

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Projeto Conceitual de Plantas Alcoolquímicas

Autora: Maria Cristina de Araújo

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de doutora em Engenharia Química

04

Dezembro

2009

Campinas – São Paulo

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Araújo, Maria Cristina de
Ar15p Projeto conceitual de plantas alcoolquímicas / Maria
Cristina de Araújo. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Rubens Maciel Filho.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Álcool. 2. Acetatos. 3. Hidrogênio. 4.
Esterificação (Química). 5. Ácido acético. I. Maciel
Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Alcoholchemistry Plants Conceptual Projects

Palavras-chave em Inglês: Ethanol, Acetate, hydrogen, Esterification,
Acetic acid

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

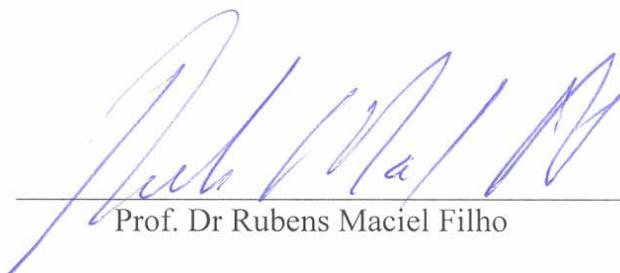
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Francisco Maugeri Filho, Suzimara Rosilho de
Andrade, Delba Nisi Cosme Melo, Eduardo Netto de
Souza

Data da defesa: 04/12/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

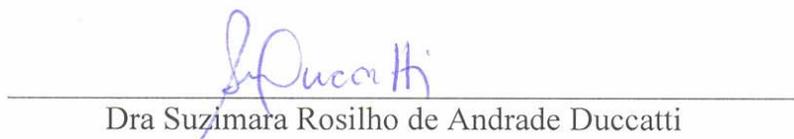
Tese de Doutorado defendida por Maria Cristina de Araújo, e aprovada em 04 de Dezembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



Prof. Dr Rubens Maciel Filho



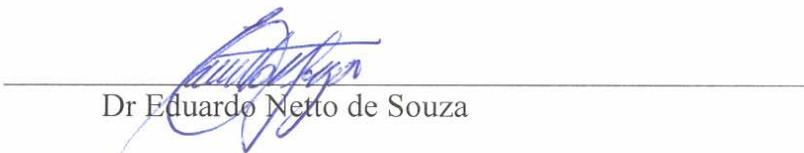
Prof Dr Francisco Maugeri Filho



Dra Suzimara Rosilho de Andrade Duccatti



Dra Delba Nisi Cosme Melo



Dr Eduardo Netto de Souza

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pela Engenheira Maria Cristina de Araújo e aprovada pela comissão julgadora em 04 de dezembro de 2009

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Rubens Maciel Filho', is positioned above a horizontal line. The signature is stylized and cursive.

Prof Dr Rubens Maciel Filho

Ave
Gratia Plena
Dvminvs Tecum
Benedicta Tv In
Mvlieribvs



Dedico: Aos Pobres e Pequenos desse nosso Brasil.
Que a Simplicidade e a Educação te façam uma grande Nação
Com a Benção de Nossa Senhora Aparecida.
Ao Antônís amor sempre amor, que Deus seja por nós hoje e sempre.
Ao Paizinho Waldyr e a Mãezinha Christina Deus lhes pague.
“Deus nos pôs no mundo para os outros” {Dom Bosco}

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Rubens Maciel Filho pela orientação e oportunidade de um caminho novo pelos velhos desafios da Engenharia Química.

À Professora Doutora Maria Regina Wolf Maciel pela força e presença solidária.

Ao Professor Doutor Renato Sprung pela colaboração, um grande pesquisador.

À Universidade Estadual de Campinas pelo estímulo financeiro e desafio docente proposto pela Bolsa de Instrutores Graduados (BIG), muito agradecida, pelo grande privilegio.

Ao Padre Paulo Roberto Rodrigues amigo e incentivador com a palavra inspirada na Liturgia que espelha o Reinado do Amor Católico e verdadeiramente Universal.

Às pessoas que estiveram ao meu lado: Gustavo Paim, Telma Franco, Maria Teresa Rodrigues, Maria Teresa Kakuta, Roger Zemp, Fransciscone, Sônia, Everson, Milton Mori, Edson Fugita, Edinara, Florentino, Julio Maia, Eduardo (Urso), Edvaldo, Leonardo Rosa, Vanessa Ito, Uriam, Caliane, Rodrigo e Mylene, André Jardini, Lamia, Nadson, Agremis, Gláucia e Jéferson, Cristiane, Mario e Elenise, Newtinho, Playciene, Delba e Eduardo, Betânia, Paulo, Emmanuela, Felix Farias (músico da banda “A Prosa”), Silvino, Márcia Gonçalves, Anderson Lopes, Angelina Borges, Arlindo Mattos, François Silva, Henri, Helena Alves, Oscar Alves, Flávio Fonseca, Paulo Henrique, Walquiria Gomes, Walter Navarro, Demétrios, Eleni Stavrou, a Comunidade do Lumem Christi, e a Comunidade do Bom Pastor.

Em memória ao meu Avô Randolpho. As tuas palavras me incentivam a chegar até as estrelas com alegria, tua certeza é a minha esperança.

Aos meus primeiros amores, Waldyr e Christina pelas orações, aos meus irmãos; Demétrios, Elena e Estanislau, e aos pequenos e muito amados sobrinhos: Marina, Alexandre, Emmanuelle e Francisco.

A Deus que é a minha rocha e meu refúgio..

A vida pede

Que eu chegue a ti, Senhor, por um caminho seguro e reto (...). Que eu não deseje agradar nem receie desagradar senão a ti.

Tudo o que passa torne-se desprezível a meus olhos por tua causa, Senhor, e tudo o que te diz respeito me seja caro, mas tu, meu Deus, mais do que o resto. Qualquer alegria sem ti me seja fastidiosa, e nada eu deseje fora de ti. Qualquer trabalho, Senhor, feito por ti me seja agradável e insuportável aquele de que estiveres ausente. Concede-me a graça de erguer continuamente o coração a ti e que, quando eu caia, me arrependa.

Torna-me, Senhor meu Deus, obediente, pobre e casto; paciente, sem reclamação; humilde, sem fingimento; alegre, sem dissipação; triste, sem abatimento; reservado, sem rigidez; ativo, sem leviandade; animado pela coragem de tua presença, sem desânimo; sincero, sem duplicidade; fazendo o bem sem presunção; corrigindo o próximo sem altivez; edificando-o com palavras e exemplos, sem falsidade.

Dá-me, Senhor Deus, um coração vigilante que nenhum pensamento curioso arraste para longe de ti; um coração nobre que nenhuma afeição indigna debilite; um coração reto que nenhuma intenção equívoca desvie; um coração firme que nenhuma adversidade abale; um coração livre que nenhuma paixão subjogue.

Concede-me, Senhor meu Deus, uma inteligência que te conheça, uma vontade que te busque, uma sabedoria que te encontre, uma vida que te agrade, uma perseverança que te espere com confiança e uma confiança que te possua, enfim. Amém

Santo Tomás de Aquino

Fazer tudo como se sua realização só dependesse de mim; e fazer tudo como se o resultado de minha ação só dependesse de Deus.

Santo Inácio de Loyola

Depois da soberba vem a desonra, mas com os humildes está a sabedoria.

Provérbios 11,2

O Senhor dará fortaleza ao seu povo! O Senhor abençoará o seu povo com a paz!

Salmo 29, 11

Quão magníficas são tuas obras, Senhor, fizeste com sabedoria todas as coisas.

Salmo 104, 24

Nosso Deus é ternura, Deus que nos dá o seu amor, que nos reserva os seus planos e transborda de amor.

Taizé

Por certo me citareis este provérbio: “Doutor cura-te a ti mesmo!” “Em verdade vos digo nenhum profeta é aceito em sua terra”

Lucas 4,23-24

A Água

Aqui chegando Senhor o que poderemos te dar...Um simples coração e uma vontade de cantar. Recebe o nosso louvor e tua paz vem nos dar. A tua graça Senhor melhor que a vida, será, e o teu amor em nós será manancial de água boa a jorrar pra nossa sede estancar.

Mantra

Deus, responde-me depressa, pois meu alento se extingue! Não me escondas a tua face: eu ficaria como os que baixam à cova. Faze-me ouvir o teu amor pela manhã, pois em ti que eu confio. Indica-me o caminho a seguir, pois a ti elevo a minha alma.

Salmo 143,7-8

Dom Frei Luiz Cappio lhe agradeço do fundo do coração, pela fé e esperança nas obras de Deus e mais por não ter colocado até o fim a sua vida e esperança em um homem que um dia também acreditei que estaria ao lado dos Humildes, isso é utopia ainda para o Brasil. Por outro lado obras Faraônicas que todos sabem servem para prover os cofres sempre cheios de poucos com direito a pedir aplausos da sociedade excluída e subjugada em direitos básicos são fartamente promovidas por gananciosos de poder que nada mais é que o uso da força do dinheiro que esquecem não lhe pertencer pra dizer das imensas obras que foram capazes de fazer, mas sem nunca mencionar em sua vaidade que foram capazes de desvalorizar, e humilhar a vida de muitos na velha história também imperial. A Transposição do Rio São Francisco, o velho Chico, que nascestes em Minas eu também e como são belas as suas nascentes na Serra da Canastra (Serra das Cestas de Água Pura). Não queria ver você morrer assim sem fazer nada, então fica o meu lamento, pois tão só se diz que as reservas de água são o Sagrado bem de uma nação, mas ninguém me perguntou se podiam fazer isso com você, eu assim mesmo deixo o meu Grito: **Não façam isso com o Rio São Francisco**. Os velhos de Brasília não são eternos, mas os velhacos têm imunidade para tanto, pois acendem uma vela para Deus e o outra para o Diabo e estes nunca são responsáveis pelos próprios atos desde que as glórias e as propinas sejam feitas.

RESUMO

Este trabalho tem por finalidade propor o projeto conceitual de plantas alcoolquímicas a partir de dados experimentais de reações químicas em escala de laboratório, utilizando Simulador Comercial, no caso *Aspen Plus* (Versão 2006).

A exaustão das fontes de energia baseada em combustíveis fósseis e as preocupações ambientais em torno do aumento do dióxido de carbono e do aquecimento global são crescentes. Assim, o uso de energia renovável/sustentável é uma realidade. Nos últimos trinta anos, a produção de etanol da cana-de-açúcar no Brasil avançou para 17 bilhões de litros, com perspectivas de atingir 35,7 bilhões de litros em 2012-2013 de acordo com dados UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar).

O Brasil tem a grande oportunidade de desenvolver e usar derivados do etanol, ou seja, fazer uso inteligente da chamada Alcoolquímica e a partir de dois átomos de carbono gerar todos os produtos feitos à base de petróleo, de forma integrada ambientalmente e de maneira capaz a se ter uma alta sustentabilidade global.

A Planta de Esterificação do Etanol com ácido acético em fase vapor empregando o pentóxido de nióbio hidratado (nome comercial: ácido nióbico) teve como suporte a pesquisa de Oliveira (1991) e Oliveira e Nascimento (1991) quanto à cinética para o reator. As plantas projetadas tiveram como escopo a alta pureza dos produtos e reagentes remanescentes no processo com a finalidade de serem reciclados e responderem a qualidade tanto ambiental quanto comercial. Foi seguida a premissa de se procurar usar apenas um solvente, além da água que, ao contrário da maioria dos processos industriais, ao final é obtida com alta de pureza. Foram projetadas duas plantas denominadas configuração Ω e configuração Σ .

Da série de testes experimentais realizados por Araújo (2003) e Araújo e Sprung (2003), foi escolhido o catalisador do tipo hidrotalcita calcinado a 650°C composto de cobalto e alumínio, uma vez que este foi mais seletivo em relação aos produtos obtidos (etileno, acetaldeído, acetato de etila, hidrogênio e traços de éter etílico). A planta usando este catalisador também gerou produtos com alta pureza como o acetato de etila, etileno e água, sendo o hidrogênio 100% puro e o acetaldeído com faixas de 95,5 a 99,9% tendo como resíduos os azeótropos formados com a água e o éter etílico, portanto não separáveis por técnicas convencionais.

ABSTRACT

The objective of this work has the purpose to conceptually design alcohol chemistries plants from experimental reactor data being used commercial simulator (Aspen Plus).

The exhaustion of the sources of energy based on fossil fuels and the environmental concerns about the increase of the carbon dioxide and of the global heating are growing. In this way, the use of renewable and maintainable energy is a reality. In the last thirty years, the production of ethanol of the sugar-cane in Brazil moved forward 17 billion liters, with perspectives of reaching 35,7 billion liters in 2012-2013 in agreement with data from UNICA ((Union of the Industry of Sugar-Cane).

Brazil has the large opportunity to develop and to use derived of the ethanol, in other words, to do intelligent use of the call Alcohol-chemistry and starting from two atoms of carbon to generate large quantity of products originally based on petroleum, in way integrated with the environment.

The Plant of ethanol esterification with acetic acid in vapor phase using the pentoxide niobic hydration (trade name: acid niobic) had as support the works of Oliveira (1991) and Oliveira and Nascimento (1991) in relation to the kinetics for the reactor. The projected plants had as mark the purity of the products and of the remaining reagents in the process with the purpose of recycle them and they answer the environmental and commercial qualities. The intention was to use only one solvent, besides the use of water that, contrarily to the most of the industrial processes, at the end, it is generated with high purity. Two plants were projected: the configuration Ω and the configuration Σ .

Of the series of tests accomplished by Araújo (2003) and Araújo and Sprung (2003), it was chosen the catalyst of the type hydrotalcite calcined at 650°C composed of cobalt and aluminum, because this was more selective in relation to the obtained products (ethylene, acetaldehyde, ethyl acetate, hydrogen and residues of ethyl ether). The plant using this catalyst also generated products with high purity as the ethyl acetate, ethylene and water being the hydrogen 100% pure and the acetaldehyde with strips from 95,5 to 99,9% having as residues the azeotropes formed with water and ethyl, which can not be separated by conventional processes.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
EPÍGRAFE	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO.....	ix
NOMENCLATURA	xi
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Reator de Leito Fixo	1
1.2 Colunas de Destilação	1
1.4 As Rotas Alcoolquímicas	2
1.5 Objetivos e Descrição da Tese.....	6
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Reator de Leito Fixo	8
2.1.1 Modelos de Projetos de Reatores.....	10
2.1.2 Métodos Numéricos para Reatores de Leito Fixo.....	14
2.1.3 Operação dos Reatores	17
2.1.4 Sistema de Controle dos Reatores	17
2.2 Colunas de Destilação	19
2.2.1 Modelos de Projetos de Colunas	21
2.2.2 Critérios de Otimização para Colunas.....	23
2.2.3 Operação das Colunas	25
2.2.4 Sistema de Controle das Colunas.....	26
2.3 Simulação e Síntese.....	27
2.4 Rotas Alcoolquímicas.....	29
2.4.1 Desidratação do Etanol.....	29
2.4.2 Desidrogenação do Etanol.....	32
2.4.3 Desidrogenação e Desidratação do Etanol.....	32
2.4.4 Esterificação do Etanol.....	35

	x
2.4.5 Oxidação do Etanol.....	37
CAPÍTULO 3 PLANTA DE PRODUÇÃO DE ACETATO DE ETILA.....	38
3.1 Esterificação do Etanol com Ácido Acético: Reator Experimental.....	38
3.2 Determinação da Densidade Aparente para o Catalisador de Nióbio.	40
3.3 Unidades do Fator de Frequência no Simulador <i>Aspen Plus</i>	40
3.4 Estudo das Misturas Binárias das Plantas Ω e Σ	47
3.5 Projeto Conceitual da Planta de Obtenção de Acetato de Etila	53
3.5.1 Configuração Ω	56
3.5.2 Configuração Σ	66
3.5.3 Consumo Energético Planta Ω	75
3.5.4 Consumo Energético Planta Σ	78
CAPÍTULO 4 PLANTA MUTI-PROPÓSITO NA OBTENÇÃO DE ACETALDEÍDO, ACETATO DE ETILA, HIDROGÊNIO E ETILENO.....	80
4.1 Desidrogenação e Desidratação do Etanol por Óxidos Mistos	80
4.2 Determinação da Pressão de Etanol no Reator Isotérmico.....	84
4.3 Determinação da Taxa de Formação de Etanol em Produtos para o Reator Hidrotalcita Cobalto Diferencial.	84
4.4 Determinação do Fator de Frequência Reator Hidrotalcita Cobalto Diferencial.....	85
4.5 Determinação do fator de frequência do reator hidrotalcita cobalto diferencial pseudo-homogêneo e com as unidades do Aspen Plus.....	85
4.6 Estudo das Misturas Binárias das Plantas α e β	90
4.7 Projeto Conceitual Planta de Obtenção de Acetaldeído, Acetado de Etila e Etileno	95
4.7.1 Configuração α	96
4.7.2 Consumo Energético Planta α	103
4.7.3 Configuração β	105
4.7.4 Consumo Energético Planta β	112
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	116
5.1 CONCLUSÕES.....	116
5.2 SUGESTÕES.....	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
APÊNDICE I.....	128
APÊNDICE II.....	148

NOMENCLATURA

MVA:	Monômero de acetato de vinila.
PVA:	Polímero de acetato de vinila.
M^{2+}	Metal divalente.
M^{3+}	Metal trivalente.
x	Razão molar dos cátions.
Y	Teor de água molecular.
d	Espaçamento entre planos no cristal.
θ	Ângulo de incidência da radiação de raios-X.
HCoAl	HDLs (hidrotalcitas) compostos de cobalto e alumínio.
Série 650	Catalisadores obtidos com a calcinação do precursor a 650°C.
ΔC	Gradientes de concentração.
ΔT	Gradientes de temperatura.
ρ	Densidade.
C_p	Calor específico.
$(\rho.C_p)_s$	Capacidade térmica sólido.
$(\rho.C_p)_f$	Capacidade térmica do fluido refrigerante.
F	Vazão molar de alimentação.
x_f	Composição molar da alimentação.
B	Vazão molar produto de fundo.
x_b	Composição molar do produto de fundo.
D	Vazão molar destilado.
x_d	Composição molar destilado
L	Razão de refluxo.
NRTL	Non random two liquid.

UNIQUAC	Universal quase-chemical.
-HOC	Hayden O'Connell (NRTL-HOC; UNIQ-HOC=UNIQUAC-HOC).
ELV	Equilíbrio líquido vapor.
ELLV	Equilíbrio líquido líquido vapor.
ρ_B	Densidade aparente.
r	Equação da taxa de reação em termos de modelo pseudo-homogêneo.
k	Fator de frequência.
k_0	Fator pré-exponencial.
E_a	Energia de ativação aparente.
R	Constante universal dos gases.
P_A	Pressão parcial do etanol.
P_B	Pressão parcial do ácido acético.
P	Pressão total.
P^s	Pressão de saturação.
y_i	Fração molar vapor componente 1 ou 2.
x_i	Fração molar líquido componente 1 ou 2.
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase vapor.
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i na fase líquida.
f_i^0	Fugacidade do componente i no estado padrão.
NIOBIO1	Reator com relação etanol/ácido acético 0,83; 691 tubos [1mx1’’].
NIOBIO2	Reator com relação etanol/ácido acético 1,85;139 tubos [1,3mkx1’’].
AACT1	Alimentação ácido acético misturador 1.
ETOH1	Alimentação etanol misturador 1.
N_2	Corrente de nitrogênio.
AACT2	Alimentação ácido acético misturador 2.

AACT	Fundo coluna 2 corrente de ácido acético.
ETOH2	Alimentação etanol misturador 2.
MIST1	Misturador 1.
MIST2	Misturador 2.
TROC	Trocadores de calor.
TROCA	Trocadores para o produto ficar na temperatura ambiente.
SEP	Separadores.
REATORE	Correntes de entrada dos reatores.
REATORS	Correntes de saída dos reatores.
COLUNAE	Correntes de entrada das colunas.
TOPO	Correntes de topo das colunas.
FUNDO	Correntes de fundo das colunas.
ENERG	Correntes de produtos na temperatura ambiente.
AGUAR	Correntes de água de reciclo.
AGUA	Correntes de água como produto.
SOLVENTE	Correntes de solvente.
ETANIDRO	Correntes de etanol anidro.
ETOHENT	Alimentação de etanol na temperatura ambiente.
ETOH	Alimentação de etanol na temperatura de reação.
PFRHIDRO	Reatores com catalisadores hidrotalcita cobalto.
ERECTOR	Correntes de entrada no reator PFRHIDRO.
SREATOR	Correntes de saída no reator PFRHIDRO.
ETI	Correntes de etileno.
ACT	Correntes de acetaldeído.
ACE	Correntes de acetato de etila.

Capítulo 1 Introdução

Este Capítulo descreve sucintamente os equipamentos mais importantes usados nas concepções das plantas alcoolquímicas propostas nesta tese, a saber, reator de leito fixo e colunas de destilação. O objetivo e também como o documento apresenta-se organizado.

1.1 Reator de Leito Fixo

Os reatores de leito fixo são equipamentos freqüentemente utilizados na indústria química, principalmente em reações catalíticas. O controle efetivo desses reatores é fundamental para se obter operações seguras. As principais deficiências na modelagem dos processos catalíticos com reatores de leito fixo se originam de cinéticas químicas incompletas ou imprecisas (Froment e Hofmann, 1987), mas diferentes modelos podem ser usados dependendo da finalidade da aplicação, como mostrado por Toledo (1999).

A formulação dinâmica determinística dos reatores de leito fixo consiste de equações diferenciais parciais para o balanço de massa, energia, momento e da continuidade com apropriadas condições iniciais e de contorno. As variáveis independentes consistem de uma ou mais dimensões espaciais, dependendo da dimensionalidade do modelo e do tempo (Toledo, 1999).

O reator de leito fixo tem muitas vantagens, das quais se destacam, notadamente, a simplicidade de operação e, conseqüentemente, baixo custo de construção e manutenção. A fixação das partículas catalíticas no leito desonera as unidades de separação a jusante e permite uma larga flexibilidade de operação da planta (Toledo, 1999). Este tipo de reator, por estas características, foi o escolhido nas propostas conceituais de processos.

1.2 Colunas de Destilação

A destilação é um processo de separação difusional interfases, onde há pelo menos uma fase líquida em contato com uma fase vapor em cada estágio. Se o tempo de contato entre as fases em cada estágio for suficiente, as espécies químicas distribuem-se entre as fases de acordo com os critérios de equilíbrio termodinâmico. A simulação de colunas de destilação usando pratos como interno da coluna é a principal suposição que consiste do modelo de estágio de equilíbrio (Schimitz, 2002).

Na prática, no entanto, isto não ocorre e parâmetros de eficiências de estágios e de componentes devem ser considerados (Noriler et al., 2007 e Reis et al., 2006).

A modelagem da coluna de destilação de pratos é dividida em três partes: a modelagem de um prato genérico, a modelagem do refeedor de equilíbrio e a modelagem do condensador. Esta divisão é devido às características próprias das equações de cada um destes estágios. As equações que compõem o modelo de estágio de equilíbrio são conhecidas como equações “MESH” (Balanços de massa; Relações de equilíbrio; somatório de frações molares e balanços entálpicos de energia) (Wang e Henke, 1966).

1.4 As Rotas Alcoolquímicas

O setor industrial brasileiro produz etileno, óxido de etileno, butanol, octanol, acetaldeído, ácido acético, acetato de etila, acetato de butila, butadieno e outros produtos em menor escala a partir do etanol. Parte da tecnologia aplicada não é recente, mas local, uma vez que a indústria canvieira sempre abasteceu o mercado de forma razoável com etanol e, assim, o seu uso como matéria-prima na indústria química remonta a 1920 (Jewur, 1984) e (Menezes, 1980).

Derouane et al. (1978) investigaram a conversão de metanol e etanol em hidrocarbonetos sobre zeólitas e, partindo-se deste conhecimento, nota-se que mesmo o etanol possuindo o hidrogênio β , o mecanismo é essencialmente o mesmo, só que o etanol desidrata diretamente a etileno sem passar pelo éter como no caso do metanol. A desidratação catalítica de etanol sobre zeólitas-cation-substituídas é inversamente relacionada ao tamanho e ao estado de valência do cátion. Portanto, a forma H^+-Z , é o mais ativo catalisador para a desidratação.

Na Nova Zelândia, tem-se uma planta que transforma metanol em gasolina e esta é responsável pelo atendimento de 1/3 das necessidades do país (Chang et al., 1987).

As zeólitas ZSM-5 e ZSM-11 em pressão ambiente e com diferentes temperaturas e vazões de alimentação de etanol no reator produziram em fase líquida hidrocarbonetos aromáticos da faixa C_7-C_{13} com a predominância de Xilenos (Jr Bernadi & Vichi, 1989).

Alguns mecanismos tipo íons carbênio explicam a aromatização segundo uma seqüência inicial de cicloadição “concentrada” de olefinas C_2-C_4 e seus íons carbênios, conforme o esquema apresentado na Figura 1.1 a partir do etanol (Dejaifve et al., 1980).

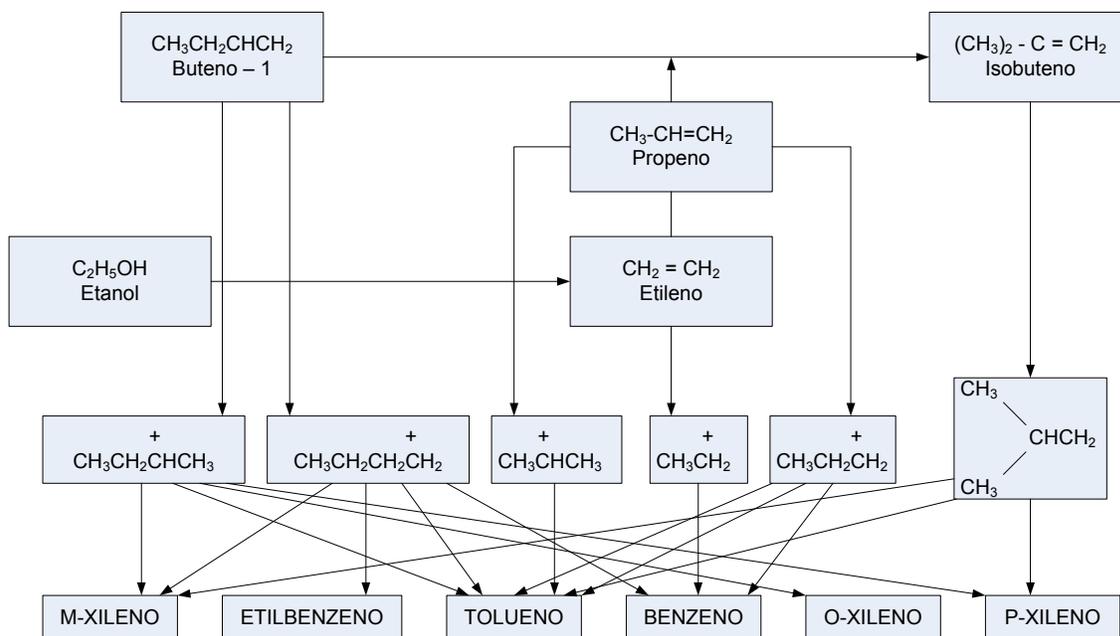
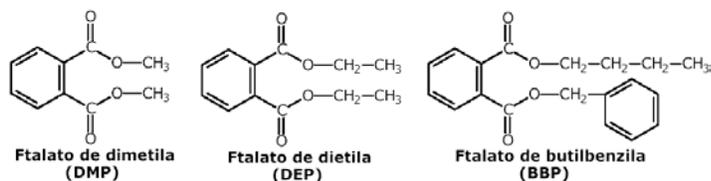


Figura 1.1: Esquema de cicloadição concentrada de olefinas (Jr Bernardi, 1989)

Processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de interesse comercial principalmente nas áreas de solventes, extractantes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas, e como intermediário químico para indústrias farmacêuticas, herbicidas e pesticidas. São divididos em três classes:

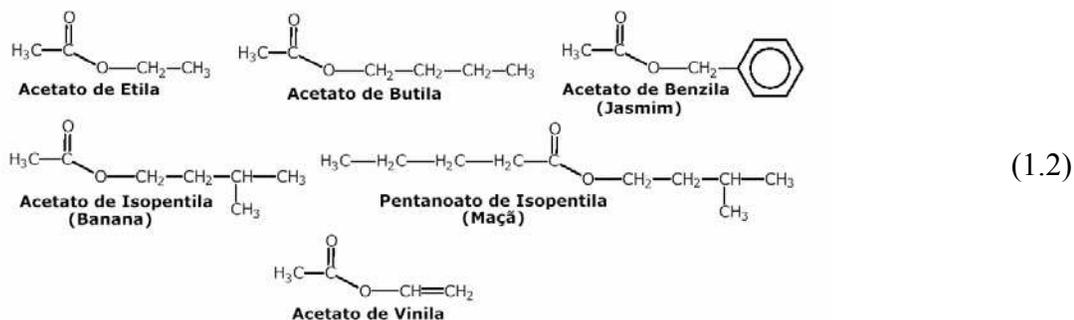
1. Classe dos ftalatos: ésteres ftálicos destacam-se no mercado de polímeros nas áreas de plastificantes e resinas. Caracterizam-se pelo alto ponto de ebulição, estabilidade, não apresentam odor e cor, confere ao produto final flexibilidade e maciez.



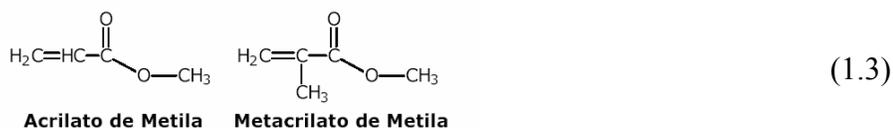
(1.1)

2. Classe dos acetatos: em função da natureza hidrofóbica e baixa polaridade, ésteres são destaque no mercado de solventes, extractantes e diluentes. Os de baixo peso molecular como acetatos de metila, etila, e derivados propilas e butilas são muito utilizados. Ao contrário dos ácidos carboxílicos (odor desagradável), alguns ésteres são importantes compostos com aplicações nas áreas de essências e fragrâncias sintéticas, por exemplo, acetato de isopentila (banana), pentanoato de isopentila (maçã) e acetato de benzila (jasmim). Também possuem aplicações no mercado de polímeros; por exemplo, acetato

de vinila é importante intermediário (monômero) para produção de diversos tipos de polímeros nas áreas de tintas (PVA), colas e adesivos (*hot-melt*), e filmes para embalagem de alimentos.



3. Classe dos acrilatos: são usados nas indústrias de polímeros. Metacrilato de metila e acrilato de metila são monômeros utilizados na obtenção das resinas acrílicas usadas principalmente para fabricação de chapas acrílicas, pós de moldagem e tintas, consumidos pelas indústrias de tintas, automobilística e eletrônica.



As rotas catalíticas mais promissoras, tendo o etanol como matéria-prima e, de acordo com o derivado básico alcoolquímico a partir do qual se formam, podem ser divididas em três grupos principais conforme a Tabela 1.1: derivados do eteno, derivados halogenados, derivados acéticos (Souza e Sousa-Aguiar, 1983).

No primeiro grupo, são destacados eteno, (processo catalítico de desidratação do etanol com alumina ativada ou ácido fosfórico suportado), éter etílico, acetaldeído, dicloroetano, tetracloroetano, cloreto de vinila monomérico, tricloroetileno, óxido de eteno, etilenoglicóis, etanolaminas, éteres glicólicos, acrilonitrila, etilbenzeno e polietilenos. No segundo grupo, têm-se os derivados halogenados, cloreto de etila, etilcelulose, brometo de etila e clorofórmio.

No terceiro e último grupo, estão os derivados acéticos. Merece destaque a produção de éter etílico, acetatos de etila e butila. O acetaldeído recebe especial atenção por sua importância na produção de ácido acético, butanol, anidrido acético, MVA, PVA e do álcool polivinílico.

Tabela 1.1: Rotas Alcoolquímicas (Souza e Sousa-Aguiar, 1983).

Etanol	Derivados Eteno	Dicloroetano (DCE)	Cloroeto de vinila monômero (MVC)		Cloroeto de vinila polímero (PVC)			
			Tricloroetileno					
			Tricloroetano		Cloroeto de Vinilideno			
			Monocloetilenoglicol					
			Dicloetilenoglicol		Ésteres glicólicos			
		Óxido de etileno	Tricloetilenoglicol					
			Monocloetilenoglicol					
			Dicloetilenoglicol		Ésteres glicólicos			
			Tricloetilenoglicol					
			Monocloetanolamina					
			Dicloetanolamina					
			Tricloetanolamina					
			Acilonitrila					
			Ésteres glicólicos					
			Acetato de vinila monômero (MVA)		Acetato de vinila polímero (PVA)		Cloroacetato de vinila polímero (PVCIAc)	
	Etilbenzeno			Estireno				
				Acetofeno na				
				Ácido benzoico				
	Poli etileno de alta densidade (PEAD)							
	Poli etileno de baixa densidade (PEBD)							
	Acetaldeído							
	Éter etílico							
	Derivados Halogenados	Cloroeto de etila		Etilcelulose				
		Brometo de etila		Etilbenzeno	Estireno			
				Chumbo tetraetila				
		Clorofórmio						
		Derivados Acéticos	Acetato de Butila					
	Éter Etílico							
	Acetato de etila							
	Butanol							
	Acetaldeído		+ [Anidrido Acético]		Acetato vinila monômero (MVA)			
			Cloral		DDT			
					Clorofórmio			
			Pentaeritritol					
			Ácido acético		MVA	PVA	APV	PVCIAc
					Ácido monocloroacético		Carboximetilcelulose	
			Butanol		2-etil-hexanol			
Butadieno			Resinas ABS					
			Elastômero de butadieno-estireno (SBR)					
			Elastômero de butadieno					
	Ciclododecatrieno (CDT)							
	Anidrido maleico		Resinas alquídicas					
	Cloropreno		Poliéster					
			Anidrido tetraidroftálico					
	Ácido adipico		Policloropreno					
		Adiponitrila - HMDA						

1.5 Objetivos e Descrição da Tese.

O objetivo deste trabalho é propor projetos conceituais de plantas alcoolquímicas a partir de dados reacionais experimentais em escala de laboratório seguindo o conceito de emissão zero de poluentes, utilizando o Simulador Comercial *Aspen Plus*TM (Aspentech Inc, Version 2006).

As plantas propostas para o estudo apresentam reatores de leito fixo, (*flashes para separar o hidrogênio*) e colunas de destilação para separação dos produtos.

As plantas são divididas na de produção de acetato de etila (99,9% molar) pela esterificação do etanol com o ácido acético e nas plantas de desidrogenação do etanol para a formação do acetaldeído (95,5% e 99,9% molar na planta β e 99,1% na planta α), acetato de etila (99,9% molar), hidrogênio (100% molar) e também desidratação para formar o etileno (99,9% molar).

A temperatura de operação dos reatores multitubulares (reatores de leito fixo constituídos de vários tubos preenchidos de catalisador colocados dentro de uma carcaça) depende do tipo de catalisador e do tipo de reação envolvida no processo. Uma detalhada análise deste tipo de reator pode ser encontrada em Maciel Filho (1989) e Moraes (2007). Os produtos são o acetaldeído, o acetato de etila, o etileno, o hidrogênio e a água que em todas as plantas tiveram prioridade quanto à pureza. As especificações adotadas para todas as correntes foram almejadas serem acima de 99 %.

Depois da breve introdução feita no Capítulo 1 dos equipamentos e rotas alcoolquímicas o Capítulo 2 trata da revisão da literatura, apresentando alguns conceitos essenciais de reatores, colunas de destilação, bem como uma introdução a definições de simulação e síntese de processos químicos. Traz, ainda, algumas informações sobre as rotas de produção dos derivados do etanol focando em reações correlatas às utilizadas nos processos propostos.

O Capítulo 3 apresenta a Planta que propõe a esterificação do etanol com ácido acético tendo como catalisador o pentóxido de nióbio para produção de acetato de etila com 99,9% de pureza e também 99,9% de pureza para o etanol mesmo que a alimentação seja feita com etanol hidratado, utilizando-se um solvente para separar o acetato de etila da água e ao final do processo essa água é pura.

Para se intensificar o desenvolvimento do processo foram geradas duas plantas uma com uso de solvente para separar o acetato de etila do etanol e outra apenas adicionando água com o principal objetivo de mostrar que, além de produzir o acetato de etila, um dos derivados diretos do etanol de maior valor comercial, também se consegue a produção do etanol anidro. Assim, definimos a planta Ω como sendo a que usa o solvente para separar o etanol e a planta Σ como a planta que opera com excesso de água.

A planta Σ pode ser operada com a retirada de água de outras fontes e eficientemente reciclada; isso implica apenas no arranjo do modo de operação da coluna e fluido refrigerante do reator que também é a água em ambas as plantas. Em resumo, adequando todo o processo de produção de acetato etila, foi estudado um vasto leque de possibilidades distintas de operação na busca de qualidade e que atenda à necessidade de preservar o meio ambiente (emissão zero de poluentes).

O Capítulo 4 apresenta a Planta de desidrogenação e desidratação do etanol produzindo o hidrogênio, acetaldeído, acetato de etila e, também, a desidratação na formação do etileno, éter etílico e água utilizando catalisadores de óxidos mistos de cobalto e alumínio derivados da calcinação de materiais do tipo hidrotalcita. São assumidas algumas hipóteses para esse catalisador e com a utilização do software *Aspen Plus* é possível encontrar as taxas de reação de modo satisfatório, vale ressaltar o objetivo é a proposição de plantas conceituais que ainda não existem nem em escala de demonstração.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões finais e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica.

O Capítulo 2 trata a revisão da literatura, a qual apresenta alguns conceitos essenciais de reatores, de colunas de destilação, de simulação e de síntese de processos. Além disso, traz informações sobre as rotas de produção para alguns derivados do etanol.

2.1 Reator de Leito Fixo

Os reatores de leito fixo são equipamentos muito utilizados na indústria química, principalmente em reações catalíticas. O controle efetivo desses reatores é fundamental para se obter operações seguras, especialmente quando alto desempenho é desejado. Desta forma, deve-se conhecer muito bem o reator a ser controlado e, para tanto, necessita-se de um modelo que descreva o seu comportamento da melhor maneira possível, sendo capaz, inclusive, de prever seu comportamento dinâmico.

A formulação dinâmica determinística de reatores de leito fixo consiste de equações diferenciais parciais para o balanço de massa, energia, momento e da continuidade com apropriadas condições iniciais e de contorno. As variáveis independentes consistem de uma ou mais dimensões espaciais, dependendo da dimensionalidade do modelo, e do tempo. Além disso, os modelos utilizados incorporam a variação das propriedades físicas e sua influência na velocidade de escoamento e nos parâmetros de transferência como descrito em Toledo, 1999.

Modelos confiáveis necessitam do conhecimento de como os mecanismos físico-químicos e fatores externos afetam o desempenho geral do sistema. Entretanto, quando aplicações *on-line* são requeridas modelos simplificados devem ser usados.

O essencial é obter um modelo representativo, o qual mantenha as características essenciais do sistema. Para projetos conceituais, modelos simplificados, como os propostos nesta Tese, podem ser usados. Os reatores experimentais e catalisadores utilizados no projeto conceitual das Plantas foram:

1. Pentóxido de Nióbio hidratado $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (Oliveira e Nascimento, 1991). As plantas desenvolvidas para este catalisador foram Ω e Σ .
2. Hidrotalcita cobalto/alumínio calcinada a $650^\circ C$ (Araújo e Sprung, 2003). As plantas desenvolvidas para este catalisador foram α e β .

Na forma mais básica, um reator de leito fixo consiste em um tubo cilíndrico preenchido de forma compacta e imóvel por partículas de catalisador e o reagente em fase gasosa escoar através deste meio poroso, como mostrado esquematicamente na Figura 2.1. Reatores do tipo leito fixo são de grande aplicação na indústria química, devido à sua facilidade operacional e custos de fabricação.

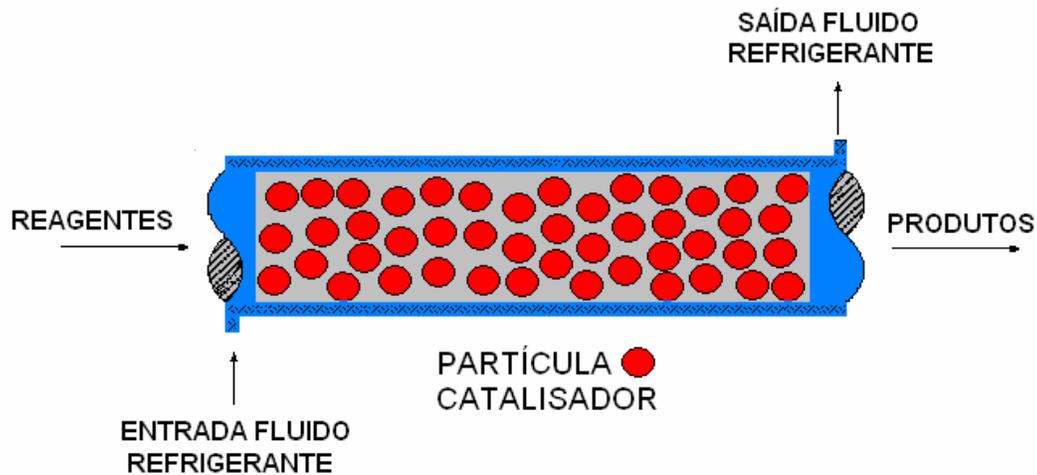


Figura 2.1: Esquema de um reator catalítico de leito fixo

O reator de leito fixo possui vantagens em relação a outros tipos de configurações. Simplicidade de operação devido à fixação das partículas no leito, com baixo custo de construção e manutenção, pouca necessidade de equipamentos auxiliares, por não exigir unidades custosas de separação do catalisador a jusante, e larga flexibilidade de operação figuram entre estas vantagens.

As dificuldades usualmente relacionadas ao emprego de reatores de leito fixo referem-se, principalmente, à transferência de calor. Isto se deve ao fato de que a taxa de liberação de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator.

Em reações exotérmicas, a taxa de reação pode ser relativamente maior na entrada do reator devido à maior concentração dos reagentes. Logo, a temperatura do reator tende a elevar-se repentinamente em direção a um máximo ou *hot spot*. Em reatores não adiabáticos com reações exotérmicas, a temperatura no eixo do leito pode ser muito diferente do que ocorre na parede, o que tende a aumentar a taxa de reação local e reforçar cada vez mais esta diferença até o esgotamento local dos reagentes. A Figura 2.2 mostra,

para uma reação exotérmica, os tipos de movimento térmico e mássico que ocorrem quando o reator é resfriado nas paredes (as cores indicam a variação de temperatura radial).

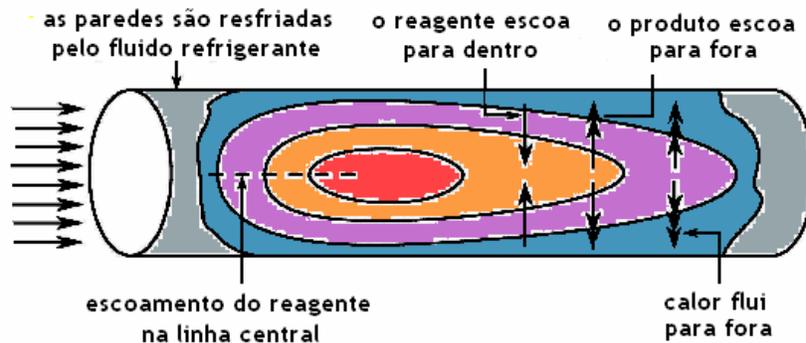


Figura 2.2: Campos de temperatura em um reator catalítico de leito fixo, para uma reação exotérmica, criando movimento radial de calor e massa (Levenspiel, 1999).

Alguns artificios para superar estas dificuldades são conhecidos. Um deles é o emprego de reatores multitubulares, tal como utilizado por McGreavy e Maciel Filho (1988), sendo apenas uma das formas de modificar apropriadamente a condição física do leito. Alguns artificios são usados para reduzir os efeitos térmicos da reação, tais como o uso de diluentes inertes na alimentação, e também a diluição do catalisador com material sólido inerte. O controle da temperatura do refrigerante externo e a divisão do leito em seções independentes permitem também controlar adequadamente a temperatura interna do reator (Domingues, 1992; Maciel Filho e Domingues, 1992).

2.1.1 Modelos de Projetos de Reatores

Modelos matemáticos de reatores de leito fixo são necessários para a descrição dos comportamentos estacionário e dinâmico para fins de estudo de projeto, com vistas à otimização e controle do processo. Caso o detalhamento proposto seja insuficiente, isso pode levar a um modelo incapaz de representar precisamente a resposta do reator e as mudanças nas variáveis de operação não responderão satisfatoriamente. Por outro lado, o detalhamento excessivo pode gerar modelos que são computacionalmente impraticáveis e/ou contém parâmetros cujos valores não podem ser determinados precisamente pelos dados de operação. Portanto, o tipo de modelo e seu nível de complexidade na representação do sistema dependem do uso para o qual o modelo será desenvolvido (Khanna e Seinfeld, 1987).

O conceito de modelagem do reator tem sido empregado por diferentes pesquisadores para diferentes propósitos. Entretanto, é possível reconhecer a existência de certa metodologia para a classificação dos modelos que podem ser geralmente aplicadas para reatores catalíticos de leito fixo. Uma classificação dita simples é aquela que se distingue entre modelos “preditivos” e “de aprendizagem”. Ambos os tipos incluem informações obtidas pela aplicação de princípios físico-químicos na intenção de representar o verdadeiro processo (Azevedo et al.,1990).

O modelo preditivo é caracterizado como sendo tão simples quanto possível, contendo um mínimo de informação necessária, envolvendo a estimação de poucos parâmetros e isso é muito importante, à medida que possibilita um tempo de computação mínimo para sua solução e avaliação de processos quando há falta de dados experimentais disponíveis na literatura aberta.

Os modelos preditivos são mais de uso industrial e são empregados para determinar:

1. O *scale-up* do piloto para a escala final da planta.
2. O estudo de comportamento de novas alimentações e novos catalisadores.
3. A predição de efeitos de diferentes regimes de operação no rendimento do reator.
4. A análise de tendência dinâmica para propósitos de controle.
5. A otimização das condições de operação.

No caso dos modelos de aprendizagem, o tempo de computação não é o principal fator, e suas primícias podem ser sumarizadas como:

1. Prover uma relação estrutural entre parâmetros, os quais são características dos mais elementares mecanismos.
2. Ajudar no entendimento dos modelos mais simples pela indicação de suas relações com os modelos mais complexos.
3. Prover um procedimento de diagnóstico para determinar as causas elementares de comportamentos inesperados do sistema.
4. Prover um caminho para experimentação pela sugestão de qual parâmetro domina na predição do comportamento do reator.

5. Prover um melhor entendimento do sistema, o qual pode levar a novos desenvolvimentos e/ou melhoramentos no processo e no seu projeto.

Na modelagem dos reatores catalíticos de leito fixo são geralmente usadas estruturas que apresentam um caráter determinístico, como os modelos clássicos “Fickianos”, um nome conveniente para os modelos baseados nas leis de Fick e Fourier em casos ligados à dispersão de massa e calor, respectivamente, tão amplamente discutidos na literatura. A Tabela 2.1 mostra os problemas a serem enfrentados na modelagem e projeto dos reatores de leito fixo, relacionando os aspectos em microescala e macroescala.

Tabela 2.1:- Aspectos tratados na modelagem de um reator catalítico de leito fixo

Escala	Abordagem	Consideração
Microescala	Sítio Catalítico	Cinética da Reação
	Partícula Catalítica	Interfacial ΔC , ΔT
		Intraparticular ΔC , ΔT
Macroescala	Reator	Tipos de transferência de calor e massa convectivas
		<i>Plug flow</i> : dispersão radial e ou axial
		Velocidade não uniforme e dispersão radial

Um outro agrupamento também interessante dos modelos usados para descrever o comportamento do reator é dado dentro das seguintes categorias (Doraiswamy e Sharma, 1984):

- ✚ Contínuos.
- ✚ Célula de Mistura.
- ✚ Canal.
- ✚ Fluxo Cruzado.

Os modelos contínuos são os modelos do tipo “Fickianos” descritos anteriormente, os quais são classificados entre modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos. Duas outras classes diferentes são os modelos de célula de mistura e canal, os quais foram propostos como alternativas aos modelos contínuos.

No modelo de célula, cada partícula de catalisador ao longo de seu ambiente é considerada um pequeno reator. Uma seqüência de tais células é conectada na direção do fluxo e/ou lateralmente em uma representação dos modelos heterogêneos.

O chamado modelo de canais é baseado na observada distribuição de volumes locais de vazios no leito. O volume de vazio passa através de zonas alternadas de máxima e mínima na direção axial. O modelo de canais na sua forma mais simples assume que o leito é composto de um conjunto de superfícies cilíndricas coaxiais passando através de regiões de mínimo vazio.

Mais recentemente, o modelo de fluxo cruzado foi proposto, e este divide o fluido em zonas estagnadas e fluídas, com troca entre as mesmas.

Para estabelecer uma melhor noção entre os modelos, estes são classificados em duas amplas categorias, pseudo-homogêneos e heterogêneos. Modelos pseudo-homogêneos não consideram explicitamente a presença de catalisador, em contraste com modelos heterogêneos, os quais apresentam equações de conservação para o fluido e catalisador.

Existem, ainda, abordagens pseudo-homogêneas modificadas, as quais incluem implicitamente a presença do sólido. Dentre cada categoria, os modelos são classificados em ordem de crescimento de complexidade, conforme mostra a Tabela 2.2 (Froment e Hofmann, 1987).

O modelo da categoria pseudo-homogêneo básico I, postula escoamento *plug flow* através do leito, e é unidimensional por assumir uniformidade na seção perpendicular ao fluxo, exceto a uma camada fina próxima à parede, onde calor é trocado com a vizinhança. A primeira complicação leva ao modelo II, que é a consideração por desviar do *plug flow* pela superposição da dispersão na direção axial. Quando a dispersão também é considerada na direção radial, por causa da ocorrência de gradientes de concentração e temperatura, o modelo torna-se bidimensional, modelo III.

O modelo da categoria heterogênea básica I é derivado do modelo básico pseudo-homogêneo I pela consideração de gradientes de temperatura (ΔT) e concentração (ΔC) sobre o filme que cerca as partículas de catalisador.

O segundo modelo heterogêneo II, ainda unidimensional, adiciona gradientes dentro da partícula de catalisador ao modelo anterior. Finalmente, o modelo heterogêneo III

considera gradientes axial e radial no reator como também gradientes locais entre e intrapartículas.

Tabela 2.2: Classificação dos modelos para um reator catalítico de leito fixo.

Pseudo-Homogêneos T = Tsólido, C = Csólido		Heterogêneos T ≠ Tsólido; C ≠ Csólido	
	Uni-dimensional		
I	Básico, Ideal	I	+ Gradientes Interfaciais
II	+ Dispersão Axial	II	+ Gradientes Intraparticular
	Bi-dimensional		
III	+ Dispersão Radial	III	+ Dispersão Radial

Os parâmetros de dispersão mássica utilizados são efetivos, os quais possibilitam simplificação do modelo e facilidade relativa na determinação de correlações para os parâmetros envolvidos. Para as situações não isotérmicas, a transferência de calor é incluída no modelo. No modelo pseudo-homogêneo básico I, o calor é considerado ser somente transferido por convecção global. Quando dispersão axial e/ou radial é adicionada, resulta nos modelos II e III, respectivamente, e o calor é também transferido por condução efetiva.

Nos modelos heterogêneos, a transferência de calor e massa do meio fluido para a superfície do catalisador é descrita em termos de mecanismos convectivos. Mecanismos de transporte dentro da partícula são expressos em termos de difusão (difusividade) efetiva e condução (condutividade) efetiva.

No modelo III, a dispersão no leito é considerada por um caminho análogo ao usado no equivalente modelo pseudo-homogêneo, III, mas os mecanismos são separados dentro deste ocorrendo na fase fluida e sólida, respectivamente (Froment e Holfmann, 1987).

2.1.2 Métodos Numéricos para Reatores de Leito Fixo.

Modelos dinâmicos do tipo "*Fickianos*" de um reator catalítico de leito fixo representam um sistema rígido de equações diferenciais parciais parabólicas/elípticas (EDPs) devido à grande razão de capacidade térmica sólido/fluido, tipicamente ao redor de

100. A solução numérica deste tipo de sistema envolve normalmente uma discretização das variáveis espaciais, tal que as EDPs sejam convertidas em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs). As técnicas de discretização mais populares são diferenças finitas e colocação ortogonal (Toledo, 1999).

As vantagens de se empregar diferenças finitas encontram-se na sua facilidade de implementação computacional e na confiança e estabilidade da solução correspondente. Entretanto, para descrever o comportamento dinâmico de um reator catalítico de leito fixo é necessário empregar muitos pontos de malhas para alcançar a requerida estabilidade e convergência. Isto é muito dispendioso em termos de tempo computacional e impraticável para estudos de controle/otimização (Toledo, 1999).

A despeito da existência de algumas modificações, as quais reduzem o número de pontos da malha significativamente, os mais populares métodos de diferenças finitas propostos por Crank-Nicolson para modelos estacionários e o da Direção Alternada (DA) implícito/explicito para modelos dinâmicos.

Com relação à colocação ortogonal, este método está contido na classe geral de técnicas de aproximação conhecidas como método dos resíduos ponderados, o qual também inclui os métodos de Galerkin, Integral, Mínimos Quadrados e Momentos como casos especiais. As variáveis envolvidas são expandidas em termos de uma função tentativa polinomial e as EDPs são satisfeitas nos pontos discretos ou pontos de colocação, os quais resultarão num conjunto de EDOs. Estas EDOs são expressas normalmente em termos do valor da solução nos pontos de colocação, e a colocação ortogonal pode ser aplicada em uma das duas ou em ambas direções espaciais (Toledo, 1999).

Para modelos de estado estacionário, para o qual a dispersão axial não é normalmente considerada, a variável espacial radial é discretizada e as equações, agora um sistema de EDOs, podem ser integradas ao longo da direção axial. Se a dispersão axial é incluída, a colocação ortogonal pode ser aplicada em ambas as direções, radial e axial, a chamada colocação dupla, e as equações do modelo são transformadas em um sistema de equações algébricas não-lineares. Para a simulação do comportamento dinâmico há necessidade da aplicação da colocação dupla, transformando o modelo num conjunto de EDOs, as quais são integradas no tempo (Método das Linhas) (Toledo, 1999).

Obter a solução por colocação ortogonal é geralmente mais rápido do que pelo método das diferenças finitas para equivalente precisão, devido ao uso de um número reduzido de pontos de malha, pontos de colocação. Entretanto, se polinômios de alta ordem são empregados como funções tentativas, a solução computada pode oscilar e, desde que as fórmulas da colocação ortogonal são usadas para aproximar as derivadas. Os problemas com este comportamento podem ser significantes.

