**, Vol. 35, No. 9, 1989.

ABSTRACT

APPLICATION OF PROCESS SYNTHESIS TECHNIQUES ON THE CONCEPTION OF AN INTEGRATED 2-BUTANOL PLANT

Process synthesis is a recent research area in chemical engineering concerned with systematization of the conceptual design of chemical processes.

In this work, a flowsheet for 2-butanol production was conceived, using process synthesis techniques. The chosen reaction path was the hydration of linear butenes over a strong acid ion-exchange resin as catalyst.

Following a decision hierarchy, this work was divided in three steps: reactor design; separator and recycle system; and heat exchanger network and utilities.

At the reactor design step, a simplified design was performed in order to identify its design variables and the equipment cost estimate. At the separation system step, the separation equipment was chosen, sequenced and preliminarily designed. The separation system is composed by three distillation columns: butenes separator, 2-butanol separator and di-sec-butyl-ether separator. For the evaluation of the heat exchanger network cost and the utilities consumption, PINCH Technology was applied, which eliminates the need of the heat exchanger network design.

By this way, the production cost of 2-butanol, considering the most important equipment, was calculated. It was concluded that the optimum values of the design variables: butenes conversion in the reactor and butenes concentration in the purge stream were around 60% and 40%, respectively.