Carey e Finlayson (1975) desenvolveram o método da colocação ortogonal em elementos finitos, o qual permite aplicar polinômios de ordem menor para seções finitas do domínio. A principal vantagem deste procedimento é sua habilidade para computar perfis de gradientes agudos empregando aproximação de ordem baixa, então precavendo oscilações artificiais na resposta.

Normalmente, o termo de dispersão axial é negligenciado em muitas situações e o modelo estacionário pode ser resolvido tanto pela aplicação de colocação ortogonal na direção radial e integração ao longo da direção axial, ou pelo emprego da colocação dupla. A primeira estratégia é preferida uma vez que é geralmente mais fácil de resolver do que um sistema de equações algébricas não-lineares. Além do mais, qualquer variação radial de parâmetros de transporte, propriedades físicas, perfil de velocidade e porosidade do leito são facilmente incluídas no esquema colocação radial/integração axial (Toledo, 1999).

O maior problema da técnica da colocação ortogonal em elementos finitos é que esta é somente efetiva se os elementos, seções, são escolhidos otimamente. Esta seleção não é trivial e pode levar a técnica a ser ineficaz em situações onde a localização dos gradientes agudos é desconhecida ou não permanece fixa. A colocação ortogonal tem a vantagem adicional de que os pontos de colocação são escolhidos otimamente e internamente pelo próprio método. Problemas com oscilação quando colocação ortogonal é aplicada em equações diferenciais podem ser resolvidos aplicando conjuntamente o método de colocação e o método das características. Alternativamente, é possível a utilização de filtros (Acrivos, 1956; Vasconcelos, 1997).

Por fim, é importante avaliar a adequação do método numérico com respeito ao modelo e à taxa de reação, sendo imprescindível, estudo de mínima realização, isto é,

geração de malhas de discretização com o mínimo de pontos de colocação e que reproduzam adequadamente o comportamento do reator (Toledo, 1999).

2.1.3 Operação dos Reatores

A simulação estacionária dos modelos do reator catalítico de leito fixo é estudada para determinar as condições de operação. Possibilita conhecer quais parâmetros que afetam de forma significativa o desempenho do reator tanto no regime estacionário como no dinâmico. Este conhecimento é fundamental para definir estruturas de controle e procedimentos operacionais que levem a um alto desempenho do reator.

O estudo das simulações do reator é iniciado pela avaliação do seu comportamento estacionário, objetivando conhecer quais parâmetros mais o influenciam para uma determinada condição de operação. Este conhecimento é de grande importância quando se deseja um alto rendimento do reator e uma base sólida para melhor compreender os efeitos destes parâmetros no comportamento dinâmico do mesmo.

Para analisar o comportamento estacionário do reator faz-se necessário o estudo da sensibilidade do modelo do reator frente a variações nas propriedades físicas, coeficientes de transferência de calor e massa, temperatura de refrigeração, pressão, parâmetros de projeto do reator (Toledo, 1999).

2.1.4 Sistema de Controle dos Reatores

Uma parte muito importante na etapa do projeto de um reator químico e da definição da sua estratégia de controle é a análise do comportamento dinâmico do reator em malha aberta. Esta análise permite determinar quais variáveis devem ser escolhidas para serem controladas e/ou manipuladas com a finalidade de manter ou alterar o ponto de operação do reator. Esta análise é feita sobre variáveis importantes do reator e que podem variar conforme modificações nas condições operacionais, ocasionadas por mudanças nas variáveis de entrada.

Frente a isto, fazem-se, então, variações degrau nas variáveis de entrada escolhidas para analisar-se o comportamento das variáveis dependentes, tais como temperatura do reator, conversão, temperatura do fluido refrigerante e pressão do reator, a fim de se determinar o efeito e a sensibilidade destas variáveis dependentes frente às variações impostas. Esta análise possibilita a identificação do comportamento crítico de algumas

variáveis dependentes frente a variações nas condições de entrada, tais como apresentar um comportamento de resposta inversa ou fortemente não-linear.

Quando o sistema apresenta estas características, certamente dificultará o desempenho do controlador, portanto, exigindo estratégias de controle sofisticadas. De fato, se a variável escolhida para manipulação resultar neste comportamento complexo para as variáveis controladas do reator, a estratégia de controle deverá ser projetada com muito mais cuidado para evitar tais instabilidades. Obviamente, nesta situação, passa a ser questionável a escolha de variáveis manipuladas que levem a um comportamento dinâmico complexo.

Certamente, o fenômeno de resposta inversa é o que causa maiores problemas para a implementação de uma malha de controle. Este fenômeno ocorre principalmente devido à diferença das capacidades térmicas do sólido e do fluido reagente no reator catalítico de leito fixo. Este é um fenômeno físico observado na prática. O nome resposta inversa se deve ao fato de que ao se introduzir uma perturbação numa variável de entrada do reator, o comportamento dinâmico da variável dependente analisada inicialmente é contrário do esperado, no entanto, na seqüência da análise, o comportamento dinâmico muda e volta a ter a trajetória esperada.

Por exemplo, se há um aumento da temperatura de alimentação do fluido reagente, T_{fo} , espera-se um aumento da temperatura do reator numa determinada posição axial do reator. No entanto, inicialmente, a temperatura do reator diminui contrariando o comportamento esperado. Depois de algum tempo, a temperatura do reator começa a aumentar até atingir um valor superior ao da temperatura do reator neste ponto antes do aumento em T_{fo} . Este comportamento é chamado de resposta inversa, e é uma característica do comportamento dinâmico de muitos reatores catalíticos de leito fixo reportado tanto na literatura como na prática.

Este fenômeno, resposta inversa, pode ser explicado por que o catalisador, tendo uma capacidade térmica, $(\rho C_p)_s$, maior que a do fluido refrigerante, $(\rho C_p)_f$, inicialmente absorve o calor introduzido no reator pelo aumento em T_{fo} e promove a diminuição da temperatura do reator, comportamento não esperado. Entretanto, na seqüência, devido à reação química extremamente exotérmica que ocorre dentro da partícula de catalisador, há

uma liberação de energia para o meio fluido e há o esperado aumento de temperatura do reator (McGreavy, 1983; McGreavy e Maciel Filho, 1989; e Maciel Filho, 1989).

A elaboração de uma adequada estratégia de controle para um sistema de estudo deve levar em conta a técnica de planejamento fatorial que permite compreender os efeitos dos parâmetros de um determinado sistema, possibilitando conhecer não só os valores dos efeitos principais, como também os efeitos de interação entre estes parâmetros, efeitos secundários. Outro fator importante deste método é que ele possibilita o conhecimento do efeito ao longo do tempo, permitindo observar o comportamento dinâmico dos efeitos.

Finalmente, pode-se concluir que, o método do planejamento fatorial completo é uma ferramenta adequada para análise dos efeitos e também das interações dos parâmetros operacionais de um processo químico, mas que não deve ser generalizado para regiões de operação não estudadas (Toledo, 1999).

2.2 Colunas de Destilação

Uma corrente pode ser uma mistura de compostos químicos que, por exigência do processo químico da qual faz parte, deseja-se separar em seus componentes individuais. Quando a corrente é constituída por apenas dois componentes, a mistura é denominada mistura binária, enquanto as misturas com mais de dois componentes são denominadas misturas multicomponentes. As separações de substâncias constituem uma fase importante de quase todos os processos de Engenharia Química e são necessárias porque as espécies químicas de uma corrente, em geral, são conduzidas a múltiplos destinos com concentrações especificadas. A alimentação destas colunas: é líquida, ou vapor ou líquido mais vapor.

As colunas podem ser construídas com vários tipos de internos, sendo as de pratos ou bandejas as mais comuns, mas esta escolha depende das condições operacionais, do tipo de sistema. Um estágio real é uma concepção do processo de separação, caracterizada pelo fato de nele ocorrer a mistura de duas ou mais correntes de tal forma que se permita a ocorrência das transferências de massa e calor entre as fases presentes, fazendo com que as correntes que saem do estágio não estejam em equilíbrio.

Um estágio ideal, também denominado de estágio de equilíbrio ou estágio teórico, é uma etapa do processo onde duas ou mais correntes são colocadas em contato; ocorre transferência de massa entre as fases até que o *equilíbrio seja alcançado* e as novas fases

formadas são separadas. Mesmo que as condições de equilíbrio sejam raramente alcançadas em um equipamento real, o estágio de equilíbrio é um modelo físico útil para a análise das operações em estágios.

Embora o modelo físico do estágio seja conveniente para os cálculos, o número de estágios de equilíbrio calculado deve ser relacionado ao número de estágios reais necessários à separação. Exprime-se esta relação pela eficiência de estágio, definida como a razão entre a modificação de composição num estágio real e a modificação de composição em um estágio de equilíbrio (Foust et al., 1982).

Alguns equipamentos industriais podem ser constituídos por um único estágio, (*flash*) mas, em geral, empregam-se equipamentos com vários estágios, com escoamento em contracorrente entre as duas fases. A operação em estágios múltiplos (ou multiestágios) possibilita maiores variações na composição das duas fases do que as variações que se pode obter em um só estágio.

O equipamento para separações multiestágios, freqüentemente, consiste de pratos horizontais para promover o contato entre as fases, arranjados em uma coluna vertical. A diferença de composição obtida após o contato entre as fases, seja em um ou vários estágios, é denominada grau de separação.

O grau de separação depende do número de pratos e da eficiência dos estágios. A área da seção transversal da coluna determina a capacidade dos pratos em permitir a passagem das correntes que devem entrar em contato (Henley e Seader, 1981; Wankat, 1988).

As colunas de fracionamento podem ser de pratos ou recheadas, mas em ambos os casos devem possuir um refeedor na base e um condensador no topo. A função do refeedor é produzir o vapor que sobe pela coluna. O líquido retirado do refeedor é o produto de fundo. O condensado vai para um acumulador (tambor de refluxo) do qual parte retorna para o topo da coluna como refluxo e o restante é retirado como produto destilado. O refluxo origina a corrente líquida que desce de prato em prato pela coluna.

A Figura 2.3 apresenta o esquema de uma coluna de pratos, onde cada prato é considerado como um estágio, e também apresenta o esquema de uma coluna recheada (Gomide, 1988; Holland, 1963; Holland, 1975).

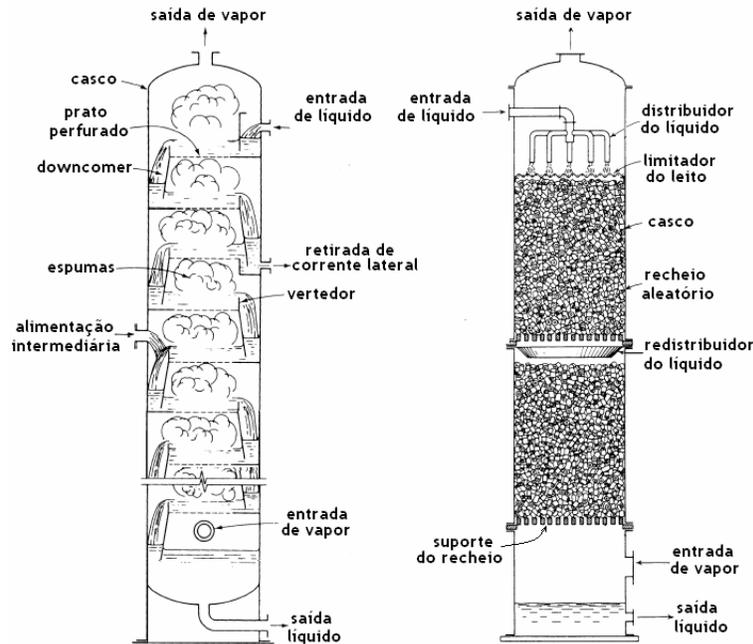


Figura 2.3: Esquema das colunas de destilação (Gomide, 1988; Holland, 1963; Holland, 1975).

2.2.1 Modelos de Projetos de Colunas

Uma coluna de destilação típica é formada pelos equipamentos auxiliares básicos, o condensador e o refeedor. A Figura 2.4 mostra o esquema onde a corrente F designa a taxa de alimentação da coluna, enquanto as correntes D e B designam os produtos destilado e resíduo (produto de fundo), obtidos como resultado da operação.

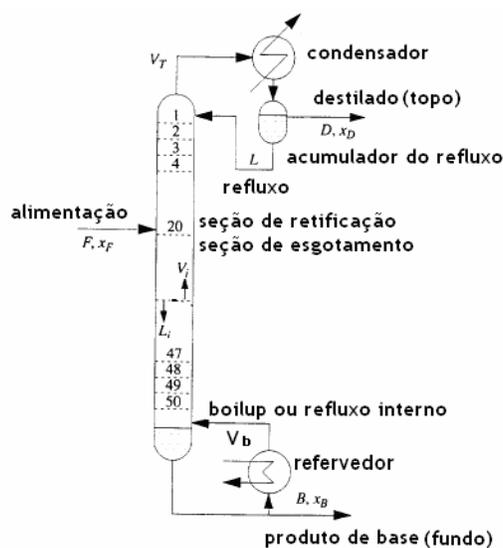


Figura 2.4: Representação esquemática de uma coluna de destilação

A introdução da alimentação, em geral, ocorre em um prato intermediário, dividindo a coluna fracionadora em duas seções, denominadas seção superior ou de enriquecimento (ou retificação) e seção inferior ou de esgotamento.

A razão entre a quantidade de líquido retornada como refluxo (L) e a quantidade retirada como destilado é denominada razão de refluxo, R.

A razão de refluxo é inversamente proporcional ao número de pratos necessários à separação. Assim, a operação da coluna de destilação com uma razão de refluxo mínima. Implica em um número infinito de pratos. Enquanto, a operação com refluxo total (mas sem retirada de produtos) corresponderiam ao número mínimo de pratos. Além disso, uma alteração no valor da razão de refluxo determina alterações nas taxas de calor trocadas no condensador e refeedor, implicando em maior ou menor consumo de água de refrigeração (no condensador) e vapor de aquecimento (no refeedor).

As colunas de destilação são modeladas em função do tipo de contato promovido entre as fases líquido e vapor: contato contínuo ou contato descontínuo. No contato contínuo, as fases líquidas e vapor escoam em contracorrente ao longo da coluna e permanecem em contato durante toda sua extensão.

Este é o caso das colunas recheadas, cujo recheio é selecionado de forma a promover maior área e tempo de contato entre as fases. Já no contato descontínuo, o modelo de projeto baseia-se no conceito de estágio, onde as fases de líquido e vapor entram em contato, transferem massa entre si e são separadas. Este é o caso das colunas de pratos, que podem ser perfurados, valvulados ou com borbulhadores (Henley e Seader, 1981).

Os modelos de projeto para colunas de contato contínuo baseiam-se na diferença da taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura, enquanto que no contato descontínuo fundamentam-se na diferença de composição das fases em equilíbrio (Foust et al., 1982).

Os modelos de projeto denominados rigorosos envolvem as equações de balanço material e entálpico, além das relações de equilíbrio e de restrições (equações MESH). Já os modelos simplificados (Métodos *Shortcut*) estabelecem algumas hipóteses simplificadoras para reduzir o número de equações envolvidas e fornecer resultados menos precisos, mas mais rapidamente obtidos (Foust et al., 1982; Henley e Seader, 1987; GOMIDE, 1988).

2.2.2 Critérios de Otimização para Colunas.

Os trabalhos desenvolvidos na área de destilação são essencialmente voltados à simulação na busca das melhores condições de operação do equipamento ou da melhor seqüência de colunas necessárias à separação. Como exemplo, pode-se analisar o trabalho de Wolf Maciel e Carvalho (1994), onde o projeto ótimo de seqüências de destilação é realizado através de um simulador comercial. No entanto, os autores precisaram recorrer a métodos simplificados, como o de Fenske-Underwood-Gilliland (Wankat, 1988), para obter os parâmetros básicos solicitados como entrada pelo simulador.

Já no trabalho de Vasconcelos (2006), foi desenvolvido um método de otimização heurística usando Simulador Comercial. A grande vantagem desta metodologia é a robustez dos modelos dos equipamentos que podem ser usados. Esta foi a metodologia de trabalho usada nessa Tese.

Em ambos os casos, a descrição inicial exigida pelo simulador foi obtida de maneira indireta por cálculos manuais (métodos simplificados) ou obtidos na operação do equipamento como forma de superar a necessidade de conhecimento dos modelos internos do simulador.

Várias são as propostas de algoritmos encontrados na literatura para a otimização de projeto de colunas de destilação. Como critério de otimização, os diversos autores consultados indicam essencialmente critérios econômicos para constituir a função objetivo.

A exigência de máxima separação por prato não poderia ser usada como critério de otimalidade, pois implicaria numa razão de refluxo infinita. Estes autores indicam, como função a otimizar, o critério de minimização da soma dos custos devido à perda do componente mais volátil no fundo, custos com a perda do componente mais pesado na corrente de topo e custos dos gastos de energia no refeedor (Waller e Gustafsson, 1978).

Moura (1981) afirma que, traçando-se uma curva de custo anual total (soma do custo das utilidades (água, vapor de aquecimento, etc.) e investimento) contra a razão de refluxo, pode-se constatar que ela passa por um mínimo para razão de refluxo de 1,1 a 1,25 vezes o refluxo mínimo, a partir da análise de 70 destilações de hidrocarbonetos. No caso de refluxos acima deste "ótimo", King (1980) recomenda o projeto considerando uma razão de refluxo 20 a 30 % superior ao mínimo, já que o custo total é de apenas 2 a 6 % acima do custo ótimo. Estas recomendações baseiam-se em experiências prévias dos autores, mas

não podem servir como regra para a determinação da razão de refluxo mais adequada a uma determinada separação. Na Engenharia das Separações cada caso é um caso.

Douglas (1988) propõe a minimização do custo anual, expresso em função do custo de capital (custo da coluna, refeedor e condensador, número de pratos) e custo das utilidades (geração de vapor de aquecimento), enquanto Logsdon et al. (1990) baseiam-se no critério proposto por Douglas, relacionando o custo anual com a quantidade de destilado produzido e custo da alimentação.

Pelo exposto, pode-se inferir que existem várias abordagens quanto a função objetivo, dentre os autores estudados, mais adequada para otimizar o projeto de colunas de destilação. Além disso, alguns autores mencionam a existência de um conjunto de heurísticas de projeto, derivadas de dados empíricos, indicando que a complexidade do problema não permite o estabelecimento de uma única estratégia de solução.

A maioria dos métodos de estimativas de custos usa correlações de custos baseadas em dados históricos ou projetados. Tais correlações são usualmente expressas em termos das variáveis de operação ou de projeto, as quais, por sua vez, podem corresponder às variáveis independentes que podem ser otimizadas.

As correlações para estimativas de custos, geralmente, são utilizadas nas estimativas denominadas preliminares (projeto básico), envolvendo uma precisão que recai na faixa de -15 a +30%. Já as estimativas definitivas, que envolvem o desenvolvimento de desenhos e especificações completas (projeto detalhado), recaem numa faixa de precisão entre -5 a +15 % (Edgar e Himmelblau, 1988).

Guthrie (1969) publicou um conjunto de correlações de custo que incluíam informações tanto sobre custos de aquisição quanto de instalação dos principais equipamentos utilizados nas indústrias químicas. Estas correlações foram inicialmente propostas com o objetivo de apoiar a avaliação econômica durante a fase de projeto básico de plantas de processos químicos. O método foi desenvolvido baseado em dados de quarenta e dois projetos de plantas de processo.

Outro conjunto de correlações foi desenvolvido pelo Projeto ASPEN, usando dados da empresa PDQ\$ Inc. Estas correlações são partes de um programa de projeto auxiliado por computador e, portanto, as correlações estão todas em forma numérica, ao invés de gráficos como na maioria das outras fontes (Evans, 1979).

A formulação das funções objetivo é uma das etapas cruciais na aplicação da otimização a um problema prático. Deve-se ser capaz de traduzir uma afirmação verbal ou conceito do objetivo desejado em termos matemáticos.

Nas indústrias de processos químicos a função objetivo é expressa em unidades monetárias porque a meta do empreendimento é minimizar custos ou maximizar lucros sujeitos a uma grande variedade de restrições.

2.2.3 Operação das Colunas

A formação de regimes transientes em uma coluna de destilação ocorre quando o processo é perturbado e as características destes limitam a eficiência do sistema de controle ou quando um fator externo induz a modificação do ponto de operação da unidade.

No primeiro caso, encontram-se fatores como o acoplamento das variáveis, não linearidades, atrasos e constantes de tempo elevadas e restrições do processo.

No segundo caso, existem aspectos como o sistema a ser destilado, mudanças na composição de alimentação e transientes de operação necessários em virtude das alterações de mercado.

O comportamento dinâmico de processos de destilação é lento. Embora o atraso e a constante de tempo sejam pequenos para cada prato (da ordem de segundos), a dinâmica da coluna toda é longa e, dependendo das características das unidades pode variar na ordem de horas e dias. A separação é realizada em estágios e, quando o processo é perturbado são exercidas mudanças em cada prato, conferindo-lhe um novo ponto de equilíbrio.

Esse comportamento é transferido por toda a coluna pelas fases líquida e vapor, de forma que o resultado final consiste em um tempo de resposta muito elevado. Por este motivo, a destilação pode ser representada por um processo acoplado em série (Shinskey, 1996).

A etapa de partida (*Start-up*) de uma coluna de destilação apresenta uma série de problemas operacionais. Estes interferem quase sempre no tempo empreendido para que se atinja o regime permanente e comece a operar conforme desejado. Devido à natureza de transição, elevado tempo morto e fortes iterações entre as variáveis, a partida de um processo de destilação é uma das operações mais difíceis da indústria química. Esta deve ser cuidadosamente realizada de forma a alcançar rapidamente o estado estacionário.

2.2.4 Sistema de Controle das Colunas

É importante entender como um sistema de controle pode ser concebido para se usar estas informações no projeto da coluna. O controle de uma coluna de destilação deve atender a três necessidades básicas: manter o balanço de massa, atingir a qualidade desejada e atender às restrições do processo. Primeiro, busca-se manter os níveis na base e no acumulador de maneira que não ocorra nem “inundação” nem o “esvaziamento” da coluna.

No controle de qualidade, espera-se garantir a qualidade dos produtos, através de uma ou mais composições. Restrições impõem limitações em virtude da dinâmica do processo, como o uso de temperatura, vazões e pressões elevadas ou baixas.

O principal objetivo da destilação é separar um dado volume em produtos mais valiosos. O valor dos produtos depende exclusivamente de sua qualidade. Portanto, este é o ponto mais estudado na operação de uma coluna. Dessa maneira, a proposta principal de um sistema de controle torna-se rejeitar ou minimizar os efeitos das variações não controladas e restabelecer a qualidade de um ponto desejado (Seborg et al., 1989).

O comportamento não linear é característico e interações entre dois (ou mais) controladores podem ser minimizadas parcialmente através do ajuste dos controladores. Além da possibilidade de uso de desacopladores, uma das alternativas está na combinação entre as variáveis que resultam de pouco grau de interação. Um aspecto importante na definição do sistema de controle destas unidades é a síntese da estrutura, ou seja, a seleção das variáveis manipuladas e dos pares de variáveis controladas com variáveis manipuladas.

Remberg et al. (1984) diz que o controle de uma coluna de destilação é feito na:

- ✚ Especificação do produto.
- ✚ Variação na qualidade
- ✚ Recuperação do produto.
- ✚ Custo das utilidades.
- ✚ Práticas de operação.

A definição de um sistema de controle requer o conhecimento da dinâmica do processo. Então, o procedimento é o estudo das variáveis do processo que se deseja manter

em um ponto de operação constante e quais variáveis podem ser ajustadas dentro de uma faixa. Também é preciso identificar quais variáveis atuam como perturbações no processo.

2.3 Simulação e Síntese.

A simulação consiste em se utilizar modelos matemáticos e métodos de solução que possibilitem prever o comportamento de processos. Outras definições referem-se ao uso de modelos matemáticos para avaliar numericamente uma descrição e a reunião dos dados assim obtidos para estimar as verdadeiras características da descrição sob estudo (Law e Kelton, 1991).

A simulação é usualmente feita através de modelos gerados a partir de simplificações e procura capturar o máximo do comportamento real do sistema, suficiente para fornecer prognósticos precisos dentro de uma tolerância aceitável (Silva e Muntz, 1992).

Estes mesmos autores afirmam que simulação é a forma mais popular de se descrever sistemas reais e que, virtualmente, pode-se simular qualquer sistema desde que seja realizado esforço suficiente para representar os detalhes do mesmo. Silva e Muntz consideram a simulação como a implementação de uma descrição detalhada, enquanto Law e Kelton consideram a simulação como uma forma de validar uma configuração.

A simulação pode ser “um projeto de processo com uma descrição operacional de um sistema e a condução de experimentos com esta descrição com o propósito de adquirir conhecimento sobre seu comportamento ou avaliar estratégias alternativas para seu desenvolvimento ou operação. Esta descrição deve ter a capacidade de reproduzir aspectos selecionados do comportamento do sistema descrito com certo grau de precisão”. Esta definição acrescenta a possibilidade da simulação ser utilizada como fonte de informações sobre o sistema em estudo. (Carneiro, 1996).

Na área de Engenharia Química, o termo simulação refere-se à criação de um modelo abstrato para representar um processo químico. Esta descrição pode ser resultado de uma análise rigorosa de uma operação unitária ou de um conjunto de equações empíricas (Perry e Chilton, 1973).

Uma segunda abordagem para o processo de projeto é aquela conduzida sob o enfoque de síntese automatizada. O processo de projeto requer do projetista as habilidades de síntese e análise (Rudd et al, 1973).

A síntese é a “reunião de elementos concretos ou abstratos em um todo” e análise é “o exame de cada parte de um todo, tendo em vista conhecer sua natureza, suas proporções, suas funções, suas relações, etc.”. A síntese trata da criação de abstrações de sistemas que devem possuir determinadas propriedades, envolvendo desde a agregação de informações sobre o objeto em estudo até a obtenção de uma descrição detalhada que permita sua construção física.

A síntese pode ser vista como uma série de transformações realizadas sobre o conjunto de especificações iniciais até a obtenção do produto desejado, através de alterações sobre a representação funcional, estrutural e geométrica (Gajski e Kuhn 1983).

Os conceitos de correção e otimização do sistema a projetar são conceitos fundamentais a serem considerados durante o projeto de processo. A descrição é correta se ela atende a todos os requisitos da descrição inicial e pode ser construída. Uma descrição final é ótima se ela é correta e possui custo mais baixo e melhor desempenho que qualquer outra solução correta.

O projeto de processo deve ser conduzido pela busca da ou de uma das soluções ótimas. Porém, na maior parte dos casos, a solução ótima não é conhecida (ou facilmente determinável) e deve ser estabelecido algum compromisso entre custo e desempenho a ser obtido (Calazans, 1995),(Carneiro e Calazans, 1996).

O projeto de processo, conduzido com o auxílio de ferramentas de projeto desenvolvidas sob o enfoque de simulação, permite a otimização de equipamentos através da alteração manual e sucessiva dos valores das variáveis de projeto.

O estilo de projeto estabelecido pelas ferramentas de síntese é centrado não apenas no talento criativo do ser humano, mas também no fato de parte deste talento poder ser capturado por ferramentas computacionais e usado para guiar o processo de projeto.

Na Engenharia Química, são inúmeros os estudos de síntese de processo envolvendo a seleção da seqüência otimizada de operações unitárias (equipamentos) que produzam um produto especificado a partir da disponibilidade de matéria-prima.

A síntese de processo envolve certo grau de abstração, onde os equipamentos são projetados por métodos simplificados, já que o objetivo fundamental é verificar a viabilidade da seqüência escolhida (Carneiro e Calazans, 1996).

2.4 Rotas Alcoolquímicas.

Crê-se que o álcool etílico ou o etanol como um composto puro tenha sido obtido pela primeira vez no século XII na Europa, provavelmente na Itália. A primeira referência é certa receita num manuscrito do século XIV do livro “Chave de Indicação para fazer Ouro”. Diz ali que cozinhando em vasos próprios uma mistura de vinho puro e fortíssimo com um terço de sal, produz-se uma *acqua* que acessa, flameja sem queimar a matéria sobre a qual é colocada (Blower, 1977). A partir do etanol muitos produtos químicos podem ser feitos e esta rota é chamada de alcoolquímica. Convém ressaltar que pela grande disponibilidade de etanol de baixo custo no Brasil, este pode de fato ser uma matéria-prima interessante para competir ou complementar as rotas petroquímicas.

A Figura 2.5 apresenta algumas rotas para os derivados do etanol.

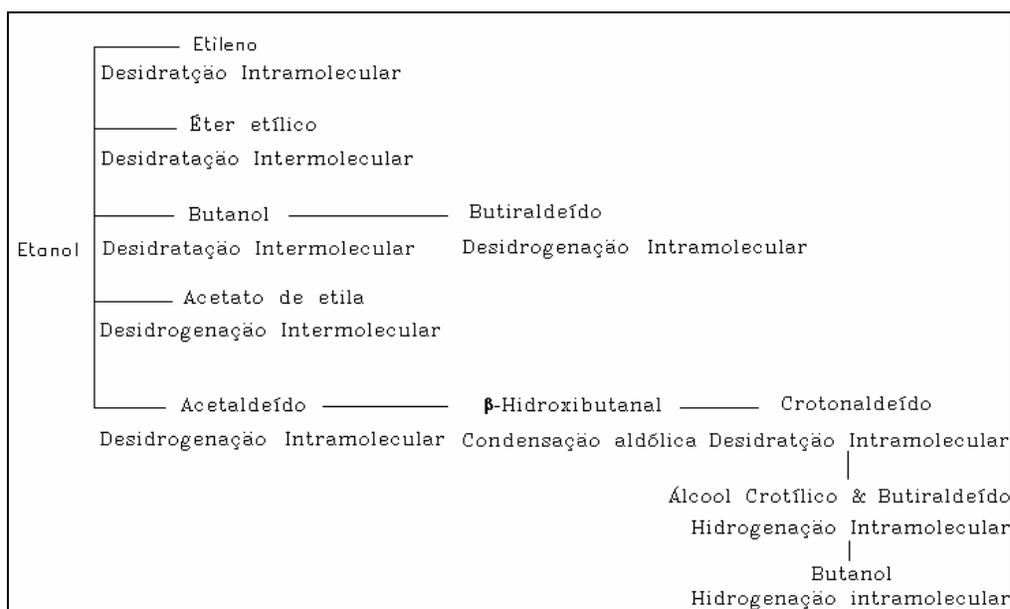


Figura 2.5: Rotas catalíticas para conversão do etanol.

2.4.1 Desidratação do Etanol.

Em 1904, Vladimir Ipatieff catalisou a desidratação de etanol usando um óxido misto de sílica e alumina. A seletividade da desidratação do etanol a etileno e éter dietílico depende da estabilidade do etóxido de superfície.

A desidratação do etanol sobre alumina contendo quantidades crescentes de sódio, mostrou que a atividade total de desidratação decresceu e a seletividade em favor do éter dietílico aumentou com o incremento das quantidades de sódio na alumina. O aumento da

seletividade para a formação de éter é explicado pela reação de duas moléculas de etanol, uma das quais é adsorvida sobre o íon sódio, e a outra sendo retida por forças fracas do tipo Van der Waals. A troca dos prótons da hidroxila por íons sódio é acompanhada de um decréscimo na atividade da desidratação (Rossi e Urbano, 1967).

A desidratação sobre catalisadores metálicos foi bem estudada e sob $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou produção de éter etílico abaixo de $270\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que etileno e água começavam a aparecer em $250\text{ }^\circ\text{C}$. Propostas de mecanismos surgiram apontando que o éter produzido na desidratação se dividia em dois caminhos:

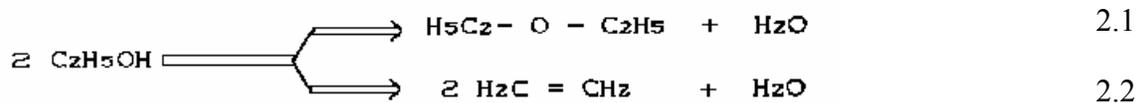
✚ Etanol + Etileno;

✚ Etileno + Água.

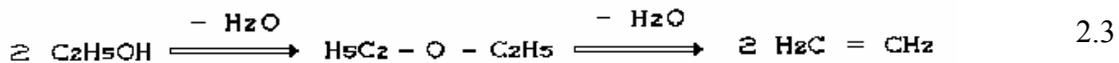
Surgia, então, o mecanismo de superfície, onde apareceria um intermediário etóxido de superfície.

A seletividade da desidratação de etanol a etileno e éter etílico depende da estabilidade térmica deste etóxido de superfície, sendo que a influência de diferentes metais na estabilização do etóxido foi bastante discutida e foram apresentados três esquemas de desidratação do etanol:

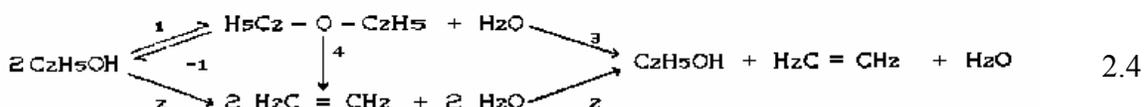
✚ Esquema Paralelo



✚ Consecutivo



✚ Simultâneo



A acidez/basicidade do catalisador passou a ser utilizada como base de explicações de atividade/seletividade na desidratação de álcoois primários.

Em geral, a cinética de reações de superfície determina que a reação química é a determinante da velocidade de reação. A velocidade de reação, por sua vez, é diretamente proporcional à fração da superfície aberta (θ) poros, sendo que o θ é obtido das isothermas de Langmuir.

A conversão de etanol a etileno e água é uma reação de eliminação típica. Dependendo da natureza do intermediário de reação e do tempo relativo de quebra das ligações químicas dentro da molécula, existem três mecanismos para reação de eliminação:

1. Mecanismo de Eliminação Bimolecular (E_2): As quebras das ligações C-H e C-OH são quase simultâneas; os sítios ácido-básicos são de forças semelhantes.
2. Mecanismo de Eliminação Unimolecular (E_1): Os sítios ácidos eliminam a hidroxila do álcool gerando um íon carbônio e a remoção do próton do íon carbônio é rápida, acompanhada da formação do etileno.
3. Mecanismo de Eliminação Unimolecular da Base Conjugada (E_{1bc}): O próton é removido primeiro para formar o carbânion intermediário e o grupo OH é perdido na etapa rápida (Jewur, 1984).

Para alguns catalisadores como os zeolíticos utilizados na conversão do etanol em alcanos, geralmente com a remoção das moléculas de água, a atividade catalítica é atribuída aos sítios ácidos devido aos íons AlO_4^- , em toda a sua superfície; a acidez pode ser do tipo Bronsted ou Lewis. Na zeólita, o contra-íon Na^+ anula o efeito da carga dos tetraedros AlO_4^- do esqueleto; por troca iônica com solução de íon NH_4^+ , seguido de aquecimento, é gerada a acidez de Bronsted. Aquecendo o material a uma temperatura mais elevada B (500°C), a água é removida da estrutura expondo o alumínio e, portanto, gerando a acidez de Lewis (Jr Bernardi, 1989).

Dependendo da forma de síntese, a zeólita pode exibir simultaneamente os dois tipos de acidez e evidências fortes indicam que as principais propriedades derivadas de sua atividade catalítica só podem ser discutidas à luz das duas espécies de acidez (Jr Bernardi, 1989).

A desidratação catalítica sobre zeólitas-cation-substituídas é inversamente relacionada ao tamanho e estado de valência do cátion. Portanto, a forma $H^+ - Z$, é o mais ativo catalisador para a desidratação (Jr Bernardi, 1989).

Os processos da Móbil foram os primeiros a demonstrarem a transformação de metanol em gasolina, sob leito de ZSM-5. Com as propriedades das zeólitas, pode-se “sintonizá-las” através de: diâmetro de poros, número de sítios ácidos, tipo de acidez exibida, relação Si/Al, campo elétrico nos canais e outras, de forma que atuassem de forma altamente direcionada para determinados processos e, assim, elas funcionariam quase como uma enzima só que com um maior grau de liberdade (Jr Bernardi, 1989).

2.4.2 Desidrogenação do Etanol.

Com o aumento da basicidade do catalisador, a seletividade para desidrogenação e produção de acetaldeído cresce. A ligação metal - oxigênio nos óxidos básicos é, geralmente, iônica, a princípio, enquanto óxidos metálicos ácidos exibem ligações covalentes. As grandes diferenças na eletronegatividade entre cátions e ânions podem ser favoráveis à desidrogenação de álcoois. Em geral, os catalisadores com pequenas áreas superficiais exibem maior seletividade para desidrogenação. Vários investigadores presumem que a desidrogenação se processaria nas superfícies planas, enquanto a desidratação ocorreria no interior de poros, fendas e canais (Jewur, 1984).

Carvalho et al. (1987) estudaram catalisadores de nióbio e cobre suportado em nióbio para a produção de acetaldeído. O catalisador de cobre sobre nióbio gera rendimentos elevados e obtêm-se compostos de condensação oxigenados.

2.4.3 Desidrogenação e Desidratação do Etanol.

A teoria múltipla desidrogenação/desidratação é baseada na geometria superficial do catalisador e se relaciona à distância entre os íons oxigênio e metálicos, determinando, assim, a seletividade de conversão catalítica de álcoois. Uma distância maior entre os íons oxigênio e os íons metálicos favorecem reações de desidrogenação (Jewur, 1984).

É proposto, então, que os óxidos de ligações predominantemente iônicas produzam acetaldeído e hidrogênio; os de ligações covalentes desidratem o etanol e aqueles anfóteros como o Cr_2O_3 promovam tanto a desidratação como a desidrogenação. Veja a seqüência de atividade para óxidos metálicos na Figura 2.6 (Saunders, 1973).

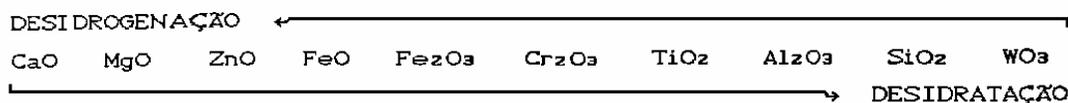
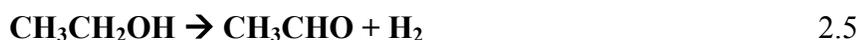


Figura 2.6: Óxidos e sua atividade para desidrogenação e desidratação(Saunders, 1973).

O acetaldeído, principal produto da desidrogenação do etanol, pode atuar como substrato para reações de condensação aldólica em catalisadores básicos. Neste mecanismo, o acetaldeído, o crotonaldeído, o butiraldeído e o butanol também podem ser vistos como intermediários na produção de álcoois e aldeídos de seis carbonos. No entanto, analisando-se este mecanismo para catalisadores básicos sobre zeólitas na condensação do etanol, e verificando a formação destes intermediários com a sua adição na alimentação, como reagentes juntamente com o etanol, foram observadas algumas variações na reatividade, o que leva a acreditar que essa reação ocorra de uma forma direta (Yang e Meng, 1993).



O efeito quando o butiraldeído era adicionado sem mudar as quantidades de etanol na alimentação, foi que as quantidades de butanol e C_6 aumentaram bastante. Entretanto, quando se cessou a adição de butiraldeído, as quantidades de cada produto voltaram ao nível inicial. E de modo bastante semelhante, a adição na alimentação de butanol fez com que as quantidades de butiraldeído e C_6 aumentassem consideravelmente.

Estes resultados mostram a reversibilidade que pode ocorrer nas mesmas condições de reação, entre o butanol e o butiraldeído. Entretanto, a adição de crotonaldeído na alimentação, nas mesmas condições, aumentou a concentração de etanol, mas todos os outros produtos sofreram uma diminuição, e a concentração de butanol foi rapidamente para zero e o butiraldeído também decaiu. Estes resultados indicam que a conversão do etanol é reduzida com a adição do crotonaldeído, e a hidrogenação do crotonaldeído a butiraldeído e butanol é um passo extremamente difícil. Portanto, o crotonaldeído não pode ser um intermediário na condensação do etanol. Também foi observado que os produtos

não retornaram para o nível inicial após cessar a adição de crotonaldeído na alimentação, indicando que o crotonaldeído seja um veneno na condensação do etanol sobre zeólitas básicas. Isto demonstra, mais uma vez, que a condensação carbono-carbono não ocorre através da condensação aldólica. Então, outros mecanismos para condensação do etanol foram propostos e são apresentados na Figura 2.7 (Yang e Meng, 1993).

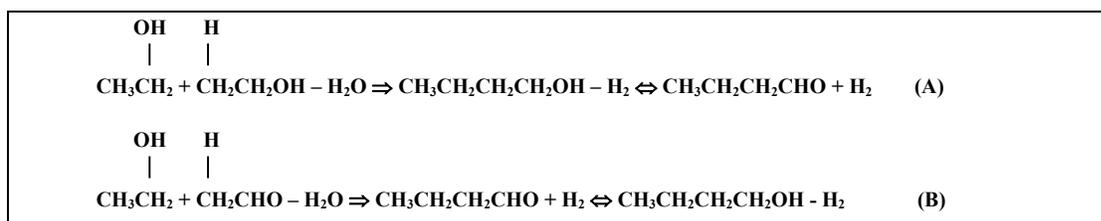


Figura 2.7: Rotas de condensação a partir do etanol (Yang e Meng, 1993).

A ligação C-H na posição α para o acetaldeído é uma posição mais reativa, o que é observado na Figura 2.7(B) do que a posição β para outra molécula de etanol Figura 2.7(A), mas os resultados contradisseram. Quando o acetaldeído foi adicionado à alimentação, a atividade foi menor se comparada com aquela encontrada quando só o etanol era alimentado e as taxas de formação do butanol e dos produtos C_6 caíram para zero e um pouco de etanol se converteu a crotonaldeído.

Em outros testes Yang e Meng (1993) constataram que se variando a taxa de alimentação, que o butanol, é mais facilmente produzido que o butiraldeído. Então, concluiu-se que, a condensação do etanol para n-butanol ocorre via desidratação de duas moléculas de etanol através da desidrogenação da ligação C-H na posição β . Lusvardi et al. (1995), estudaram a formação de produtos a partir do etanol sobre óxidos de titânio, encontraram somente traços de álcool crotilítico e crotonaldeído nos estudos de quimissorção e dessorção à temperatura programada, em temperaturas de dessorção superiores a 400°C .

Matérias do tipo hidrotalcita calcinados a 500 e 650°C formam óxidos mistos mesoporosos, sendo os de maior área superficial os compostos de 100% de Mg com Al (Figura 2.8) tendo como produtos: éter etílico > butanol > acetaldeído > etileno e à medida que se incorporou Cobalto em proporções de 10%, 20 % e 33%, as quantidades de éter etílico e butanol foram diminuídas e as quantidades de acetaldeído e etileno aumentaram com o surgimento de acetato de etila e butiraldeído. As superfícies formadas nas estruturas octaédricas dos materiais do tipo hidrotalcita tendem a ficar mais planas com a adição do

cobalto, que apresenta maior raio iônico que o magnésio, por ter o cobalto o raio iônico mais próximo ao do alumínio (Araújo, 2003).

Nos estudos de adsorção de nitrogênio para observar a distribuição de poros foram encontradas duas regiões de formação de poros para os materiais com 100% de cobalto que à medida que vão sendo calcinados à temperaturas mais altas apresentam apenas uma distribuição de diâmetro de poros, ou seja a 650 °C, e nesta calcinação já não se apresentou a formação de butanol e butiraldeído e traços de éter etílico com quantidade maiores de acetaldeído > acetato de etila > etileno. Provavelmente, então, estes poros cilíndricos ou esféricos mais largos tendem a gerar a desidrogenação e a maior proximidade do cobalto e alumínio à característica ácida para a formação do etileno nestes materiais (Araújo, 2003).

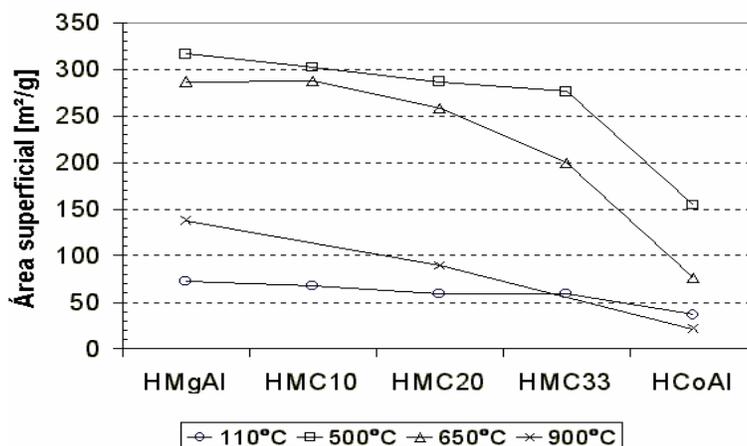
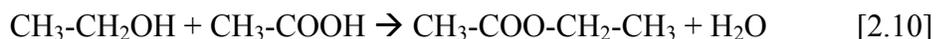


Figura 2.8: Variação da área superficial com o teor de cobalto para os HDLs não calcinados (110°C) e calcinados (500, 650 e 900°C) (Araújo, 2003)

2.4.4 Esterificação do Etanol.

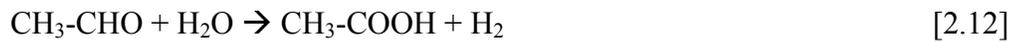
A esterificação do etanol pode ocorrer das seguintes maneiras:



A facilidade de ocorrer reações de oxidação obedece à seguinte seqüência para os carbonos ligados ao grupo funcional: primários > secundários > terciários.

A facilidade de ocorrer reações de desidratação obedece a seguinte seqüência para o carbono ligado ao grupo funcional: terciários > secundários > primários.

Ciola (1983) cita a formação de acetato de etila a partir da desidrogenação do etanol em catalisadores de Lel Chuck, cujo mecanismo é descrito da seguinte forma:

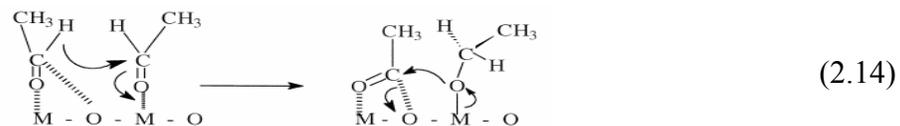


Este mecanismo foi comprovado pela passagem de acetaldeído e água sobre o catalisador [Cu,Co,Cr₂O₃/asbesto] que produziu: etanol, acetato de etila, metano, monóxido de carbono e hidrogênio, enquanto que a passagem de acetaldeído somente leva à formação de: metano e monóxido de carbono, que provêm da decomposição térmica do acetaldeído.

A reação de etanol sobre uma série de óxidos (Fe₂O₃, Fe₂O₃/CaO, Fe₃O₄, TiO₂, CaO, e SiO₂) foi investigada. O principal produto de reação em todos os casos é acetaldeído, com acetona e acetato de etila como produtos secundários. A temperatura de reação foi de 200°C, a constante da taxa k diminui de acordo com a série Fe₂O₃ > Fe₃O₄ > CaO TiO₂ >> SiO₂ (Idriss e Seebauer, 2000)

A análise de sítios básicos por adsorção de CO₂ em temperatura ambiente mostrou que a taxa de reação pode ser normalizada adequadamente pela densidade de sítios básicos através da adsorção de CO₂ exceto para o CaO. A produção de acetona, presumivelmente, ocorre por cetonização do acetato, e é mais alta sobre o TiO₂, enquanto a formação de acetato de etila ocorre através da reação de Tishchenko, sendo mais alta sobre de Fe₂O₃ (Idriss e Seebauer, 2000).

A Reação de Tishchenko para formação do acetato de etila requer a transferência de H de um acetaldeído adsorvido tornando-se oxidado para outro acetaldeído adsorvido que é reduzido tornando-se um alcóxido. Este processo pode formar um complexo em estado de transição que requer participação do oxigênio de superfície conforme equação 2.14.



Convencionalmente, o acetaldeído vem sendo produzido pela via petroquímica, utilizando-se como catalisador as telas de prata e de suas ligas. No entanto, além do alto custo, a prata exige temperaturas de 500°C a 570°C e apresenta rendimentos inferiores a 95% em acetaldeído e conversões nunca superiores a 75% (Tresmondi, 1995). O

acetaldeído constitui um importante componente em muitos processos químicos, principalmente para a produção de acetona via ácido acético.

2.4.5 Oxidação do Etanol.

A oxidação catalítica de etanol tem sido estudada desde o século XIX, com os trabalhos clássicos de Davy (1817). Catalisadores à base de metais nobres (Ru, Rh, Pd, Ir, Os) aditivados com estanho foram usados na desidrogenação oxidativa de etanol para formação de acetaldeído. Os catalisadores de Mo, Ni e Mn suportados em Al_2O_3 também produzem acetaldeído a partir do etanol e foram patenteados (Wymore, 1980) (Windawi e Oakdale, 1984).

A etapa determinante da velocidade de reação é a desidrogenação do intermediário etoxi adsorvido. Para catalisadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e em catalisadores de platina suportados em sílica (Ismagilov et al., 1983) (Nagal e Gonzalez, 1985).

Em reatores isotérmicos os testes de catalisadores de ferro-molibdênio revelaram que a velocidade de reação independe da concentração de oxigênio, ou seja, a ordem da reação com respeito ao oxigênio é próxima de zero (Evmenko e Gorokhovastkil, 1970).

O catalisador de cobre oxidado e o catalisador de ferro-molibdênio podem ser utilizados para a obtenção do acetaldeído via oxidação do etanol. Os resultados foram bastante favoráveis com relativa estabilidade, atividade e seletividade dos catalisadores. As temperaturas de operação do reator para o catalisador de cobre foram entre 300°C e 400°C , enquanto as do catalisador de Fe-Mo foram relativamente baixas, entre 180°C e 240°C , obtendo-se altas conversões e seletividade total (Moura, 1984) (Maciel Filho, 1985).

A preparação de catalisadores de ferro-molibdênio com adição de promotores de Co, Mn, e Cr não ocasionou mudanças significativas na seletividade dos catalisadores. Entretanto, essas adições aumentam a área específica e isso gera um aumento na atividade, e ainda existe uma relação linear entre atividade e área específica. A área específica está vinculada à temperatura de calcinação do catalisador (Pereira e Coifman, 1987).

Finalizando, nesta revisão da literatura foram introduzidos conceitos de reatores, colunas e reações envolvidas com os processos que serão descritos nos Capítulos 3 e 4 com as plantas propostas neste trabalho. As plantas propostas são inéditas na literatura publicada.

Capítulo 3 PLANTA DE PRODUÇÃO DE ACETATO DE ETILA

Neste capítulo, é proposta a planta de produção de acetato de etila nas configurações de plantas denominadas Ω e Σ simuladas no *Aspen Plus*TM(2006). São descritos o modelo do reator desenvolvido a partir de dados experimentais, a cinética utilizada, as misturas binárias envolvidas e as respectivas caracterizações termodinâmicas.

3.1 Esterificação do Etanol com Ácido Acético: Reator Experimental.

A reação de esterificação do etanol com ácido acético em fase vapor empregando o pentóxido de nióbio hidratado (nome comercial ácido nióbico) como catalisador é uma boa alternativa para o processo de obtenção de acetato de etila, pois permite um maior controle da temperatura de reação e apresenta boa atividade catalítica e seletividade. (Oliveira e Nascimento,1991) e (Chen et al., 1984).

Chen et al. (1984), em escala de laboratório, obtiveram conversões entre 57 e 86 % e seletividade de 100%. Já Oliveira e Nascimento (1991) trabalhando com o mesmo catalisador e otimizando o processo encontraram uma máxima conversão de ácido acético de 97% (ensaio 17), obtida com uma relação molar álcool/ácido de 1,85 com uma temperatura de entrada da mistura reacional de 131°C e catalisador com um diâmetro médio de 3 mm. O reator, em escala de bancada, tem as dimensões 27,7cm de comprimento, 2,5cm de diâmetro e 200g de catalisador.

Oliveira e Nascimento (1991) fizeram uma ressalva quanto à seletividade em determinadas condições para a possível formação de um subproduto, em pequena quantidade, que não foi identificado experimentalmente, mas afetava a seletividade. O mesmo ocorreu no ensaio 03 com uma relação molar álcool/ácido de 1,2; temperatura de entrada da mistura reacional de 120°C e catalisador de diâmetro médio de 3 mm. Nestas condições, apesar de se ter uma boa conversão de ácido acético 88%, a seletividade não foi de 100% .

O projeto de experimentos foi a ferramenta utilizada nos experimentos de bancada, realizados por Oliveira e Nascimento (1991) por ser de fácil análise e por terem conseguido atingir uma região ótima facilmente, o que permitiu obter um modelo de superfície de resposta nesta região que poderia ser empregado numa ampliação de escala. O modelo

matemático também apresentou bons resultados quando comparados com os dados experimentais.

O modelo cinético proposto por Oliveira e Nascimento (1991) para a velocidade da reação utilizou a lei de potências para o ajuste do modelo cinético na forma de pressões parciais de etanol (P_A) e ácido acético (P_B), apresentada na equação 3.1.

$$r = k \cdot P_A^\alpha P_B^\beta \quad (3.1)$$

onde os parâmetros representam:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

E_a = energia de ativação (aparente)

R = Constante dos gases

α e β os coeficientes.

Os parâmetros operacionais escolhidos na proposição da planta e nas simulações, para a taxa de reação, foram os do ensaio 17, que de acordo com Oliveira e Nascimento (1991) apresentaram melhores resultados. Algumas das informações sobre os dados cinéticos obtidos neste ensaio são reproduzidas na Tabela 3.1, onde se apresenta o número do ensaio, o fato pré-exponencial (k_0), a relação da energia de ativação E_a/R , os coeficientes α e β e o coeficiente global de troca térmica U .

Tabela 3.1:Dados do projeto de experimentos de Oliveira e Nascimento (1991)

Ensaio Número	k_0 $\frac{1 \times 10^{-10} \text{ kgmol.K}}{\text{kg.s.(mmHg)}^{\alpha+\beta}}$	E_a/R $1 \times 10^4 \text{ K}$	α	β	U $\frac{1 \times 10^{-1} \text{ kJ}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}}$
17	1,2993	1,6592	1,0244	0,8531	0,9547

A partir dos dados acima e de informações dos experimentos de bancada de Oliveira e Nascimento (1991), como a massa de catalisador utilizada, o tamanho do reator e de gráficos como o de perfil molar do ensaio 20 foi elaborado um conjunto de dados operacionais para a proposição da Planta de obtenção de Acetato de Etila.

A equação 3.2 representa a equação da taxa para o ensaio 17, na forma que deve ser escrita para ser inserida no Simulador *Aspen Plus*. Os cálculos são apresentados logo a seguir.

$$r = [\rho_B] k_0 P_A^\alpha P_B^\beta \quad (3.2)$$

Onde: $\rho_B = 1470,89 \text{ kg/m}^3$

$$\rho_B k_0 = 1,956 \times 10^{-11} \frac{\text{kgmol.K}}{\text{s.m}^3 \cdot \text{Pa}^{1,8775}}$$

$$E_a = 137946 \text{ kJ/kmol}$$

A temperatura de entrada é de grande importância nessa reação. Assim, o coeficiente de temperatura no *Aspen Plus* será igual a $n = -1$.

3.2 Determinação da Densidade Aparente para o Catalisador de Nióbio.

A massa de catalisador utilizada no experimento foi de 200 g. O diâmetro do reator é de 2,5 cm, que pode ser típico de um tubo em uma unidade multitubular fazendo-se os cálculos para o volume de reator, tem-se:

$$V_r = 2\pi \cdot r^2 \cdot h$$

$$\text{Onde } r = 1,25 \text{ [cm]} \text{ e } h = 27,7 \text{ [cm]}$$

$$\text{Logo o volume do reator é de } 135,972 \text{ cm}^3$$

$$\text{Então, a densidade aparente } \rho_B = 200 \text{ g} / 135,972 \text{ cm}^3 \rightarrow \rho_B = 1470,89 \text{ kg/m}^3$$

3.3 Unidades do Fator de Frequência no Simulador *Aspen Plus*.

Para a simulação do processo fazendo-se uso do simulador *Aspen Plus*TM (2006), as seguintes unidades devem ser consideradas para pressões parciais:

$$p = \frac{\frac{\text{kgmol.K}}{\text{s.m}^3}}{\left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right]^i \sum^{n} c_i} = \frac{\frac{\text{kgmol.K}}{\text{s.m}^3}}{\text{m}^3 \cdot \text{s.Pa}^i \sum^{n} c_i}$$

$$1,2933 \times 10^{-10} \frac{\text{kgmol.K}}{\text{kg.s.(mmHg)}^{1,8775}} \times \frac{(\text{mmHg})^{1,8775}}{(133,32 \cdot \text{Pa})^{1,8775}}$$

$$\frac{1,2993 \times 10^{-10}}{9761,2497} \cdot \frac{\text{kgmol.K}}{\text{kg.s.Pa}^{1,8775}}$$

$$1,33 \times 10^{-14} \frac{\text{kgmol.K}}{\text{kg.s.Pa}^{1,8775}}$$

No *Aspen Plus*TM(2006) é possível trabalhar com o volume do reator em um modelo pseudo-homogêneo ou seja sem a necessidade de se atribuir a massa de catalisador. Basta multiplicar a densidade aparente pelo fator de frequência. Então se optou por esse tratamento do fator de frequência.

$$1,33 \times 10^{-14} \frac{\text{kgmol.K}}{\text{kg.sPa}^{1,8775}} \times 1470,89 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_B k_0 = 1,956 \times 10^{-11} \frac{\text{kgmol.K}}{\text{s.m}^3 \text{.Pa}^{1,8775}}$$

Com estes valores e com as dimensões do reator, foi simulado o reator de bancada de Oliveira e Nascimento (1991) para procurar reproduzir os dados de conversão obtidos experimentalmente e se ter informações adicionais para propor um processo completo (planta) a partir das simulações.

A Figura 3.1 mostra o perfil de composição molar encontrado no reator para relação molar de etanol/ácido acético de 1,85 e conversão de 97% de ácido acético. Para obter-se a conversão experimental através das simulações, foi necessário fazer a adição de nitrogênio na corrente de alimentação do reator, pois a informação da vazão volumétrica de nitrogênio utilizada na alimentação à temperatura ambiente e na temperatura de entrada do reator não é apresentada para o ensaio 17.

A vazão volumétrica do nitrogênio encontrada na simulação, depois de várias tentativas, foi de 195 l/h. O perfil de temperatura é mostrado na Figura 3.2 e possui a mesma tendência que os dados obtidos por Oliveira e Nascimento (1991) no ensaio 20.

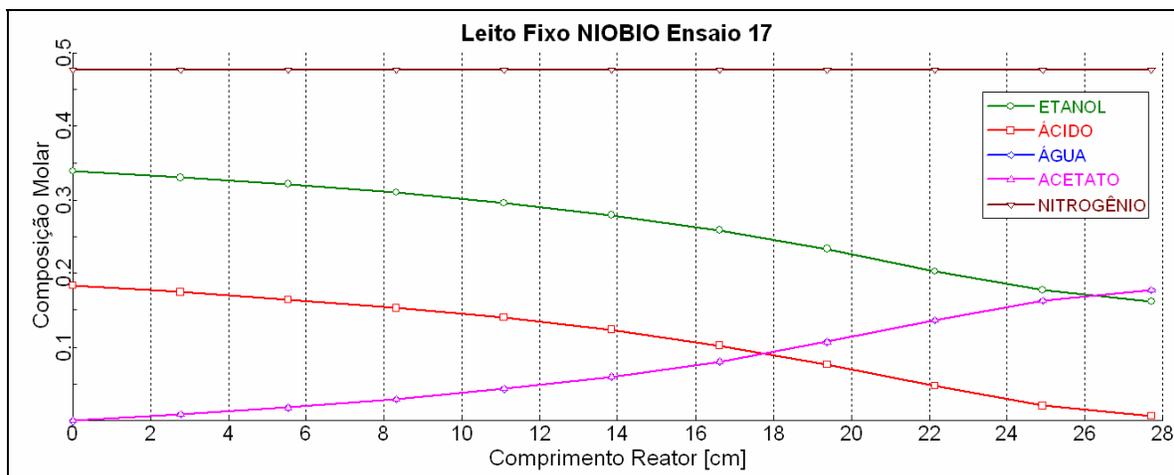


Figura 3.1: Composição molar do reator x comprimento do reator experimental simulado.

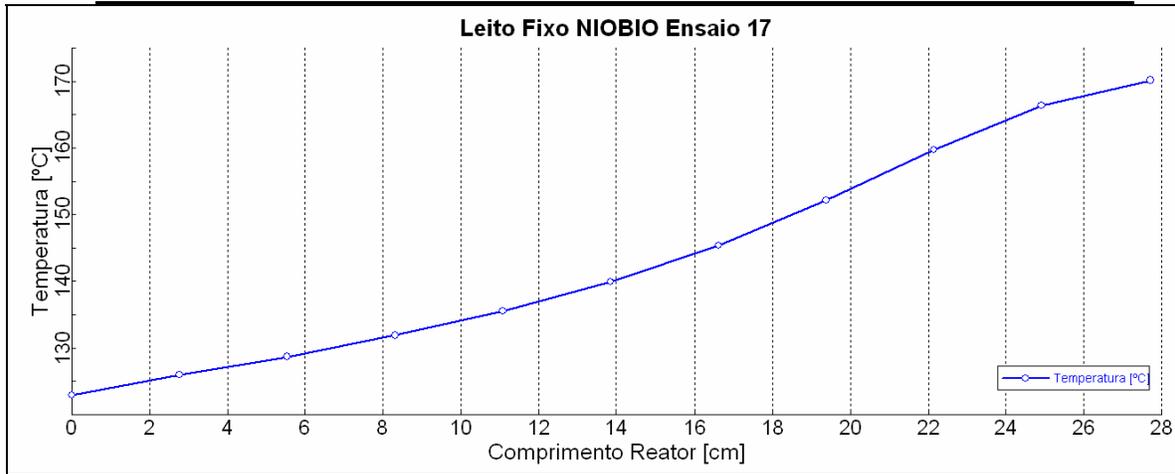


Figura 3.2: Perfil de temperatura obtido para o reator.

Comparando-se os resultados obtidos através da simulação com os resultados teóricos (calculados) obtidos no ensaio 20 que é apresentado na dissertação de Oliveira (1991), quando a relação etanol/ácido acético é de 1,73, a conversão encontrada foi menor, em torno de 88%. Provavelmente, isso esteja relacionado com a presença de água no reator, pois pelos cálculos teóricos apresentados na Figura 3.3, havia água no início da reação.

Um outro fator decisivo é a temperatura de alimentação do nitrogênio que influencia na vazão molar; quanto mais alta for a temperatura de alimentação, maior será a vazão molar para uma mesma vazão volumétrica de nitrogênio, implicando em uma conversão menor. Pode-se observar, no entanto, que o comportamento da composição ao longo do reator e da temperatura se mostrou semelhante ao simulado para o ensaio 17. Esta avaliação é importante para servir como uma validação do modelo de reação simulado no simulador *Aspen Plus*TM(2006) em relação a cinética da reação de esterificação do etanol.

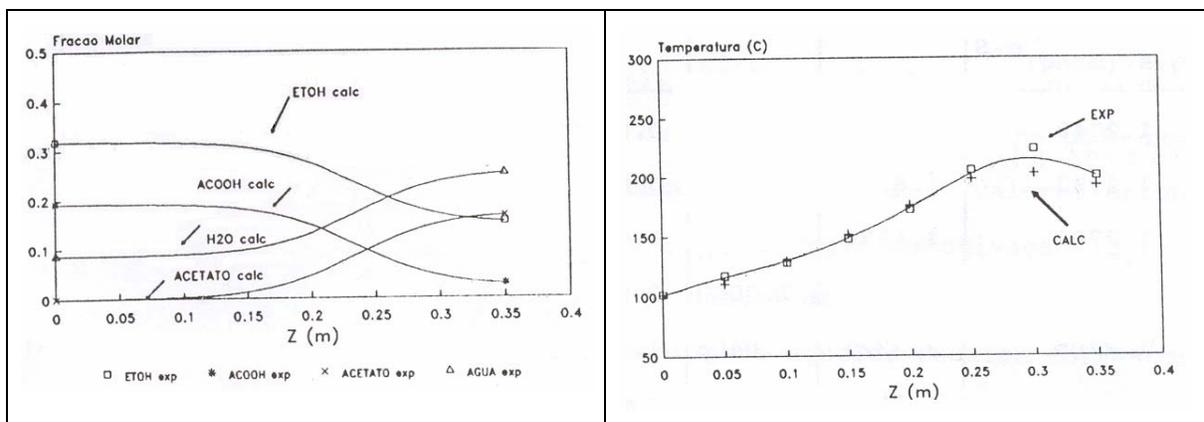


Figura 3.3: Perfis de composição e temperatura para o Ensaio 20 ao longo do reator (OLIVEIRA & NASCIMENTO, 1991)

Oliveira e Nascimento (1991) fizeram as interpretações citadas abaixo das quais algumas puderam ser constatadas via simulação. Outras observações foram também obtidas como fruto da simulação, conforme apresentado a seguir.

1. A relação molar álcool/ácido acético é a mais significativa para a conversão de acetato de etila; quando se aumenta a relação molar de 0,8 para 1,2, verifica-se um aumento de cerca de 11% na conversão.

✚ Comentário a partir das simulações: depois de substituir apenas a vazão molar do ácido acético para a relação proposta etanol/ácido acético de 0,8, verificou-se através da simulação um aumento da conversão de 96,70% para 98,2%.

2. Redução do tamanho do catalisador para $\frac{1}{4}$ do tamanho original do *pelet* aumenta, em aproximadamente, 8% a conversão.

3. O aumento da temperatura na entrada do reator de 120°C para 127°C, contribui com um aumento de 3% na conversão.

✚ Comentário a partir das simulações: de fato, ao se aumentar a temperatura de entrada no reator de 123 °C para 127°C, a conversão que era de 97% passa a 100%.

4. Diminuindo-se a vazão de nitrogênio de arraste para 190 l/h, verifica-se um aumento de 2% na conversão.

✚ Comentário: nesse caso, é preciso tomar cuidado com a temperatura ambiente. Se esta for mais alta, maior será a vazão volumétrica para uma mesma vazão molar e isso tem um efeito bastante significativo na conversão, bem como na temperatura de entrada no reator, como foi possível observar pelos resultados da simulação.

✚ Comentário: Para uma mesma vazão volumétrica quanto maior for a temperatura ambiente, menor será a vazão molar do nitrogênio.

Oliveira e Nascimento (1991) ainda acrescentaram que possivelmente a temperatura de entrada e a vazão de nitrogênio não representaram efeitos significativos. Fizeram, porém, a seguinte ressalva: “Esta observação não é conclusiva, pois existem duas interpretações plausíveis, como as sugeridas por Box e Wilson (1951): ou realmente estas variáveis não são significativas para a conversão de acetato de etila, ou seria a extensão dos níveis utilizados, para estas variáveis, ainda muito pequenos”.

Com a Simulação, foi possível constatar que estas variáveis são realmente de grande importância na conversão do etanol e ácido acético em acetato de etila. Quanto menor a quantidade de gás de arraste e maior a temperatura de entrada no reator, maior é a conversão. Na Figura 3.4, tem-se a planta de bancada de Oliveira e Nascimento (1991) simulada no *Aspen PlusTM* (2006). A Tabela 3.2 apresenta as correntes de entrada e saída no reator de nióbio experimental.

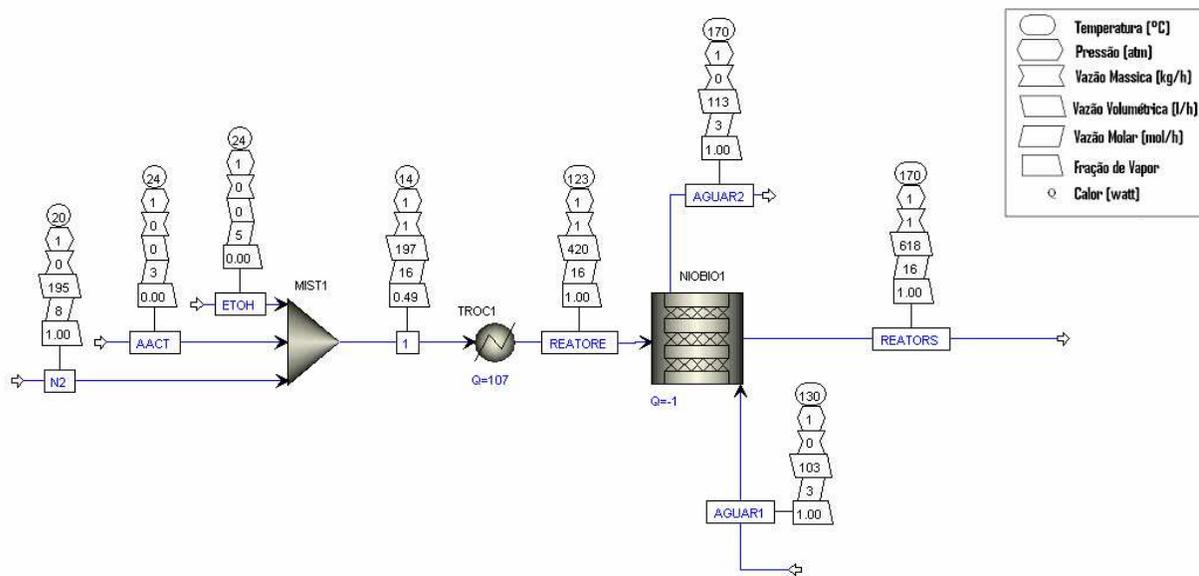


Figura 3.4: Planta de bancada de Oliveira e Nascimento (1991) simulada no *Aspen PlusTM*.

Tabela 3.2: As correntes de entrada e saída no reator de nióbio experimental simulado.

	REATORE	AGUAR1	REATORS	AGUAR2
ETANOL [mol/h]	5,44	0	2,59536876	0
ÁCIDO ACÉTICO [mol/h]	2,94	0	0,09536875	0
ÁGUA [mol/h]	0	2,94	2,84463124	2,94
ACETATO DE ETILA [mol/h]	0	0	2,84463124	0
NITROGÊNIO [mol/h]	7,6404832	0	7,64048322	0
Vazão molar total [mol/h]	16,020483	2,94	16,0204832	2,94
Vazão mássica total [kg/h]	0,6412066	0,0529649	0,64120663	0,05296492
Vazão volumétrica total [l/h]	420,45431	103,19006	618,141092	113,437568
Temperatura [°C]	123	130	170,038127	170,03565
Pressão [atm]	1,2385887	0,9425117	0,94251172	0,94251172

Na Tabela 3.3, é possível conferir a conversão obtida para a relação etanol/ácido acético de 1,85 e as condições de operação para o reator foram as mesmas da relação

anterior, 1,85. É importante destacar a temperatura de entrada do reator 131°C. A vazão volumétrica é maior, 428,95 l/h, então a conversão foi maior chegando a 100% para o ácido acético.

Tabela 3.3: As correntes de entrada e saída no reator de nióbio experimental simulado.

	REATORE	AGUAR1	REATORS	AGUAR2
ETANOL [mol/h]	5,44	0	2,49991953	0
ÁCIDO ACÉTICO [mol/h]	2,94	0	0	0
ÁGUA [mol/h]	0	2,94	2,94008047	2,94
ACETATO DE ETILA [mol/h]	0	0	2,94008047	0
NITROGÊNIO [mol/h]	7,64048322	0	7,64048322	0
Vazão molar total [mol/h]	16,0204832	2,94	16,0205637	2,94
Vazão mássica total [kg/h]	0,64120663	0,05296492	0,64121146	0,05296492
Vazão volumétrica total [l/h]	428,945115	103,190064	629,47323	115,517149
Temperatura [°C]	131	130	178,160654	178,160301
Pressão [atm]	1,2385887	0,94251172	0,94251172	0,94251172

Na Tabela 3.4, é possível conferir a conversão obtida para a relação etanol/ácido acético de 0,8. A equação cinética e as condições de operação para o reator foram as mesmas da relação de 1,85. É importante destacar a temperatura de saída do reator que foi de 197°C.

Tabela 3.4: As correntes de entrada e saída no reator de nióbio experimental simulado.

	REATORE	AGUAR1	REATORS	AGUAR2
ETANOL [mol/h]	5,44	0	2,0343e-05	0
ÁCIDO ACÉTICO [mol/h]	6,528	0	1,08802034	0
ÁGUA [mol/h]	0	2,94	5,43997966	2,94
ACETATO DE ETILA [mol/h]	0	0	5,43997966	0
NITROGÊNIO [mol/h]	7,6404832	0	7,64048322	0
Vazão molar total [mol/h]	19,608483	2,94	19,6084832	2,94
Vazão mássica total [kg/h]	0,85667521	0,0529649	0,85667521	0,05296492
Vazão volumétrica total [l/h]	525,013071	103,19006	802,999429	120,397607
Temperatura [°C]	131	130	197,228377	197,227607
Pressão [atm]	1,2385887	0,9425117	0,9425117	0,9425117

Como é possível observar, o nitrogênio na prática não seria necessário em um processo de escala industrial, contudo irá ser mantido na estrutura do projeto da planta Σ e a justificativa é fundamentada na possível utilização da corrente de nitrogênio na manutenção e limpeza do leito reativo, bem como uma forma de auxiliar na remoção do calor da reação química por convecção, possibilitando a operação em altos níveis de conversão.

O próximo passo será a caracterização termodinâmica do processo de separação das misturas formadas. Então é importante ressaltar a necessidade de se avaliar a adequação dos modelos termodinâmicos para a realização destes estudos (caracterização termodinâmica).

Antes de dar início a próxima seção vale a pena ressaltar a necessidade de se observar que ao trabalhar com simulação no *Aspen PlusTM*(2006) é bom averiguar se o modelo de equilíbrio deverá ser o líquido vapor (ELV) ou equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) do contrário, os resultados podem estar errados, veja o exemplo da mistura binária entre água e acetato de etila na Figura 3.5, isto ocorre porque a mistura binária acetato de etila e água apresenta miscibilidade parcial na fase líquida, para ambos os modelos de coeficiente de atividade usados, caracterizando uma separação de fases líquido/líquido/vapor.

Na próxima seção também poderá ser visto que dependendo do modelo adotado os resultados podem ser bem distintos como vai ser o caso para mistura binária, ácido acético e acetato de etila, onde quando se analisa o resultado pelo modelo NRTL não se verifica a existência de azeotropia enquanto no modelo UNIQUAC existe a formação de azeotropia de máximo ponto de ebulição, nestes casos somente com ajuda de resultados experimentais encontrados na literatura é possível determinar qual modelo é o indicado.

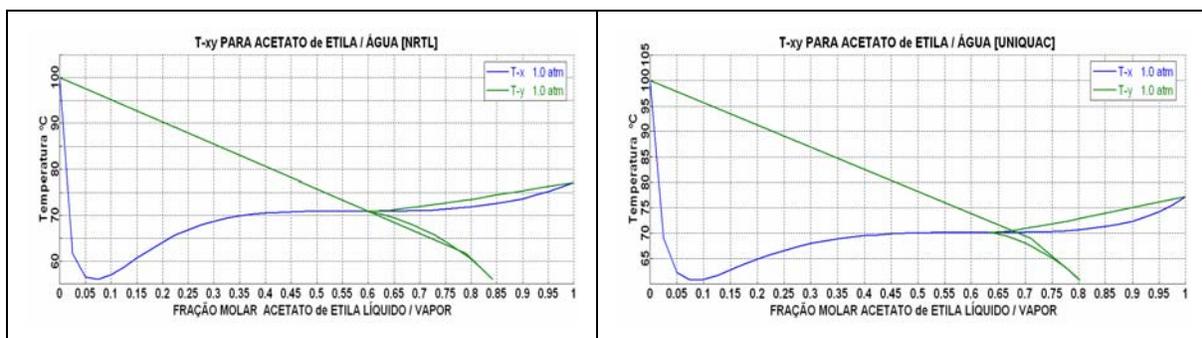


Figura 3.5: Estudo dos binários formados nos métodos NRTL e UNIQUAC planta de esterificação do etanol a acetato de etila.

3.4 Estudo das Misturas Binárias das Plantas Ω e Σ

A lei de Raoult é a relação de equilíbrio de uma mistura binária de um componente na fase vapor com outro componente na fase líquida onde a solução ideal é definida pela relação entre a pressão parcial de cada componente da mistura em determinada temperatura como o produto entre a pressão de vapor do componente puro a esta temperatura pela fração molar deste componente na mistura.

$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^s \rightarrow$ ou seja, a pressão de vapor do líquido saturado multiplicada pela fração molar do líquido é igual à pressão total do sistema multiplicada pela fração molar do vapor.

Para misturas com comportamento ideal, a diferença de volatilidade entre os componentes é suficiente para que a adição de calor possibilite a separação através do processo de destilação convencional. Para estabelecer uma relação levando-se em conta as interações intermoleculares, é conveniente introduzir algumas funções auxiliares como o coeficiente de fugacidade e o de atividade no modelo de equilíbrio. Estas funções são úteis para levar em conta a não idealidade da fase vapor e da fase líquida, respectivamente, sendo a equação definida da seguinte forma:

$$\phi_i \cdot y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^0$$

Onde: y_i é a fração molar do componente i na fase vapor;

ϕ_i é o coeficiente fugacidade do componente i na fase vapor;

P é a pressão de vapor total;

γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase na fase líquida;

x_i é a fração molar do componente i no líquido;

f_i^0 é a fugacidade do componente(i) no estado padrão (fugacidade do componente i líquido nas condições de temperatura e pressão do sistema).

Quando a mistura vapor é dita ideal, $\phi = 1$ e quando a mistura líquida é ideal, a baixas pressões, $\gamma = 1$, na equação de equilíbrio. No *Aspen PlusTM* (2006), o coeficiente de fugacidade pode ser considerado igual a 1 (dependendo do sistema e das condições operacionais), fase vapor ideal, $\phi = 1$, e o coeficiente de atividade (γ_i) está relacionado com o modelo adotado, caso seja NRTL (Non Random Two Liquid) ou de outra forma, o modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical). Para f_i^0 tem-se a equação de Antoine.

Nos diagramas de temperatura (T,x,y), a curva superior (em verde) corresponde à curva de ponto de orvalho e a curva inferior (em azul) à curva do ponto de bolha. Os pontos da curva de bolha correspondem ao estado de líquido saturado, e todos os pontos abaixo dessa curva estão no estado de líquido sub-resfriado. Analogamente, a curva de ponto de orvalho corresponde aos pontos para o estado de vapor saturado, enquanto que os pontos acima desta curva, correspondem a vapor superaquecido. Qualquer ponto entre as duas curvas apresenta comportamento de líquido + vapor.

Uma mistura azeotrópica ocorre quando a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor para um determinado ponto da curva de equilíbrio. Quando a temperatura de ponto de bolha é igual à temperatura do ponto de orvalho e corresponde ao menor valor para temperatura do diagrama, o azeótropo é denominado de azeótropo de mínimo ponto de ebulição. Caso contrário, ou seja, maior valor para a temperatura no diagrama, o azeótropo, é denominado de azeótropo de máximo ponto de ebulição.

Ocorrem também casos em que a mistura apresenta alto desvio positivo em relação à idealidade. Isso faz com que os componentes não sejam completamente solúveis na fase líquida (miscibilidade parcial), ou seja, para determinadas condições de temperatura e pressão tem-se uma separação na fase líquida e o sistema pode apresentar até três fases: a fase vapor mais duas fases líquidas.

Quando isso ocorre é gerada nos diagramas de equilíbrio a formação de um patamar, porque para diferentes valores de composição da fase líquida global, o valor da composição da fase vapor permanece constante, como é o caso apresentado anteriormente da mistura binária acetato de etila e água, caracterizando uma separação de fases líquido/líquido/vapor como apresenta os gráficos da Figura 3.6.

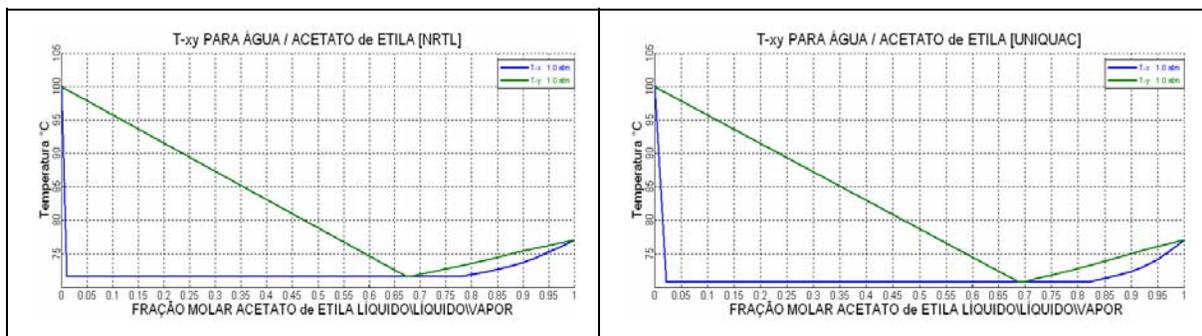


Figura 3.6: Estudo dos binários formados com os modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC para planta de esterificação do etanol a acetato de etila.

Existem casos em que as curvas de equilíbrio ficam muito próximas uma da outra devido à baixa volatilidade relativa entre os componentes. Estas misturas são, geralmente, classificadas como não ideais e são conhecidas também como misturas azeotrópicas. Logo ao avaliar o comportamento dos binários água e ácido acético, através dos modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC (veja a Figura 3.7), nota-se que a dificuldade em separar a água do ácido acético está ligada ao fato da volatilidade relativa ser baixa.

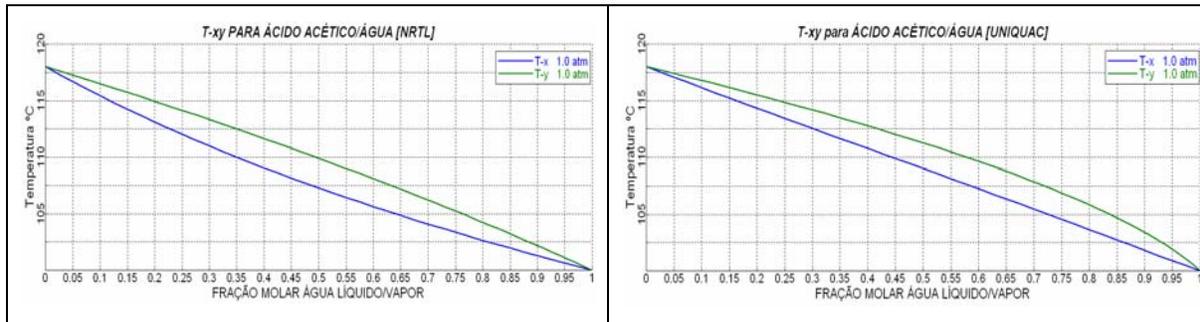


Figura 3.7: Estudo dos binários formados com os modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC para planta de esterificação do etanol a acetato de etila.

No caso da mistura binária, ácido acético e acetato de etila, fazendo-se uso do modelo de coeficiente de atividade da fase líquida NRTL, esta mistura não apresenta azeótropo de máximo. No entanto, para o modelo UNIQUAC se percebe perfeitamente o azeótropo. Por outro lado, analisando os dados experimentais obtidos para a mistura, ácido acético e acetato de etila no DECHEMA, conclui-se que, este não apresenta azeotropia de máximo ponto de ebulição. Este é um exemplo que mostra a necessidade de se avaliar as misturas por pelo menos dois métodos como apresentado nos gráficos da Figura 3.8. No Apêndice 1 são apresentadas tabelas através das quais podem ser apreciadas detalhadamente os pontos experimentais fornecidos pelo Dechema e os pontos do simulador *Aspen Plus*TM(2006).

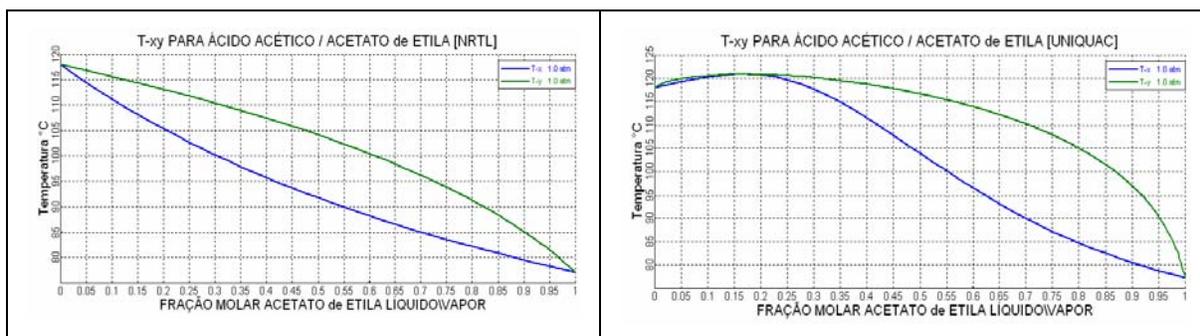


Figura 3.8: Estudo dos binários formados com os modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC para planta de esterificação do etanol a acetato de etila.

Etanol e acetato de etila formam uma mistura azeotrópica de mínimo ponto de ebulição, que está localizada próximo à metade da concentração molar de ambos. Para o sistema etanol e ácido acético tem-se um comportamento ideal e este comportamento independe do modelo de coeficiente de atividade usado. Por outro lado, os sistemas etanol e água, exibem azeótropo de mínimo ponto de ebulição, veja a Figura 3.9.

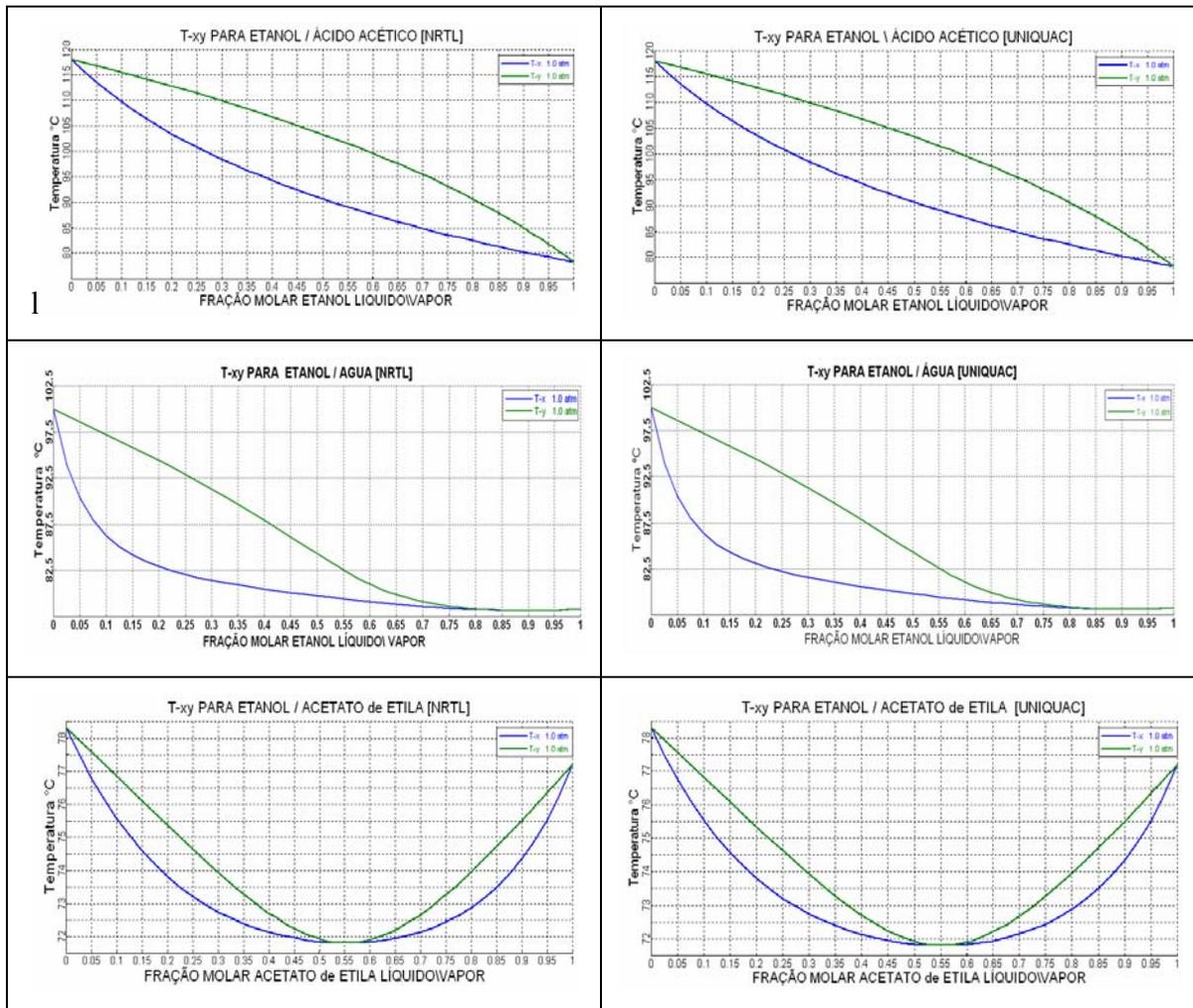


Figura 3.9: Estudo dos binários formados com os modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC para planta de esterificação do etanol a acetato de etila

A análise do comportamento dos binários com o nitrogênio e ácido acético, etanol, acetato de etila e água através do modelo de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC, levando-se em conta o modelo de equilíbrio líquido-vapor (ELV) ou líquido-líquido-vapor (ELLV) proporciona gráficos semelhantes. Na Figura 3.10, tem-se o modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC no equilíbrio líquido-vapor para as combinações com nitrogênio.

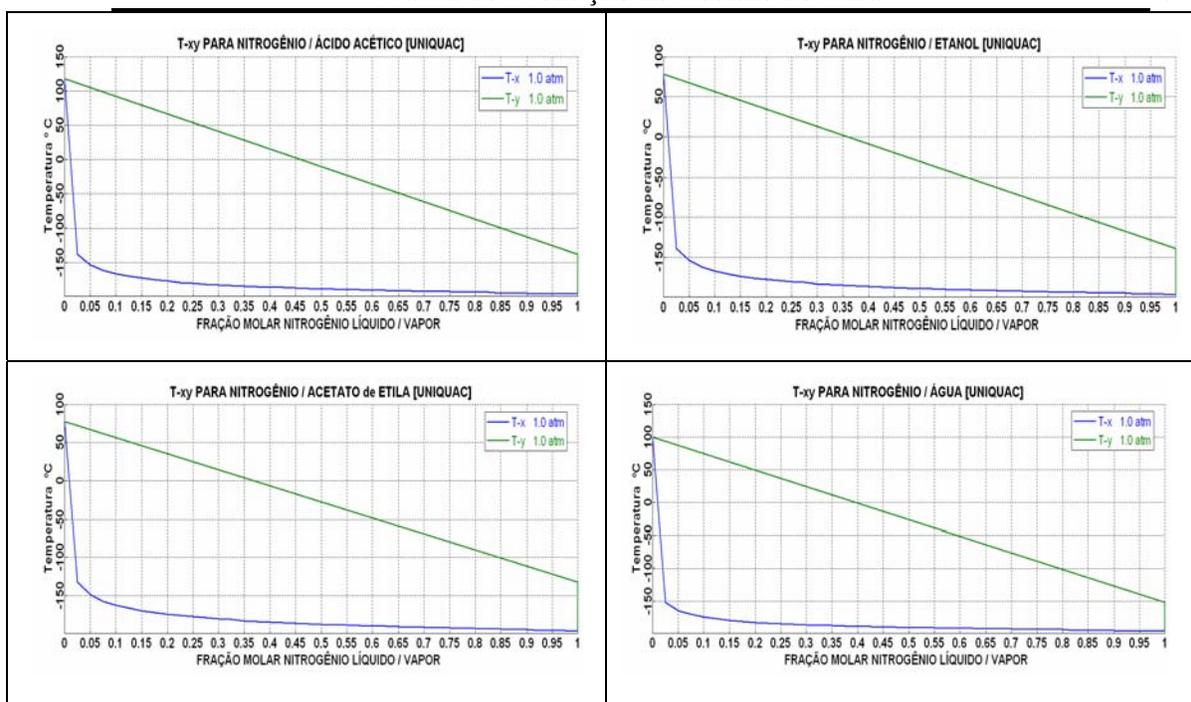


Figura 3.10: Estudo dos binários formados com nitrogênio no modelo UNIQUAC

A análise do comportamento dos binários formados entre o ácido acético nos modelos de coeficiente de fugacidade para a fase vapor de Hayden O'Connell, que descreve o comportamento de misturas ácidas quando estas tendem a formar dímeros, com o etanol, o acetato de etila e a água através do modelo de coeficiente de atividade NRTL-HOC e UNIQUAC nos modelos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) ou líquido-líquido-vapor (ELLV) se mostram semelhantes (veja a Figura 3.11). Ressalta-se a presença de azeótropos de máximo ponto de ebulição para UNIQUAC entre o acetato de etila e o ácido acético e, como anteriormente afirmou-se, o melhor comportamento dos pontos experimentais é para o modelo de atividade NRTL-HOC que não apresenta azeotropia.

Existe, também, a formação de azeotropia de máximo ponto de ebulição para a mistura binária entre a água e o ácido acético, sendo esta mais significativa para o modelo UNIQUAC. Também aqui se conclui através dos dados experimentais que o modelo de coeficiente de fugacidade para a fase vapor de Hayden O'Connell, não se adequou aos dados experimentais fornecidos pelo DECHEMA para estes binários.

Durante as simulações, a planta proposta foi implementada com o modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC, embora se fez o desacoplamento da coluna 1 que apresenta acetato de etila e ácido acético para o modelo de coeficiente de atividade NRTL.

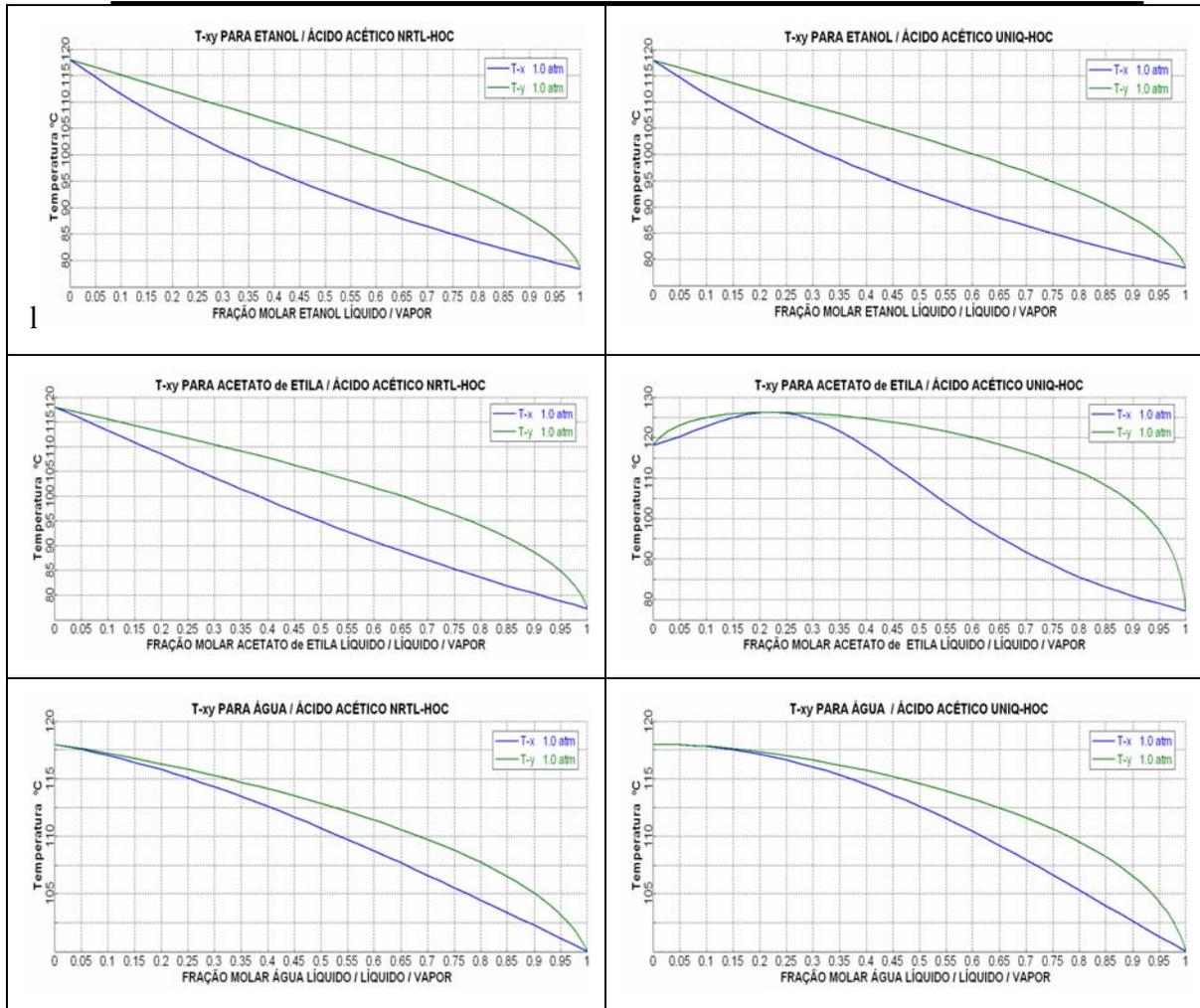


Figura 3.11: Estudo dos binários formados nos modelos NRTL-HOC e UNIQUAC-HOC para a planta de esterificação do etanol a acetato de etila.

Os pontos de ebulição dos compostos, sendo os da literatura (Prausnitz et al., 2001) e os fornecidos pelo simulador a uma atmosfera, e os pontos de ebulição das plantas simuladas à pressão atmosférica de Campinas SP (0,955 bar) estão na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Pontos de ebulição (Prausnitz et al., 2001) (1,01325 bar), *Aspen Plus™*(2006) (1,01325 bar) e *Aspen Plus™*(2006) (0,955 bar).

Composto	T _{EBULIÇÃO LIT} [°C]	T _{EBULIÇÃO} [°C]	T _{EBULIÇÃO} [°C][0,955 bar]
<i>Nitrogênio [°C]</i>	-195,80	-195,80	-196,30
<i>Etanol [°C]</i>	78,65	78,31	76,81
<i>Ácido Acético [°C]</i>	117,89	118,01	116,09
<i>Acetato de Etila [°C]</i>	77,06	77,20	75,42
<i>Água [°C]</i>	100,00	100,02	98,37

T_{EBULIÇÃO LIT}: Temperatura de ebulição dos compostos encontrados na literatura a 1,01325 bar. (Prausnitz et al, 2001)

3.5 Projeto Conceitual da Planta de Obtenção de Acetato de Etila

A preocupação em se obter o produto puro é uma demanda dos novos projetos de planta e da adequação das plantas já existentes. E, valendo-se da versatilidade do catalisador e, por outro lado, sabendo-se da importância da obtenção de água dentro das especificações ambientais, foram concebidas duas configurações de planta conceitual para esterificação do etanol em fase vapor que se diferem apenas no processo de separação empregado para separar o acetato de etila do etanol. Na configuração Ω da planta, foi empregado um solvente enquanto que na configuração Σ não é necessário o uso de solvente para separar o etanol do acetato de etila.

Nas plantas desenvolvidas, foi necessária a utilização de um solvente para separar o acetato de etila da água e promover a separação dos azeótropos. Então, a corrente com solvente, também foi utilizada, para remover parte da água remanescente no etanol passando de 89% de pureza, etanol hidratado, para 99,98%, ou seja, colaborou também na produção do etanol anidro.

Todas as simulações foram realizadas supondo-se um modelo pseudo-homogêneo, logo a massa de catalisador está diretamente vinculada ao volume do reator. A densidade aparente do catalisador de nióbio é $\rho_B=1470,89 \text{ kg/m}^3$

O reator NIOBIO1 opera com excesso de ácido acético em relação ao etanol. Sendo a relação etanol/ácido acético de 0,83, o etanol aqui alimentado é o anidro.

O reator NIOBIO2 opera com excesso de etanol hidratado em relação ao ácido acético, o elevado teor de água para o reator NIOBIO2 é para caracterizar um reagente tipicamente disponível a preços comercialmente compatíveis, todavia foi mantida a relação de aproximadamente 1,85 (etanol/ácido acético) equivalente com o modelo do reator experimental.

O reator de NIOBIO1, para atender aos níveis de produção desejados ($\cong 19$ mil toneladas/ano de acetato de etila) possui 691 tubos, cada um apresenta dimensões de (1m x 1”). As vazões molares de entrada no reator estão a uma temperatura de 121°C e pressão de 1,255 bar e se constituem de: etanol igual a 24,63 kmol/h, ácido acético igual a 29,40 kmol/h e sem vazão de nitrogênio. A queda de pressão ao longo do reator é de 0,3 bar. Nesse reator, o etanol alimentado é o anidro, mas também poderia ser o hidratado, pois como no reator NIOBIO2, o catalisador não foi afetado pela presença de água.

Na Figura 3.12, encontra-se a composição molar ao longo do comprimento do reator de leito fixo NIOBIO1; a água também é o fluido refrigerante para o reator. A água depois de refrigerar o reator NIOBIO1 é parcialmente usada para refrigerar o reator NIOBIO2 39% e 61% sendo do inventário da planta e pode ser lançada em corpos d' água.

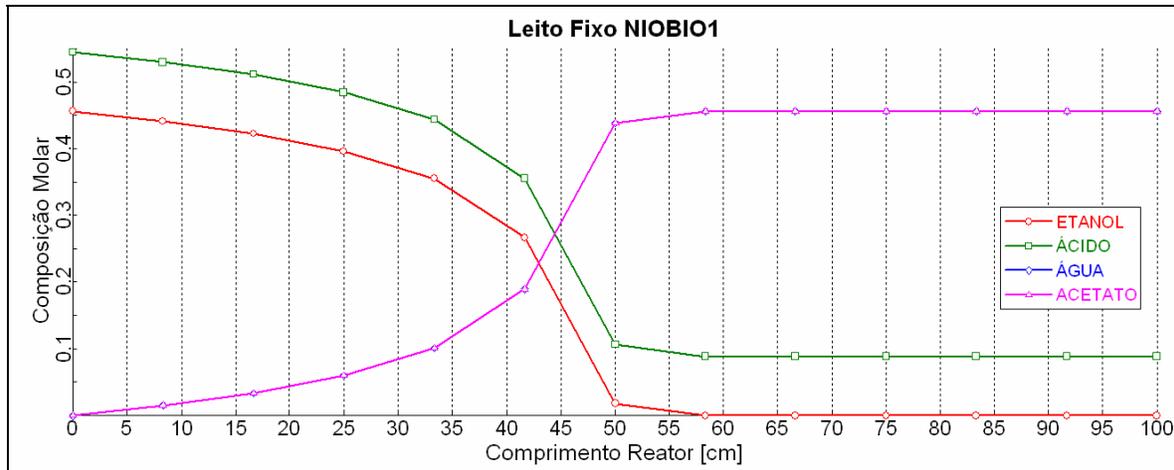


Figura 3.12: Composição molar do reator NIOBIO1 com 691 tubos de 1m x 1”.

O gráfico de temperatura na direção axial do reator é apresentado na Figura 3.13. e apresenta um perfil semelhante ao do reator experimental (OLIVEIRA & NASCIMENTO, 1991) no ensaio 20, veja a Figura 3.3.

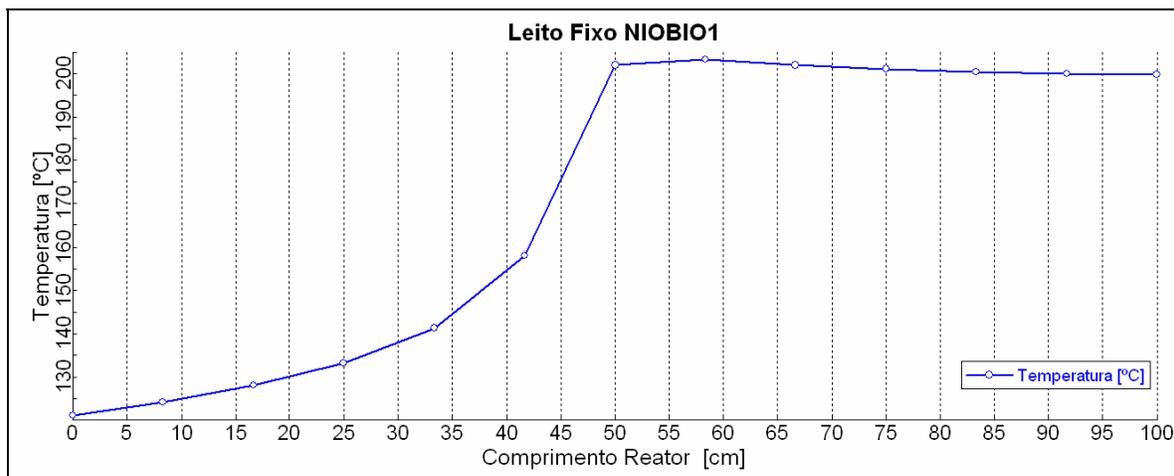


Figura 3.13: Comportamento da temperatura ao longo do reator de NIOBIO1.

No projeto do reator industrial NIOBIO2 proposto, também foi suposta uma queda de pressão no reator de 0,4 bar. O equipamento é constituído de 139 tubos sendo que cada tubo do arranjo multitubular apresenta dimensões de 1,3 m x 1”. As vazões molares de entrada no reator de NIOBIO2 estão à temperatura de 131°C e pressão de 1,355 bar. A

corrente de alimentação do etanol hidratado é composta de 16,302 kmol/h de etanol, e 4,598 kmol/h de água. O ácido acético foi alimentado a 8,820 kmol/h. Na Figura 3.14 encontra-se a composição molar ao longo do reator de leito fixo.

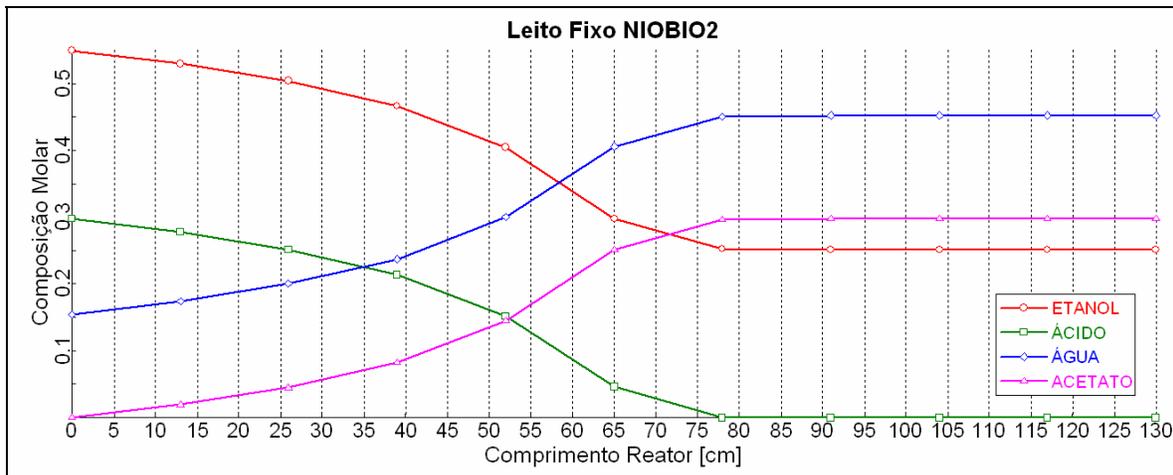


Figura 3.14: Composição molar do reator NIOBIO2 com 139 tubos de 1,3 m x 1”

A Figura 3.15 apresenta o perfil de temperatura ao longo do reator. Pode ser visto que, praticamente, após 80 cm de reator, a temperatura se estabiliza indicando que este comprimento já seria suficiente para promover a reação. No entanto, sugere-se da prática industrial, que o reator seja projetado entre 10 a 30% a mais do comprimento mínimo para garantir um maior tempo de campanha. Na Figura 3.16, tem-se a configuração de planta Ω .

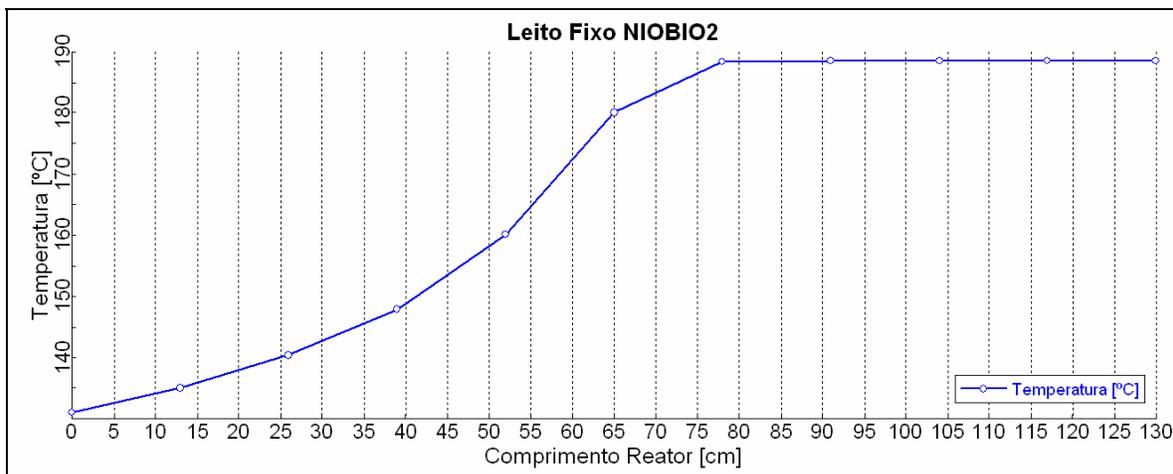


Figura 3.15: Comportamento da temperatura ao longo do reator de NIOBIO2.

3.5.1 Configuração Ω .

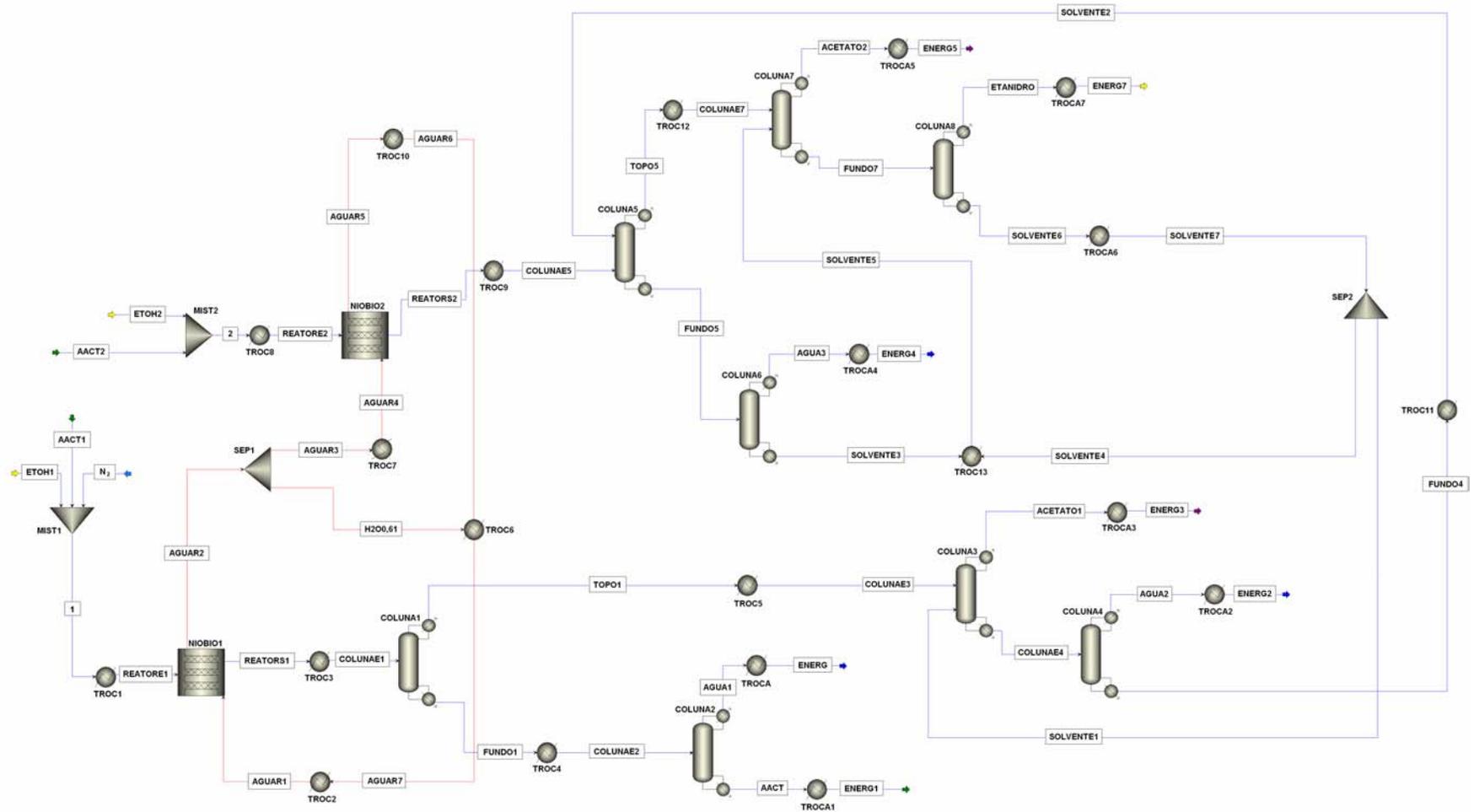


Figura 3.16: Planta Ω de esterificação do etanol com ácido acético em fase vapor no simulador *Aspen PlusTM* (2006)

Um dos processos que mais consome energia em uma Planta Química, com certeza, são os processos de separação das misturas formadas, e caso apresentem azeótropos de mínimo ou de máximo, ainda devem ser acrescentados o uso de solventes, pressão, novas colunas e refluxos. Além disso, a escolha do solvente deve ser tal que garanta a não toxicidade da planta. O objetivo das colunas foi a alta pureza dos produtos e todas as colunas foram consideradas apresentando eficiência de 100% onde o condensador é parcial.

A coluna 1 é uma coluna de destilação azeotrópica típica, o acetato de etila e água que apresentam azeotropia de mínimo ponto de ebulição saem no topo da coluna na corrente TOPO1 e no fundo da coluna na corrente FUNDO1 tem-se o ácido acético e a água. Um fator interessante é a quantidade de água que pode ser retirada no fundo da coluna juntamente com o ácido acético.

A Figura 3.17 mostra a composição de vapor da coluna 1. Esta coluna irá apresentar três fases: duas líquidas e uma vapor. As fases adotadas nos cálculos de convergência foram vapor/líquido/líquido e a equação para o coeficiente de atividade foi do modelo NRTL que apresenta melhor adequação à mistura acetato de etila e ácido acético, como foi visto no estudo das misturas binárias.

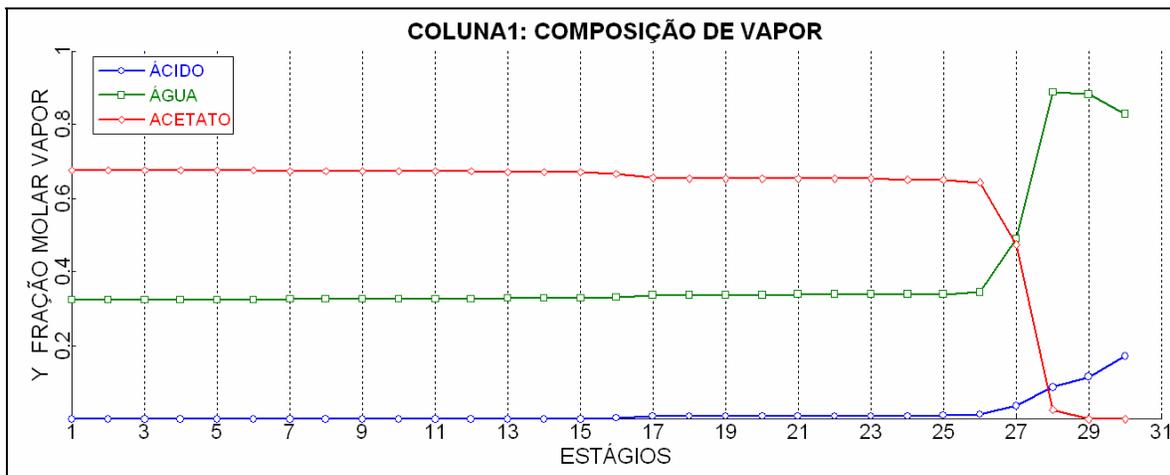


Figura 3.17: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 1.

Na Figura 3.18, tem-se a queda de pressão e a Figura 3.19 mostra a variação na temperatura da coluna 1. Esta é uma coluna com 30 estágios onde o prato de alimentação é o 17º tendo uma razão de refluxo de 0,877, sendo esta a coluna que mais consome energia na planta, estando presente nas duas configurações de plantas conceituais adotadas (Ω e Σ).

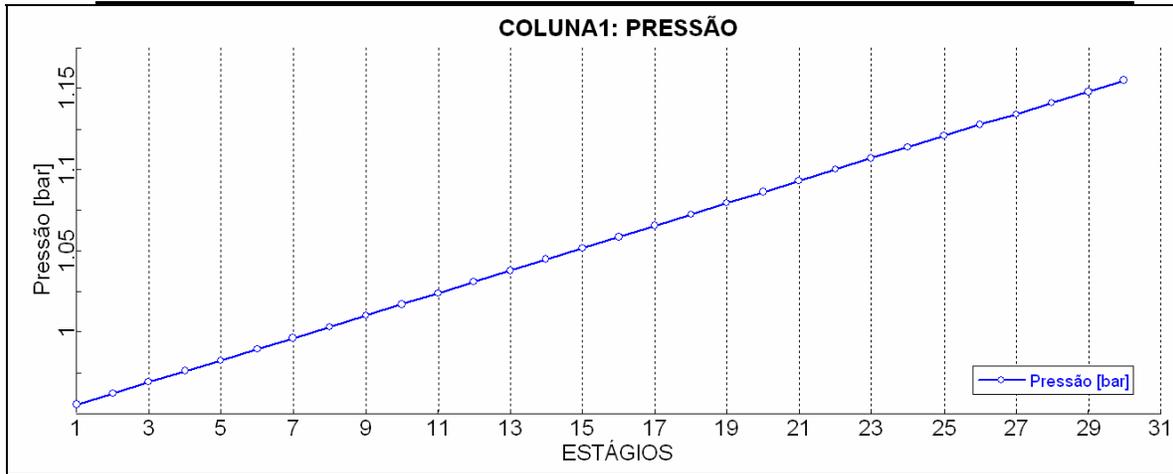


Figura 3.18: Comportamento da pressão ao longo da coluna 1.

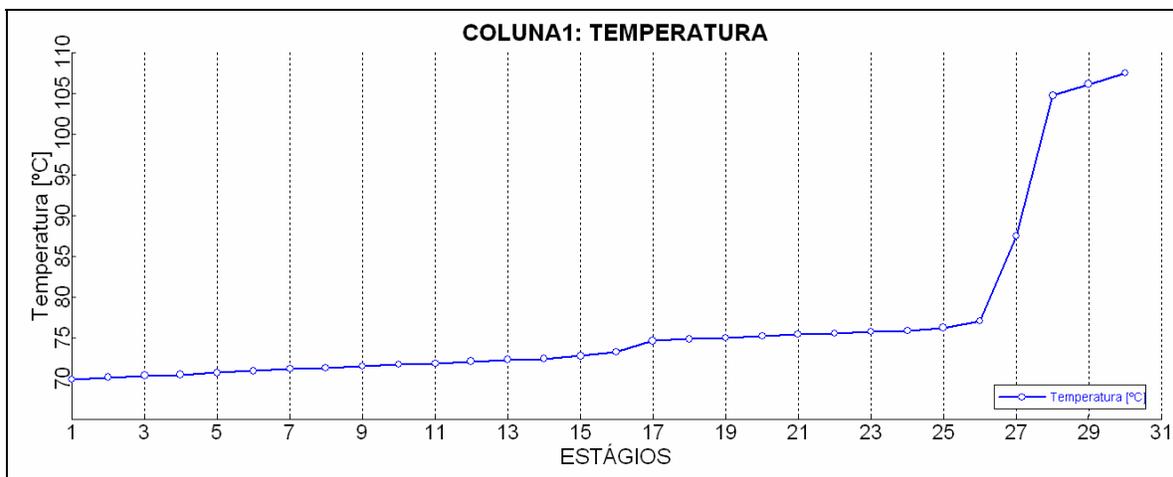


Figura 3.19: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 1.

A coluna 2 é uma coluna de destilação convencional, esta coluna tem o objetivo de separar o ácido acético da água. A corrente de topo AGUA1 apresenta água pura com uma vazão de 232 kg/h e uma corrente de fundo ACCT de ácido acético com 99,99% de pureza e uma vazão de 286,5 kg/h. A Figura 3.20 mostra a composição molar de vapor da coluna 2, sendo que o modelo de coeficiente de atividade NRTL também foi adotado para esta coluna 2.

Na Figura 3.21, tem-se a variação da temperatura ao longo da coluna 2. A pressão é a atmosférica e não há variação de pressão. A coluna 2 apresenta 42 estágios e o prato de alimentação é o 20º com uma razão de refluxo de 2,66. Esta coluna se faz presente nas duas configurações de plantas conceituais propostas (Ω e Σ).

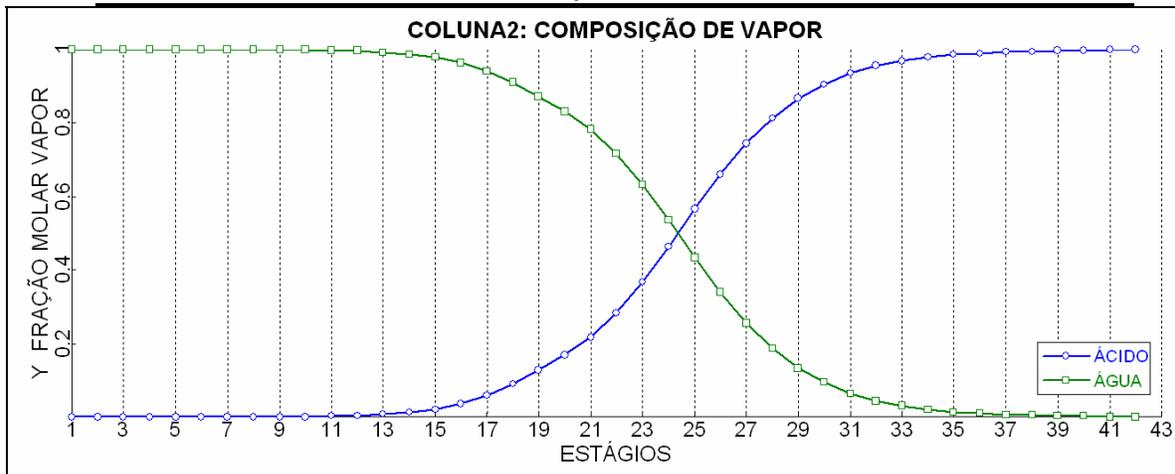


Figura 3.20: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 2.

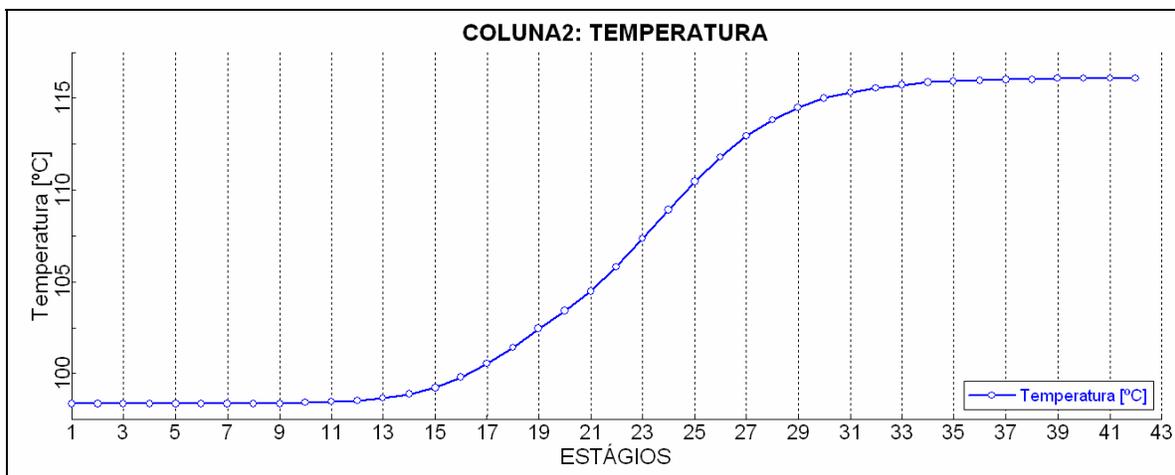


Figura 3.21: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 2.

A coluna 3 é uma coluna extrativa especial, diferenciada. Pode-se dizer que se trata de uma coluna extrativa, porque o solvente, neste caso, rompe a azeotropia acetato de etila/água devido à formação das duas fases líquidas distintas na mistura capturando a água que permanece no fundo da coluna juntamente com o solvente na corrente COLUNAE4 e, assim, seguindo para uma coluna de retificação para a recuperação do solvente puro. O acetato é obtido puro (100%) na corrente de topo ACETATO1 e as composições de vapor ao longo da coluna 3 são apresentadas na Figura 3.22.

O modelo de coeficiente de atividade adotado na coluna 3 é o UNIQUAC com a existência das fases vapor/líquido/líquido. A variação da temperatura ao longo da coluna 3 é apresentada na Figura 3.23. A coluna possui 73 estágios, o prato de alimentação é o 61º e

o solvente é alimentado no prato 18^o, com uma razão de refluxo 0,6 e não há variação de pressão.

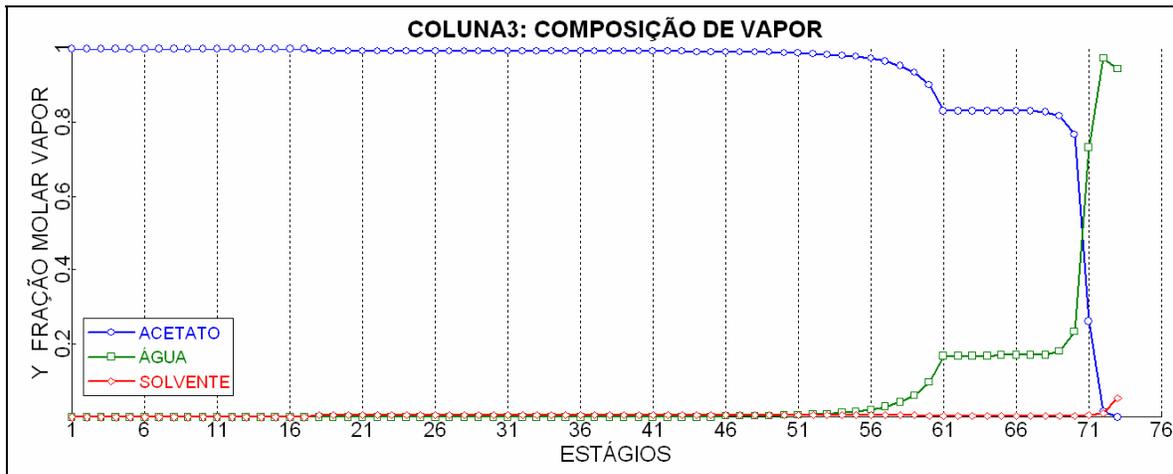


Figura 3.22: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 3.

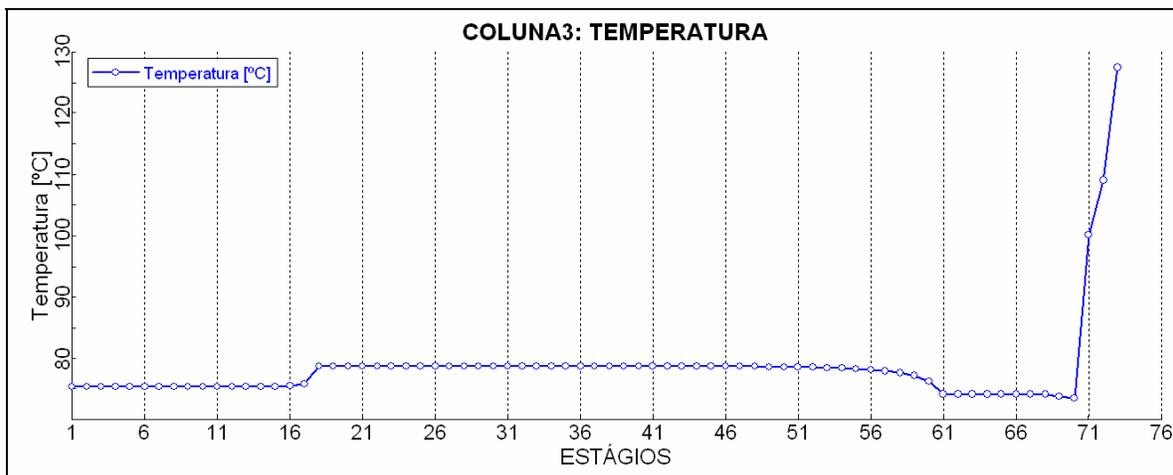


Figura 3.23: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 3.

A coluna 4 é uma coluna de destilação convencional para a retificação do solvente apresentando 22 estágios; o prato de alimentação é 12^o e opera com razão de refluxo de 0,44. A corrente de topo AGUA2 apresenta água pura (veja a composição de vapor ao longo da coluna 4 na Figura 3.24) e o comportamento da temperatura pode ser observado na Figura 3.25.

O solvente puro obtido no fundo da coluna 4 é conduzido através da corrente FUNDO4 ao trocador TROC11, assim aproveita-se a energia térmica liberada e é facilitada a separação na próxima unidade, daí é conduzido pela corrente SOLVENTE2 para a próxima coluna a 5.

A coluna 3 e a coluna 4 desempenham a mesma função nas duas configurações conceituais de plantas (Ω e Σ). O processo se torna distinto nas duas configurações a partir da coluna 5, na configuração Ω apresenta-se o uso do solvente e na configuração Σ não se faz uso do solvente.

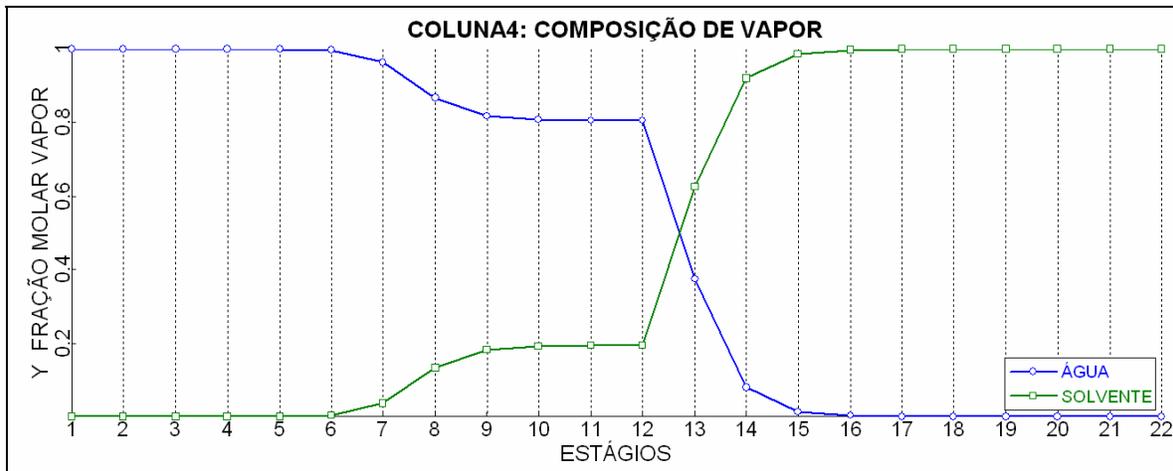


Figura 3.24: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 4.

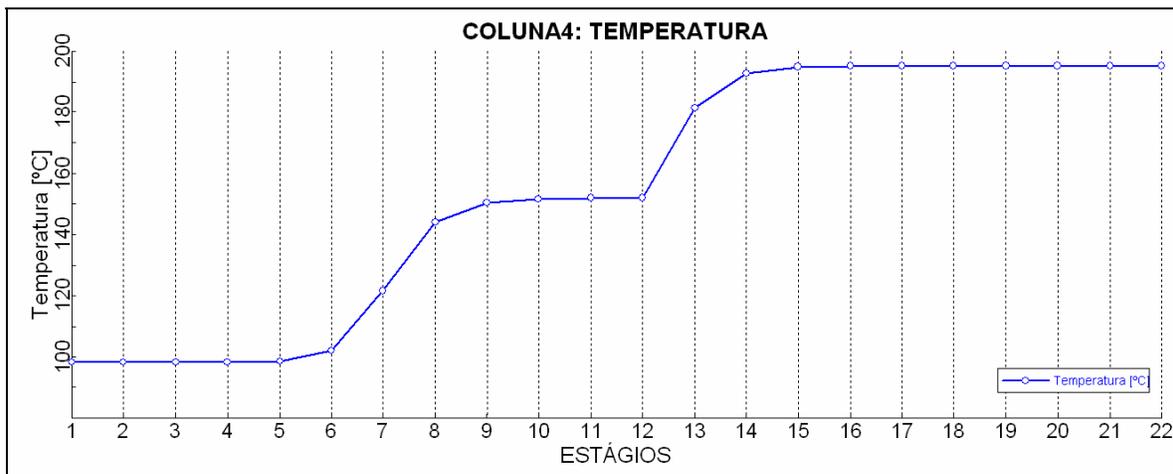


Figura 3.25: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 4.

A coluna 5 é uma coluna de destilação extrativa; o acetato de etila e o etanol que apresentam azeotropia de mínimo ponto de ebulição saem no topo da coluna na corrente TOPO5 e no fundo da coluna na corrente FUNDO5 tem-se o solvente e a água.

A Figura 3.26 mostra a composição de vapor da coluna 5. A coluna irá apresentar três fases: duas líquidas e uma vapor, então as fases válidas adotadas nos cálculos de convergência foram vapor/líquido/líquido e a equação para o coeficiente de atividade foi a do modelo UNIQUAC.

A coluna 5 não apresenta variação de pressão, possui 48 estágios e o prato de alimentação é o 36°. O solvente é alimentado no 12° prato e a razão de refluxo é de 0,77. A Figura 3.27 apresenta a distribuição de temperatura nos estágios.

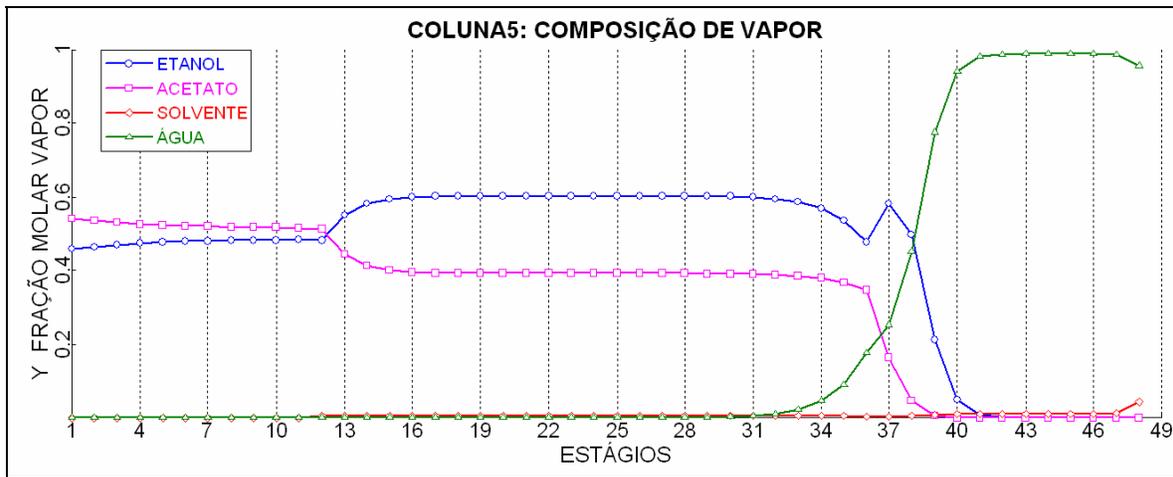


Figura 3.26: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 5.

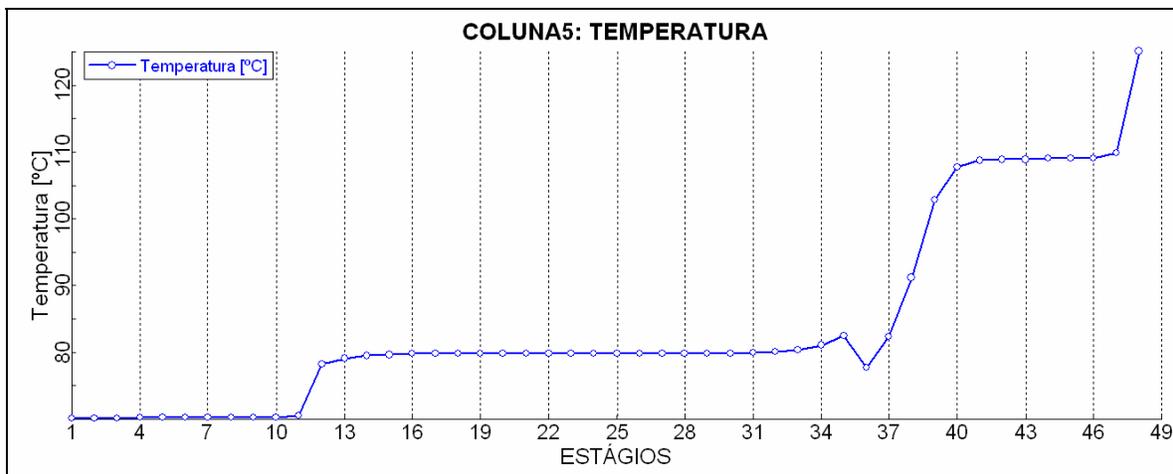


Figura 3.27: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 5.

A coluna 6 é uma coluna de destilação convencional para a retificação do solvente apresenta 21 estágios sendo o prato de alimentação o 12°. A razão de refluxo é de 0,426. A corrente de topo AGUA3 apresenta água pura, veja a composição de vapor ao longo da coluna 6 mostrada na Figura 3.28 e a variação da temperatura ao longo da coluna na Figura 3.29. A coluna 6 não apresenta variação de pressão.

O solvente puro obtido no fundo da coluna 6 é conduzido através da corrente SOLVENTE3 ao trocador TROC13 onde é adicionado um maior volume de solvente através da corrente SOLVENTE4, para também se aproveitar a energia térmica liberada

com a redução da temperatura que facilitará a separação na próxima coluna, daí é conduzido pela corrente SOLVENTE5 para coluna 7.

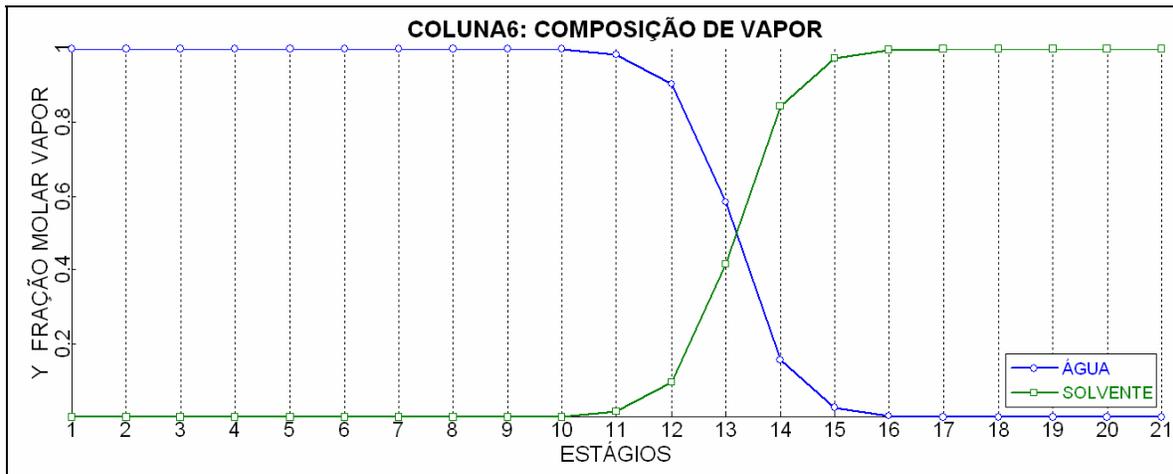


Figura 3.28: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 6.

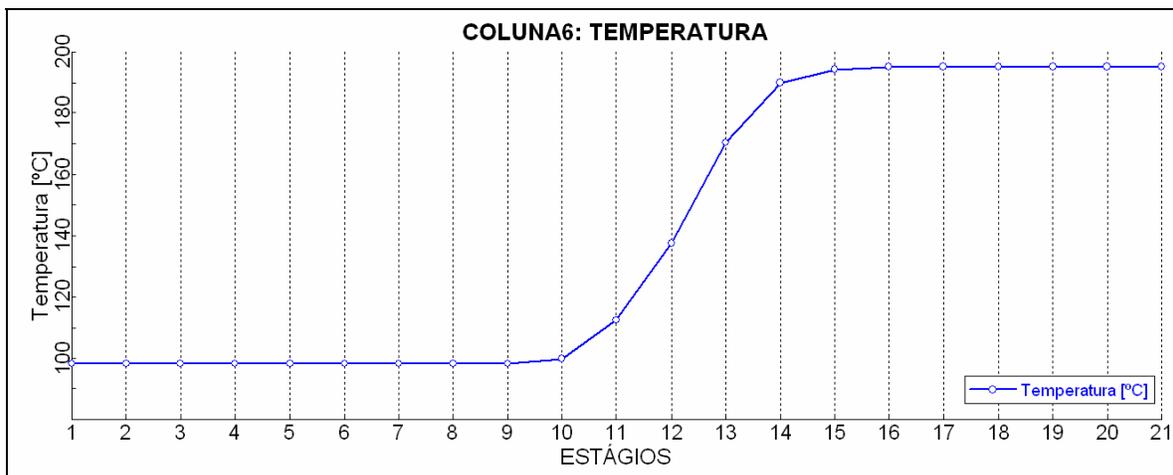


Figura 3.29: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 6.

A coluna 7 é uma coluna de destilação extrativa. O acetato de etila é obtido no topo da coluna na corrente ACETATO2 com uma pureza de 99,9% e no fundo da coluna na corrente FUNDO7 tem-se o solvente e o etanol. Nesta coluna, a carga de solvente foi 2,6 vezes maior em relação à usada para separar o acetato de etila da água para se obter a separação dos azeótropos de mínimo ponto de ebulição; também foi necessária uma maior razão de refluxo de 2,1.

A Figura 3.30 mostra a composição de vapor da coluna 7. Esta coluna apresenta 72 estágios e o prato de alimentação é 51º com o solvente sendo alimentado no 10º prato. A equação usada para o coeficiente de atividade foi a do modelo UNIQUAC. A coluna 7 não

apresenta variação de pressão e a distribuição da temperatura ao longo da coluna se encontra na Figura 3.31.

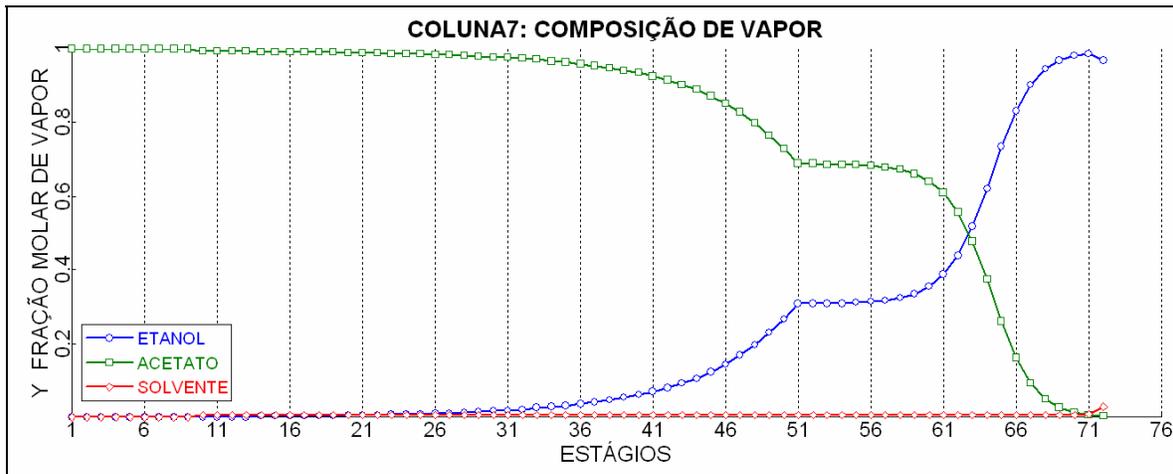


Figura 3.30: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 7.

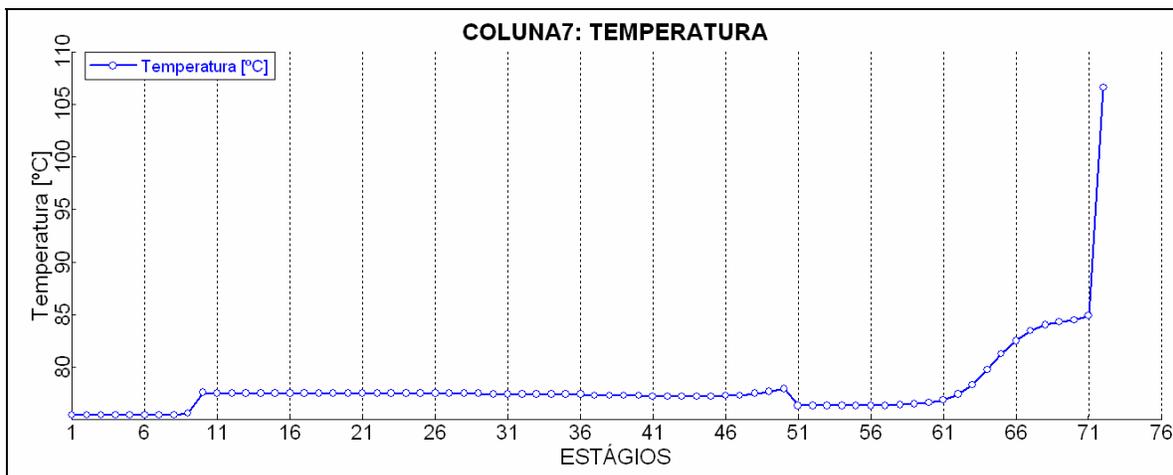


Figura 3.31: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 7.

A coluna 8 é uma coluna de destilação convencional para a retificação do solvente apresenta 21 estágios e o prato de alimentação é o 12º, com razão de refluxo de 0,34. A corrente de topo ETANIDRO apresenta etanol com uma pureza de 99,9%. O solvente permanece no fundo da coluna na corrente SOLVENTE6 com uma pureza de 100%, como pode ser observado pela composição de vapor ao longo da coluna 8 na Figura 3.32.

A Figura 3.33 mostra a variação da temperatura ao longo da coluna 8 sendo que esta coluna não leva em conta variação de pressão.

O solvente puro obtido no fundo da coluna 8 é re-circulado pela corrente SOLVENTE7 para um separador de correntes que leva parte do solvente para a corrente

SOLVENTE4 logo para coluna 7 e a outra parte para corrente SOLVENTE1 e consequentemente para a coluna 3.

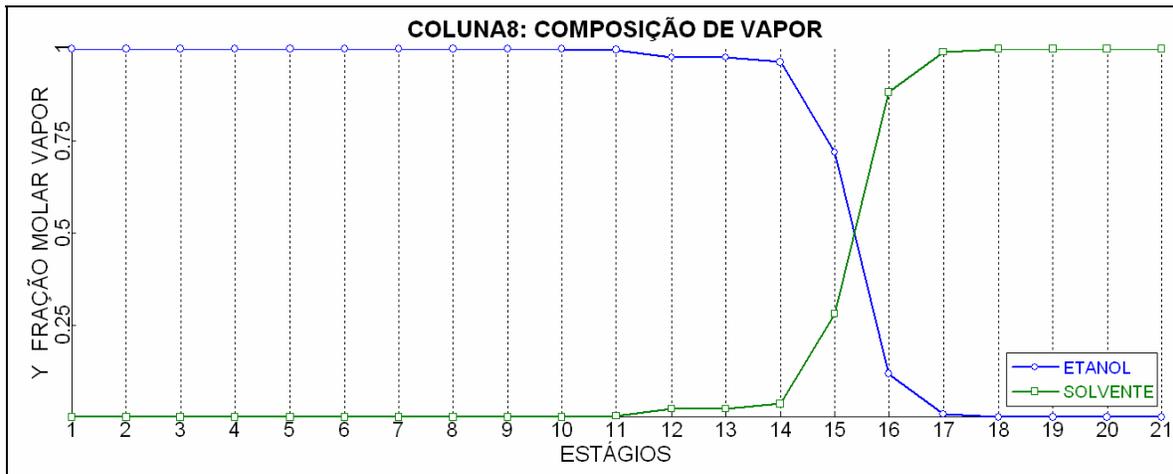


Figura 3.32: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 8.

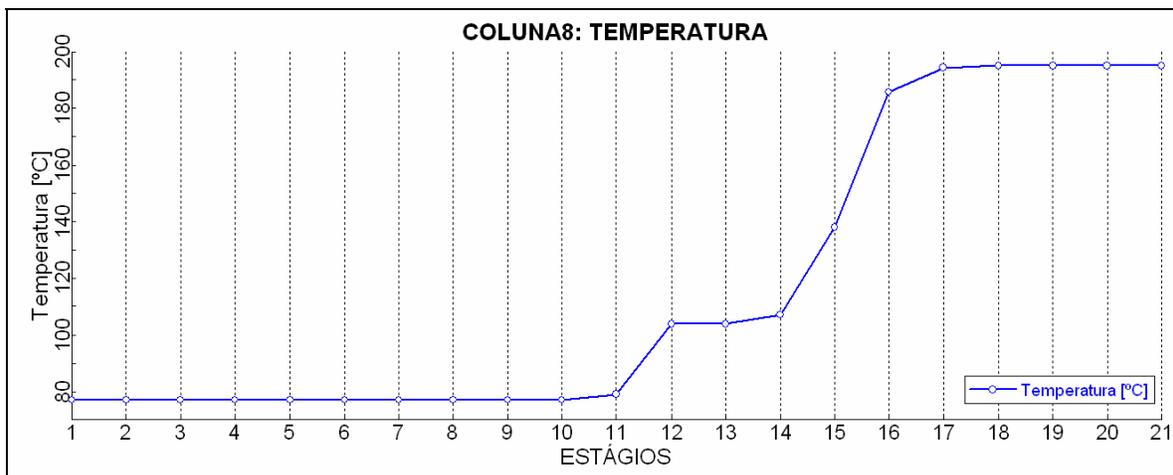


Figura 3.33: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 8.

Na configuração de planta Σ , a novidade é o uso da água para separar o azeótropo acetato de etila e água do etanol e água. O fator preponderante é o excesso de água utilizado nesta separação. As colunas 1 e 2 são as mesmas já abordadas na configuração Ω , portanto não serão novamente analisadas.

Dessa forma o solvente será utilizado somente na separação etanol/água e na separação acetato de etila/água. Não sendo mais usado para a separação do acetato de etila do etanol. Isto representa um gasto bem menor para a produção do acetato de etila, contudo eleva sobre maneira o valor em termos de energia para separação do etanol anidro da água.

3.5.2 Configuração Σ .

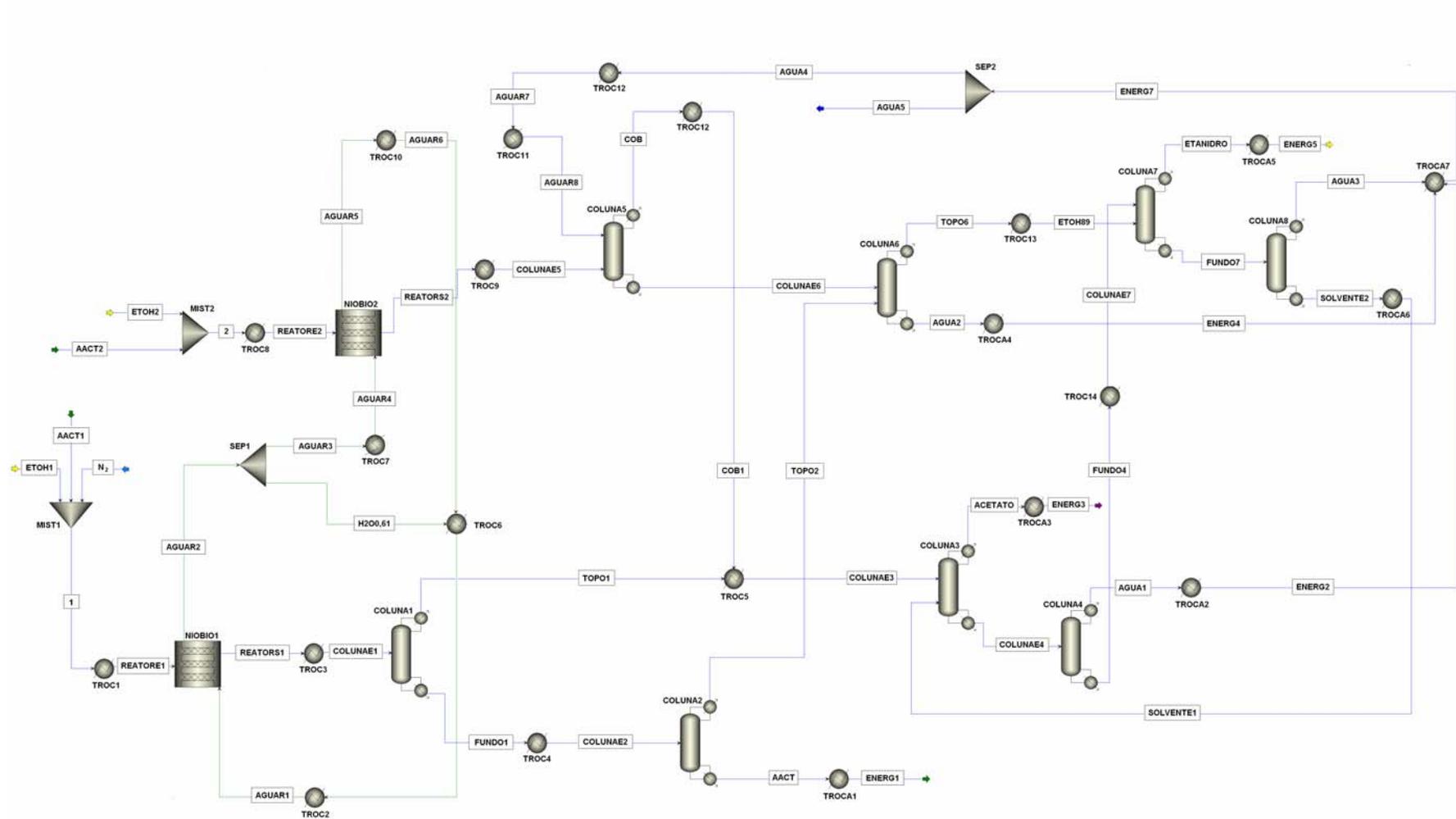


Figura 3.34: Planta Σ de esterificação do etanol com ácido acético em fase vapor no simulador *Aspen Plus*TM (2006).

A coluna 3 também é semelhante à coluna da configuração Ω , desta forma é bom fazer-se um estudo para explicitá-la ainda mais. A coluna 3 é uma coluna extrativa especial um pouco diferenciada das tradicionais, porque como foi dito anteriormente, esta promove a quebra da azeotropia acetato de etila/água, removendo água com o solvente no fundo da coluna.

A Figura 3.35 mostra o comportamento da fase líquida na coluna 3. Assim, pode-se ver que abaixo do prato de alimentação (61) na seção de esgotamento da coluna tem-se acetato de etila, solvente e água na fase líquida e na seção de retificação tem-se acetato de etila e o solvente até o estágio de alimentação do solvente (18) e nos estágios anteriores tem-se apenas o acetato de etila na fase líquida.

O comportamento na fase vapor também pode ser visto na Figura 3.35. Trata-se de uma coluna com 73 estágios o prato de alimentação da corrente COLUNAE3 é 61° e o da corrente SOLVENTE1 o prato 18°, com razão de refluxo de 0,45.

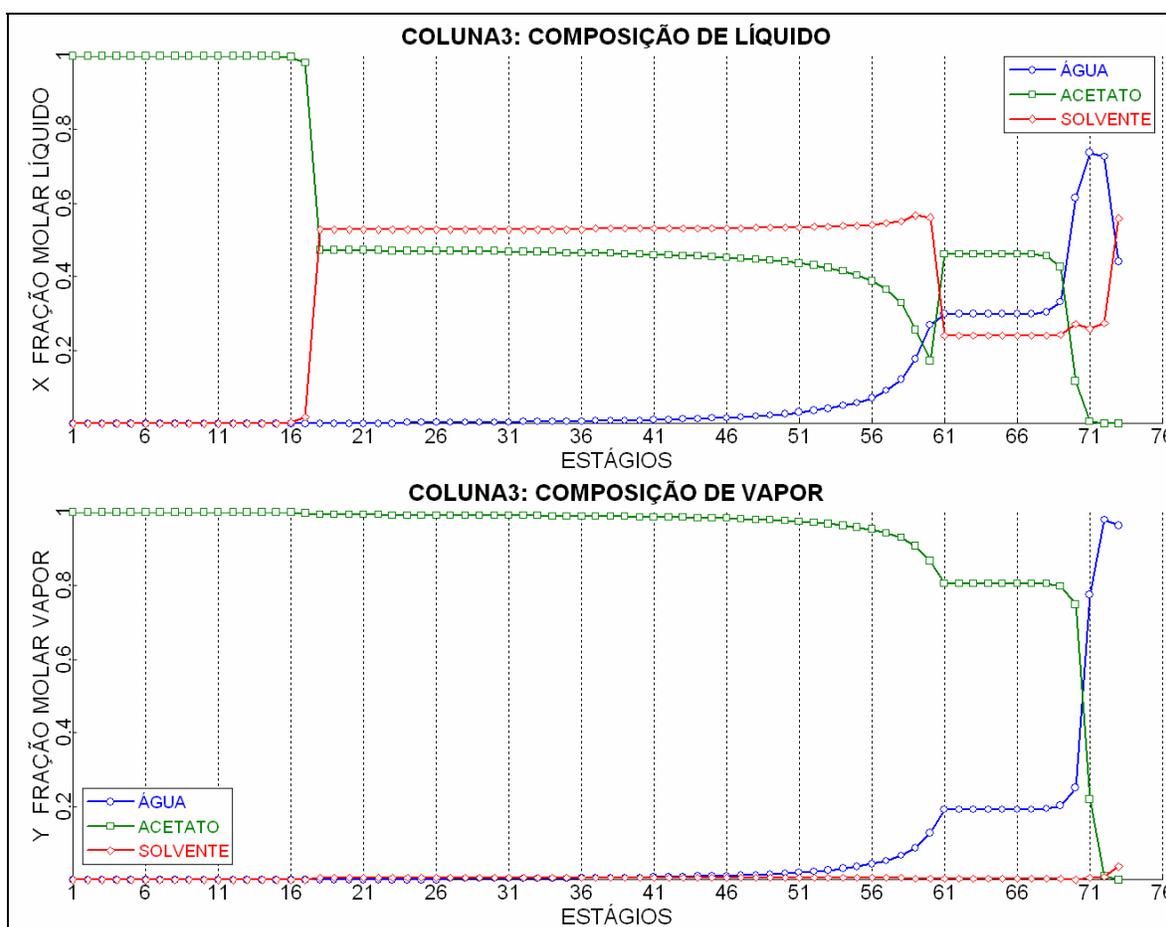


Figura 3.35: Composição molar do líquido e do vapor nos estágios da coluna 3.

O modelo de coeficiente de atividade adotado na coluna 3 é o UNIQUAC. As fases válidas são vapor/líquido/líquido, e o modelo de convergência azeotrópico. Na Figura 3.36, tem-se a variação da temperatura ao longo da coluna 3, e não há variação de pressão.

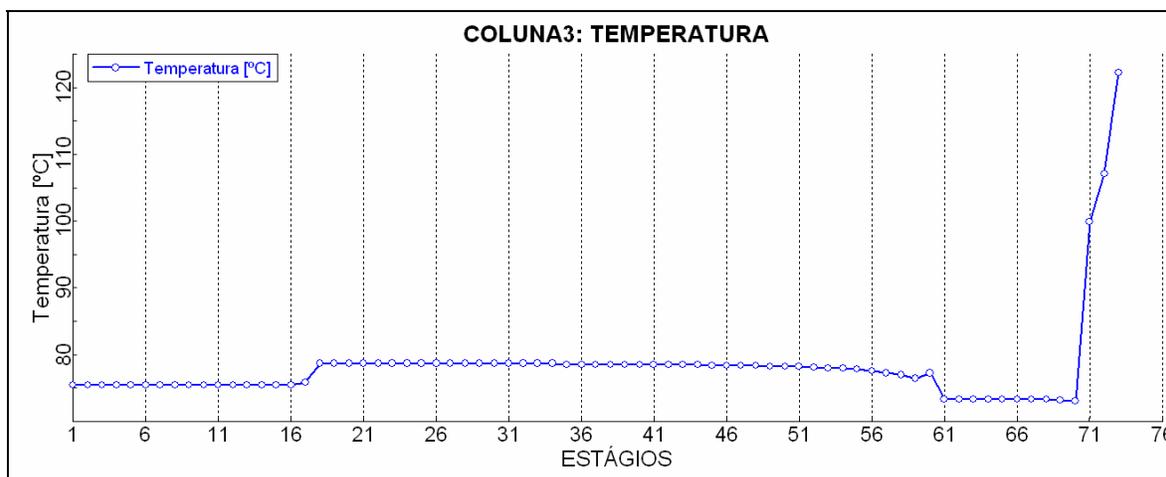


Figura 3.36: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 3.

Na coluna 3, a miscibilidade parcial entre a água e o acetato de etila vai sendo desfeita à medida que a temperatura na coluna vai aumentando, conforme pode ser visto na Figura 3.37, seguindo o envelope líquido/líquido para o ternário solvente/acetato de etila/água..

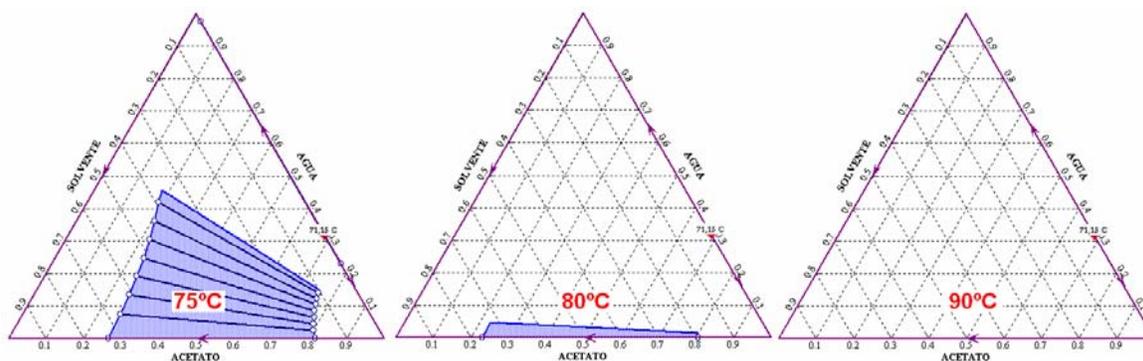


Figura 3.37: Comportamento envelope líquido/líquido para o ternário com a temperatura.

É interessante notar que do prato de alimentação do solvente, que é o 18°, até antes do prato de alimentação da corrente que contém o acetato de etila e a água, no 60°, a temperatura na coluna é de 80°C, região onde a miscibilidade parcial já se apresenta bem pequena entre o acetato e água. Importante também salientar que a temperatura do solvente na alimentação deve estar em um valor ótimo para promover a separação desejada.

A coluna 4 é uma coluna de destilação convencional para a retificação do solvente, apresentando 22 estágios com a alimentação no 12º prato e razão de refluxo de 0,50. A corrente de topo AGUA1 apresenta água pura, conforme pode ser observado seguindo-se a composição de vapor ao longo da coluna 4 na Figura 3.38. O comportamento do perfil de temperatura pode ser acompanhado na Figura 3.39.

O solvente puro obtido no fundo da coluna 4 é conduzido através da corrente FUNDO4 ao trocador TROC14 para se aproveitar a energia térmica liberada e se facilitar a separação na próxima unidade, daí é conduzido pela corrente COLUNAE7 para a coluna 7.

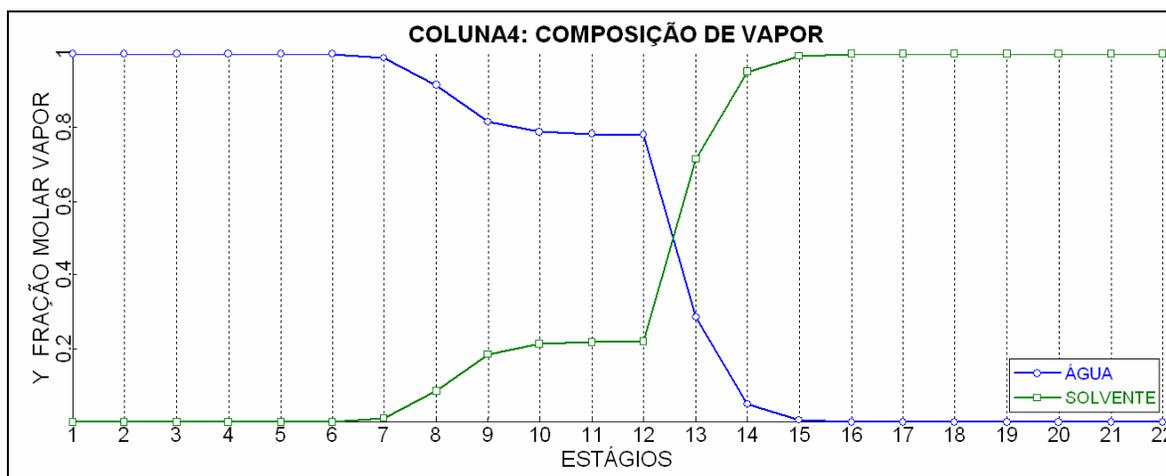


Figura 3.38: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 4.

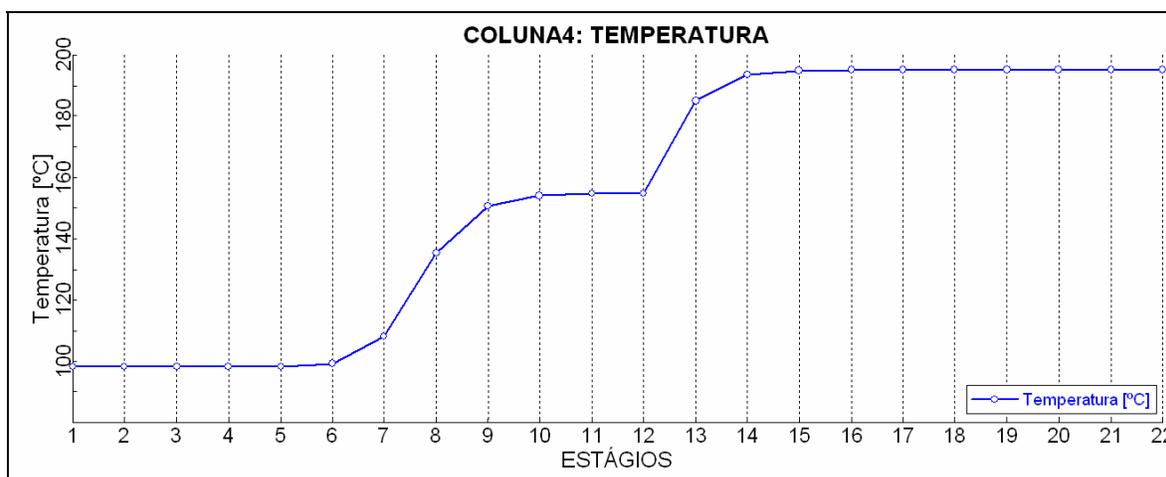


Figura 3.39: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 4.

A quantidade de água enviada para coluna 4 na configuração Σ é maior que na configuração Ω motivo pelo qual se aumentou um pouco mais a razão de refluxo da configuração Σ contudo a razão de refluxo está um pouco acima do necessário em ambas as

configurações isto é visto nos gráficos pela cintura formada nas curvas de composição. É uma margem de segurança que não aumenta muito o consumo de energia. E aumenta a margem de controle da pureza do produto final.

A coluna 5 é uma coluna de destilação azeotrópica. O acetato de etila e a água que apresentam azeotropia de mínimo ponto de ebulição saem no topo da coluna na corrente COB e no fundo da coluna na corrente COLUNAE6 tem-se o etanol e a água. O acetato de etila e o etanol apresentam azeotropia de mínimo ponto de ebulição, então é adicionada mais água à coluna através da corrente AGUAR8 para que o etanol não vá para o topo da coluna juntamente com o acetato de etila. A coluna 5 necessitaria de uma estratégia de controle para manter a quantidade de água suficiente para promover a separação do acetato de etila do etanol.

É uma proposta interessante porque os processos fermentativos produzem etanol com água, contudo há de se ressaltar a dificuldade de operá-la otimamente. A Figura 3.40 mostra a composição de vapor da coluna 5. A coluna irá apresentar três fases: duas líquidas e uma vapor sendo que as fases válidas adotadas nos cálculos de convergência foram vapor/líquido/líquido e a equação para o coeficiente de atividade foi do modelo UNIQUAC.

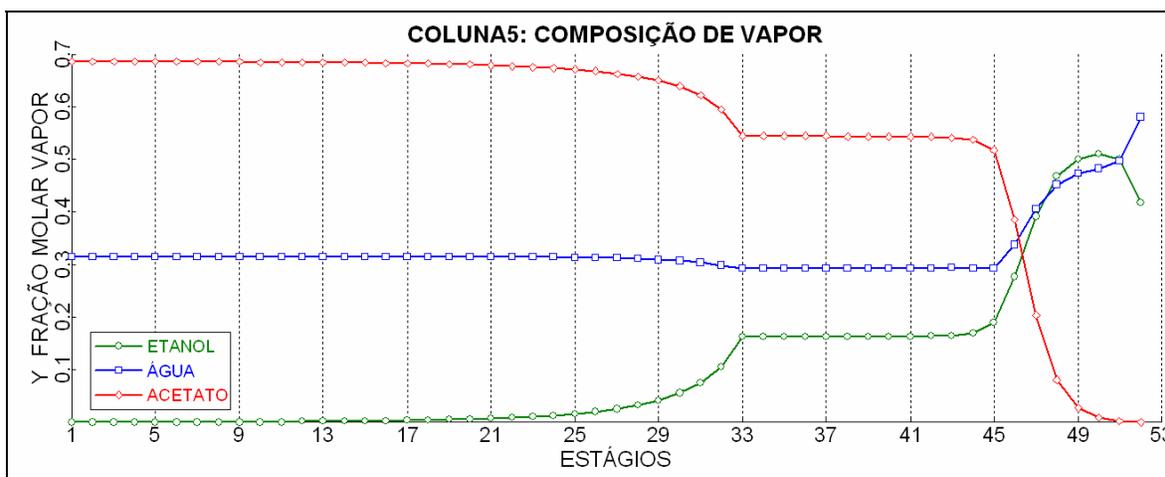


Figura 3.40: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 5.

A coluna 5 apresenta variação de pressão veja a Figura 3.41, possui 52 estágios e o prato de alimentação é o 33º (COLUNAE5) e a água é alimentada no 7º prato (AGUAR8). A razão de refluxo é de 0,815 e a Figura 3.42 apresenta a distribuição de temperatura ao longo da coluna.

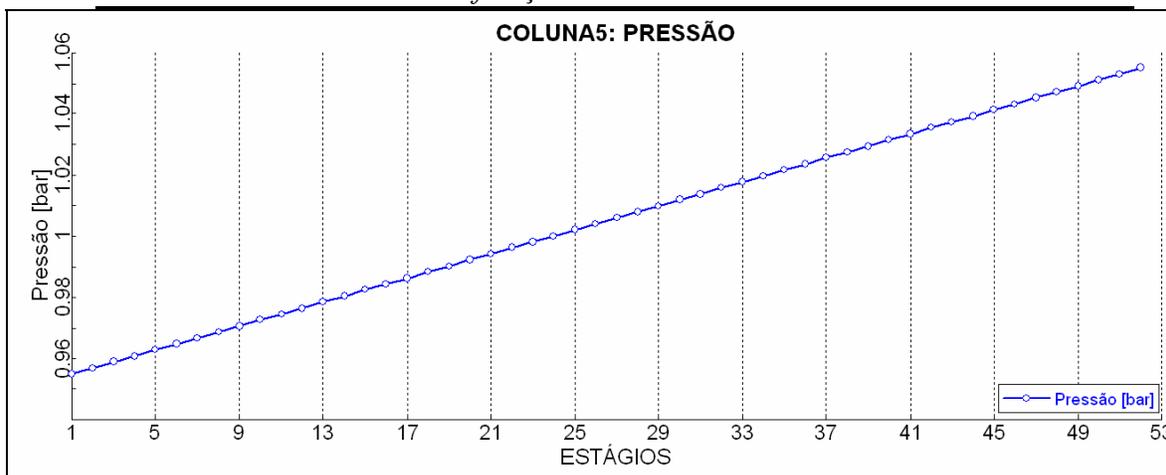


Figura 3.41: Comportamento da pressão ao longo da coluna 5.

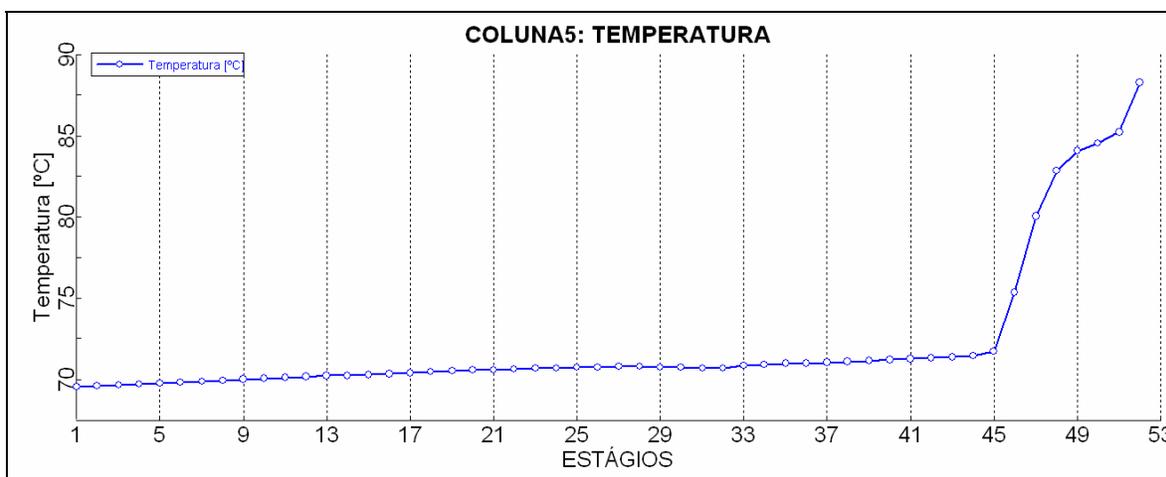


Figura 3.42: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 5.

A miscibilidade parcial no topo (COB) e fundo (COLUNAE6) é apresentada no mapa ternário (1atm) para 70°C e 88°C veja o envelope líquido/líquido na Figura 3.43.

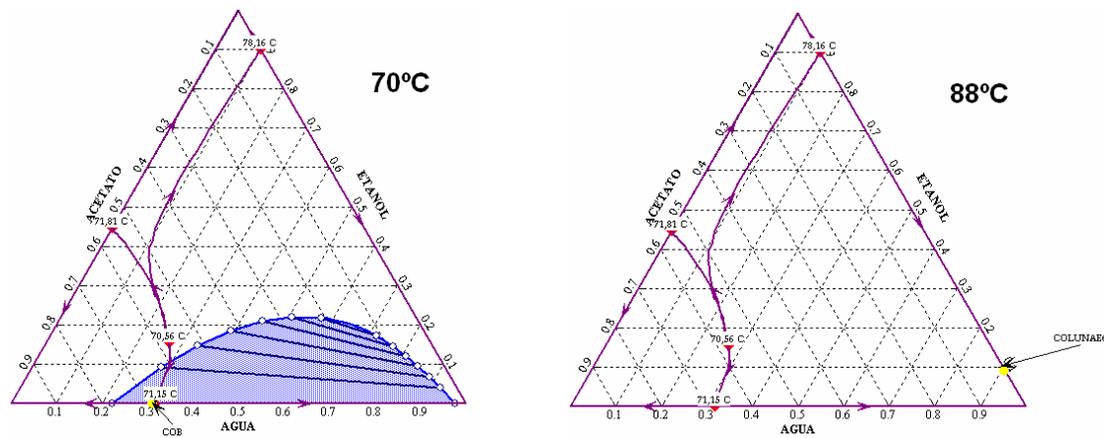


Figura 3.43: Envelope líquido/líquido com a temperatura da coluna 5 no topo e no fundo.

A coluna 6 é uma coluna de destilação extrativa para a remover o excesso de água e obter o etanol com uma composição de 89% no topo da coluna(TOPO6), visto que etanol e água apresentam azeotropia de mínimo ponto de ebulição; no fundo da coluna, na corrente AGUA2, tem-se água a 99,998% , sendo o resíduo etanol e dez vezes menos ácido acético devido à corrente advinda da separação da água do ácido acético da coluna 2 na corrente TOPO2. Essa corrente é introduzida na coluna 6 no estágio 48° próxima do refeedor em fase vapor a 98°C, fato que gerou uma retirada de calor no condensador maior, em torno de 40 kW, que o calor fornecido no refeedor.

A coluna 6 apresenta 52 estágios sendo que o prato de alimentação(COLUNAE6) é o 41° com razão de refluxo de 6,46. Na Figura 3.44 tem-se a composição de vapor e na Figura 3.45 a variação da temperatura ao longo da coluna e não há variação de pressão.

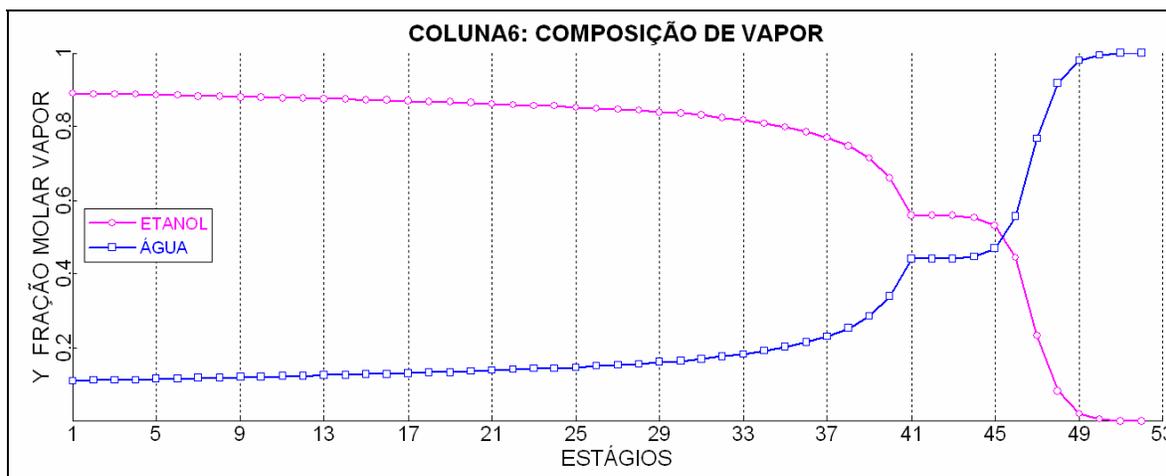


Figura 3.44: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 6.

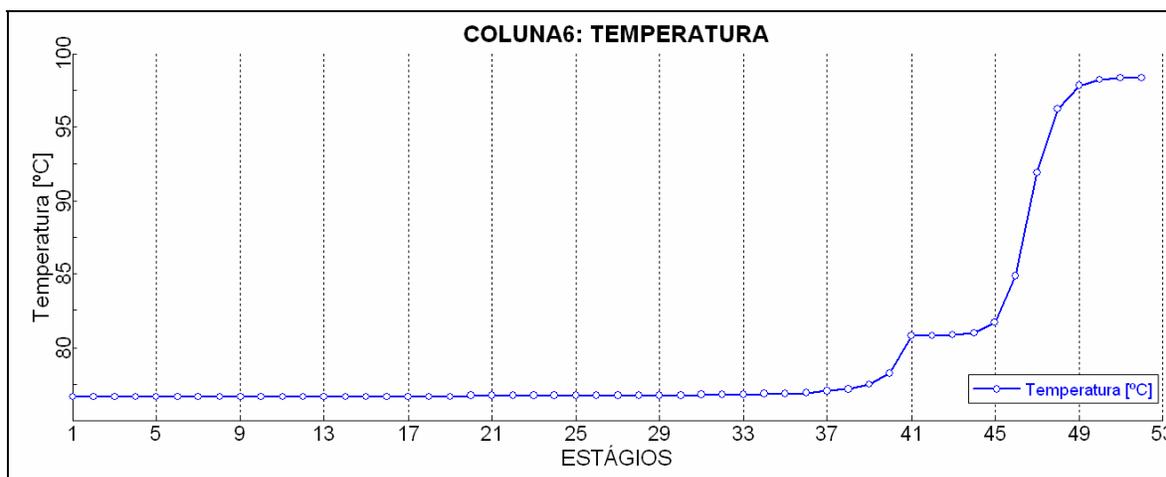


Figura 3.45: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 6.

A coluna 7 também é uma coluna de destilação extrativa, o etanol é obtido no topo da coluna na corrente ETANIDRO com uma pureza de 99,97% e no fundo da coluna na corrente FUNDO7 tem-se o solvente e água. Nota-se que na configuração Σ foram necessárias duas colunas para obtenção do etanol anidro, contudo menores quantidades de solvente foram necessárias para se fazer a separação tanto do etanol quanto do acetato da água em relação à configuração Ω .

Nesta coluna o solvente foi alimentado no 10º estágio e a corrente com etanol e água (ETOH89) no 19º estágio para a separação dos azeótropos de mínimo ponto de ebulição. A razão de refluxo é de 0,44 e o número de estágios 24 com a composição de vapor sofrendo as variações mostradas na Figura 3.46. A Figura 3.47 apresenta a variação de temperatura ao longo da coluna e não houve variação na pressão.

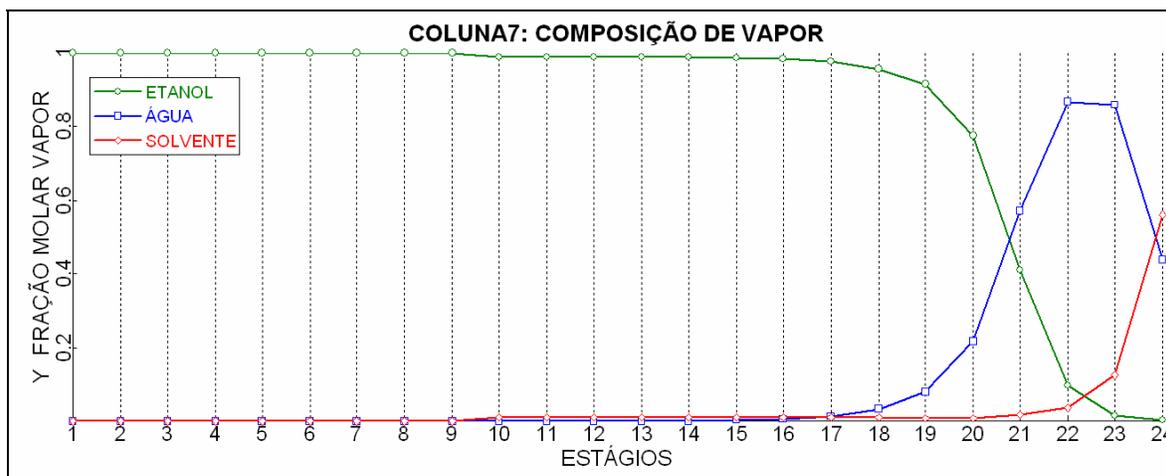


Figura 3.46: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 7.

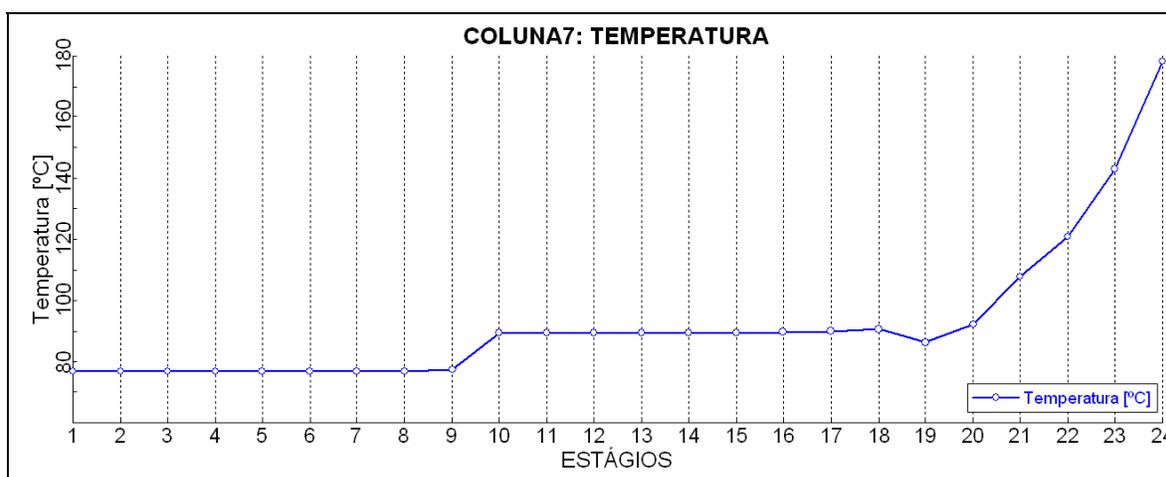


Figura 3.47: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 7.

A coluna 8 é uma coluna de destilação convencional para a retificação do solvente apresentando 21 estágios e o prato de alimentação é o 7º, com razão de refluxo de 6,22.

A corrente de topo AGUA3 apresenta água 99,9%, o solvente permanece no fundo da coluna na corrente SOLVENTE2 com uma pureza de 100%. A composição de vapor ao longo da coluna 8 pode ser visto na Figura 3.48 e a variação da temperatura é apresentada na Figura 3.49.

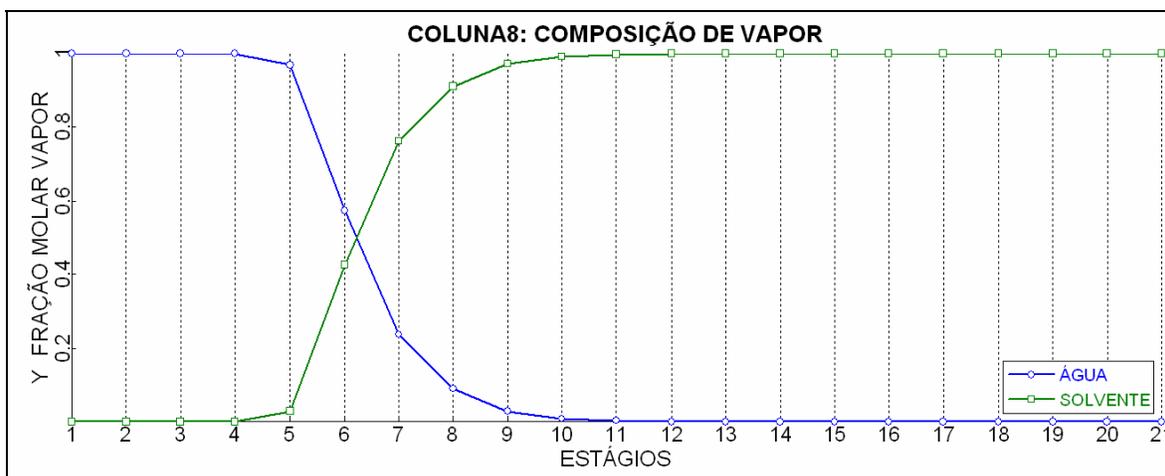


Figura 3.48: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 8.

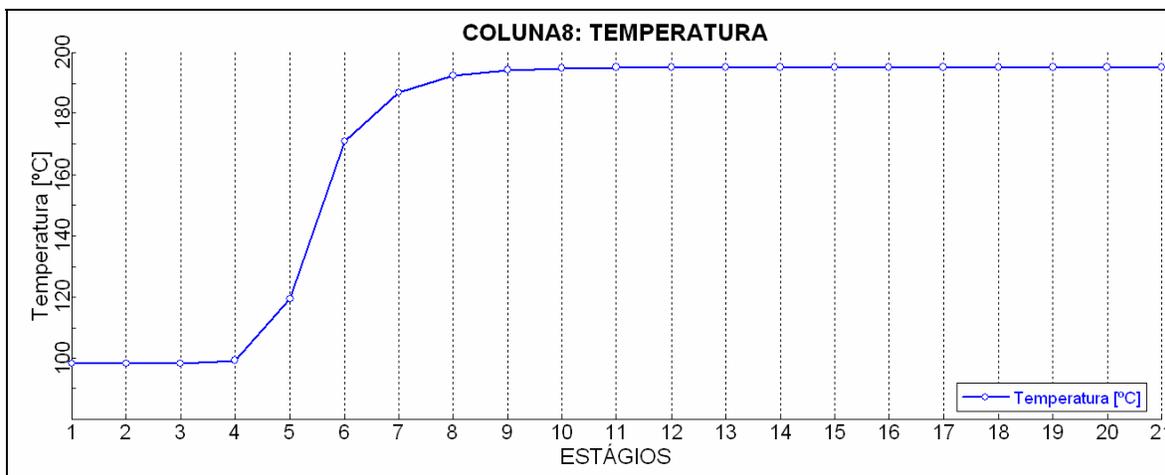


Figura 3.49: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 8.

Para se avaliar o quanto à proposta conceitual das plantas Ω e Σ está coerente com as plantas utilizadas na indústria foi necessária uma comparação em termos de energia consumida nos processos para a produção de acetato de etila pela esterificação do etanol com ácido acético, e é isto o que será tratado na próxima seção. No entanto não foram encontrados muitos dados na literatura, apenas a planta de produção de fármacos na Índia.

3.5.3 Consumo Energético Planta Ω .

De um *pool* de indústrias da Índia, mais precisamente, a *Rallis India Limited* ou a *TATA Group of Company* e uma das empresas do grupo a *IOL CHEMICALS AND PHARMACEUTICALS LIMITED* que produz ácido acético, acetato de etila, anidrido acético e o Ibuprofen foi possível obter informações sobre o consumo de energia anual em gráficos que serviram para comparar os gastos energéticos da planta Ω e Σ .

Na Tabela 3.6, a IOL apresenta a produção em tonelada por ano de seus produtos. Na Figura 3.50 são apresentados os gráficos com os kWh/tonelada para cada ano de produção, consumidos por produto, bem como o consumo global entre os anos de 2004 a 2007, mas não sendo discriminada a energia gasta com a produção do Ibuprofen.

Tabela 3.6: Toneladas por ano dos produtos produzidos durante os anos de 2005 a 2007.

Produtos	Toneladas		
	2004-05	2005-06	2006-07
Ácido Acético	16737	29659	39566
Acetato de Etila	9112	14009	17127
Anidrido Acético	4224	5095	9492
Ibuprofen	350	622	873

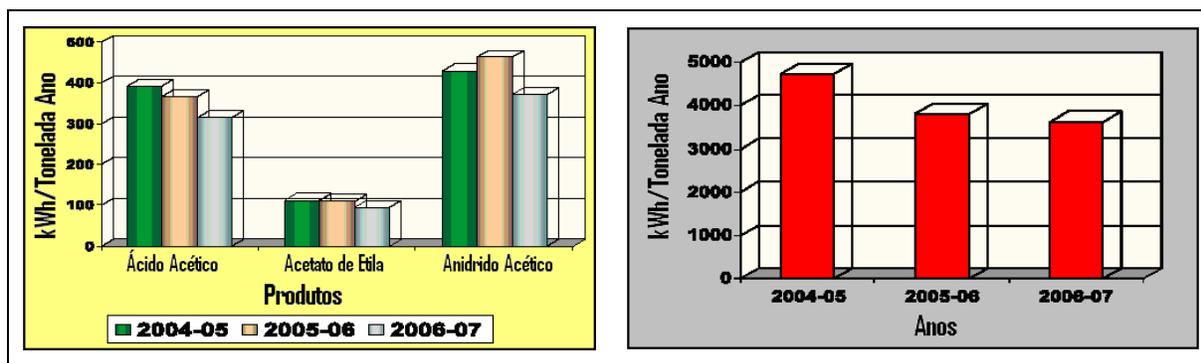


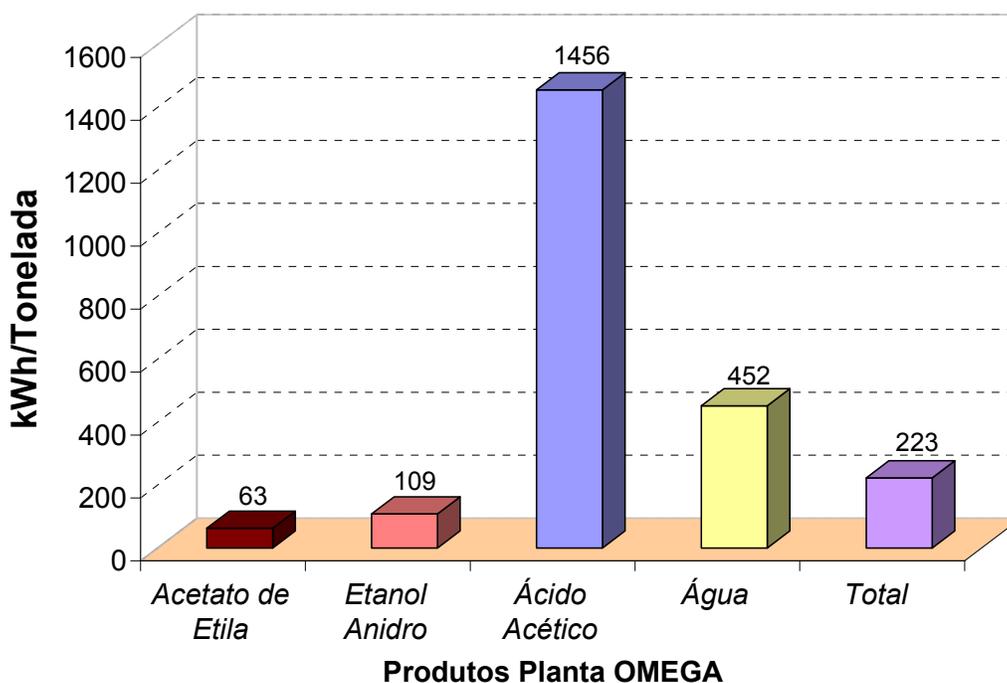
Figura 3.50: Dados da IOL para consumo de energia por tonelada hora ano.

Na Tabela 3.7, são apresentados os gastos energéticos da planta Ω e na Figura 3.51, tem-se o gráfico com o consumo de energia em kWh/tonelada ano para cada produto da planta Ω e também o consumo total por tonelada anual. A planta Ω encontra-se nos mesmos padrões de consumo de energia de uma planta voltada à produção de fármacos, ou seja, uma planta que busca a qualidade e a pureza dos produtos.

Tabela 3.7: Produção da Planta Ω por tonelada ano e o consumo energético.

Produto	Toneladas Ano	kW	kWhano
<i>Acetato de Etila</i>	25809	185,75	1627170
<i>Etanol Anidro</i>	3019	37,5	328500
<i>Ácido Acético</i>	2507	416,75	3650730
<i>Água</i>	6004	310	2715600
<i>Total</i>	37340	950	8322000

Pode-se observar na Figura 3.51, que o ácido acético e a água consomem uma grande quantidade de energia em sua separação. No entanto, isso se deve à opção por alta pureza dos compostos e a quantidade de colunas usadas na obtenção destes. Vale lembrar também que os gastos energéticos da água também contemplam ao final a recuperação do solvente. Da mesma forma, o etanol é beneficiado pela recuperação do solvente em termos de temperatura ambiente. A produção total da planta é de 37340 toneladas que é próximo do valor para produção de ácido acético da IOL, cerca de 39500 toneladas, e esta consome uma quantidade de energia em torno de 300kWh/tonelada e a planta Ω 223kWh/tonelada.

**Figura 3.51:** Consumo de energia kWh/tonelada por produto e global na planta Ω .

A produção de água praticamente pura é um fator positivo que levaria à economia da mesma no setor de produção de etanol nas usinas de álcool, uma vez que, a perda de pequenas quantidades de etanol nas correntes ocasiona consideráveis reduções na

capacidade de produção para sistemas de larga escala de produção, além, é claro, da produção de acetato de etila, um produto extremamente interessante quanto ao seu valor, superando o valor do etanol anidro.

Na configuração Ω não foi adicionada água então existe um quantidade menor de água para ser purificada, logo, os gastos com sua purificação são mais elevados em relação à configuração Σ , contudo por outro lado existe a necessidade de uma quantidade alta de solvente na configuração Ω em relação à configuração Σ e isso também é refletido nos gastos de energia para purificar a água na configuração Ω .

Na Figura 3.52, tem-se os gastos de energia com eficiência aproveitando toda troca de calor e também os gastos sem levar em conta o calor gerado, ou seja, somente fornecendo-se energia ao sistema.

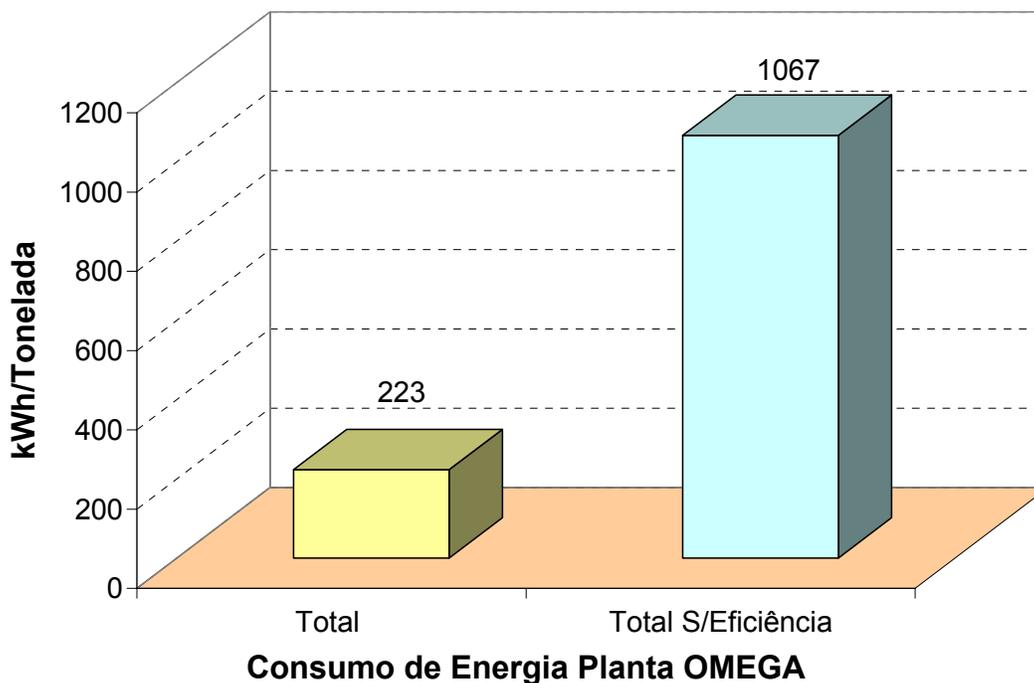


Figura 3.52: Consumo de energia kWh/tonelada total com e sem eficiência.

Outra questão a ser levantada é por que razão a quantidade de energia gasta para se obter o ácido acético é menor na configuração Ω , veja a Figura 3.51 e a Figura 3.53, se as colunas um e dois eram as mesmas nas duas configurações e também a quantidade de ácido acético produzido como mostram a Tabela 3.7 e a Tabela 3.8. Porque a energia fornecida pela água amortiza a energia consumida na produção do ácido acético na configuração Ω .

3.5.4 Consumo Energético Planta Σ .

Na Tabela 3.8, são apresentados os gastos energéticos da planta Σ e na Figura 3.53, tem-se o gráfico com o consumo de energia em kWh/tonelada para cada produto da planta Σ e também o consumo total por tonelada.

Tabela 3.8: Produção da Planta Σ por tonelada ano e o consumo energético.

Produto	Toneladas Ano	kW	kWhano
<i>Acetato de Etila</i>	25811	17,333	151840
<i>Etanol Anidro</i>	3019	289,167	2533100
<i>Ácido Acético</i>	2508	469,333	4111360
<i>Água</i>	17051	626,167	5485220
Total	48389	1402	12281520

A planta Σ separa o acetato de etila em uma única coluna o que reduz os gastos de energia e a quantidade de solvente utilizada para separar o acetato de etila da água é a mesma para separar o etanol da água e assim obter o etanol anidro. Contudo são necessárias duas colunas para remover a água do etanol o que torna os gastos de energia para obtenção do etanol anidro maiores. O consumo de energia total é relativamente próximo nas duas configurações, embora as quantidades produzidas sejam diferentes.

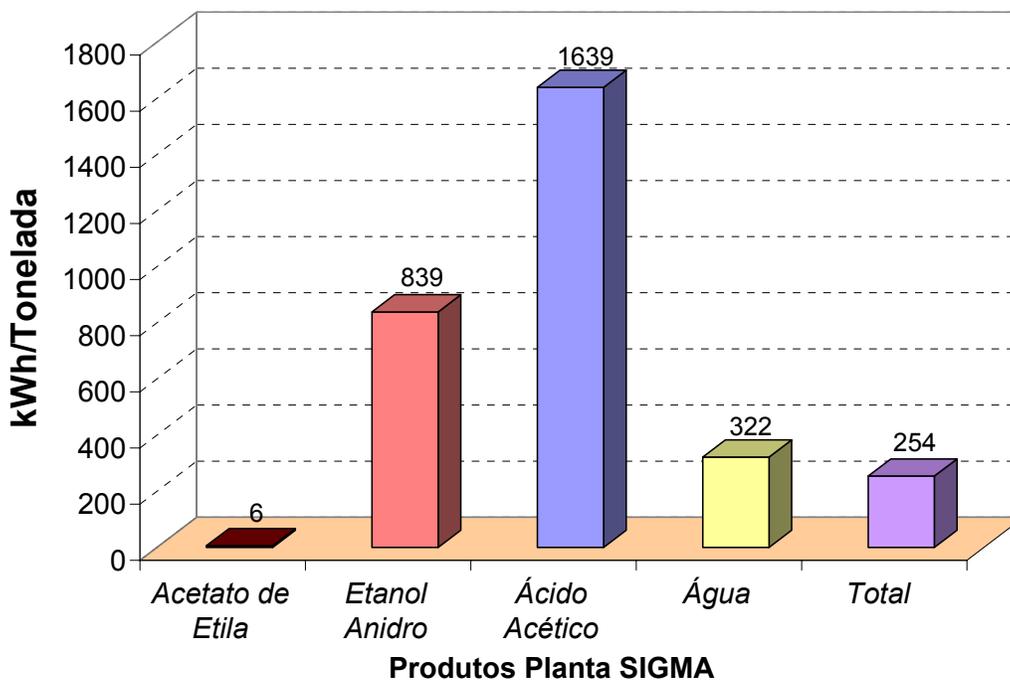


Figura 3.53: Consumo de energia kWh/tonelada por produto e global planta Ω .

O acréscimo de água na planta Σ é significativo, contudo essa água é re-circulada no circuito da planta Σ e o que ela produz pode ser utilizado ou ser enviado a corpos de água porque é praticamente pura 99,997%, sendo os resíduos 0,00234% de etanol, 0,0000981% de ácido acético e 0,000282% de acetato de etila, isto em fração molar.

Na Figura 3.54, tem-se os gastos de energia com eficiência aproveitando toda troca de calor e também os gastos sem levar em conta o calor gerado, ou seja, somente fornecendo-se energia ao sistema.

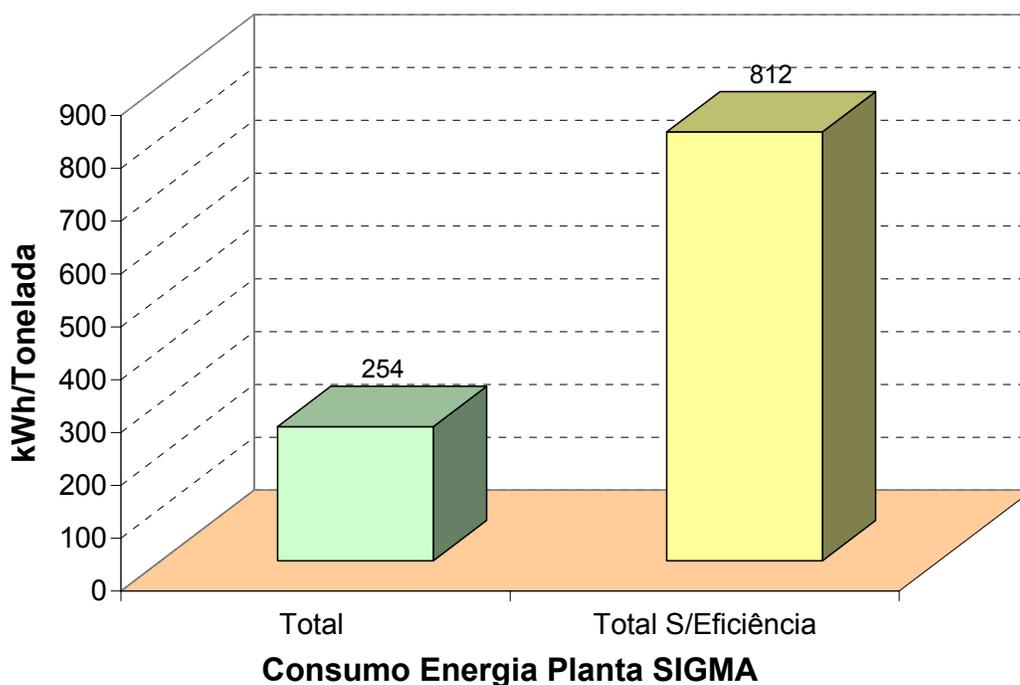


Figura 3.54: Consumo de energia kWh/tonelada total com e sem eficiência.

Nos registros de patentes da atualidade se percebe o grande número de depósitos de patentes Chinesas e isso se explica pelo grande número de produtos que usam o acetato de etila em sua fabricação. É importante finalizar este capítulo reforçando a idéia de se ter no Brasil grandes pólos Alcoólquímicos, sem esquecer de mencionar o fato de que os biocombustíveis reduzem os males do efeito estufa.

No próximo capítulo serão apresentadas duas novas plantas para a produção da energia do futuro que pode ser armazenada em segurança nas moléculas do etanol, a saber, o hidrogênio, e também produzem o acetato de etila, etileno e acetaldeído.

Capítulo 4 Planta Muti-propósito na Obtenção de Acetaldeído, Acetato de Etila, Hidrogênio e Etileno

É descrita neste capítulo, a proposta de uma planta multi-propósito para a obtenção de hidrogênio, acetaldeído, acetato de etila e etileno. No processo proposto são, ainda, detectados traços de éter etílico. Para a proposta conceitual são utilizadas informações de um trabalho experimental (Araújo, 2003). É proposto, então, um modelo cinético para o reator experimental. Faz-se, também, um estudo das misturas binárias e azeotrópicas formadas. Com estes dados e análises, foi possível compor duas configurações de plantas de operação multi-propósito. Assim, a planta conceitual proposta é sub-dividida em Planta α e Planta β , com diferentes arranjos operacionais de alimentação e número de tubos do reator e também diferentes rotas de separação dos produtos. Ao final do capítulo também é apresentado o consumo de energia por tonelada produzida. E os gastos de energia em todas as plantas propostas. Bem como o custo, em dólar por tonelada de todas as plantas.

4.1 Desidrogenação e Desidratação do Etanol por Óxidos Mistos

Araújo (2003) sintetizou e testou para a conversão do etanol, compostos do tipo hidrotalcita calcinados em três temperaturas 500°C, 650°C, e 900°C que originaram catalisadores de óxidos mistos de magnésio/alumínio, magnésio/cobalto/alumínio, e cobalto/alumínio. Obteve experimentalmente, como produtos acetaldeído, acetato de etila, éter etílico, etileno, butanol e butiraldeído, na Figura 4.1 tem-se a conversão total e parcial.

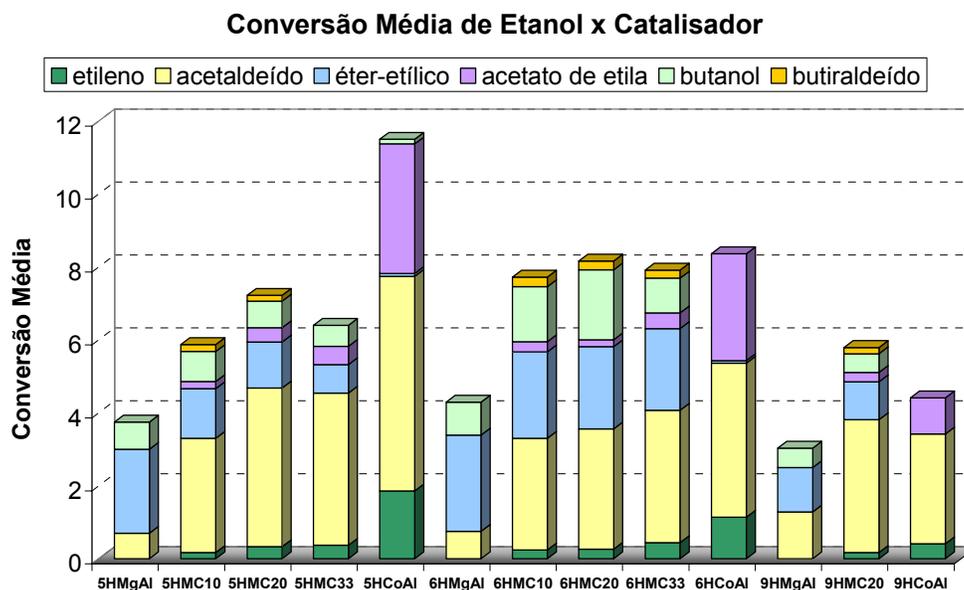


Figura 4.1: Conversão total e parcial dos produtos para cada catalisador.

O esquema simplificado de todo o equipamento e instalação podem ser observados na Figura 4.2, que consiste de um sistema de alimentação de nitrogênio com uma pressão inicial de 5 bar e de etanol líquido, alimentado por uma bomba de fluxo pistonada, termopares acoplados a controladores de temperatura, que controlam e monitoram a temperatura da linha. Têm-se um forno para o aquecimento do reator, o reator, as válvulas de controle e o cromatógrafo para análise de resultados.

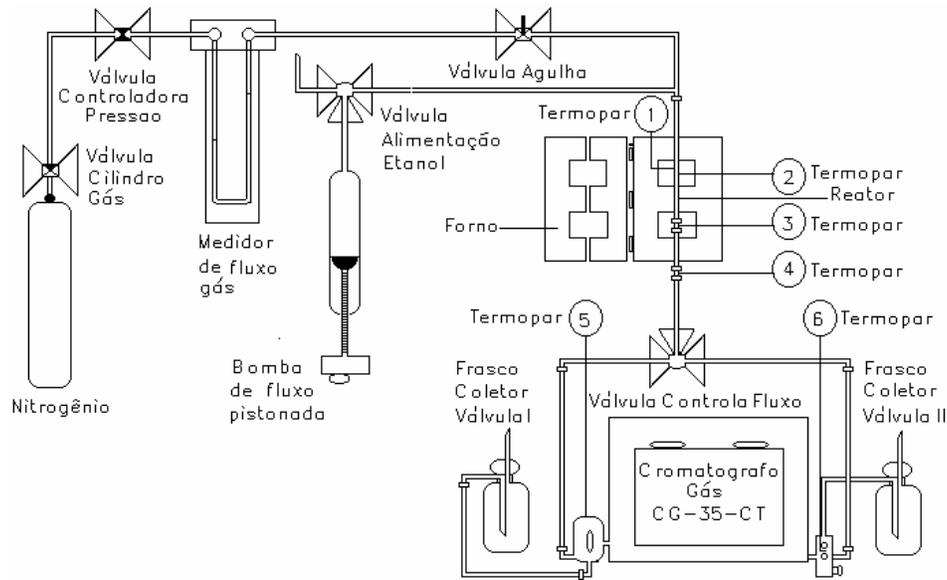


Figura 4.2: Esquema simplificado dos equipamentos e da instalação utilizados no trabalho experimental Araújo (2003)

O leito catalítico foi montado com 0,350g de partículas do sólido a ser testado com diâmetro na faixa de 0,149-0,297mm. O leito de catalisador foi suportado em uma camada de lã de quartzo sobre uma tela de aço. Acima do leito, separado por outra camada de lã de quartzo, o restante do tubo foi preenchido com carbetto de silício. O carbetto de silício evita a formação de caminhos preferenciais, facilitando a vaporização do etanol e o pré-aquecimento da mistura reagente.

O reator consiste de um tubo de aço inoxidável com diâmetro nominal 1/4” e comprimento de 460 mm e o diâmetro interno é de 4,5 mm. O reator opera na posição vertical, com fluxo descendente. As medidas de temperatura ao longo do reator foram realizadas na parede externa do reator. O reator era mantido em um forno constituído de um bloco de alumínio, aquecido por resistências elétricas. A temperatura era controlada por um controlador PID, que comandava as resistências elétricas do forno.

Somente com todos os cátions ocupando as suas posições octaédricas nas camadas do tipo brucita, tem-se a condição necessária para obtenção das fases típicas destes compostos nos difratogramas. Os difratogramas são característicos de compostos do tipo hidrotalcita ou HDLs veja a Figura 4.3(a). No HCoAl pode se observar a formação dos espinélios nas calcinações a 500°C e 650°C, como foi descrito por Pérez-Ramírez et al. (2001b). Em temperaturas de calcinação de 250°C em ar, o Co^{2+} oxida para Co^{3+} formando fases de Co_3O_4 , Co_2AlO_4 e CoAl_2O_4 . Como estes difratogramas são extremamente semelhantes não é possível distinguir uma fase espinélica da outra veja Figura 4.3(b).

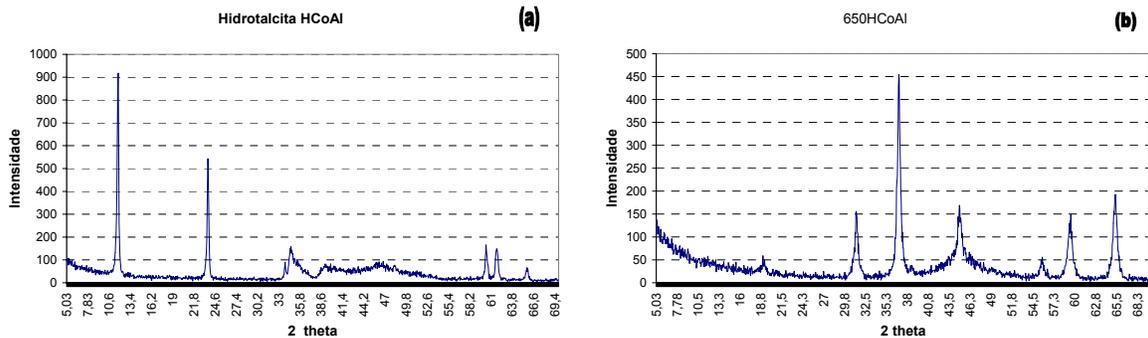


Figura 4.3: Difratograma precursor (a) difratograma precursor calcinado a 650°C (b).

A fórmula estrutural e as perdas observadas na análise termogravimétrica, como também a segunda perda teórica foi obtida através de cálculos e obedecem às etapas de decomposição sugerida por Reichle (1986c). A Figura 4.4 apresenta a decomposição térmica para o precursor hidrotalcita cobalto.

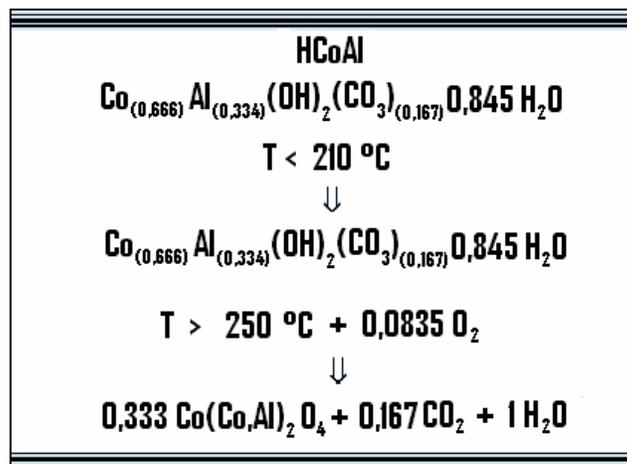


Figura 4.4: Fórmula estrutural e decomposição térmica para o precursor hidrotalcita cobalto, verificadas nas análises termogravimétricas.

As análises para cada catalisador foram realizadas ao longo de cento e oitenta minutos de operação do reator, perfazendo um total de 14 análises na PORAPAK Q. Três análises finais foram realizadas na PORAPAK N para determinação da área do etileno. O etanol (Merck, com grau de pureza 99,8%) foi injetado à vazão de 2,27-g/h por meio de uma bomba de infusão e diluído por uma corrente de N₂ (White Martins, grau de pureza 99,999%) com uma razão molar N₂/Etanol igual a 2:1 na entrada do reator.

O catalisador calcinado a 650°C composto de cobalto e alumínio foi o mais seletivo em relação aos produtos obtidos (etileno, acetaldeído e acetato de etila e éter etílico) e apresentou uma conversão total de etanol em torno de 8,47%.

A energia de ativação foi a mínima energia gasta na quebra das ligações da molécula de etanol como sugere Idriss (2004) (veja a Figura 4.5) e supondo as ligações quebradas para a formação do produto obtido é considerada a energia de ativação na hora dos ajustes, sendo multiplicativo para o fator de frequência e quociente na energia como um ajuste de ordem de temperatura. Assim, obteve-se a conversão encontrada nos testes de laboratório, simulando várias vezes até convergir nos valores esperados.

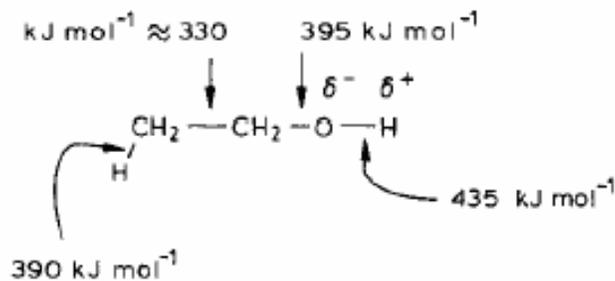


Figura 4.5: Energias mínimas para quebra da molécula de etanol (IDRISS, 2004).

Todo o processo aqui aplicado é simples supondo ordem de reação 1 para produtos simples como acetaldeído e etileno, e ordem de reação igual a 2 para produtos de condensação do etanol, como o acetato de etila e éter etílico.

Então, com base nos dados experimentais, supô-se que o reator fosse um reator diferencial, para encontrar os valores do fator de frequência para todas as reações e estes se tornarem uma primeira aproximação do reator experimental. A conversão para este reator foi de 0,84% o que mostra que a estimativa inicial foi boa.

4.2 Determinação da Pressão de Etanol no Reator Isotérmico.

$$\text{Para: } \frac{C_{ETOH}}{C_{TOTAL}} = \frac{F_{ETOH}}{F_{TOTAL}} = \frac{1}{1+2} = \frac{1}{3}$$

$$\text{Então: } 3.C_{ETOH} = C_{TOTAL}$$

$$\text{Logo: } 3.C_{ETOH} = 3 \times 4,9281 \times 10^{-5} \text{ kmol/h} = C_{TOTAL}$$

$$\text{Para: } C_{TOTAL} = \frac{P_0}{RT_0} \text{ se } T = T_0 \text{ e } P = P_0$$

$$\text{Então } P_0 = 7,6596 \text{ bar e } P_{ETOH} = 7,6596/3 = 2,553 \text{ [bar]} = 255300 \text{ [Pa]}$$

Onde: R= constante universal dos gases 83,14 [cm³.bar/mol.K] e T= 350[°C] = 623,15[K].

4.3 Determinação da Taxa de Formação de Etanol em Produtos para o Reator Hidrotalcita Cobalto Diferencial.

Para reator diferencial $-r_{amedia} = (F_{entrada} - F_{saida})/w$

1. O etanol que reagiu para formar o acetaldeído com conversão de 4,21% :



$$-r_{ETOH} = (2,07473 \times 10^{-6} / 0,000350) = 0,0059278 \text{ [kmol/h.kg.cat]}$$

2. O etanol que reagiu para formar o etileno 1,17%:



$$-r_{ETOH} = (5,76588 \times 10^{-7} / 0,000350) = 0,0016474 \text{ [kmol/h.kg.cat]}$$

3. O etanol que reagiu para formar o acetato de etila 3,03 %:



$$-r_{ETOH} = (7,46605 \times 10^{-7} / 0,000350) = 0,0021332 \text{ [kmol/h.kg.cat]}$$

4. O etanol que reagiu para formar o éter etílico 0,06 %



$$-r_{ETOH} = (1,47843 \times 10^{-8} / 0,000350) = 0,00042241 \text{ [kmol/h.kg.cat]}$$

4.4 **Determinação do Fator de Frequência Reator Hidrotalcita Cobalto Diferencial.**

✚ Escrevendo a equação da taxa em termos de pressão parcial:

1. ACETALDEÍDO

$$-r_{\text{ETOH}} = k_0 \cdot P_{\text{ETOH}}, \text{ Então } k_0 = 2,32173 \times 10^{-3} \text{ [kmol/h.kgcat.bar]}$$

2. ETILENO

$$-r_{\text{ETOH}} = k_0 \cdot P_{\text{ETOH}}, \text{ Então } k_0 = 6,45231 \times 10^{-4} \text{ [kmol/h.kgcat.bar]}$$

3. ACETATO de ETILA

$$-r_{\text{ETOH}} = k_0 \cdot (P_{\text{ETOH}})^2, \text{ Então } k_0 = 3,27288 \times 10^{-4} \text{ [kmol/h.kgcat.bar]}$$

4. ÉTER ETÍLICO

$$-r_{\text{ETOH}} = k_0 \cdot (P_{\text{ETOH}})^2, \text{ Então } k_0 = 6,48086 \times 10^{-6} \text{ [kmol/h.kgcat.bar]}$$

4.5 **Determinação do fator de frequência do reator hidrotalcita cobalto diferencial pseudo-homogêneo e com as unidades do *Aspen Plus*.**

Para ter-se um modelo de reator que responda por volume de reator e não por massa de catalisador e assim obter um modelo pseudo-homogêneo tem-se que multiplicar o fator de frequência pela densidade aparente do sólido.

✚ A densidade média aparente das partículas foi de 478,405 [kgcat/m³]

1. ACETALDEÍDO

$$k_0 = 2,32173 \times 10^{-3} \text{ [kmol/h.kgcat.bar]} \times 478,405 \text{ [kgcat/m}^3\text{]} \times (1\text{h}/3600\text{s}) \times (1\text{bar}/100000\text{Pa})$$

$$k_0 = 3,08535 \times 10^{-9} \text{ [kmol/s.m}^3\text{.Pa]}$$

2. ETILENO

$$k_0 = 8,57450 \times 10^{-10} \text{ [kmol/s.m}^3\text{.Pa]}$$

3. ACETATO de ETILA

$$k_0 = 4,34934 \times 10^{-15} \text{ [kmol/s.m}^3\text{.Pa}^2\text{]}$$

4. ÉTER ETÍLICO

$$k_0 = 8,61234 \times 10^{-17} \text{ [kmol/s.m}^3\text{.Pa}^2\text{]}$$

O reator de Araújo (2003) não é diferencial e este procedimento foi adotado somente para se obter valores para uma estimativa inicial no *Aspen PlusTM* (2006). Com os valores da Energia de quebras de ligações na molécula de etanol propostos no artigo de Idriss (2004) e supondo as ligações quebradas para formar os produtos do reator hidrotalcita cobalto 650, simulou-se várias vezes até atingir os valores de conversão próximos dos dados experimentais. O fator de frequência encontrado para o reator diferencial foi a primeira estimativa, encontrando-se uma conversão de etanol de 0,84% sendo que a conversão experimental foi de 8,47%. Então, se dividiu o valor esperado (experimental) de vazão molar pelo encontrado (simulado) para cada produto. Com esse valor de correção, multiplicou-se o fator de frequência e dividiu-se a energia de ativação supondo essa correção uma relação de temperatura. A Tabela 4.1 ilustra todas as correções para o fator de frequência, encontrados. Os últimos valores foram os valores ótimos usados na Planta de desidrogenação e desidratação do etanol.

Tabela 4.1: Os valores encontrados nas simulações para encontrar o fator de frequência e a energia de ativação

HDL Reator Diferencial	ko Fator de Frequência	Energia de Ativação	Valores corrigidos
<i>Acetaldeído</i>	3,08535E-09	825000	6,973172093
<i>Etileno</i>	8,57450E-10	785000	6,973281926
<i>Acetato de Etila</i>	4,34934E-15	1650000	48,19387156
<i>Éter Etilico</i>	8,61234E-17	830000	48,19500587
HDL 1º Estimativa	ko Fator de Frequência	Energia de Ativação	Valores corrigidos
<i>Acetaldeído</i>	2,15147E-08	118310,575	1,048304785
<i>Etileno</i>	5,97924E-09	112572,5316	1,048278746
<i>Acetato de Etila</i>	2,09612E-13	34236,71821	1,094760843
<i>Éter Etilico</i>	4,15072E-15	17221,7014	1,094760304
HDL 2º Estimativa	ko Fator de Frequência	Energia de Ativação	Valores corrigidos
<i>Acetaldeído</i>	2,25539E-08	112858,9478	1,003259251
<i>Etileno</i>	6,26791E-09	107387,9749	1,003290418
<i>Acetato de Etila</i>	2,29474E-13	31273,23965	1,006303846
<i>Éter Etilico</i>	4,54404E-15	15731,02472	1,006303846
HDL 3º Estimativa	ko Fator de Frequência	Energia de Ativação	Valores corrigidos
<i>Acetaldeído</i>	2,26274E-08	112492,3072	1,000260346
<i>Etileno</i>	6,28853E-09	107035,7824	1,000239395
<i>Acetato de Etila</i>	2,30921E-13	31077,33292	1,000434153
<i>Éter Etilico</i>	4,57269E-15	15632,47997	1,000433079
HDL 4º Estimativa	ko Fator de Frequência	Energia de Ativação	Valores corrigidos
<i>Acetaldeído</i>	2,26333E-08	112463,0278	1,00001E+00
<i>Etileno</i>	6,29004E-09	107010,1646	9,99636E-01
<i>Acetato de Etila</i>	2,31021E-13	31063,84646	1,000034826
<i>Éter Etilico</i>	4,57467E-15	15625,7128	1,000027056

Na Figura 4.6, tem-se a composição molar do reator experimental simulado no Aspen PlusTM (2006). Foi possível reproduzir os dados obtidos experimentalmente através do simulador e a planta proposta faz uso destas condições na simulação do processo, procurando fazer uso das condições experimentais nas quais foram obtidos os dados de conversão e cinéticos.

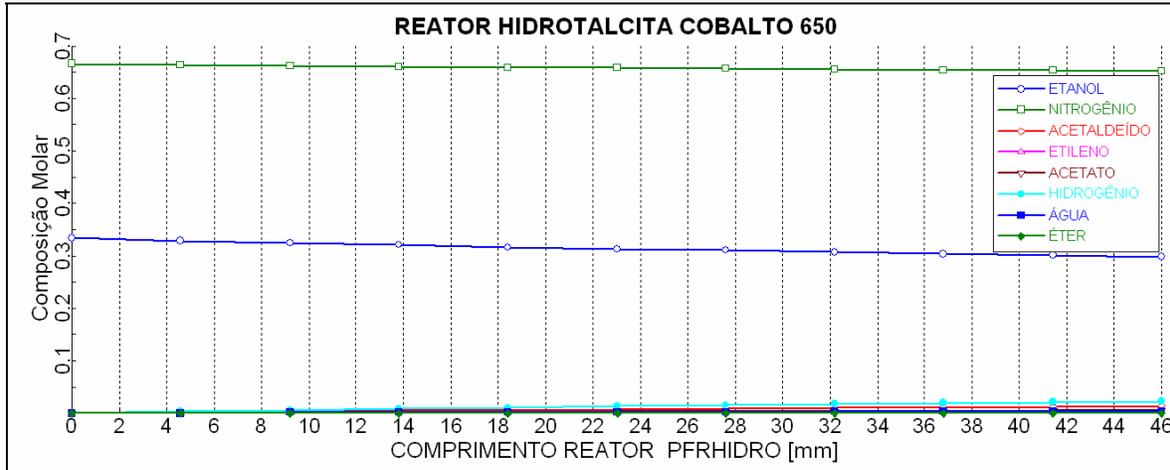


Figura 4.6: Simulação com os ajustes do fator de frequência e energia de ativação.

Na Tabela 4.2, têm-se as correntes de entrada e saída do reator simulado inclusive com os produtos formados. Os resultados obtidos estão em concordância com os dados obtidos experimentalmente. Deve ser considerado que experimentalmente estava disponível somente um ponto de operação e que o regime era puramente cinético, ou seja, não foram considerados fenômenos de difusão.

Tabela 4.2: Dados obtidos para as correntes de entrada e saída do reator hidrotalcita.

	Entrada Reator	Saída Reator
Etanol [mol/h]	0,049281	0,045107
Nitrogênio [mol/h]	0,0985621	0,0985621
Acetaldeído [mol/h]	0	2,07468E-03
Etileno [mol/h]	0	5,76580E-04
Acetato de Etila [mol/h]	0	7,46579E-04
Hidrogênio [mol/h]	0	3,56784E-03
Água [mol/h]	0	5,91363E-04
Éter Etilico [mol/h]	0	1,47839E-05
Vazão Total [mol/h]	0,1478432	1,51241E-01
Vazão Total [g/h]	5,031398	5,031398
Vazão Total [l/h]	6,103477	8,20514
Temperatura [°C]	350	350
Pressão [atm]	1,238589	0,9425117

Na Figura 4.7 apresenta-se a planta simulada para os testes realizados por Araújo (2003).

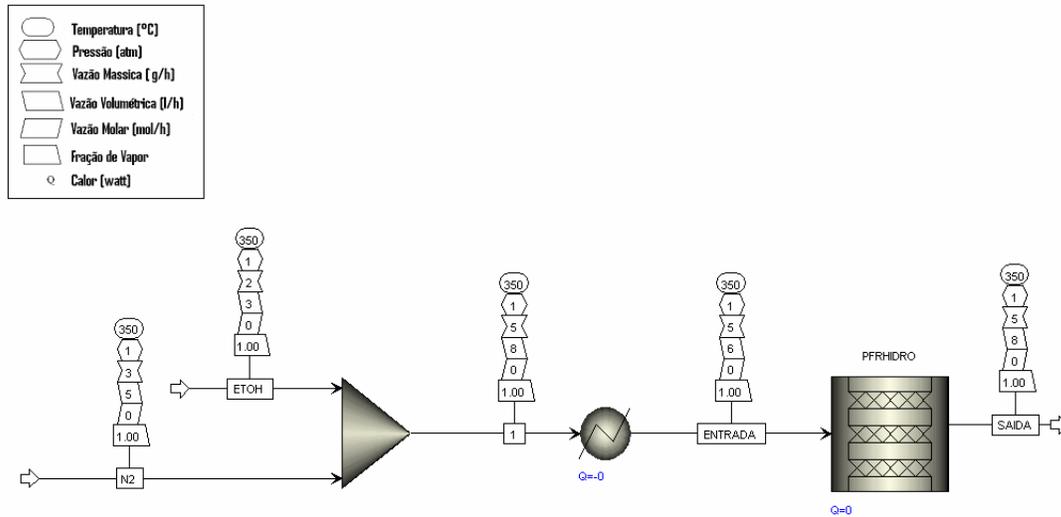


Figura 4.7: Planta simulada no *Aspen Plus*TM(2006) para os testes de Araújo (2003).

Na Figura 4.8, se vê os produtos obtidos para série calcinada a 650°C, com os seus respectivos rendimentos globais após três horas de reação, obtidos por Araújo (2003).

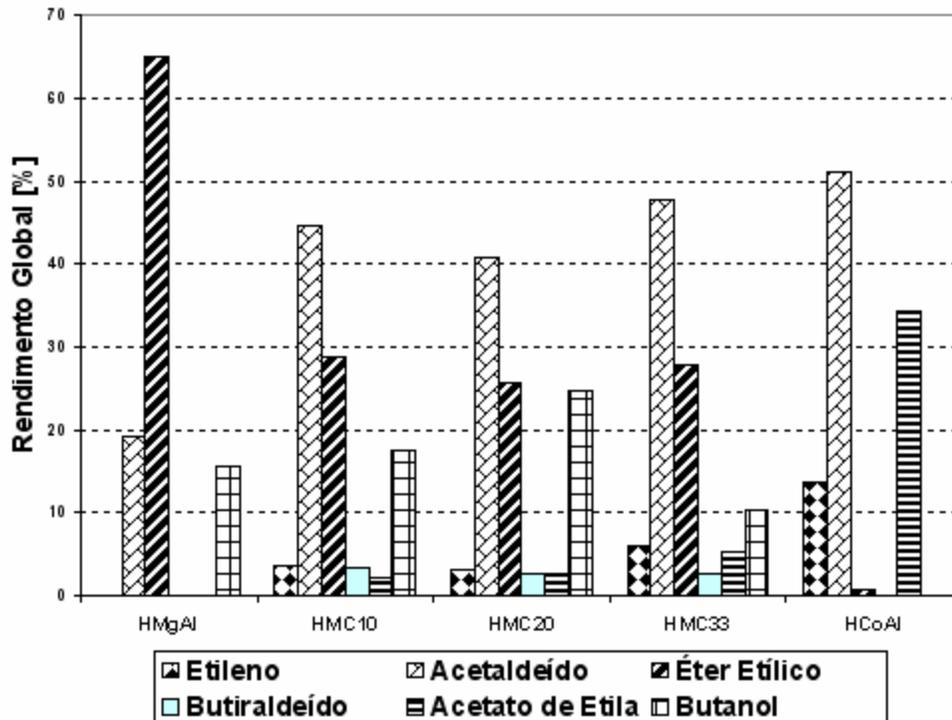


Figura 4.8: Os produtos e seus respectivos rendimentos na série de catalisadores 650 após 3 horas de reação.

Na Tabela 4.3, tem-se a conversão quando a vazão de nitrogênio é zero. Nessas condições, verifica-se que a conversão que estava em torno de 8,5% eleva-se para 30% nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Tabela 4.3: Dados obtidos com ajustes do fator de frequência e energia de ativação.

	Entrada Reator	Saída Reator
Etanol [mol/h]	0,04928105	0,0343066
Nitrogênio [mol/h]	0	0
Acetaldeído [mol/h]	0	4,86869E-03
Etileno [mol/h]	0	1,35307E-03
Acetato de Etila [mol/h]	0	4,29136E-03
Hidrogênio [mol/h]	0	1,34514E-02
Água [mol/h]	0	1,43805E-03
Eter Etílico [mol/h]	0	8,49780E-05
Vazão Total [mol/h]	0,04928105	5,97942E-02
Vazão Total [g/h]	2,27033066	2,27033066
Vazão Total [l/h]	2,03449245	3,24395917
Temperatura [°C]	350	350
Pressão [atm]	1,2385887	0,94251172

E na Figura 4.9 a composição molar ao longo do reator sem a adição do nitrogênio ao meio reacional.

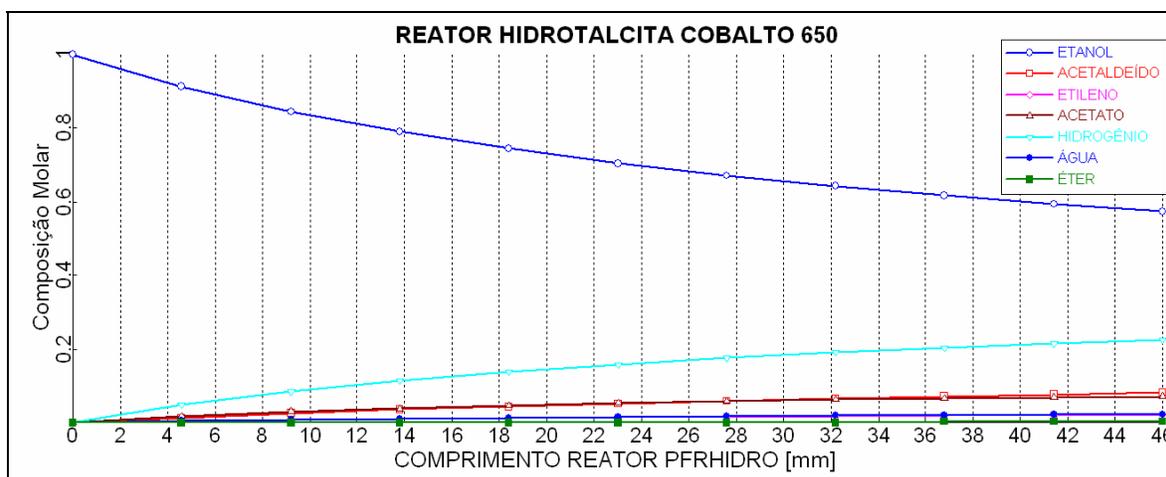


Figura 4.9: Simulação sem adição de nitrogênio no meio reacional.

Entre as características destes catalisadores, pode-se notar que existe uma redução do éter etílico, em favorecimento do acetaldeído na série 650, como observado quando existe mais compostos do tipo $MgAl_2O_4$ e $Co(Co,Al)_2O_4$ nos catalisadores. Porém a pequena quantidade de éter etílico produzida formará uma mistura azeotrópica com o acetaldeído como vai ser apresentado no próximo tópico.

4.6 Estudo das Misturas Binárias das Plantas α e β .

A planta apresenta muitos produtos, porém, aparentemente estes são facilmente separáveis como apresenta os estudos dos componentes binários realizados usando-se os métodos NRTL e UNIQUAC para o etanol e os demais produtos (veja Figura 4.10).

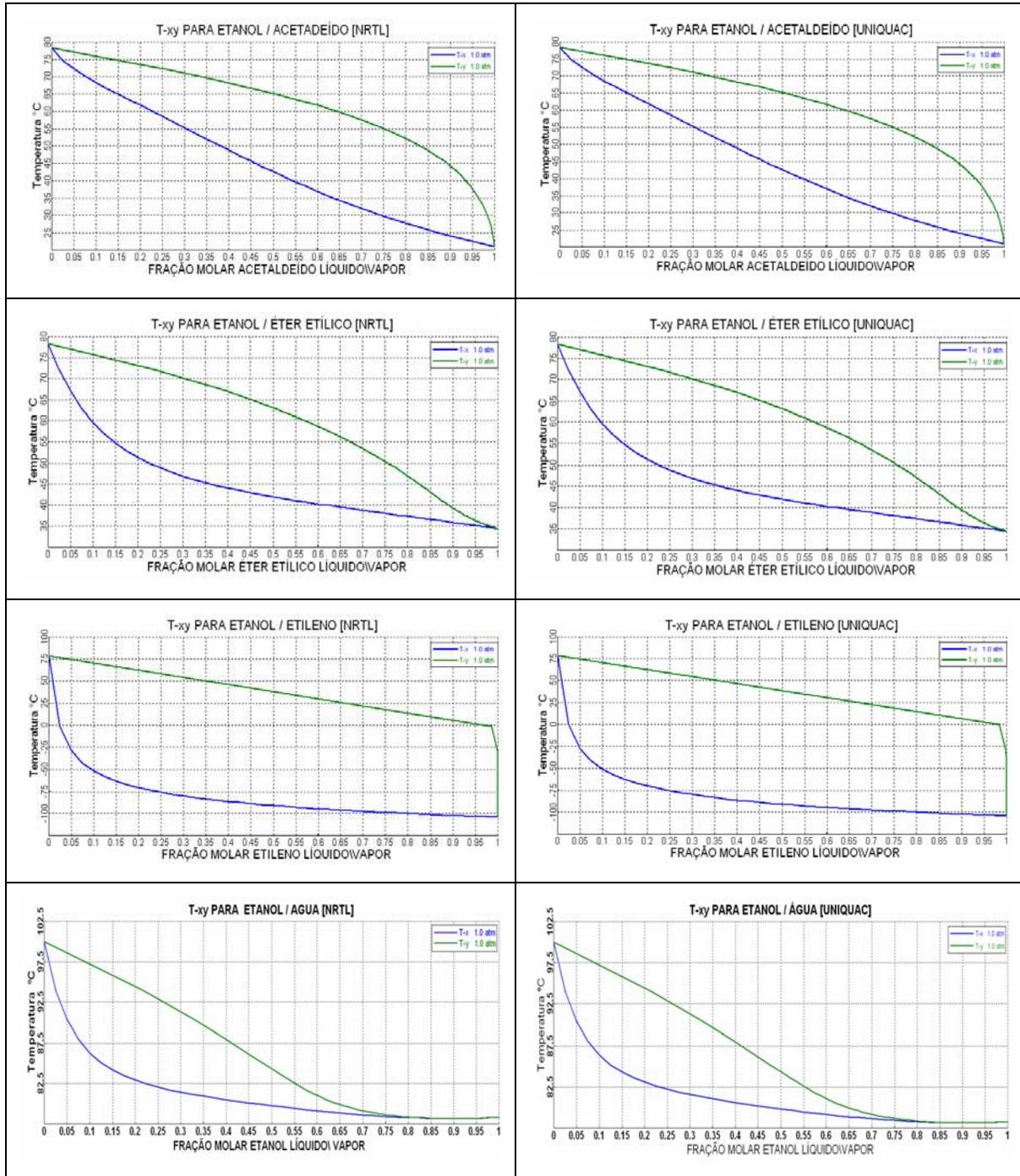


Figura 4.10: Estudo dos binários formados nos modelos NRTL e UNIQUAC planta de desidrogenação e desidratação do etanol para os pares formados com etanol.

Os pares de compostos formando as misturas binárias, segundo o comportamento líquido-vapor apresentado na Figura 4.10, mostra que, em termos de modelo do coeficiente de atividade, ambos apresentaram aproximadamente o mesmo desempenho. Porém a única dificuldade de separação é o sistema etanol e água apresenta o ponto azeotrópico de mínimo ponto de ebulição.

Para a planta de desidrogenação e desidratação do etanol a separação do acetato de etila do etanol apresenta a maior dificuldade como visto anteriormente para a planta de esterificação do etanol a acetato de etila. Devido a formação do azeótropo de mínimo, como foi ressaltado no capítulo anterior, esta azeotropia torna o problema da separação mais complexo. Já o etileno não apresenta nenhuma dificuldade de separação, qualquer que seja a sua concentração. Pode ser observado também, da análise dos gráficos que, quanto maiores as concentrações de acetaldeído no etanol, mais facilmente estes vão ser separados.

Então como existe a possibilidade de se reagir todo ou quase todo etanol nas plantas propostas para os catalisadores oriundos destes materiais do tipo hidrotalcita calcinados a 650°C aumentando-se o número de tubos de reator, essa vai ser a estratégia nas plantas aqui propostas, justamente para se evitar os ternários azeotrópicos: etanol/acetato de etila/água. A água se origina da desidratação do etanol para a formação do etileno, visto que a formação do acetaldeído e do acetato de etila é proveniente da desidrogenação. Isto vai implicar na formação de azeótropos entre o acetato de etila e a água, mas esta mistura azeotrópica também já foi muito discutida no capítulo anterior.

Outro problema é a separação do hidrogênio dos demais produtos, para isso será necessário utilizar um *Flash*. A temperatura para essa separação será muito baixa -187°C a -192°C. A separação mais interessante seria utilizar um reator com membranas que permitisse somente a passagem do hidrogênio, contudo não sendo possível fazer isto no *Aspen Plus*TM(2006) optou-se pelo *Flash*.

A Figura 4.11 apresenta os gráficos da fração molar versus temperatura para os diversos binários formados pelos componentes presentes, usando os métodos NRTL e UNIQUAC para todas as combinações com o acetaldeído, e os demais produtos à pressão de 1 atm. Como irá ocorrer a formação de azeotropia de mínimo ponto de ebulição entre o acetaldeído e o éter etílico a melhor separação de ambos deve ocorrer utilizando-se peneiras

Planta Multi-Propósito na Obtenção de Acetaldeído, Acetato de Etila e Etileno. 92
 moleculares visto a grande diferença no tamanho de ambas as moléculas e não através do
 uso de solventes.

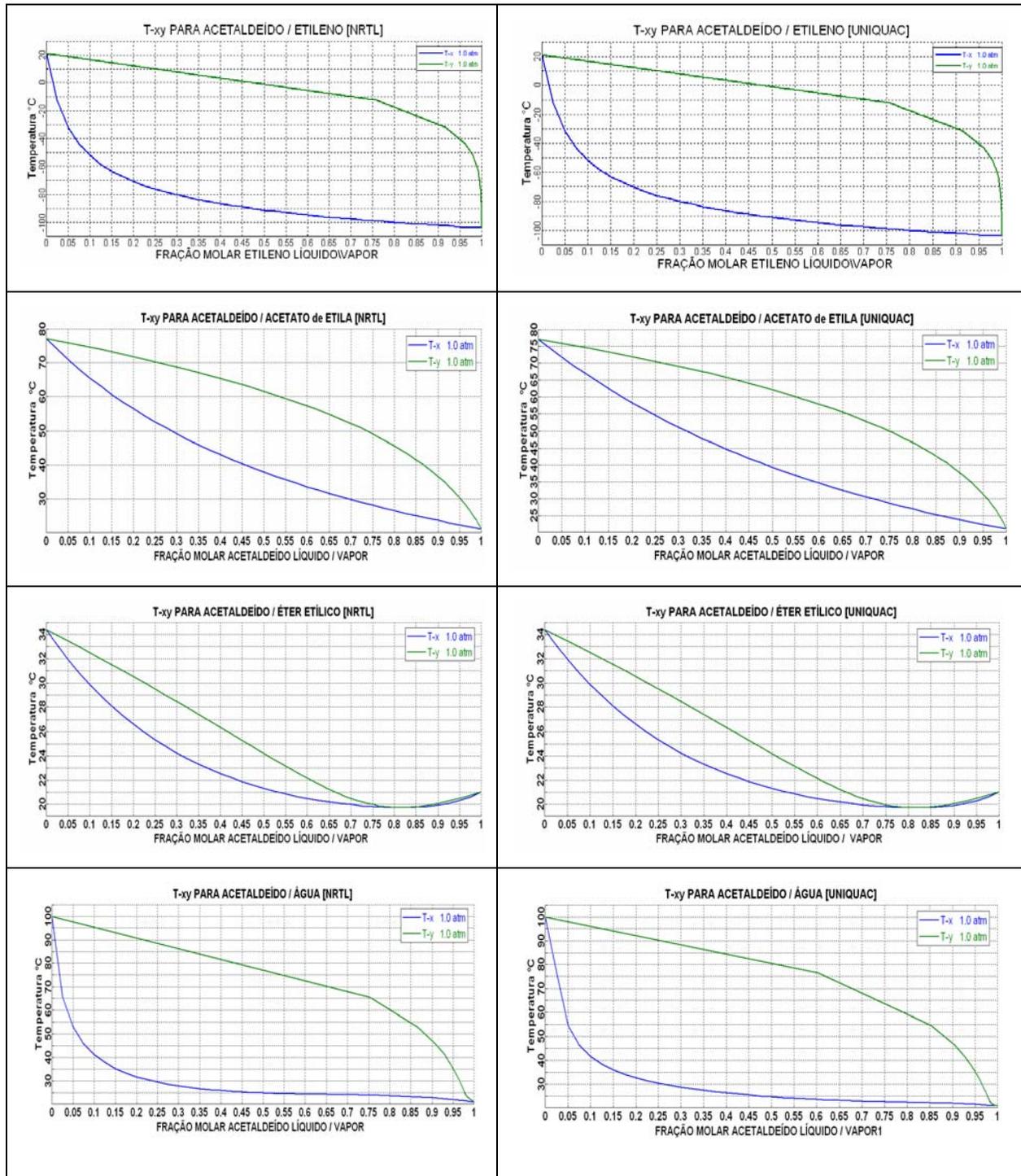


Figura 4.11: Estudo dos binários formados nos modelos NRTL e UNIQUAC para os pares formados com acetaldeído.

Nestas combinações, para o acetaldeído, podem ser vistos dois azeótropos, um para a mistura acetaldeído e éter etílico que apresenta um azeótropo de mínimo para

Planta Multi-Propósito na Obtenção de Acetaldeído, Acetato de Etila e Etileno. 93
 pequenas concentrações de éter etílico. Para o caso das plantas propostas esta informação é relevante, pois, como pode ser observada, a separação do acetaldeído do éter etílico implica em uma complexidade operacional e como as quantidades de éter são mínimas não se propõe esta separação neste trabalho. Tem-se também um azeótropo quando as quantidades de acetaldeído são grandes e a quantidade de água é mínima, isto é mais bem visualizado pelo método UNIQUAC.

A Figura 4.12 apresenta as combinações para a mistura binária, éter etílico, e os demais produtos. Ambos os modelos de coeficiente de atividade tiveram desempenho semelhantes. A mistura binária éter etílico e água, apresenta miscibilidade parcial na fase líquida, para ambos os modelos de coeficiente de atividade usados, caracterizando uma separação de fases líquido/líquido/vapor.

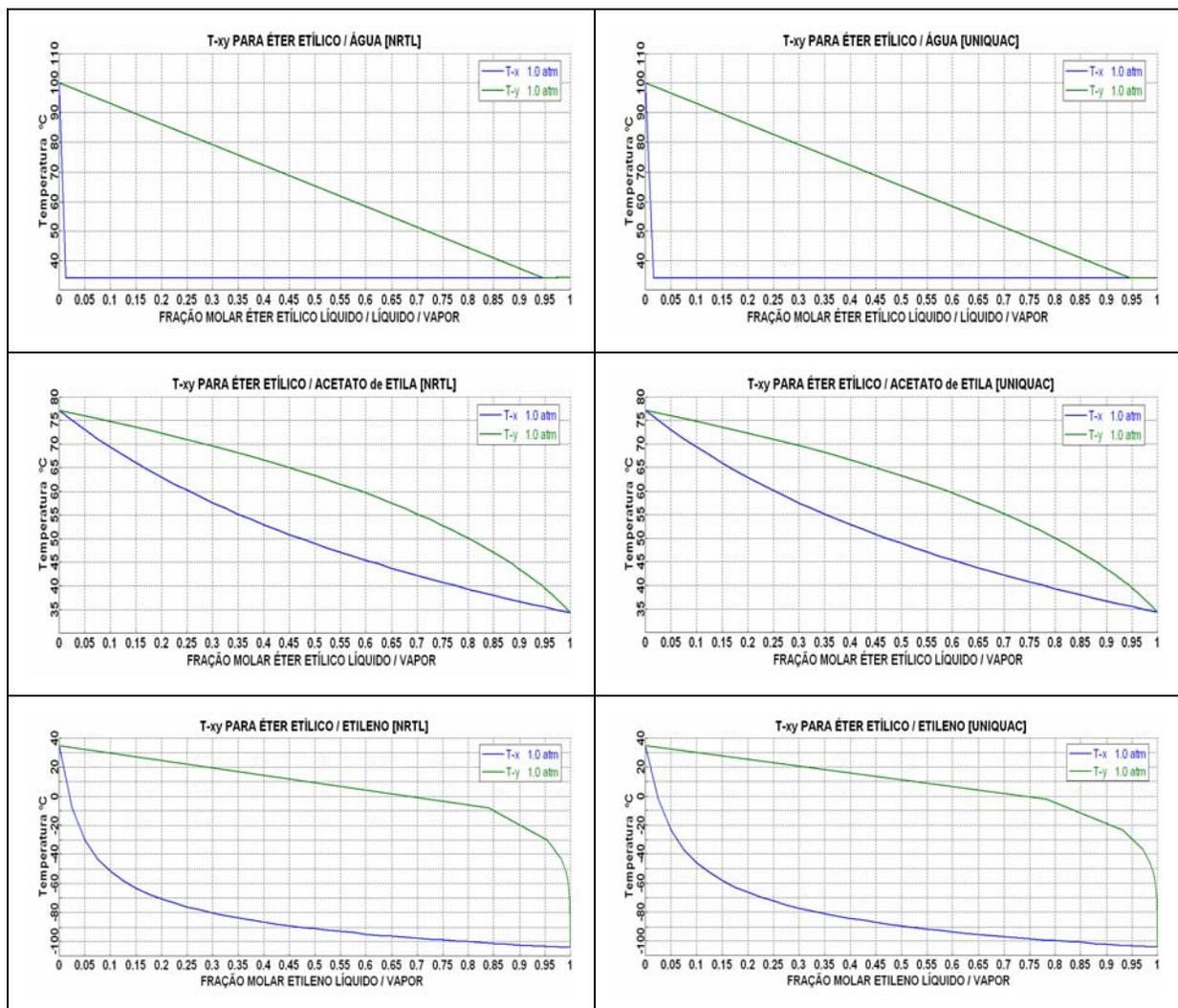


Figura 4.12: Estudo dos binários formados nos modelos NRTL e UNIQUAC para as combinações do éter etílico e demais produtos.

A Figura 4.13 apresenta as combinações para a mistura binária, etileno, e os demais produtos. Ambos os modelos de coeficiente de atividade tiveram desempenho semelhantes.

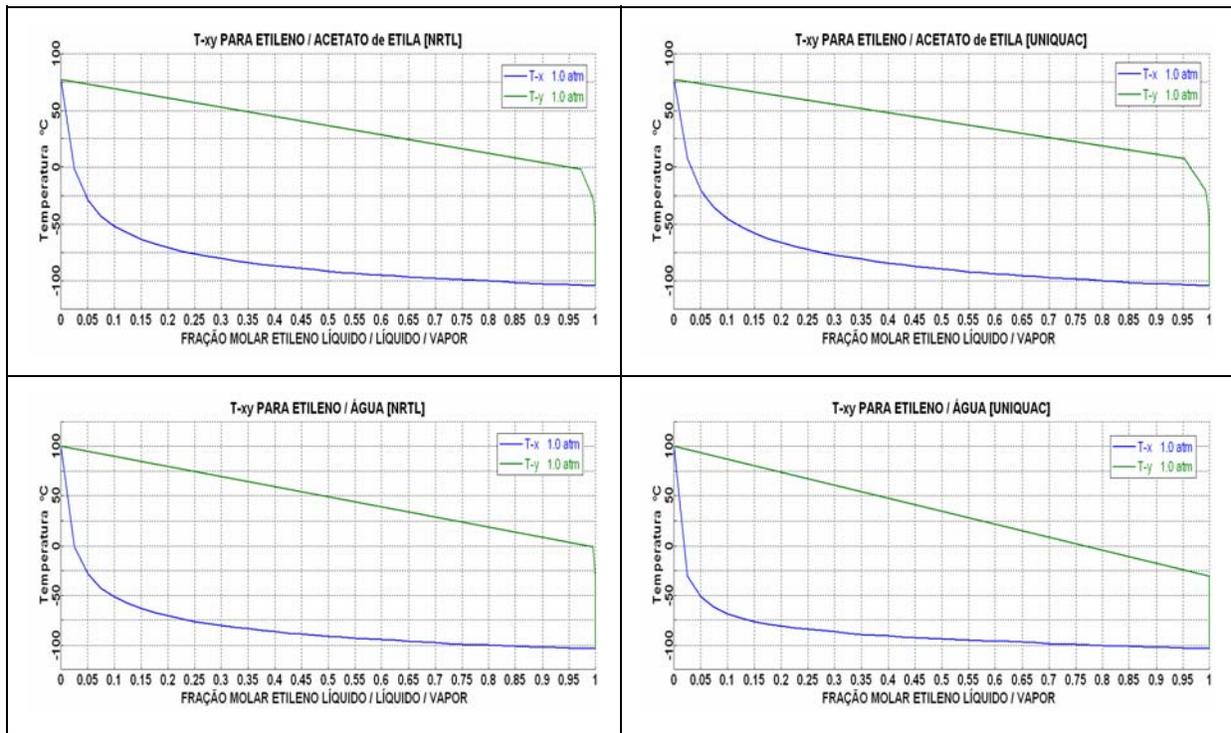


Figura 4.13: Estudo dos binários formados nos modelos NRTL e UNIQUAC para as combinações do etileno e demais produtos.

Os pontos de ebulição dos compostos, sendo os da literatura (Prausnitz et al., 2001) e os fornecidos pelo simulador a uma atmosfera, e os pontos de ebulição das plantas simuladas à pressão atmosférica de Campinas SP (0,955 bar), estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Pontos de ebulição (Prausnitz et al., 2001) (1,01325 bar), *Aspen Plus*TM(2006) (1,01325 bar) e *Aspen Plus*TM(2006) (0,955 bar).

Composto	T _{EBULIÇÃO} LIT[°C]	T _{EBULIÇÃO} [°C]	T _{EBULIÇÃO} [°C][0,955 bar]
<i>Hidrogênio</i>	252,88	-252,76	-252,96
<i>Etanol</i>	78,65	78,31	<i>Aspen</i>
<i>Acetaldeído</i>	21,06	21,06	19,43
<i>Acetato de Etila</i>	77,06	77,20	75,42
<i>Etileno</i>	-103,73	-103,84	-104,84
<i>Éter Etilico</i>	34,44	34,39	32,73
<i>Água</i>	100,00	100,02	98,37

T_{EBULIÇÃO} LIT: Temperatura de ebulição dos compostos encontrados na literatura a 1,01325 bar. (Prausnitz et al, 2001)

4.7 Projeto Conceitual Planta de Obtenção de Acetaldeído, Acetato de Etila e Etileno

O reator proposto é multitubular com cada tubo tendo dimensões de 2 metros de comprimento e diâmetro de 5,08 cm (2"). A temperatura do reator foi admitida constante como no reator experimental, sendo necessário para tanto o projeto e operacional de um sistema de refrigeração adequado. A simulação pressupõe um modelo pseudo-homogêneo, logo a massa de catalisador é diretamente proporcional ao volume do reator. A densidade aparente do catalisador de óxido misto é $\rho_B=478,41$ [kg/m³].

Na Planta multi-propósito foram propostos duas configurações, ambas propondo o consumo total do etanol para se evitar os problemas de azeotropia com etanol e o acetato de etila, pois os demais produtos não são de difícil separação. Deve ser observado, porém, que o acetaldeído vai ser a chave da diferença entre as duas rotas.

As plantas de desidrogenação e desidratação do etanol foram projetadas com um misturador para eventuais etapas de manutenção do leito, visto que, nas plantas aqui propostas não haverá alimentação de nitrogênio, mas este pode ser usado em casos de *start-up* de operação para uma estabilização da temperatura do leito fixo do reator. O etanol será alimentado com duas vazões distintas, a saber:

- ✚ Planta Configuração α → 32 kmol/h com 10000 tubos para o reator
 - A massa de catalisador 19.375,6 kg
 - A energia consumida no reator 412 kW
 - Consumo anual de energia da planta α : 542 kWh/Tonelada

- ✚ Planta Configuração β → 50 kmol/h com 15000 tubos para o reator.
 - A massa de catalisador 29.063,4 kg
 - A energia consumida no reator 655 kW
 - Consumo anual de energia da planta β : 653 kWh/Tonelada

O reator α tem pressão de entrada de 1,355 bar e sofre uma queda de pressão de 0,4 bar. O reator β tem pressão de entrada de 1,255 bar e sofre uma queda de pressão de 0,3 bar. A pressão atmosférica de Campinas-SP é de 0,955 bar. O volume do reator para cada tubo é de $4,05 \times 10^{-3}$ m³.

4.7.1 Configuração α .

Nesta configuração α , têm-se quatro trocadores de calor, sendo um para aumentar a temperatura até a temperatura de reação, dois em torno do FLASH1 para de certa forma este não influenciar no consumo energético e um trocador antes da coluna2.

A Tabela 4.5 apresenta as correntes de entrada e saída do reator hidrotalcita cobalto para a planta α . É possível verificar também a temperatura de operação e a queda de pressão no reator.

Tabela 4.5: Dados obtidos para as correntes de entrada e saída reator hidrotalcita planta α .

	ERATOR	SREATOR
ETANOL	32	0,00221618
ACETALDEÍDO	0	14,6930743
ETILENO	0	4,0833932
ACETATO DE ETILA	0	6,48229459
HIDROGÊNIO	0	27,6576635
ÁGUA	0	4,21175678
ÉTER ETÍLICO	0	0,12836358
Vazão molar total [kmol/h]	32	57,2587621
Vazão mássica total [kg/h]	1474,20928	1474,20928
Vazão volumétrica total [l/min]	22017,8472	51773,4587
Temperatura [°C]	350	349,999992
Pressão [atm]	1,2385887	0,94251172

A Figura 4.14 apresenta as composições molares ao longo do reator hidrotalcita cobalto para a planta α . A configuração da Planta α é mostrado na Figura 4.15.

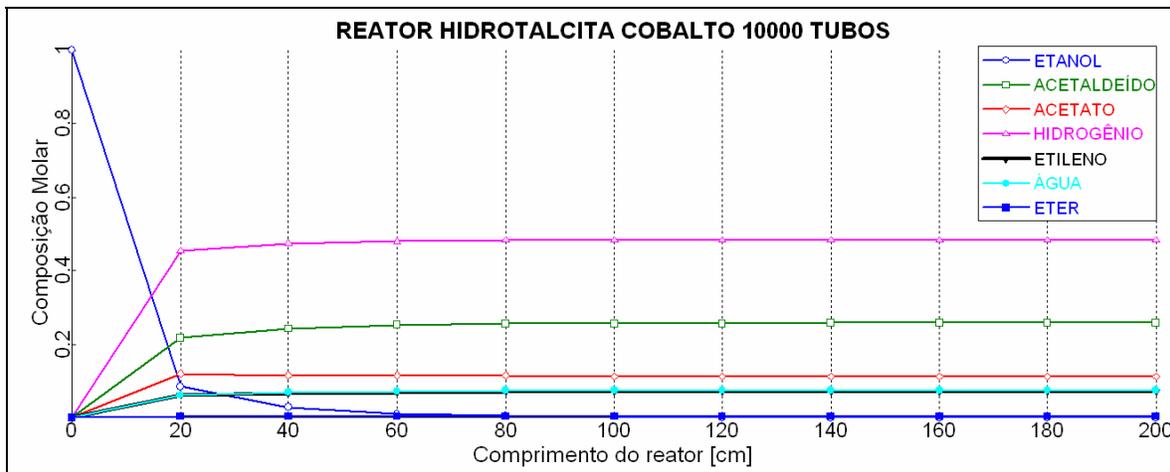


Figura 4.14: Composição molar do reator multitubular para a desidrogenação e desidratação do etanol 10000 tubos configuração α .

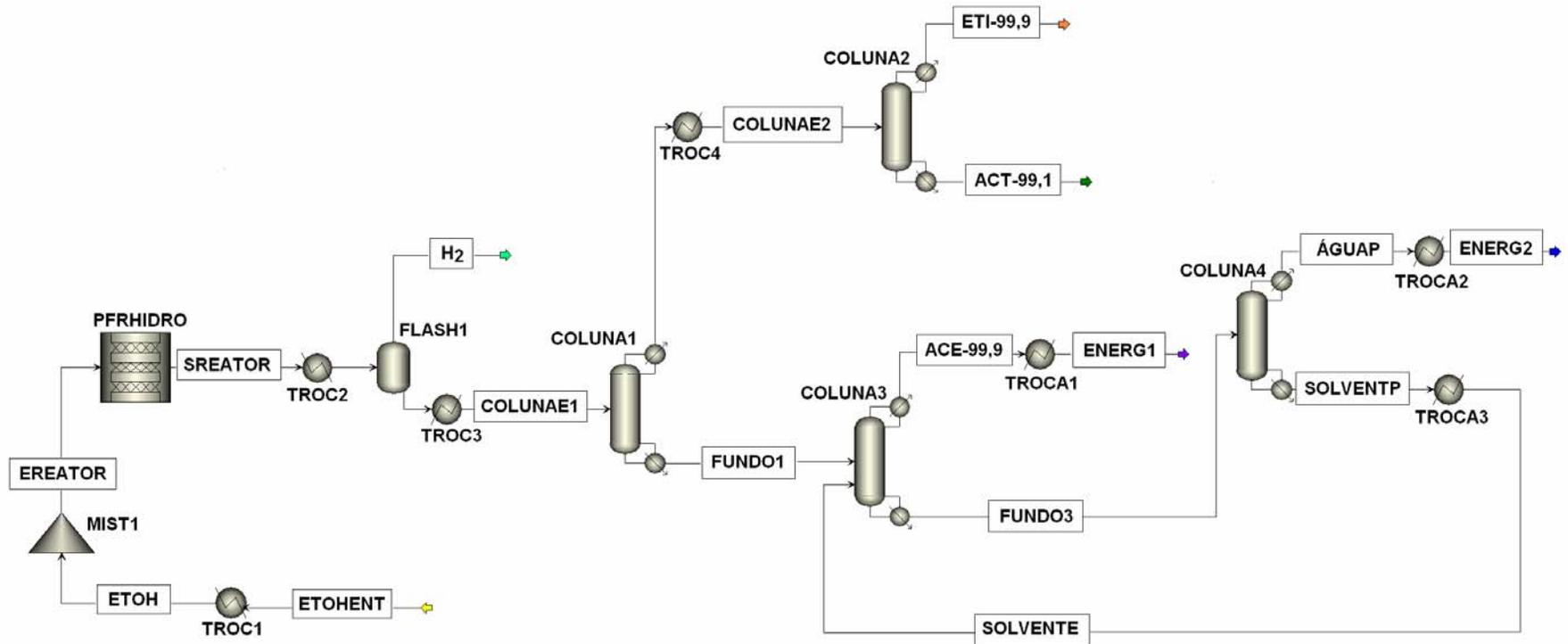


Figura 4.15: Planta, configuração α simulada no *Aspen Plus*TM (2006) para catalisador hidrotalcita.

A coluna 1 é uma coluna de destilação azeotrópica que irá apresentar três fases: duas líquidas e uma vapor. As fases válidas adotadas nos cálculos de convergência foram vapor/líquido/líquido. A equação para o coeficiente de atividade foi do modelo UNIQUAC.

Anteriormente na caracterização das misturas binárias na Figura 4.11 e Figura 4.12 foi visto que o acetaldeído e o éter etílico apresentam azeotropia de mínimo ponto de ebulição e também que o éter etílico e a água apresentam o patamar que caracteriza a miscibilidade parcial entre eles, bem como a água e o acetato de etila vistos nas plantas de esterificação do etanol com ácido acético para produção de acetato de etila e apresentados na Figura 3.6.

Assim, pelo fato do éter etílico, do acetaldeído e o etileno apresentarem pontos de ebulição inferiores ao do acetato e água estes saíram no topo da coluna (veja a Tabela 4.4) e a mistura azeotrópica acetato de etila e água permanecem no fundo da coluna como pode ser visto na Figura 4.16 da composição molar de vapor e também da Figura 4.17 da temperatura ao longo da coluna onde, nota-se a temperatura de azeotropia (em torno de 69,1°C) para acetato de etila e água a pressão atmosférica de Campinas-SP.

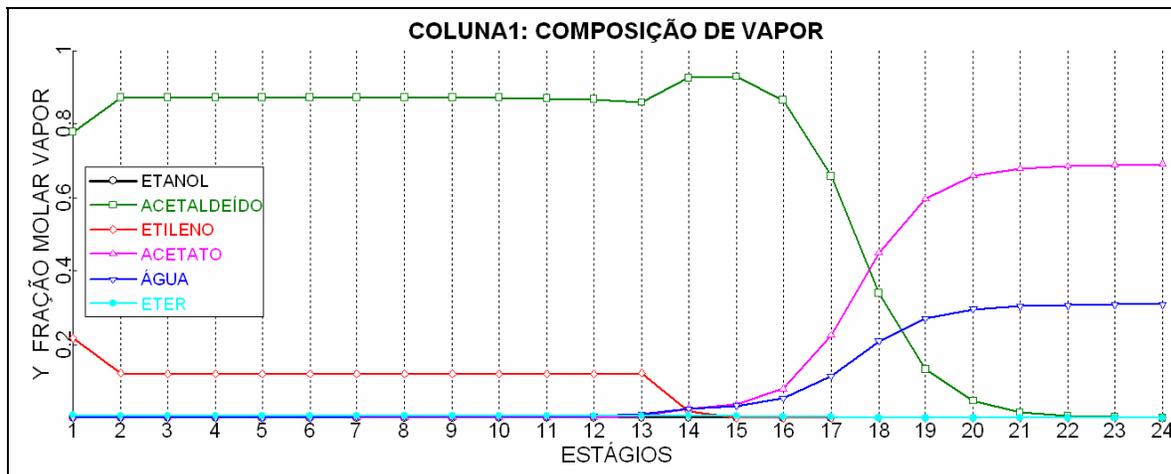


Figura 4.16: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 1.

As quantidades de éter etílico e a água que saem no condensado (topo da coluna) vão se apresentar como resíduos no corrente de acetaldeído da coluna 2 e não é viável separá-los como foi dito acima pela azeotropia formada entre estes. Não foi proposta queda de pressão para as colunas das plantas α e β .

A coluna 1 contém 24 estágios sendo o prato de alimentação o 14^o e a razão de refluxo de 0,8, sendo que 99,99% do acetaldeído junto com 100% do etileno saem no topo da coluna.

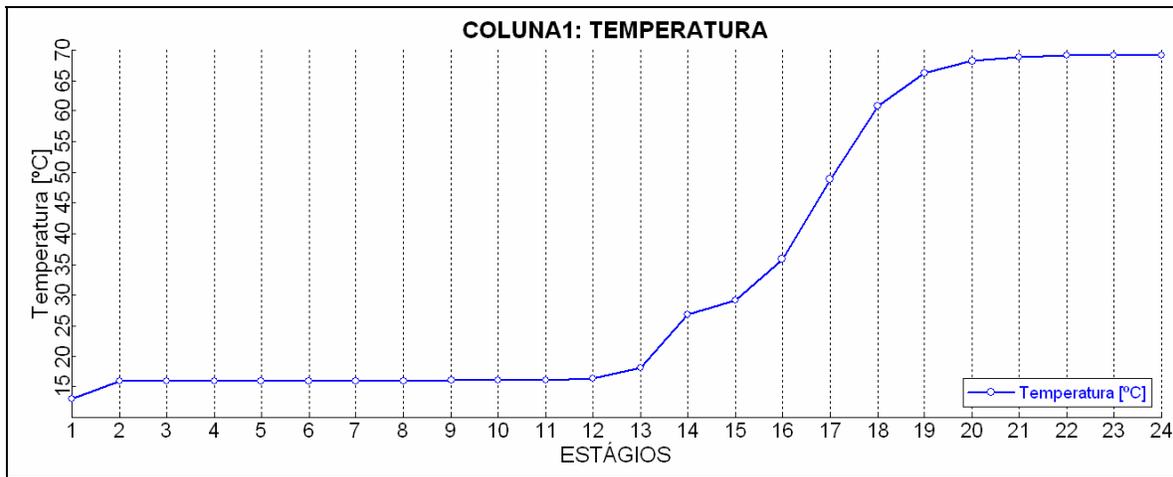


Figura 4.17: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 1.

Na Figura 4.18, é apresentada a composição molar de vapor da coluna 2 onde se vê que o etileno é separado no topo da coluna de destilação com uma pureza em termos de composição molar de 99,9%. O acetaldeído permanece no fundo da coluna de destilação com uma composição molar de 99,1%. A coluna 2 é uma coluna convencional com convergência criogenia (para baixas temperaturas), composta de 16 estágios e o prato de alimentação é o 8^o com razão de refluxo 1. Na Figura 4.19 tem-se a variação de temperatura. O éter etílico apresenta azeotropia de mínimo ponto de ebulição com o acetaldeído e não pode ser separado permanecendo como resíduo no acetaldeído.

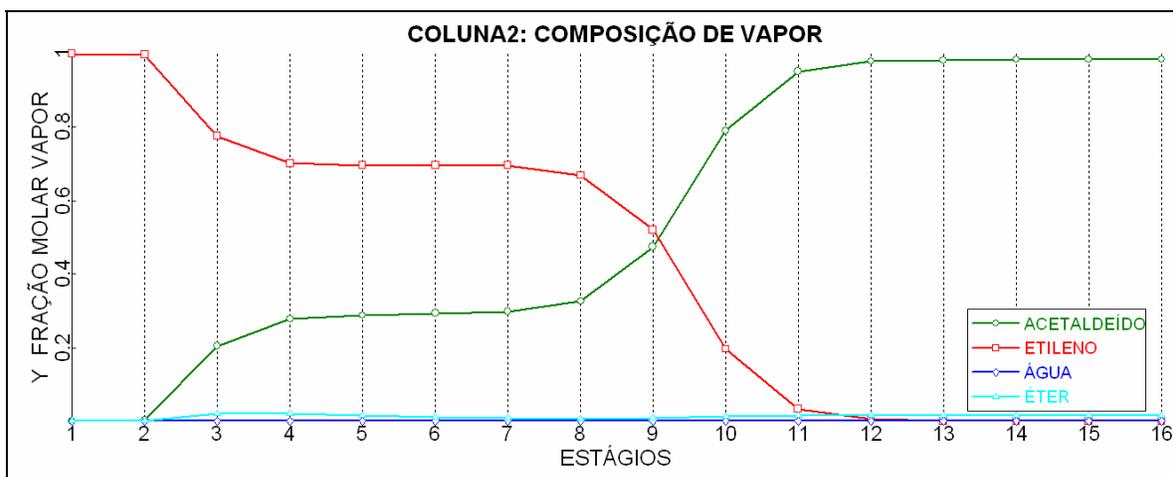


Figura 4.18: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 2.

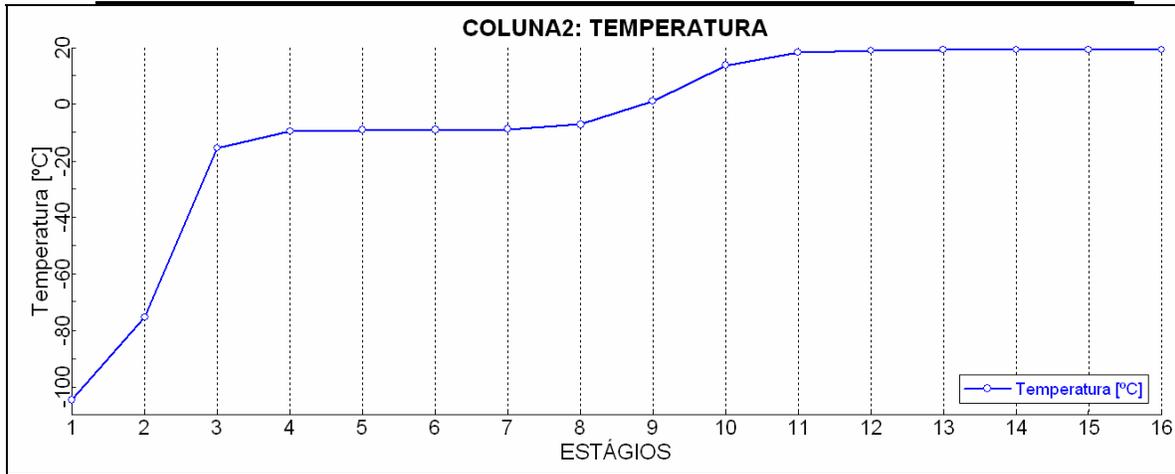


Figura 4.19: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 2.

A Figura 4.20 apresenta a composição molar de líquido e também a composição de vapor da coluna 3. Nesta coluna, existe a necessidade de um solvente como foi visto nas sessões anteriores, sendo o mesmo solvente, já empregado nas plantas de esterificação.

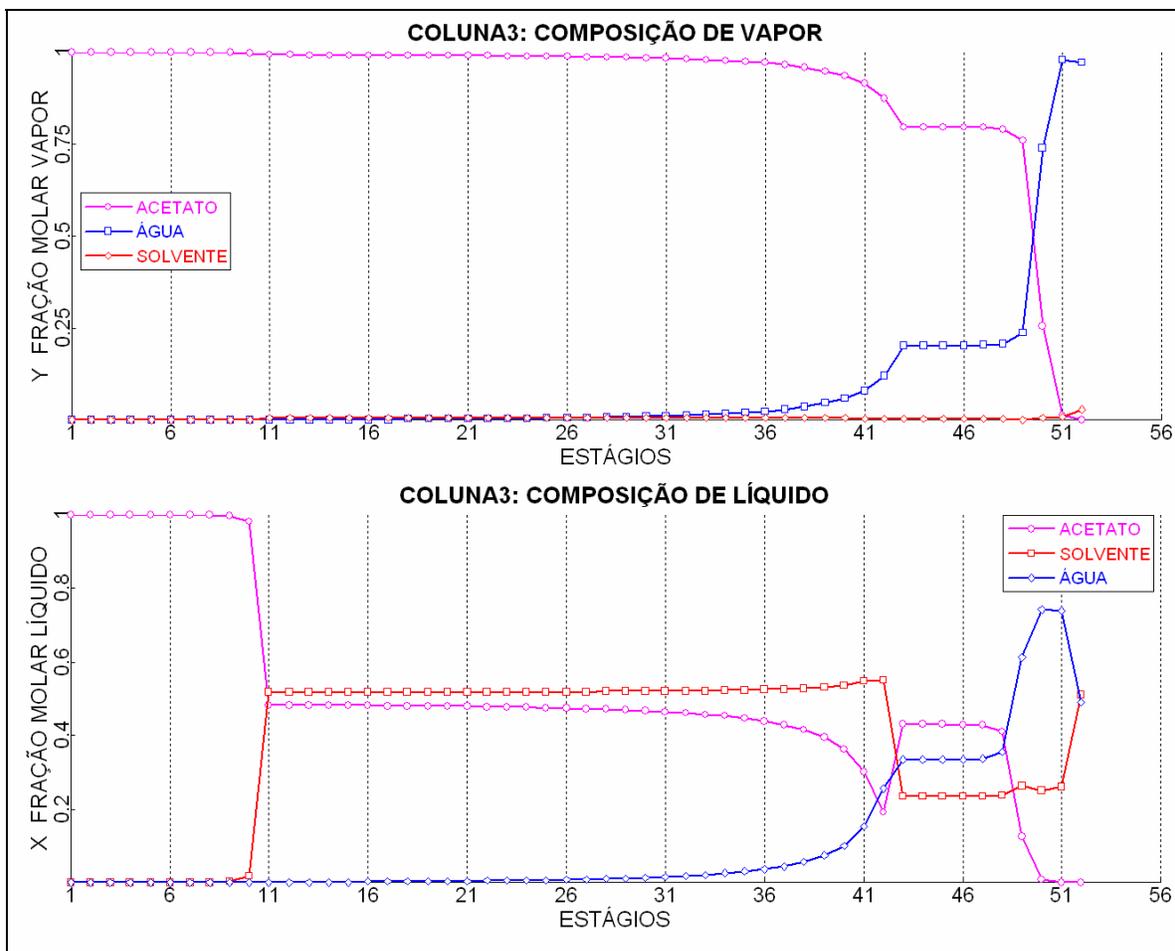


Figura 4.20: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 3.

O acetato de etila é separado no topo da coluna de destilação com uma pureza em termos de composição molar de 99,9%. A água e o solvente permanecem no fundo da coluna de destilação. A coluna 3 apresenta 52 estágios, o prato de alimentação da corrente FUNDO1 é o 43° e o da corrente SOLVENTE, o 11°, com razão de refluxo de 0,52.

A coluna 3 é uma coluna extrativa especial, como foi dito anteriormente. Esta promove a quebra da azeotropia acetato de etila/água, ou seja, o equilíbrio das fases será do tipo líquido-líquido-vapor, o que configura uma coluna azeotrópica, contudo sabe-se que, neste caso, não seria necessário um decantador porque somente o acetato de etila permanece no topo da coluna (veja a composição molar da fase líquida na Figura 4.20) e a água é removida com o solvente no fundo da coluna.

O modelo de coeficiente de atividade adotado na coluna 3 é o UNIQUAC; as fases válidas são vapor/líquido/líquido e tem-se a variação da temperatura ao longo da coluna 3, conforme mostrado na Figura 4.21.

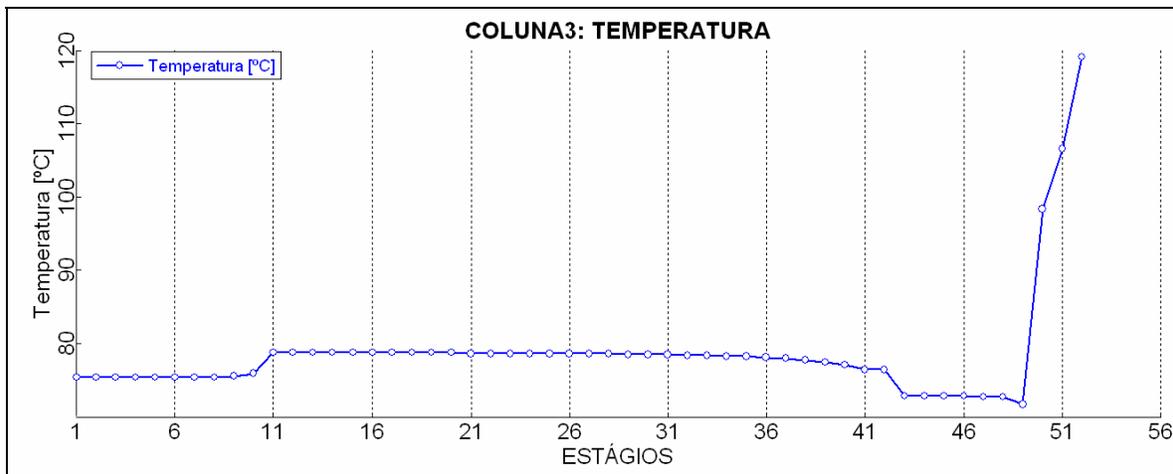


Figura 4.21: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 3.

É interessante notar que do prato de alimentação do solvente que é o 11°, e deste até antes do prato de alimentação da corrente que contém o acetato de etila e a água, no 42°, a temperatura na coluna é de 80°C, região onde a miscibilidade parcial já se apresenta bem pequena entre o acetato e água conforme foi visto na Figura 3.37 nos diagramas ternários entre solvente, acetato de etila e água.

Novamente é bom salientar que a temperatura do solvente na alimentação deve estar em um valor ótimo para promover a separação desejada. Assim é verificado, que não existe, mais a presença de água nos pratos na seção de retificação relativa ao solvente.

A coluna 4 é uma coluna de destilação **convencional** para a retificação do solvente, apresentando 22 estágios e o prato de alimentação é o 7º, com razão de refluxo de 0,54. A corrente de topo AGUAP apresenta água 100%, o solvente permanece no fundo da coluna na corrente SOLVENTP com uma pureza de 100% (veja a composição de vapor ao longo da coluna 4 na Figura 4.22) e a variação da temperatura é apresentada na Figura 4.23.

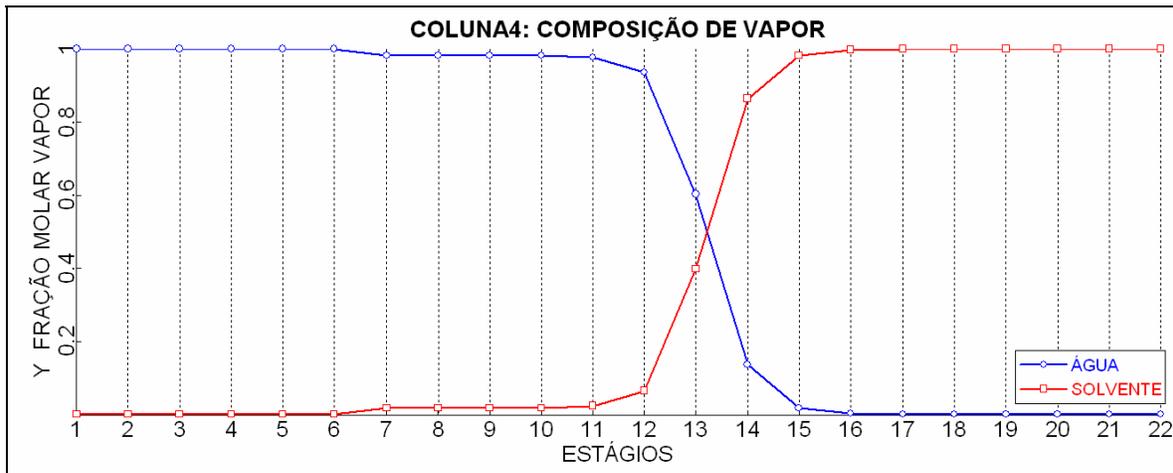


Figura 4.22: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 4.

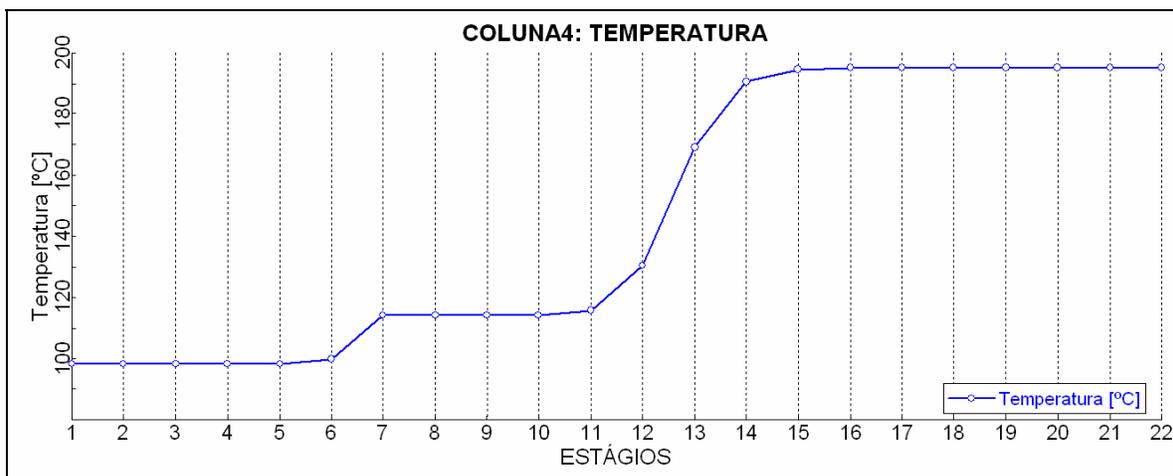


Figura 4.23: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 4.

A água nas plantas propostas é considerada um produto nobre do processo, porque se a água sai pura ao final, o processo é totalmente eficiente e os gastos energéticos são computados à água, mesmo porque o solvente é recuperado e re-circulado ao processo nesta etapa.

Na próxima seção são apresentados os gastos de energia da configuração α como é um custo ponderado, por produto, quanto menor a quantidade deste maior é o custo.

4.7.2 Consumo Energético Planta α .

Na Tabela 4.6 são apresentados os gastos da planta α e na Figura 4.24, tem-se o gráfico com o consumo de energia em kWh/tonelada para cada produto da planta α e também o consumo total por tonelada.

Tabela 4.6: Produção da Planta α por toneladas ano e o consumo energético.

Produto	Toneladas ano	kW	kWhano
<i>Acetato de Etila</i>	5001	206,75	1811130
<i>Etileno</i>	1003	136,25	1193550
<i>Acetaldeído</i>	5702	136,25	1193550
<i>Água</i>	664	192,75	1688490
<i>Hidrogênio</i>	488	123	1077480
Total Global	12858	795	6964200

Considerou-se a energia fornecida na produção do hidrogênio e dos demais produtos somente até o trocador de calor TROC2 que abaixa a temperatura de saída do reator até a temperatura de 10°C e a energia fornecida ao sistema pelo FLASH1 não foi computada. Esta energia é fornecida para abaixar a temperatura até -192°C para separar o hidrogênio do restante dos produtos; isso foi feito, porque hoje já existem membranas que podem substituir o FLASH1 no reator. Então, o TROC3 eleva a temperatura de -192 a 10°C; esta energia consumida também não foi considerada no balanço energético do sistema.

A Figura 4.24 também mostra que o acetaldeído possuindo apenas uma coluna para sua obtenção apresenta um consumo de energia menor, por outro lado, o custo de separação do acetato de etila e água, com o solvente torna o consumo de energia maior para obtenção da água pura, bem como do solvente para o reciclo.

O hidrogênio mesmo com a sua pequena produção em torno de 488 toneladas ano pode ser utilizado para gerar a energia consumida na planta.

A planta α multi-propósito tem um consumo energético semelhante às plantas de esterificação do etanol com ácido acético quando analisada apenas a energia fornecida ao sistema, mesmo porque não se ganha energia na produção de acetaldeído que já sai líquido e, praticamente, à temperatura ambiente, ou seja, 19°C e também não se fornece energia ao etileno que deixa a coluna em uma temperatura de -105°C; o maior ganho é a diversidade de produtos com alta pureza, a partir do etanol. A Figura 4.25 apresenta a energia consumida com eficiência térmica, ou seja, aproveitando o calor fornecido, e também o

Planta Multi-Propósito na Obtenção de Acetaldeído, Acetato de Etila e Etileno. 104
consumo de energia somente fornecendo-se energia ao sistema, ou seja, sem eficiência
térmica.

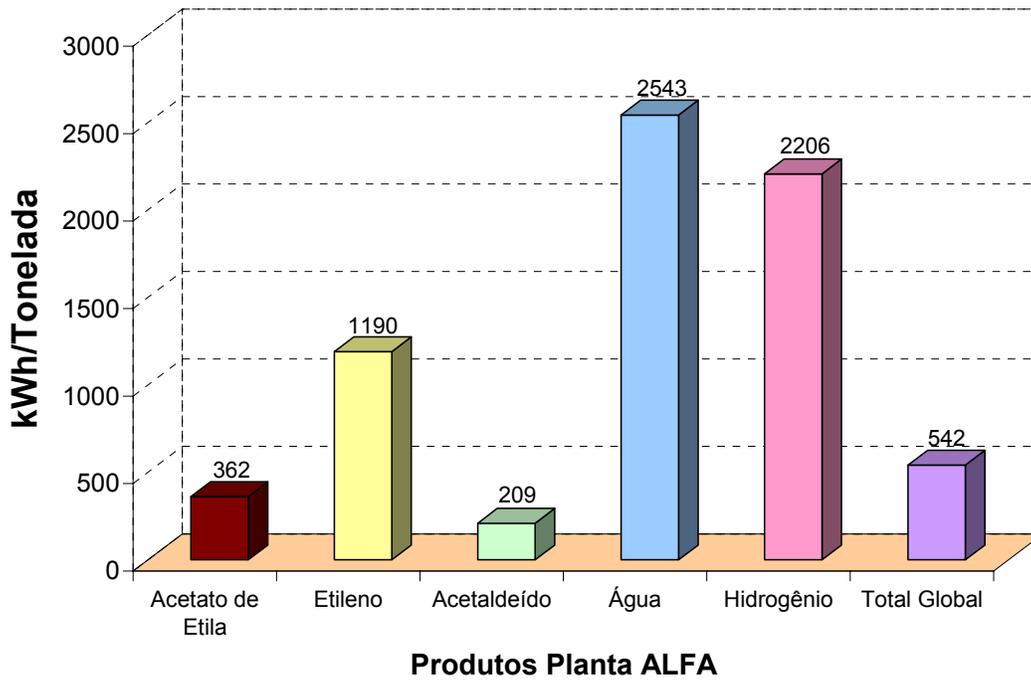


Figura 4.24: Consumo de energia kWh/tonelada por produto e global planta α .

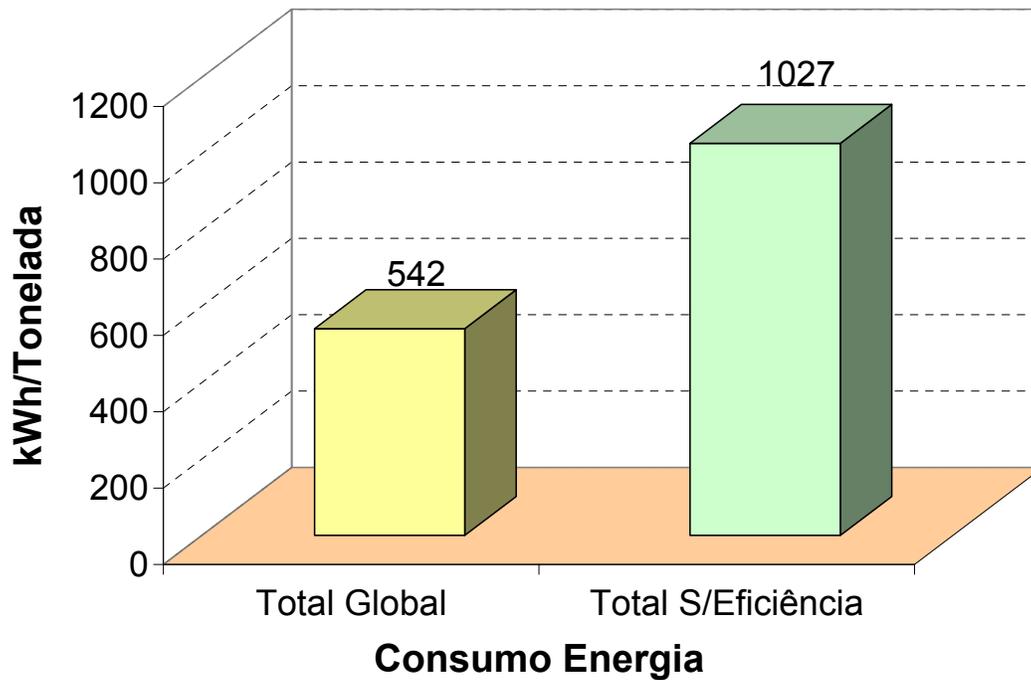


Figura 4.25: Consumo de energia kWh/tonelada total com e sem eficiência Planta α .

4.7.3 Configuração β .

Na configuração β , tem-se 5 trocadores de calor, sendo um para aumentar a temperatura até a temperatura de reação, dois em torno do FLASH1 para, de certa forma, este não influenciar no consumo energético e um trocador antes da coluna2, para aumentar a temperatura da coluna2 com mudança de fase, e um para diminuir a temperatura sem mudança de fase para a coluna3. Cinco colunas operam nessa planta, o reator é isotérmico e opera a 350 °C, o *Flash* opera com temperatura de -187°C. A Tabela 4.7 apresenta as correntes de entrada e saída do reator hidrotalcita cobalto para a planta β .

Tabela 4.7: Dados obtidos para as correntes de entrada e saída reator hidrotalcita planta β .

	ERATOR	SREATOR
ETANOL [kmol/h]	50	0,00679512
ACETALDEÍDO [kmol/h]	0	23,5839031
ETILENO [kmol/h]	0	6,55426813
ACETATO DE ETILA [kmol/h]	0	9,73474757
HIDROGÊNIO [kmol/h]	0	43,0533983
ÁGUA [kmol/h]	0	6,74703737
ÉTER ETÍLICO [kmol/h]	0	0,19276924
Vazão molar total [kmol/h]	50	89,8729188
Vazão mássica total [kg/h]	2303,452	2303,452
Vazão volumétrica total [l/min]	34402,8863	81263,2293
Temperatura [°C]	350	350
Pressão [atm]	1,2385887	0,94251172

A Figura 4.26 apresenta as composições molares ao longo do reator hidrotalcita cobalto para a planta β . A configuração β é apresentada na Figura 4.27.

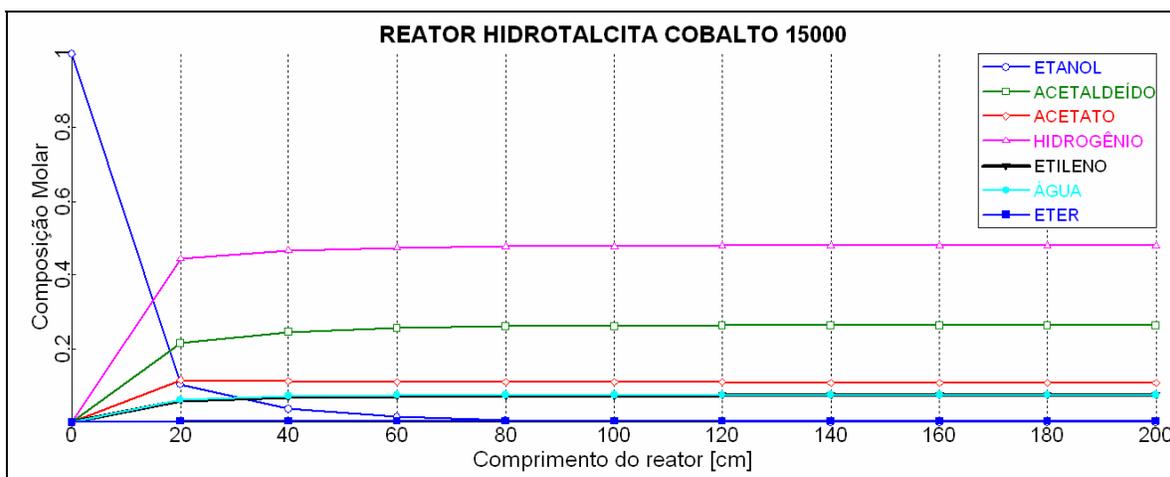


Figura 4.26: Composição molar do reator multitubular para a desidrogenação e desidratação do etanol 15000 tubos configuração β

A Figura 4.28 apresenta a composição molar de vapor da coluna 1, onde se vê que o acetato de etila e boa parte do acetaldeído e também toda água saem na corrente de fundo da coluna de destilação e no topo tem-se um pouco do acetaldeído, o etileno e quase todo éter etílico. A coluna 1 é uma coluna de destilação convencional com 32 estágios, o prato de alimentação é o 11º, a razão de refluxo 3,01 é uma coluna que consome mais energia para fazer com que uma pequena quantidade de acetaldeído leve consigo a maior parte de éter etílico. Na Figura 4.29, tem-se a variação de temperatura.

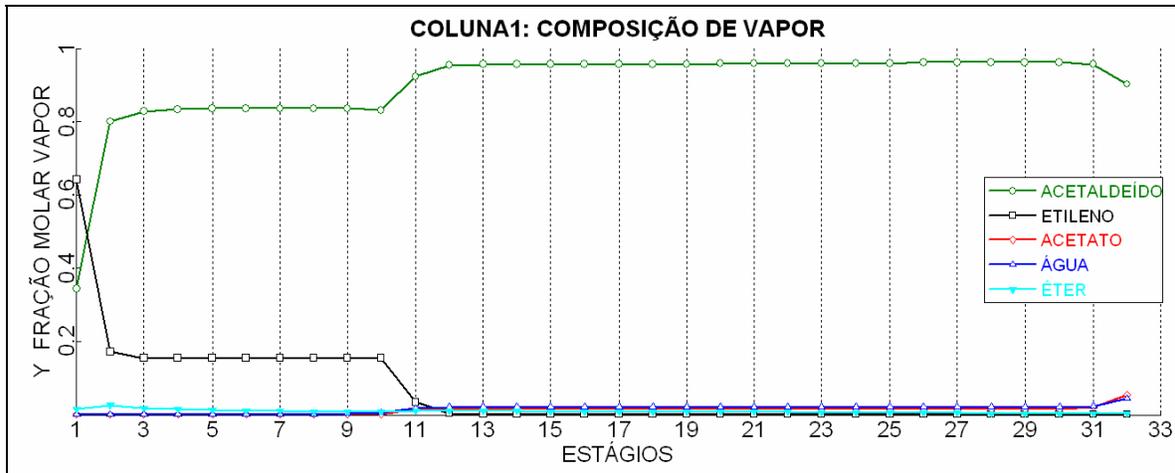


Figura 4.28: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 1.

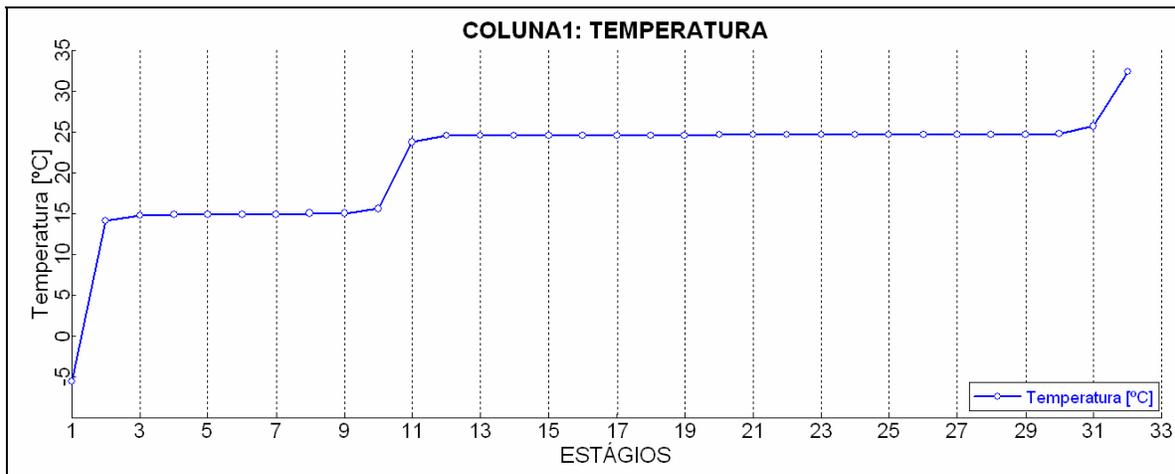


Figura 4.29: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 1.

A análise do binário: água e éter etílico configura azeotropia de mínimo ponto de ebulição com patamar líquido-líquido-vapor a 34,18 °C (veja Figura 4.12) e do binário acetaldeído e éter etílico, a azeotropia de mínimo ponto de ebulição a 19,74°C, conforme mostrado na Figura 4.11.

A Figura 4.30 apresenta a composição molar de vapor da coluna 2, o etileno permanece no topo da coluna de destilação com um pureza em termos de composição molar de 99,9% e no fundo da coluna tem-se a maior parte éter etílico que permanece junto com o acetaldeído com uma composição molar de 95,5% devido a azeotropia de mínimo ponto de ebulição como visto anteriormente entre acetaldeído e o éter etílico.

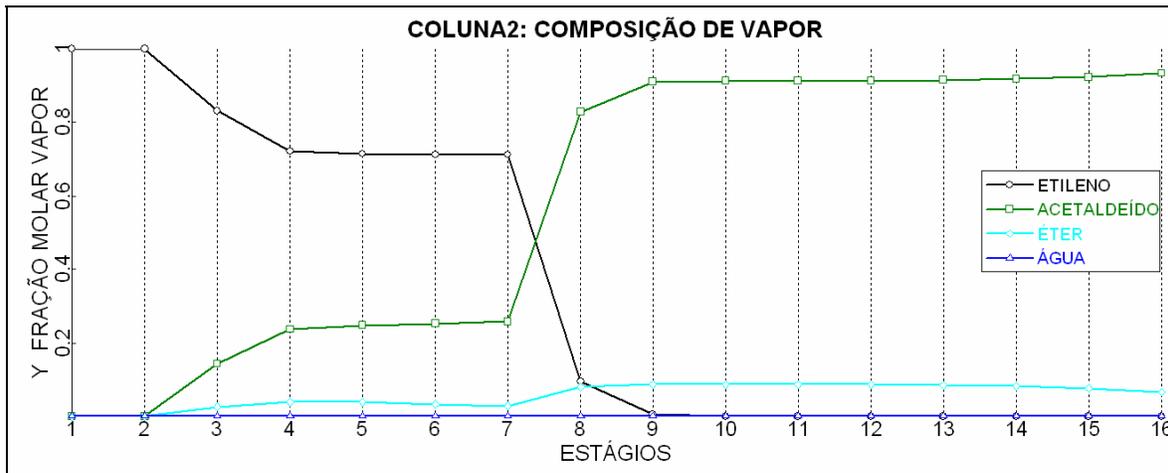


Figura 4.30: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 2.

Na Figura 4.31, é apresentada a variação de temperatura ao longo dos estágios da coluna 2. É uma coluna convencional com convergência criogênica e apresenta 16 estágios, o prato de alimentação é 8º e a razão de refluxo 1.

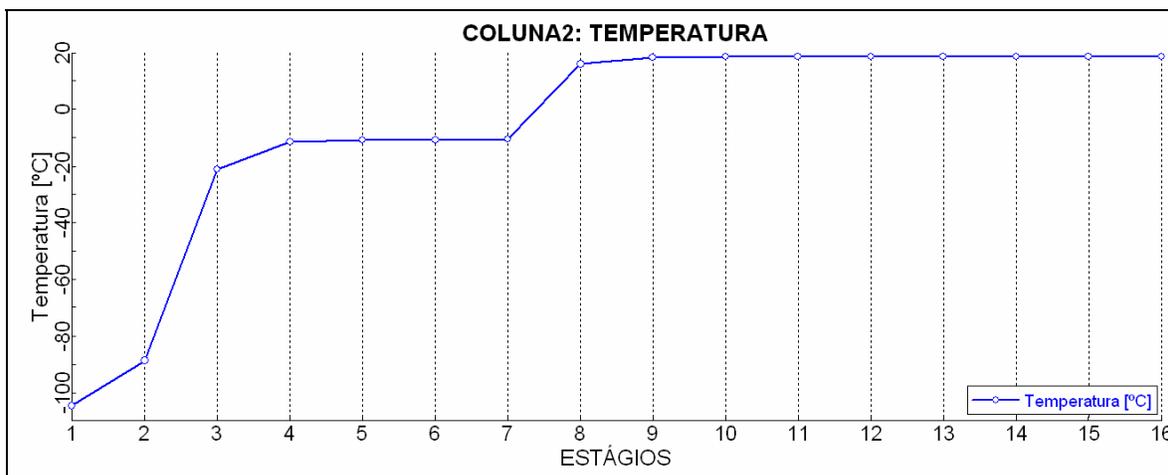


Figura 4.31: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 2.

A coluna 3 é uma coluna de destilação azeotrópica. A coluna irá apresentar três fases: duas líquidas e uma fase vapor, então as fases válidas adotadas nos cálculos de convergência foram vapor/líquido/líquido. O modelo azeotrópico para a equação do

Planta Multi-propósito na Obtenção de Acetaldeído, Acetato de Etila e Etileno. 109
 coeficiente de atividade foi do modelo UNIQUAC. A coluna 3 apresenta 50 estágios, o prato de alimentação o 39º e a razão de refluxo 1. A Figura 4.32 apresenta a composição molar de vapor da coluna 3. O acetaldeído permanece no topo da coluna de destilação com uma pureza em termos de composição molar de 99,87%, sendo o resíduo de éter etílico a impureza, e no fundo da coluna tem-se o acetato de etila e a água. Na Figura 4.33, é apresentada a variação de temperatura ao longo dos estágios da coluna 3. Os azeótropos: acetato de etila e água saem no fundo da coluna.

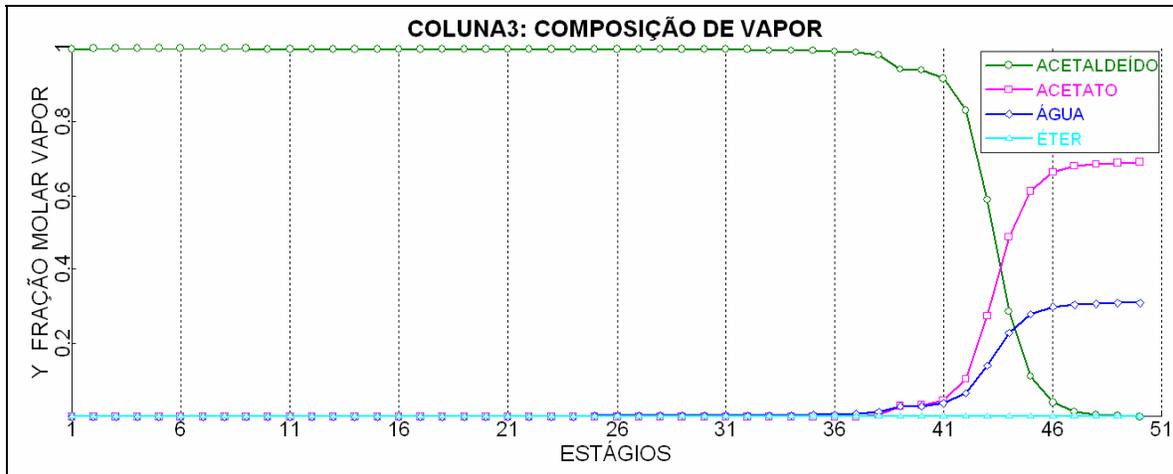


Figura 4.32: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 3.

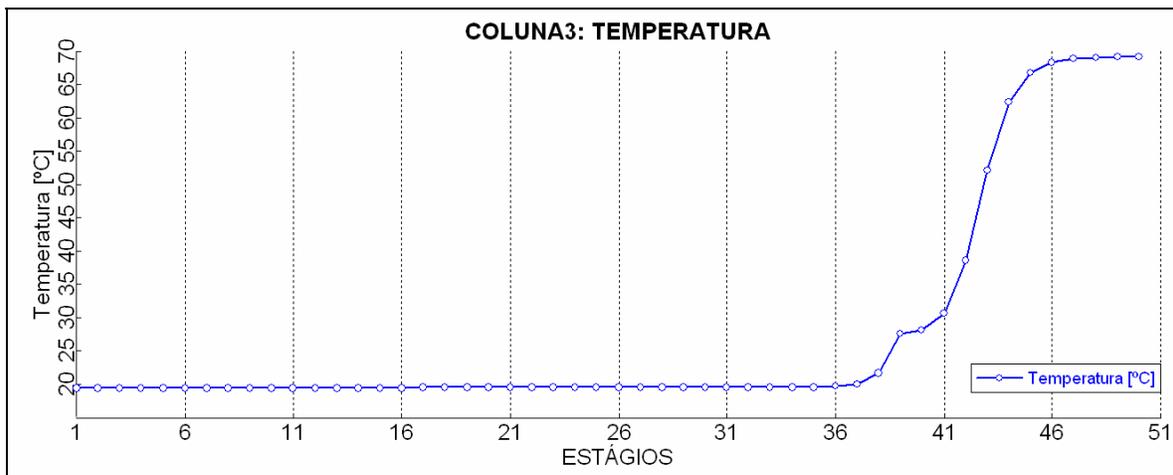


Figura 4.33: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 3.

A composição molar de vapor da coluna 4 é semelhante ao da coluna 3 da configuração α , uma coluna extrativa especial, conforme mostra a Figura 4.34. No topo da coluna de destilação o acetato de etila com uma pureza em termos de composição molar de 99,9%. A Figura 4.35 mostra o comportamento da temperatura ao longo dos estágios.

A coluna 4 apresenta 52 estágios, o prato de alimentação da corrente SOLVENTE é o11°, e o prato de alimentação da corrente FUNDO3 é o 44° e a razão de refluxo 0,54.

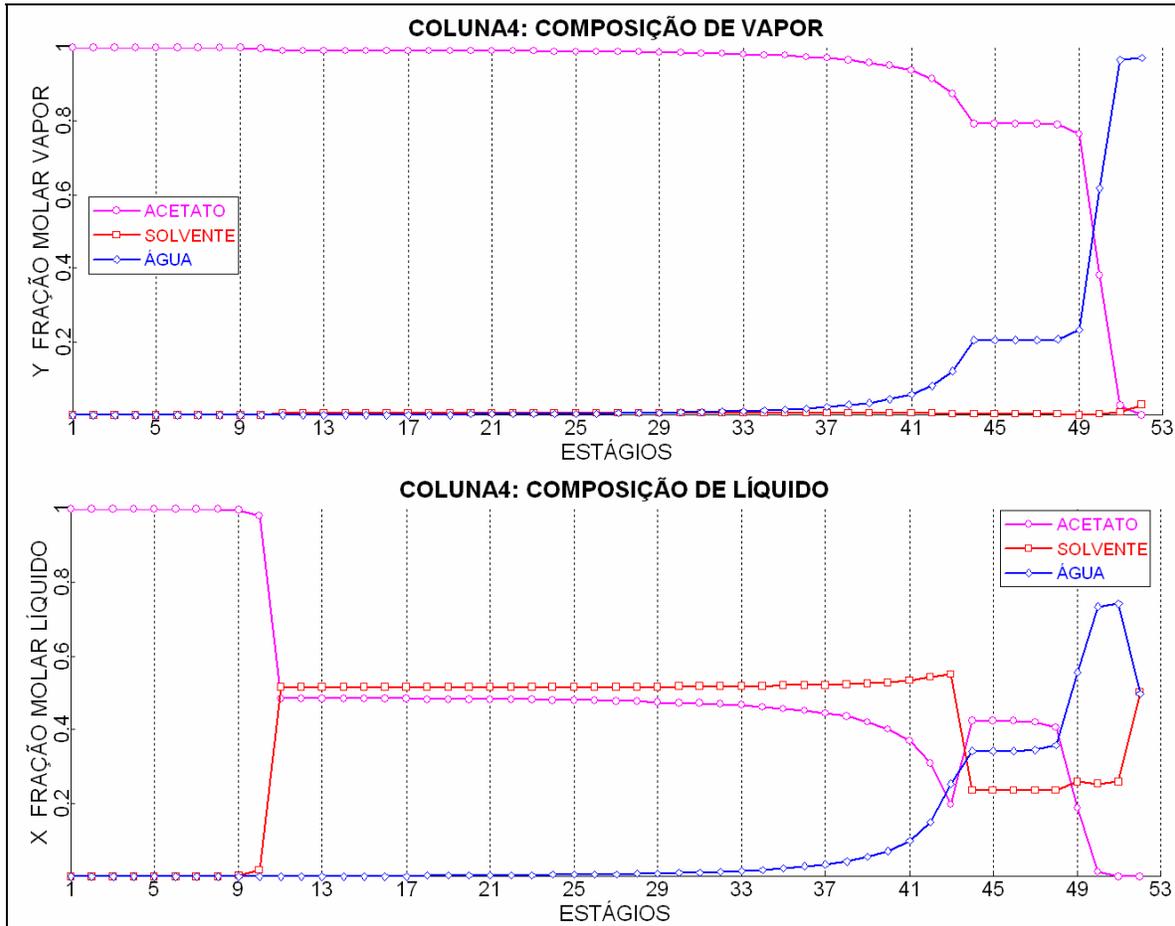


Figura 4.34: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 4.

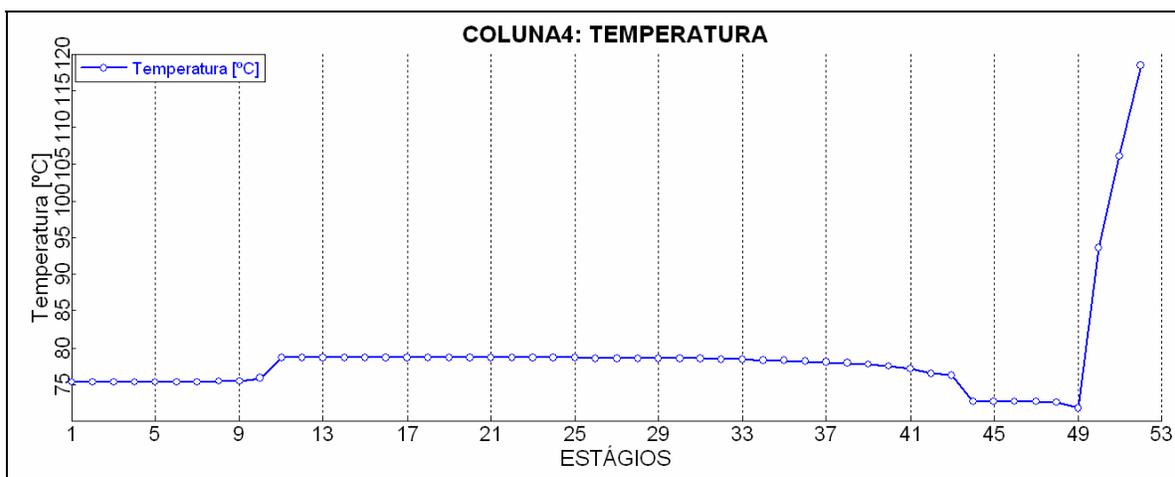


Figura 4.35: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 4.

A coluna 5 é uma coluna de destilação convencional para a retificação do solvente, apresentando 22 estágios e o prato de alimentação é o 7º, com razão de refluxo de 0,54. A corrente de topo AGUA apresenta água 100%; o solvente permanece no fundo da coluna na corrente SOLVENTE com uma pureza de 100% (veja a composição de vapor ao longo da coluna 5, Figura 4.36) e a variação da temperatura é apresentada na Figura 4.37.

Esta coluna 5 é exatamente igual à coluna 4 da planta α , logo a água sai pura ao final, o processo é totalmente eficiente e os gastos energéticos são computados à água, e o solvente é recuperado e re-circulado ao processo nesta etapa.

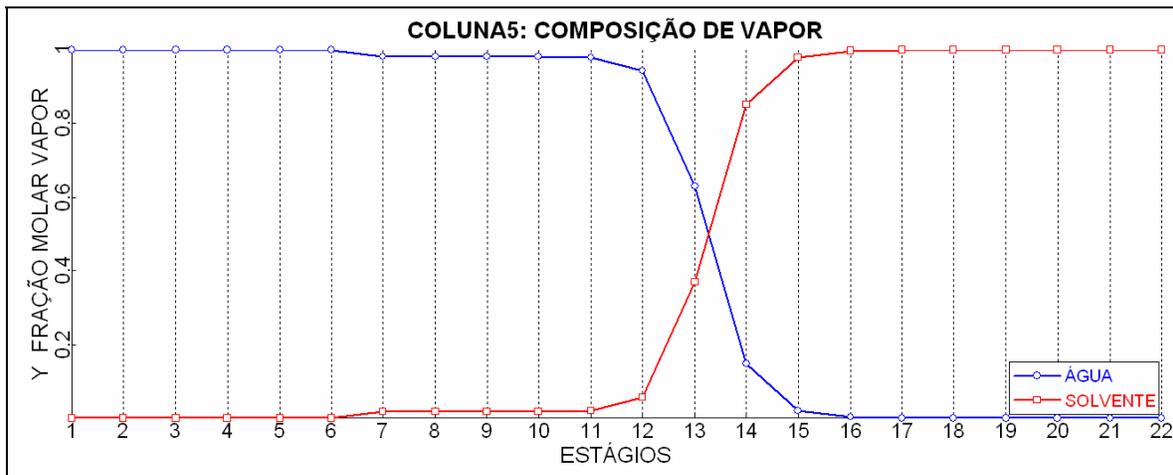


Figura 4.36: Composição molar do vapor nos estágios da coluna 5.

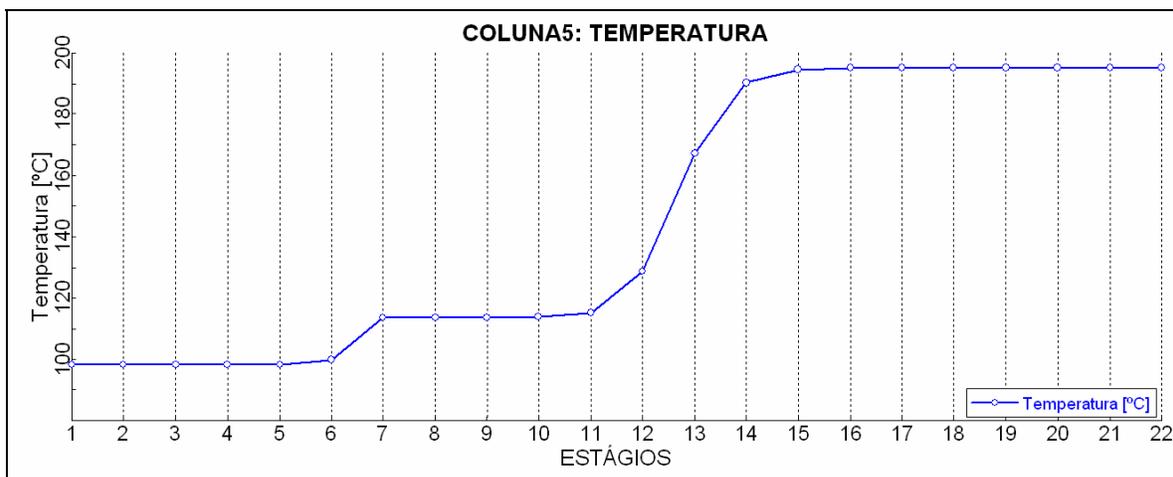


Figura 4.37: Comportamento da temperatura ao longo da coluna 5.

Na próxima seção são apresentados os gastos de energia da configuração β a pureza molar do acetaldeído na coluna dois foi de 95,5% devido à presença do éter etílico como contaminante, então a massa em tonelada sofreu a correção nos cálculos.

4.7.4 Consumo Energético Planta β.

Na Tabela 4.8, são apresentados os gastos da planta β e na Figura 4.38, tem-se o gráfico com o consumo de energia em kWh/tonelada para cada produto da planta β e também o consumo total por tonelada anual.

Tabela 4.8: Produção da Planta β por toneladas ano e o consumo energético.

Produto	Toneladas ano	kW	kWhano
Acetato de Etila	7509	339,93	2977816
Etileno	1609	223,10	1954356
Acetaldeído	9149	631,03	5527852
Água	1065	140,93	1234576
Hidrogênio	760	162	1419120
Total	20093	1497,00	13113720

O balanço de energia da planta β na simulação fornece um valor final de (1497 kW), e da mesma forma da apresentada para a planta α, determinou-se a energia consumida para os produtos formados. A pureza do acetato na planta ficou em torno de 99,9% em fração molar, contudo o acetaldeído ficou em torno de 99,9% e 95,5% e no cálculo das toneladas produzidas já se levou em conta a fração molar do produto para se chegar a valores reais de energia consumida.

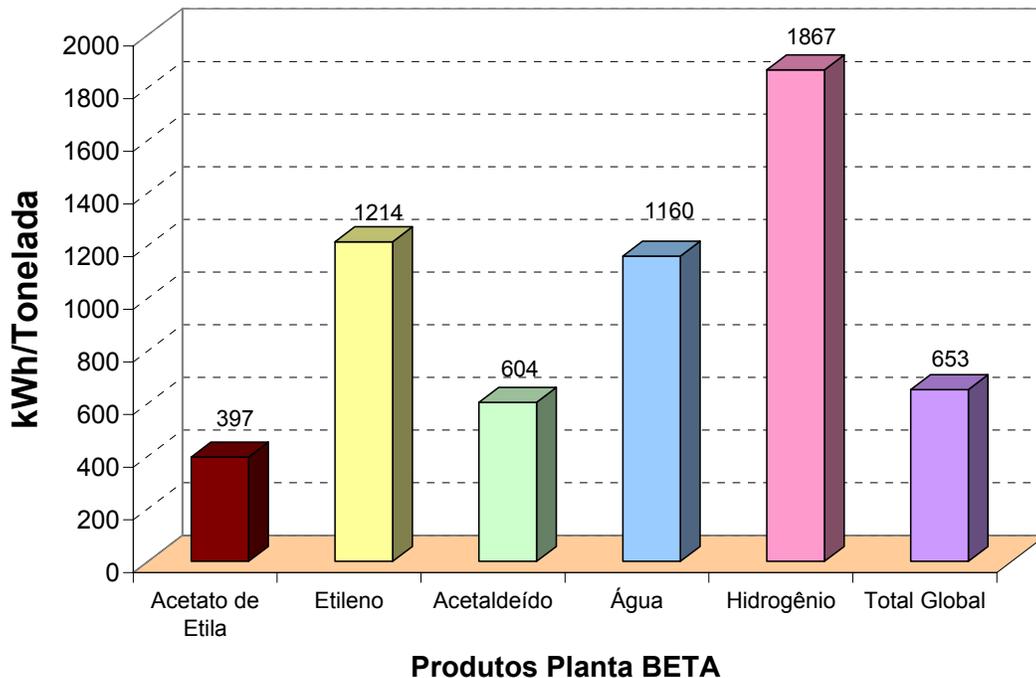


Figura 4.38: Consumo de energia kWh/tonelada por produto e global planta β.

A Figura 4.39 mostra como seria o gasto de energia da planta β sem o aproveitamento do calor fornecido pelo sistema, ou seja, com a planta sendo apenas consumidora de energia sem trocadores ao final do processo e daqueles que retiraram calor.

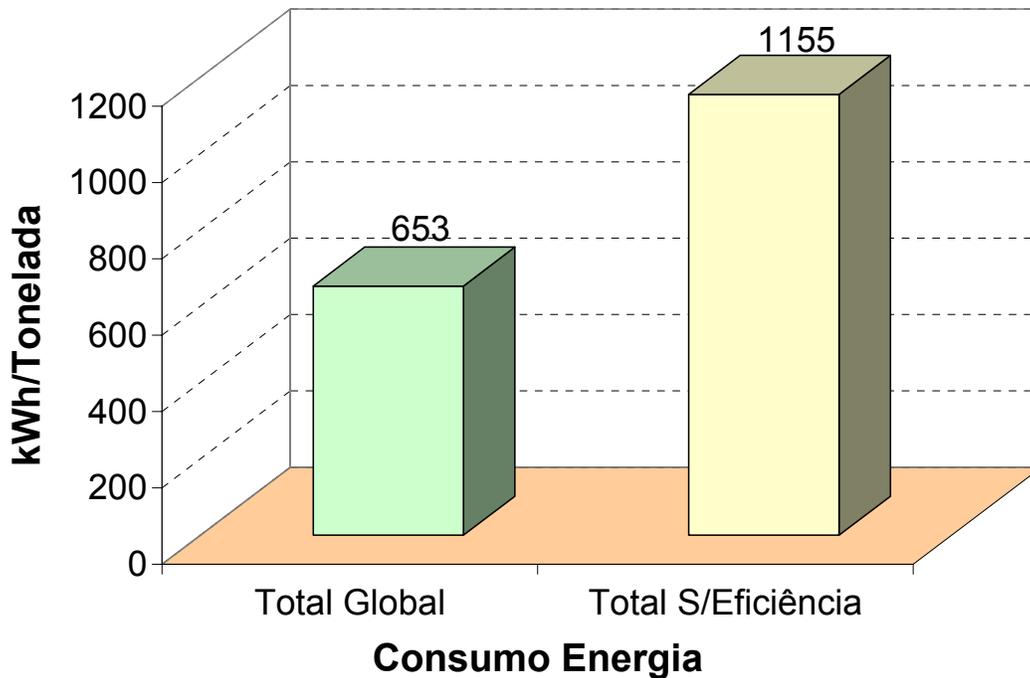


Figura 4.39: Consumo de energia kWh/tonelada total com e sem eficiência β .

Com base nas análises da produção de acetaldeído nas configurações α e β , pode-se ver que a planta α produz 5702 toneladas ano e a planta β produz 9149 toneladas ano. Contudo, o consumo de energia por tonelada que é apresentado na Figura 4.40 mostra que o consumo de energia da planta β é maior, mesmo porque são usadas duas colunas para se obter o acetaldeído, e com maior pureza na coluna que separa a maior parte do acetaldeído em torno de 99,9%, enquanto na configuração α é de 99,1%. Assim, os consumos energéticos dependem das especificações pretendidas, e estas influenciam na definição de qual a configuração seria ideal.

A produção de acetato de etila na planta Ω e Σ foram de, respectivamente, 25809 e 25811 toneladas anuais. Na planta α , 5001 toneladas por ano e na planta β de 7509 toneladas por ano. O consumo de energia por tonelada é aproximado nas plantas α e β , respectivamente, 362 e 397 kWh/tonelada, mas bem maior em relação as plantas Ω e Σ , 63 e 6 kWh/tonelada, como mostra a Figura 4.40.

O etileno na planta α apresenta uma produção de 1003 toneladas ano e na planta β uma produção de 1609 toneladas ano e o consumo de energia um pouco maior que na planta α . Assim, se o interesse for produzir etileno, tanto as configurações α e β seriam uma boa alternativa como é visto na Figura 4.40.

O hidrogênio produzido na planta β apresenta um menor consumo de energia por tonelada, são produzidas 488 toneladas ano planta α 760 tonelada ano planta β .

A água sem dúvida nenhuma é produzida com vantagem na planta Σ , conforme mostrado na Figura 4.40, onde 6004 toneladas ano são produzidas e 11047 toneladas re-circuladas, enquanto que na planta α são produzidas 664 toneladas e na planta β 1065 toneladas.

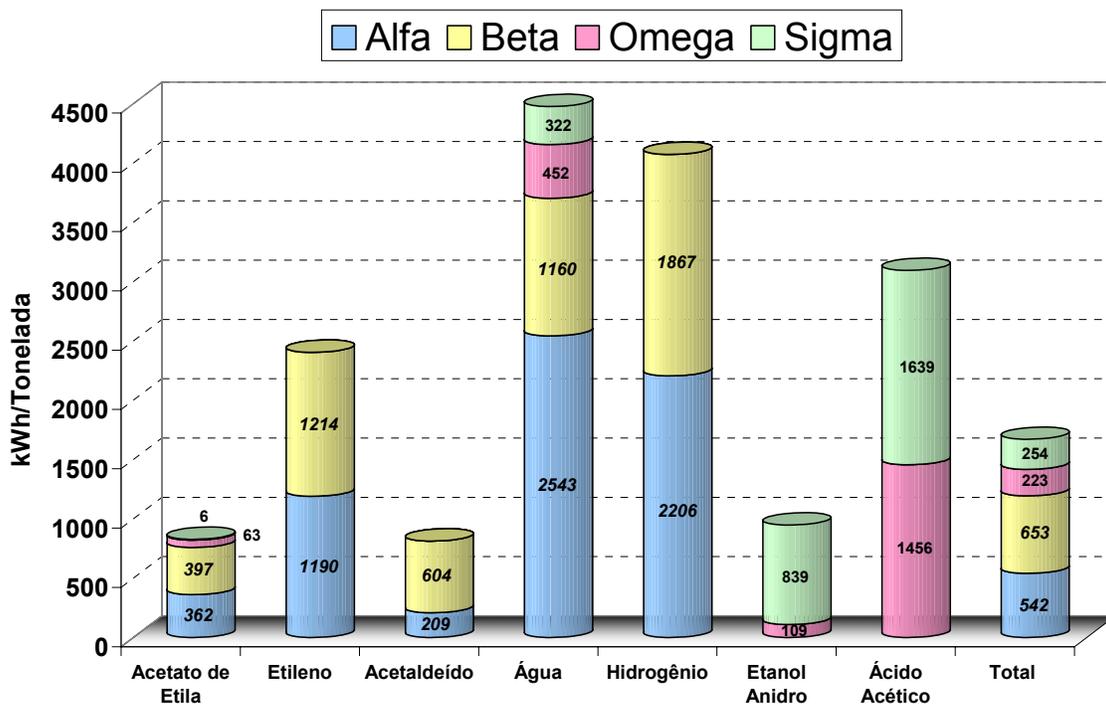


Figura 4.40: Consumo de energia kWh/tonelada por produto e global planta α , β , Ω e Σ .

A energia consumida nas quatro plantas propostas neste trabalho, sem levar em conta a energia fornecida ao processo, é equivalente como pode ser observado na Figura 4.41, o que favorece as configurações de planta α e β , uma vez que, estas também produzem hidrogênio, a energia do futuro.

No BIOEN Workshop on Processes For Ethanol Production (Setembro de 2009) foram dados valores para a produção de etanol quando comparados aos custos em termos

Planta Multi-propósito na Obtenção de Acetaldeído, Acetato de Etila e Etileno. 115 de energia elétrica para os Estados Unidos da América e foi bastante salientado que os gastos com transporte tornam elevado, o valor do produto no mercado americano e, que hoje é uma barreira significativa em termos de energia renovável. Então, avaliando-se um pouco mais essa informação para se ter um valor monetário das plantas propostas nessa tese, chega-se aos valores em dólares da produção em termos de kWh/Tonelada das plantas a partir da matéria-prima etanol veja a Figura 4.42. No apêndice II tem-se parte de um estudo do BNDES de 2003 com alguns preços e estratégias praticados para o etanol.

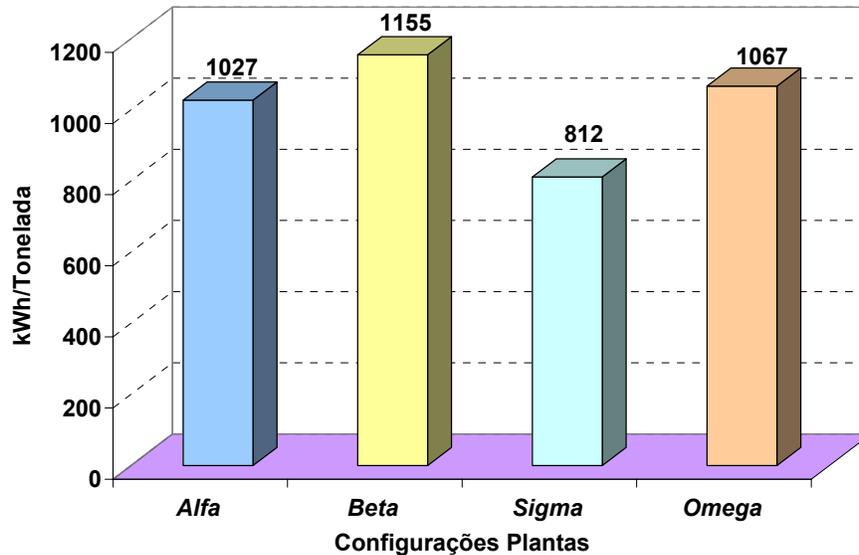


Figura 4.41: Consumo de energia kWh/Tonelada global sem eficiência.

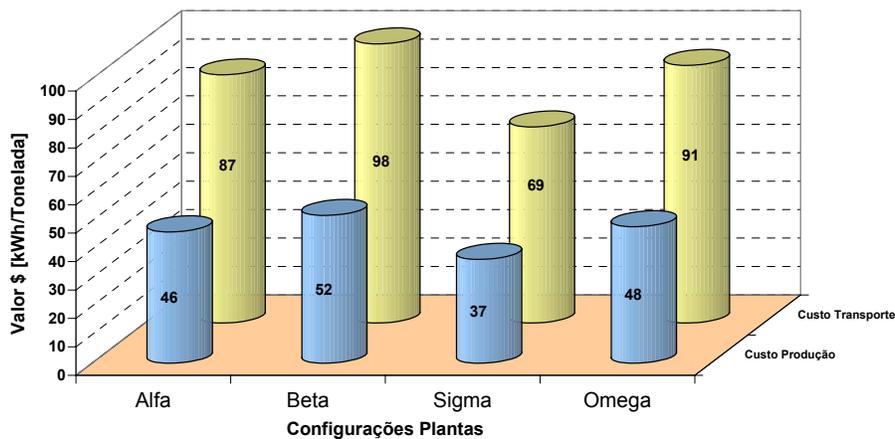


Figura 4.42: Custos de energia kWh/Tonelada global sem eficiência em dólares.

Capítulo 5 Conclusões e Sugestões

O capítulo 5 apresenta as conclusões e as sugestões de novos trabalhos.

5.1 CONCLUSÕES

A partir da revisão bibliográfica, foram definidos 2 experimentos para usar como base para a proposta de plantas conceituais para produção de alguns produtos químicos a partir de etanol. A partir da reprodução dos reatores de bancada foram obtidos dados cinéticos e de operação no formato requerido para o simulador *Aspen Plus*TM(2006), servindo como uma etapa de validação para a proposição da etapa reacional das plantas inteiras propostas. A partir das investigações da literatura e das simulações foi possível escolher os pontos de operação mais adequados que foram aqueles de maior conversão. Assim, da planta de esterificação do etanol, o modelo consistia de uma planta de bancada com vários pontos de estudo e dentre estes se escolheu o ponto que apresentou maior conversão do ácido acético.

Para as plantas de desidrogenação e desidratação do etanol, como não havia o estudo cinético, se gerou um modelo com a ajuda do simulador *Aspen Plus*TM(2006) que representasse os dados obtidos experimentalmente.

As plantas de esterificação do etanol a acetato de etila apresentam os mesmos padrões do reator experimental com relação ao diâmetro do tubo do reator com 2,54 cm. O comprimento foi estabelecido de 1,3 m (reator niobio2) para e de 1 m (reator niobio1).

As propostas das plantas conceituais para a produção de acetato de etila através da reação em reator de leito fixo de nióbio mostrou-se ser uma alternativa viável com as unidades de separação, possibilitando a obtenção dos produtos com bons níveis de especificação a destacar:

Configuração Ω

- ✚ Acetato de Etila: 25.809 toneladas ano com uma composição molar 99,98%.
- ✚ Água: 6004 toneladas ano com uma composição molar 100%.
- ✚ Ácido Acético: 2.507 toneladas com uma composição molar de 99,95%.
- ✚ Etanol Anidro: 3.019 toneladas com uma composição molar de 99,9%, note que a especificação do etanol anidro da Merck, tem grau de pureza 99,8%.

Configuração Σ

- ✚ Acetato de Etila: 25.811 toneladas ano com uma composição molar 99,98%.
- ✚ Água: 17051 toneladas ano com uma composição molar 100%.
- ✚ Ácido Acético: 2.508 toneladas com uma composição molar de 99,95%.
- ✚ Etanol Anidro: 3.019 toneladas com uma composição molar de 99,9.

As análises energéticas comparativas com dados industriais permitiram concluir que a planta proposta é também viável neste quesito. A diferença de cada configuração Ω e Σ está na separação do acetato de etila do etanol uma usa solvente (Ω) e outra acrescenta água (Σ).

Outra relevante contribuição deste trabalho foi conseguir estes resultados quanto à alta pureza dos produtos utilizando-se um único solvente. Para a separação do acetato de etila do etanol com água usou-se apenas favorecer as condições operacionais da coluna, para com a azeotropia de mínimo ponto de ebulição do acetato com água separá-los do etanol. Estes processos podem ser empregados com vantagens nos processos fermentativos, que geralmente ocorrem em meios hidratados.

Nas configurações Ω e Σ foi adicionada a corrente de nitrogênio, a função deste consiste na limpeza da linha e ajuste de temperatura de reação no reator em casos de *Start-up* do reator e acompanhar a queda de pressão no leito catalítico, visto, ser esse um ponto chave de operação do reator e também pode ser usado na limpeza ou ativação do leito catalítico.

A planta multi-propósito de configurações α e β que são as de desidrogenação e desidratação do etanol representam dois modelos distintos de obtenção dos produtos. A planta α apresenta quatro colunas de destilação e também menor quantidade de massa de catalisador. A planta β apresenta um gasto maior de energia por possuir cinco colunas.

Por outro lado, o fato de se propor rotas diferentes colabora no processo de síntese de processos por permitir conhecer melhor, as variáveis, a serem otimizadas e por apontar novas alternativas. Estas plantas foram geradas a partir de um modelo cinético gerado com ajuda do software *Aspen Plus*TM(2006) dos dados experimentais obtidos por Araújo (2003).

A Planta α separa o acetaldeído em apenas uma coluna permitindo sem uso de solventes a obtenção do mesmo com uma pureza de 99,1 % , pois o catalisador tem uma produção residual de éter etílico que permanecerá no acetaldeído devido à azeotropia existente entre ambos, como visto nos gráficos de componentes binários.

O etileno é obtido na mesma coluna que separa o acetaldeído sendo este recuperado no fundo da coluna e o etileno no topo da coluna. A separação de ambos não apresenta nenhuma dificuldade, visto que o etileno é obtido com 99,9% de pureza tendo apenas a presença do hidrogênio residual.

O acetato de etila e a água são separados com o uso de um solvente. O solvente entra na coluna praticamente nas mesmas quantidades da água formada no processo. A separação é muito boa, visto que o acetato de etila deixa a coluna no topo com uma pureza em termos molares de 99,9%, sendo a água e o solvente, obtidos no fundo da coluna de destilação.

O solvente é recuperado na última coluna da planta α com pureza de 100% e a água apresenta uma pureza de 100%.

O gasto energético é um pouco maior visto a planta ser do tipo multi-propósito. Assim, foram acrescentados trocadores de calor ao final de cada corrente salvo as correntes de acetaldeído e etileno para se obter um melhor balanço energético. No entanto, mesmo que não fossem acrescentados trocadores de calor ao final das colunas que separam o acetato de etila, o solvente e a água como foi o objetivo para recuperar parte da energia gasta na planta α que é de cerca 542 kWh/tonelada, o consumo seria de 1027 kWh/tonelada para uma produção de 12858 toneladas por ano distribuídas assim:

- ✚ Acetaldeído: 5702 toneladas ano com uma composição molar 99,1%.
- ✚ Acetato de etila: 5001 toneladas ano com uma composição molar 99,93%.
- ✚ Água: 664 toneladas ano com uma composição molar 100%.
- ✚ Etileno: 1003 toneladas ano com uma composição molar 99,91%.
- ✚ Hidrogênio: 488 toneladas ano com uma composição molar 100%.

A Planta β separa o acetaldeído em duas colunas permitindo sem uso de solventes a obtenção do mesmo com uma pureza de 99,87 % para a coluna que separa a maior parte do acetaldeído e 95,5% para a coluna onde foi encaminhada a maior parte do resíduo de

éter etílico produzido. Isto em toneladas ano. Se considerada a fração molar do acetaldeído para cada coluna, tem-se, respectivamente, 7751 toneladas ano e 1398 toneladas ano. No entanto, para se obter estas 1398 toneladas puras, há que se fazer uso de solvente.

O etileno é obtido na mesma coluna que separa o acetaldeído residual, ou seja, o obtido com o éter etílico. O etileno fica no topo da coluna; a separação de ambos não apresenta nenhuma dificuldade, visto que o etileno é obtido com 99,91% de pureza tendo apenas a presença do hidrogênio residual.

O acetaldeído é obtido na coluna 3, no entanto, tem-se um gasto maior de energia na coluna 1 para separar o éter etílico da coluna 3 e assim garantir a pureza do acetaldeído. Na coluna 3, o acetaldeído é obtido com uma pureza molar de 99,87% sendo a impureza o restante do éter etílico e água que também forma azeotropia com o éter etílico. O acetaldeído é obtido no topo da coluna, o acetato de etila e a água permanecem no fundo da coluna.

O acetato de etila e a água são separados com o uso de um solvente. O solvente entra na coluna praticamente nas mesmas quantidades da água formada no processo, a separação é muito boa, visto que o acetato de etila deixa a coluna no topo com uma pureza em termos molares de 99,9%. A água e o solvente são obtidos no fundo da coluna de destilação.

O solvente é recuperado na última coluna da planta β com pureza de 100% e a água apresenta uma pureza de 100%.

O gasto energético é um pouco maior na planta β onde foram acrescentados trocadores de calor ao final de cada corrente salvo as correntes de acetaldeído e etileno da coluna 2. Para se obter um melhor balanço energético, no entanto, mesmo que não fossem acrescentados trocadores de calor ao final das colunas que separam o acetaldeído, o acetato de etila, o solvente e a água como foi o objetivo para recuperar parte da energia gasta na planta β que é de cerca de 653 kWh/tonelada, o consumo seria de 1155 kWh/tonelada para uma produção de 20093 toneladas por ano assim distribuídas:

- ✚ Acetaldeído: 9148 toneladas ano com uma composição molar de 95,45 e 99,87%
- ✚ Acetato de etila: 7509 toneladas ano com uma composição molar de 99,90%.
- ✚ Água: 1065 toneladas ano com uma composição molar de 100%.

✚ Etileno: 1609 toneladas ano com uma composição molar de 99,91%

✚ Hidrogênio: 760 toneladas ano com uma composição molar de 100%

Lembrando que o hidrogênio é produzido pela desidrogenação do etanol a acetaldeído e desidrogenação do etanol a acetato de etila. O fato de o hidrogênio ser uma energia limpa torna estas plantas, tanto a configuração α e β , modelos interessantes na produção do acetaldeído, do acetato de etila e do etileno. Vale a pena ser ressaltado que a energia consumida nas quatro plantas propostas neste trabalho, sem considerar um modelo com eficiência térmica, é equivalente:

✚ Planta Omega → 1067 kWh/tonelada

✚ Planta Sigma → 812 kWh/tonelada

✚ Planta Alfa → 1027 kWh/tonelada

✚ Planta Beta → 1155 kWh/tonelada

As duas propostas de plantas conceituais são interessantes para a obtenção dos produtos com as características desejadas, sendo que a diferença básica entre elas é a pureza do acetaldeído com a presença de mais uma coluna. Os resultados mostram que a configuração com 5 colunas (aquela com maior número de unidades de separação) é mais eficiente e, portanto, apresenta um maior potencial.

5.2 SUGESTÕES

Levando-se em conta os resultados obtidos nesta pesquisa, acrescentam-se algumas sugestões:

1. Gerar o modelo dinâmico para as plantas propostas
2. Aplicar as estruturas de controle *Plantwide*.
3. Novas propostas de otimização das plantas.
4. Uma planta nova para produção de butanol, acetaldeído e éter etílico com o catalisador hidrotalcita magnésio calcinado a 900 °C.
5. Um projeto piloto para a planta de esterificação do etanol a acetato de etila.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACRIVOS, A., *Ind. Eng. Chem*, V48, p703, 1956.

ARAÚJO M.C., *Utilização de Hidrotalcitas Mg/Co/Al na Conversão de Etanol*, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 112p, 2003, Dissertação (Mestrado).

ARAÚJO M.C., SPRUNG, R., *Utilização de Hidrotalcitas Mg/Co/Al na Conversão de Etanol*, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Relatório Interno.

ASPEN PLUS™., Software (Aspentech Inc, Aspen Engineering Suite, Version 2006)

AZEVEDO, S. F., ROMERO-OGAWA, M. A., WARDLE, A. P., *Chemical Engineering Research and Design*, V68(A6), p483, 1990.

BIOEN., Workshop on Processes For Ethanol Production (Setembro de 2009)

BLOWER, L.H., *Revista Petrobrás* -p.48, 1977

BNDES., *Ampliação da Produção de Etanol e Co-Geração de Energia Elétrica*. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, Brasília, 25 Julho de 2003.

CALAZANS, N., *Métodos e Ferramentas para o Projeto de Sistemas Digitais*. Escola Regional de Informática. Caxias do Sul, Anais Sociedade Brasileira de Computação, p.34, 1995.

CALAZANS, N., CARNEIRO, M.L.F., *Projeto Automatizado de Colunas de Destilação: Baseado em Otimização Probabilística*, XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química Rio de Janeiro, 1996.

CAREY, G. F., FINLAYSON, B. A., *Chemical Engineerin Science*, V30, p587, 1975.

CARNEIRO, M.L.F., *Síntese Automatizada de Colunas de Destilação: Uma Abordagem Alternativa ao processo de Projeto*, Porto Alegre-RS, Instituto de Informática, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 107p, 1996 Tese (Mestrado)

CARVALHO, M.C.N.A., SCHMAL, M., FRETU, R., SCHITINE, W., *Catalisadores de Nióbio para desidrogenação do etanol*, Anais do 4º Seminário Brasileiro de Catálise, IBP, Canela-RS, 1987.

CIOLA, R., *Fundamentos de Catálise*, Editora Moderna 1983

CHEN, Z., IIZUKA, T, TANABE, K., *Chemistry Letter*, v7, p1085, 1984.

CHANG, C.D., SILVESTRI, A.J., *Chemical Technology*, v.17, p.624, 1987.

DAVY , H., *Transactions Roy, Soc. London* 97, 45 1817

DEJAIFVE, P., VÉDRINE, J.C., BOLIS, V., DERUANE, E.G., *Journal of Catalysis*, v.63, p331, 1980.

DEROUANE, E.G., NAGY, J.B., DEJAIFVE, P., VAN HOOFF, J.H.C., SPEKMAN, B.P., VÉDRINE, J.C., NACCACHE, C., *Journal of Catalysis*. v.53, p40, 1978.

DOMINGUES, A., *Modelagem e Simulação de Processo de Oxidação do Etanol a Acetaldeído*, Campinas, SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 142p, 1992 Tese (Mestrado).

DORAISWAMY, L. K., SHARMA, M. N., *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions*, Vol.1, John Willey & Sons, Inc, 1984.

DOUGLAS, J.M., *Conceptual Design of Chemical Processes*, New York, McGraw-Hill, 1988.

EDGAR, T.F, HIMMELBLAU, D.M., *Optimization of chemical processes*, New York, Mc Graw-Hill, 1988.

EVANS, L.B., *ASPEN: An Advanced System for Process Engineering*. Computers and Chemical Engineering . v3, p319, 1979.

EVEMENENKO, N.P., GOROKHOVATAKII, Y.B., *Kinetics and Catalysis*, 11, p 104, 1970.

FOUST, A., WENZEL, L., CLUMP, C., MAUS, L., ANDERSEN, L., *Princípios das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982.

FROMENT, G.F., HOFMANN, H.P.K., *Chemical Reactor and Reactor Engineering*, Ed Carbery & Varma, New York, 373p, 1987.

GAJSKI, D., KUHN, R., *New VLSI Tools*. Computer, New York. p11, 1983.

GOMIDE, R., *Operações Unitárias*. São Paulo, Ed. do Autor, v.4, 1988.

GUTHRIE, K.M., *Estimating Chemical Engineering*, New York, march 24, 1969.

HENLEY, E., SEADER, J.D., *Equilibrium-Stage Separation Operations In Chemical*

Engineering. New York, John Wiley, 1981.

HOLLAND, C.D., *Multicomponent distillation*. New Jersey, Prentice-Hall, 1963.

HOLLAND, C.D., *Fundamentals and Modeling of Separation Processes*. New Jersey, Prentice-Hall, 1975.

IDRISS, H., SEEBAUER, E.G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.152, p.201, 2000.

IDRISS, H., *Platinum Metals Rev: Chemical*, v.48(30), p.105, 2004.

ISMAGILOV, Z.R., NAUMENKO, S.V., DOBRYNKIN, N.M., POPOVSKII, V.V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 23 (1 & 2), 79-84, 1983.

JEWUR, S.S., A. *Química Nova*, p.67, abril 1984.

Jr BERNARDI, E., *Preparação e Caracterização de Zeolitas do Tipo ZSM e sua Utilização na Conversão do Etanol. Obtenção de Hidrocarbonetos Aromáticos em uma Etapa*, Campinas-SP. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 118p, 1989 Dissertação (Mestrado).

Jr BERNARDI, E., VICHI, E.J.S., *Preparação e Caracterização de Zeolitas do Tipo ZSM e sua Utilização na Conversão do Etanol. Obtenção de Hidrocarbonetos Aromáticos em uma Etapa*, Campinas-SP. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Relatório Interno.

KHANNA, R. and SEINFELD, J. H., *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press Inc., v16, p227, 1987.

KING, C.J., *Separation Processes*. New York, McGraw-Hill, 1980.

LAW, A., KELTON, D., *Simulation Modeling and Analysis*. New York, McGraw-Hill, 1991.

LEVENSPEIL, O., *Engenharia das Reações Químicas*, Editora Edgard Blucher Ltda, 3º Edição, 1999.

LOGSDON, J.S., DIWEKAR, U.M., BIEGLER, L., *Trans IChem*, v 68, A p434, 1990.

LUSVARDI, V.S., BARTEAU, M.A., FARNETH, W.E., *Journal of Catalysis*, v.153, p41, 1995

MACIEL FILHO, R., *Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído Sobre Catalisador de Óxido de Ferro-Molibdênio*, Campinas-SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 118p, 1985 Dissertação (Mestrado).

MACIEL FILHO, R., MOURA, J.C., *Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído Sobre Catalisador de Óxido de Ferro-Molibdênio*, Campinas-SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Relatório Interno 1985.

MACIEL FILHO, R., MOURA, J. C. e MCGREAVY, C., *Regimes Cinéticos e Desativação de Catalisadores de Fe-Mo na Oxidação do Etanol a Acetaldeído*, 12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Rio de Janeiro, Brasil, 10-20, 1990.

MACIEL FILHO, R., *Modeling and Control of Multitubular Reactors*, Ph.D. Thesis, The University of Leeds, Leeds, 1989.

MACIEL FILHO, R., DOMINGUES, A., *ISCRE 12 (Twelfth International Symposium on Chemical Reaction Engineering)*, Turim, Itália, 1992

MACIEL, M.R.W., CARVALHO, C.A., *Projeto e otimização de seqüências de colunas de destilação utilizando um simulador comercial de processos químicos. (LDPS/FEQ/UNICAMP)* In: 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo, Anais Associação Brasileira de Engenharia Química. p.283, 13-16 set 1994

MCGREAVY C., in *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York, p. 113, 1984.

MCGREAVY, C., MACIEL FILHO, R., *3rd Latin American Conf. Heat and Mass*, Mexico, 1988.

MCGREAVY, C., MACIEL FILHO, R., *presented at IFAC Dynamic and Control of Chemical Reactors*, Maastricht, Netherlands, 1989.

MENEZES, T.J.B., *Etanol o combustível do Brasil*, Editora Agronômica Ceres (1980).

MORAIS, E.R, VASCO DE TOLEDO, E.C., MACIEL FILHO, R., *Modelagem e Análise de Reatores Catalíticos de Leito Fixo*. Campinas-SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 220p 2007 Tese (Doutorado)

MOURA, J.C., *Oxidação de Etanol a Acetaldeído Sobre Catalisador de Cobre Oxidado* Campinas-SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 100p, 1984 Tese (Doutorado).

MOURA, C.A.D., *Boletim técnico PETROBRÁS*. v24 (3), p195, 1981.

NAGAL, M., GONZALEZ, R.D., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24, p525, 1985.

NORILER, D.; MEIER, H.F., BARROS, A.A.C.; MACIEL, M.R.W., *Thermal fluid dynamics analysis of gas-liquid flow on a distillation sieve tray*. Chemical Engineering Journal. Chemical Engineering Journal, v. 136, p. 133-143, 2007.

OLIVEIRA, L.C., *Processo de Esterificação de Etanol e Ácido Acético em Fase Vapor e Reator de Leito Fixo Utilizando Pentóxido de Nióbio Hidratado como Catalisador*, São Paulo-SP. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 98p, 1991. Dissertação (Mestrado)

OLIVEIRA, L.C., NASCIMENTO, C.O. *Processo de Esterificação de Etanol e Ácido Acético em Fase Vapor e Reator de Leito Fixo Utilizando Pentóxido de Nióbio Hidratado como Catalisador*, São Paulo-SP. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Relatório Interno, 1991.

PEREIRA, S.E.C., COIFMAN, P.K., *Estudo de Catalisadores a Base de Molibdato de Ferro Empregados na Oxidação de Etanol*. Anais do 4º Seminário de catálise, 226, IBP, Porto Alegre, 1987.

PÉREZ-RAMÍREZ, J., MUL G., KAPTEIJN F., MOULIJN J.A., *Journal of Materials Chemistry*, v11, p821, 2001b

PÉREZ-RAMÍREZ, J., MUL G., KAPTEIJN F., MOULIJN J.A., *Materials Research Bulletin*, v36, p.1767, 2001a

PERRY, R., CHILTON, C., *Chemical Engineer's Handbook*. Tokyo, McGraw-Hill, 1973.

PRESTON, S.T. Jr., PANKRATZ, R., *A Guide to Analysis of Alcohols by Gas Chromatography*, Polyscience corporation, 1976

REMBERG, C., *Decision supporting system for the design of control systems for distillation columns*, *Comp. Chem. Engng.*, v. 18, s. 1, p.409, 1994.

REICHLE, W.T. *Chemtech*, p.58, janeiro 1986c

REIS, M.H.M., MACIEL, M.R.W., BARROS, A.A.C., MEIRELLES, A.J.A.; MACIEL FILHO, R., *Application of Plate and Component Efficiency Correlations in Homogeneous Azeotropic Distillation Processes.* Industrial & Engineering Chemical Research, v. 45, n. 16, p. 5755-5760, 2006.

ROSSI, A., URBANO, F.J., *Journal of Catalysis*, v.8, p289, 1967

RUDD, D., POWERS, G., SIROLA, J., *Process Synthesis.* New Jersey, Prentice-Hall, 1973.

SAUNDERS, W.H., COCHERILL, A.F., *Mechanism of Elimination Reactions,* John Wiley & Sons Inc., 1973

SCHMITZ, J.E.; *Modelos Híbridos de Colunas de Destilação* Campinas-SP. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 100p, 2002 Dissertação (Mestrado).

SEBORG, D.E., EDGAR, T.F., MELLICHAMP, D.A., *Process Dynamics and Control,* John Wiley & Sons, 1989.

SHINSKEY, F. G., *Process Control Systems: application, design and tuning,* McGraw-Hill, 4º Edição (1996).

SHINSKEY, F.G., *Distillation Control,* Mc-Graw-Hill., Massachusetts, 2º ed 365p., 1984.

SILVA, E.S., MUNTZ, R., *Métodos Computacionais de Solução de Cadeias de Markov: aplicações a sistemas de computação e comunicação.* Instituto de Informática da UFRGS. Porto Alegre, 1992.

SOUZA, A.M., SOUSA-AGUIAR, E.F. *Química e Derivados,* p.64, agosto 1983

STINGHEN, A.O., *Estratégias de Otimização de Processos,* Campinas SP, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas 137p, 1998 Tese (Doutorado)

TOLEDO, E.C.V., *Modelagem, simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo,* Campinas SP, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas 237p, 1999 Tese (Doutorado).

TOLEDO, E.C.V., MACIEL FILHO, R., *Modelagem, simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo,* Campinas SP, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Relatório Interno 1999 Tese (Doutorado).

TRESMONDI, A., *Determinação de Parâmetros de Processos Reativos Industriais*, Campinas SP, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas 104p, 1995 Dissertação (Mestrado).

VASCONCELOS, Y., *Pesquisa FAPESP*, n 77, julho 2002

VASCONCELOS, L. G. S., *Procedimento para Modelagem, Otimização e Controle de Secadores de Leito Móvel*, Campinas SP, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas 156p, 1997 Tese (Doutorado).

YANG, C., MENG, Z., *Journal of Catalysis*, v.142, p37, 1993.

WALLER, K., GUSTAFSSON, T., *Ind. Eng. Chem, Process Des.Dev.* v17 (3), p313, 1978.

WANG, J. C., HENKE, G. E.; *Tridiagonal Matrix for Distillation*, Hyd. Proc., v. 45, p. 155-163, 1966.

WANKAT, P., *Equilibrium staged separations*. New York, Elsevier, 1988

WINDAWI, H., OAKDALE, W.R., *Preparation of aldehydes*. United States PATENT 4471141, Sep. 11, 1984.

WYMORE, C.E., *Oxidehydrogenation of alcohols*. United States PATENT 4218401, Aug. 19, 1980.

APÊNDICE I

Tabela A1.1 Etanol e ácido acético.

LIQUID01	VAPOR	VAPOR				
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC				
ETANOL	ETANOL	ETANOL				
	NRTL	UNIQUAC				
0	0	0				
0,025	0,0923006	0,092256				
0,05	0,1727198	0,1726477				
0,075	0,2433997	0,2433118				
0,1	0,3059996	0,3059042				
0,125	0,3618246	0,3617272				
0,15	0,4119142	0,4118188				
0,175	0,4571067	0,4570158				
0,2	0,4980852	0,4980005				
0,225	0,5354118	0,5353346				
0,25	0,5695535	0,5694842				
0,275	0,6009009	0,6008398				
0,3	0,6297835	0,6297306				
0,325	0,6564811	0,6564363				
0,35	0,6812328	0,6811957				
0,375	0,7042441	0,7042144				
0,4	0,7256926	0,7256698				
0,425	0,7457326	0,7457162				
0,45	0,7644987	0,7644881				
0,475	0,7821089	0,7821037				
0,5	0,7986671	0,7986668				
0,525	0,8142652	0,8142692				
0,55	0,8289847	0,8289924				
0,575	0,8428979	0,8429089				
0,6	0,8560697	0,8560834				
0,625	0,8685581	0,868574				
0,65	0,8804151	0,8804327	DECHEMA		DECHEMA	
0,675	0,8916877	0,8917066	0,940 [bar]		0,940 [bar]	
0,7	0,9024182	0,902438	x1	y1	x1	y1
0,725	0,9126451	0,9126653	0	0	0,5870	0,8540
0,75	0,9224033	0,9224234	0,0550	0,1070	0,6590	0,9000
0,775	0,9317243	0,9317441	0,0730	0,1440	0,7280	0,9340
0,8	0,9406372	0,9406562	0,1030	0,1970	0,8160	0,9660
0,825	0,9491684	0,9491861	0,1330	0,2740	0,9240	0,9900
0,85	0,957342	0,9573582	0,1660	0,3120	1	1
0,875	0,9651801	0,9651944	0,2070	0,3930		
0,9	0,9727033	0,9727154	0,2330	0,4370		
0,925	0,9799302	0,9799397	0,2820	0,5260		
0,95	0,9868782	0,9868848	0,3470	0,5970		
0,975	0,9935632	0,9935667	0,4600	0,7500		
1	1	1	0,5160	0,7930		

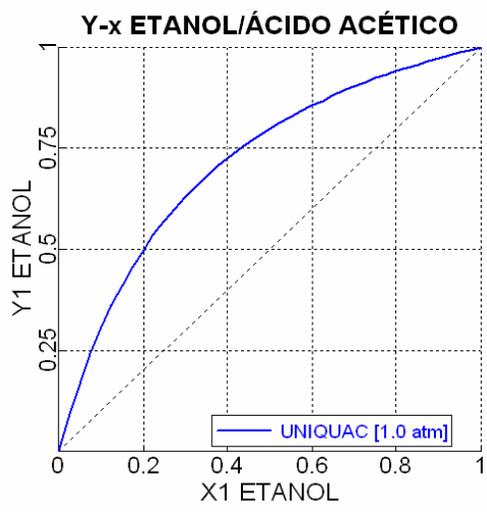
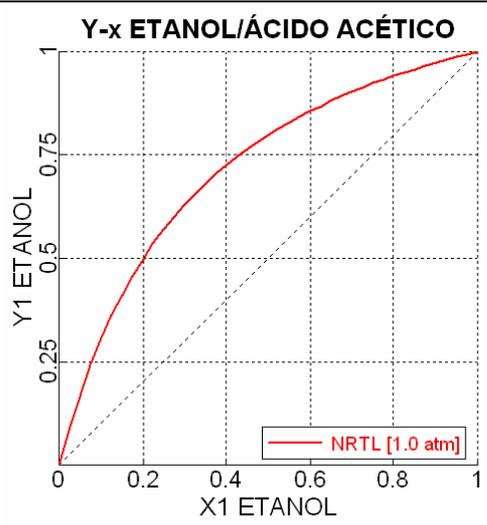


Tabela A1.2 Etanol e ácido acético Hayden O'Connell

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR				
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC				
ETANOL	ETANOL	ETANOL				
	NRTL-HOC	UNIQU-HOC				
0	0	0				
0,025	0,0580944	0,0580653				
0,05	0,114367	0,1143159				
0,075	0,1687751	0,1687079				
0,1	0,2212293	0,2211525				
0,125	0,2716783	0,2715959				
0,15	0,3200573	0,319973				
0,175	0,3664313	0,3663485				
0,2	0,410762	0,4106833				
0,225	0,4530576	0,4529849				
0,25	0,4933357	0,4932704				
0,275	0,5316842	0,5316271				
0,3	0,5680225	0,5679744				
0,325	0,602439	0,6024				
0,35	0,6349768	0,634947				
0,375	0,6656834	0,6656624				
0,4	0,6946096	0,6945969				
0,425	0,7218091	0,7218041				
0,45	0,7473401	0,747342				
0,475	0,771255	0,7712629				
0,5	0,7936145	0,7936277				
0,525	0,8144777	0,8144952				
0,55	0,8339037	0,8339248				
0,575	0,8519185	0,8519421				
0,6	0,8686788	0,8687043				
0,625	0,8841455	0,884172				
0,65	0,8983836	0,8984104				
0,675	0,9115024	0,9115288	DECHEMA		DECHEMA	
			1,013 [bar]		1,013 [bar]	
0,7	0,923525	0,9235506	x1	y1	x1	y1
0,725	0,9345045	0,9345287	0,0850	0,1610	0,7790	0,9490
0,75	0,9444924	0,9445148	0,1110	0,2110	0,8460	0,9720
0,775	0,9535387	0,9535589	0,1540	0,2800	0,9310	0,9910
0,8	0,9616917	0,9617097	0,1950	0,3730		
0,825	0,9689984	0,9690138	0,2900	0,5030		
0,85	0,975508	0,9755209	0,3210	0,5470		
0,875	0,9812522	0,9812625	0,3770	0,6310		
0,9	0,9862809	0,9862887	0,4470	0,6920		
0,925	0,9906334	0,9906388	0,5570	0,8160		
0,95	0,9943469	0,9943502	0,6070	0,8470		
0,975	0,9974577	0,9974591	0,6670	0,8920		
1	1	1	0,7250	0,9250		

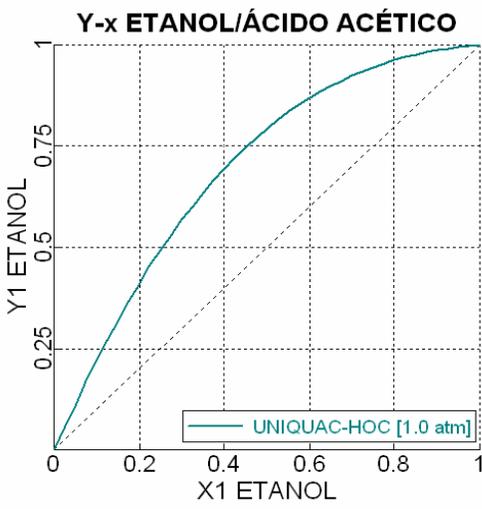
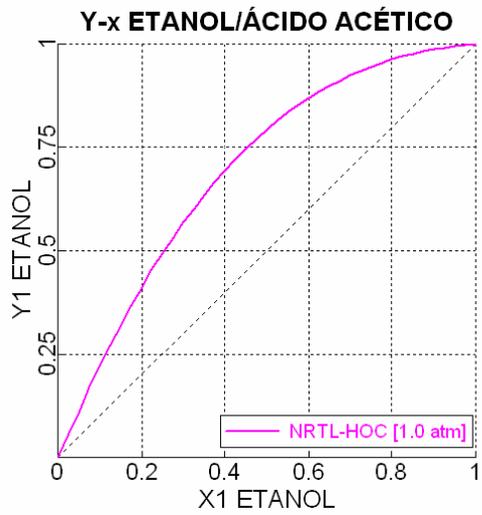
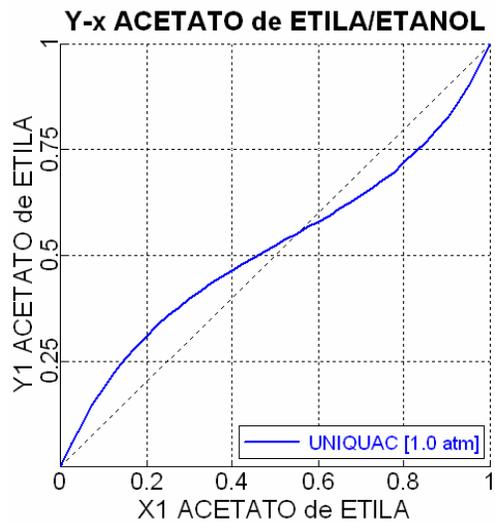
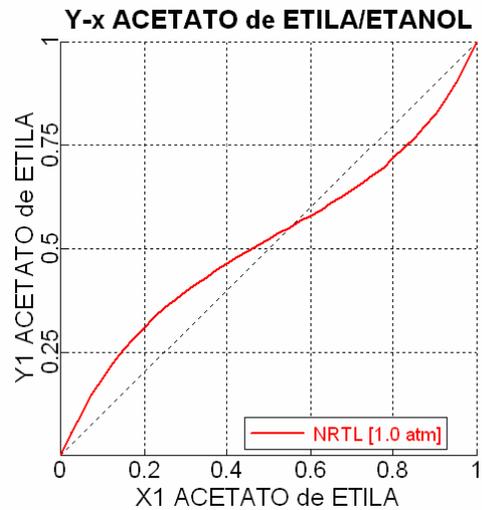


Tabela A1.3 Etanol e acetato de etila

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR		
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
ACETATO	ACETATO	ACETATO		
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,055162	0,0550385		
0,05	0,1041172	0,103975		
0,075	0,1477616	0,1476594		
0,1	0,1868635	0,1868299		
0,125	0,2220676	0,2221114		
0,15	0,2539202	0,2540386		
0,175	0,2828866	0,2830695		
0,2	0,3093647	0,3095983		
0,225	0,3336948	0,3339681		
0,25	0,3561748	0,3564636		
0,275	0,3770628	0,3773572		
0,3	0,396578	0,3968647		
0,325	0,414918	0,4151854		
0,35	0,4322585	0,4324967		
0,375	0,448757	0,4489581		
0,4	0,4645561	0,464714		
0,425	0,4797863	0,4798968		
0,45	0,4945685	0,4946291		
0,475	0,5090166	0,5090266		
0,5	0,5232395	0,5231996		
0,525	0,537343	0,5372555		
0,55	0,5514321	0,5513005		
0,575	0,5656127	0,5654419		
0,6	0,5799939	0,57979		
0,625	0,5946903	0,5944604		
0,65	0,6098244	0,6095766	DECHEMA 0,967 [bar]	DECHEMA 0,967 [bar]
0,675	0,6255295	0,6252725	x1	y1
0,7	0,6419529	0,6416963	0,0620	0,1340
0,725	0,6592607	0,6590142	0,1380	0,2410
0,75	0,677642	0,6774158	0,2420	0,3480
0,775	0,6973158	0,6971197	0,2620	0,3690
0,8	0,7185388	0,718382	0,3080	0,4130
0,825	0,7415978	0,741493	0,3820	0,4610
0,85	0,7669213	0,7668694	0,4210	0,4840
0,875	0,7949021	0,7949051	0,4840	0,5180
0,9	0,8260925	0,8261169	0,5840	0,5740
0,925	0,8611836	0,8612526	0,6600	0,6290
0,95	0,9010533	0,9011646	0,7350	0,6820
0,975	0,9468322	0,9469204	0,7760	0,7090
1	1	1	0,9260	0,8790



DECHEMA 0,967 [bar] DECHEMA 0,967 [bar]

x1	y1
0,0620	0,1340
0,1380	0,2410
0,2420	0,3480
0,2620	0,3690
0,3080	0,4130
0,3820	0,4610
0,4210	0,4840
0,4840	0,5180
0,5840	0,5740
0,6600	0,6290
0,7350	0,6820
0,7760	0,7090
0,9260	0,8790

Tabela A1.4 Etanol e água

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR				
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC				
ETANOL	ETANOL	ETANOL				
	NRTL	UNIQUAC				
0	0	0				
0,025	0,21692	0,2156005				
0,05	0,3301829	0,3284187				
0,075	0,3993789	0,3970878				
0,1	0,4458097	0,4430065				
0,125	0,4790498	0,4758271				
0,15	0,5040625	0,5005414				
0,175	0,5236864	0,5199904				
0,2	0,5396661	0,5359088				
0,225	0,5531347	0,5494154				
0,25	0,564861	0,5612631				
0,275	0,5753853	0,5719765				
0,3	0,5850988	0,5819266				
0,325	0,5942921	0,5914046				
0,35	0,6031861	0,6006107				
0,375	0,6119521	0,6097054				
0,4	0,6207246	0,6188586				
0,425	0,6296375	0,628051				
0,45	0,6386848	0,6374487				
0,475	0,6480746	0,6471207				
0,5	0,6577908	0,657126				
0,525	0,667909	0,6675168				
0,55	0,6784802	0,6783903				
0,575	0,6895519	0,689691				
0,6	0,7011685	0,7015081				
0,625	0,7133731	0,7138834				
0,65	0,7262082	0,7268584				
0,675	0,7397179	0,7404405				
0,7	0,7539421	0,7547487				
0,725	0,7688923	0,7697879				
0,75	0,7846922	0,7856056				
0,775	0,8013498	0,8022526				
0,8	0,8189173	0,8197833				
0,825	0,8374509	0,8382559				
0,85	0,8570111	0,8577337				
0,875	0,8776629	0,8782852				
0,9	0,8994771	0,8999847				
0,925	0,9225304	0,9229134				
0,95	0,9469064	0,9471595				
0,975	0,9726964	0,9728198				
1	1	1				
			DECHEMA 1,013 [bar]		DECHEMA 1,013 [bar]	
			x1	y1	x1	y1
			0,0210	0,1990	0,6430	0,7130
			0,0330	0,2720	0,6890	0,7410
			0,0500	0,3530	0,8050	0,8140
			0,0850	0,4110	0,9260	0,9170
			0,1050	0,4580	0,9870	0,9850
			0,1250	0,4880		
			0,1350	0,4840		
			0,3150	0,5710		
			0,3210	0,5720		
			0,4030	0,6190		
			0,4030	0,6250		
			0,5560	0,6750		
			0,6020	0,6950		

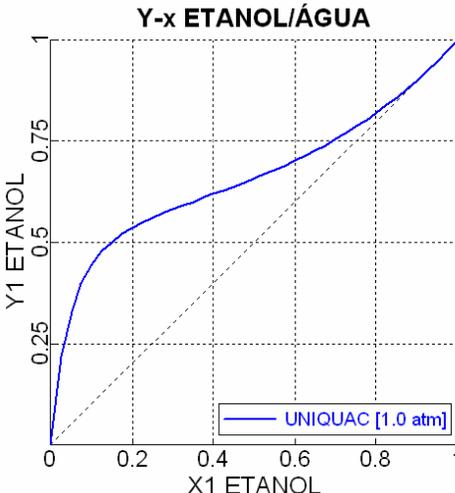
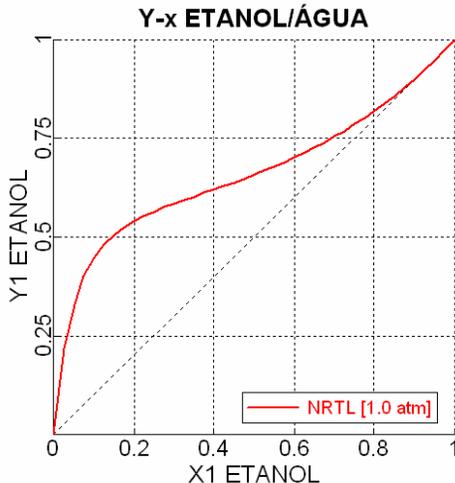
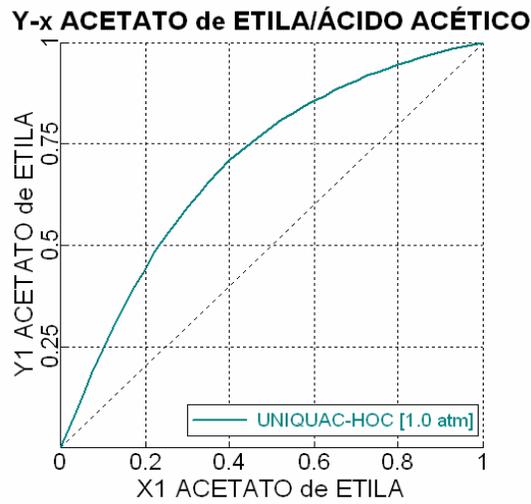
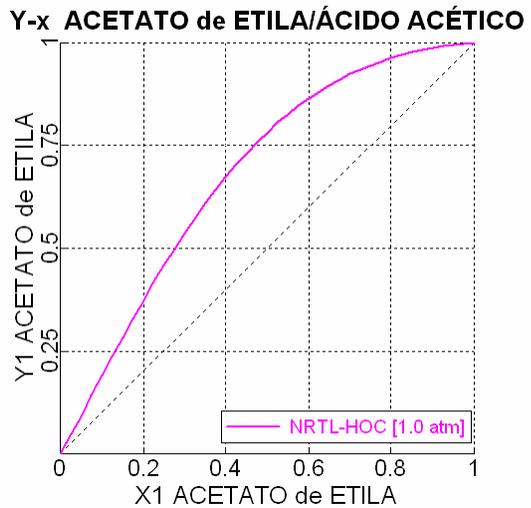


Tabela A1.6 Ácido acético e acetato de etila Hayden O'Connell

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR		
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
ACETATO	ACETATO	ACETATO		
	NRTL-HOC	UNIQU-HOC		
0	0	0		
0,025	0,0475474	0,00589294		
0,05	0,0952831	0,0148757		
0,075	0,1429789	0,0277866		
0,1	0,1904088	0,045519		
0,125	0,2373529	0,0689239		
0,15	0,2836012	0,0987607		
0,175	0,3289568	0,1355719		
0,2	0,3732395	0,1795734		
0,225	0,416352	0,2305493		
0,25	0,4580388	0,2877773		
0,275	0,4982289	0,3500129		
0,3	0,536823	0,4155244		
0,325	0,5737429	0,4823809		
0,35	0,608931	0,5484155		
0,375	0,6423487	0,6116598		
0,4	0,6739755	0,6704942		
0,425	0,7038068	0,7237767		
0,45	0,7318524	0,7708814		
0,475	0,7581347	0,8116563		
0,5	0,7826869	0,8463249		
0,525	0,8055511	0,8753679		
0,55	0,8267772	0,8994098		
0,575	0,8464207	0,9191272		
0,6	0,8645419	0,9351841		
0,625	0,8812043	0,9481926		
0,65	0,8964737	0,9586937	DECHEMA 1,013 [bar]	DECHEMA 1,013 [bar]
0,675	0,910417	0,9671511	x1	y1
0,7	0,9231017	0,9739534	0,1380	0,3270
0,725	0,9345949	0,9794218	0,1820	0,4220
0,75	0,9449627	0,9838181	0,2860	0,5890
0,775	0,9542701	0,9873543	0,4200	0,7320
0,8	0,9625803	0,9902011	0,5610	0,8540
0,825	0,9699545	0,9924955	0,8720	0,9780
0,85	0,9764516	0,9943468		
0,875	0,9821282	0,9958419		
0,9	0,9870383	0,9970526		
0,925	0,9912331	0,9980333		
0,95	0,9947614	0,9988288		
0,975	0,9976692	0,9994748		
1	1	1		



DECHEMA 1,013 [bar]	DECHEMA 1,013 [bar]
x1	y1
0,1380	0,3270
0,1820	0,4220
0,2860	0,5890
0,4200	0,7320
0,5610	0,8540
0,8720	0,9780

Tabela A1.7 Ácido acético e água

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR				
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC				
ÁGUA	ÁGUA	ÁGUA				
	NRTL	UNIQUAC				
0	0	0				
0,025	0,0449385	0,0390657				
0,05	0,088007	0,0772427				
0,075	0,129327	0,1145688				
0,1	0,1690093	0,1510651				
0,125	0,2071554	0,1867549				
0,15	0,2438583	0,2216597				
0,175	0,2792036	0,2557995				
0,2	0,3132701	0,2891928				
0,225	0,3461303	0,3218567				
0,25	0,3778513	0,3538069				
0,275	0,4084953	0,3850578				
0,3	0,4381197	0,4156225				
0,325	0,466778	0,4455128				
0,35	0,4945198	0,4747395				
0,375	0,5213912	0,5033118				
0,4	0,5474355	0,5312378				
0,425	0,5726926	0,5585244				
0,45	0,5972004	0,5851773				
0,475	0,6209938	0,6112005				
0,5	0,6441058	0,6365971				
0,525	0,6665673	0,6614109				
0,55	0,6884073	0,6855456				
0,575	0,709653	0,7090543				
0,6	0,7303301	0,731934				
0,625	0,7504626	0,7541796				
0,65	0,7700733	0,775784				
0,675	0,7891838	0,7967378				
0,7	0,8078142	0,8170292				
0,725	0,8259838	0,8366435				
0,75	0,8437106	0,8555632				
0,775	0,8610118	0,8737673				
0,8	0,8779037	0,8912315				
0,825	0,8944017	0,9079274				
0,85	0,9105204	0,9238227				
0,875	0,9262738	0,9388806				
0,9	0,9416749	0,9530595				
0,925	0,9567364	0,9663078				
0,95	0,9714703	0,9785881				
0,975	0,9858879	0,98984				
1	1	1				
			DECHEMA 1,013 [bar]		DECHEMA 1,013 [bar]	
			x1	y1	x1	y1
			0,0	0,0	1,0	1,0
			0,1881	0,3063		
			0,3084	0,4467		
			0,4498	0,5973		
			0,5195	0,6580		
			0,5824	0,7112		
			0,6750	0,7797		
			0,7261	0,8239		
			0,7951	0,8671		
			0,8556	0,9042		
			0,8787	0,9186		
			0,9134	0,9409		
			0,9578	0,9708		

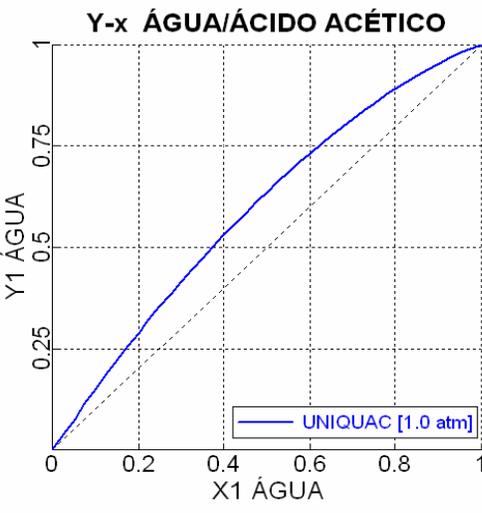
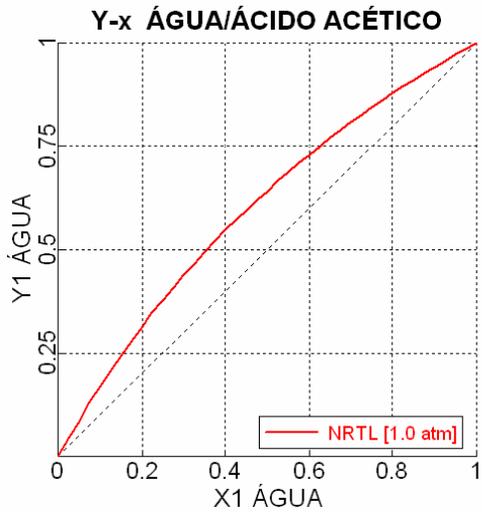


Tabela A1.8 Ácido acético e água Hayden O'Connell

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR				
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC				
ÁGUA	ÁGUA	ÁGUA				
	NRTL-HOC	UNIQU-HOC				
0	0	0				
0,025	0,0292457	0,02539				
0,05	0,0592505	0,0518949				
0,075	0,0899698	0,0794991				
0,1	0,1213293	0,1081504				
0,125	0,1532655	0,1378058				
0,15	0,1857048	0,168407				
0,175	0,2185682	0,1998851				
0,2	0,251772	0,2321606				
0,225	0,2852763	0,2651819				
0,25	0,3189168	0,2987928				
0,275	0,3526296	0,3329293				
0,3	0,3863218	0,3674015				
0,325	0,4199007	0,4021566				
0,35	0,4532186	0,437029				
0,375	0,4862411	0,4718863				
0,4	0,5188454	0,5065827				
0,425	0,5509346	0,5409697				
0,45	0,5824144	0,5748971				
0,475	0,6131936	0,6082153				
0,5	0,6431848	0,6407768				
0,525	0,6723056	0,6724387				
0,55	0,7004787	0,7030642				
0,575	0,7276331	0,7325253				
0,6	0,7537044	0,7607043				
0,625	0,7786354	0,7874754				
0,65	0,8023847	0,8127894				
0,675	0,8248907	0,8365478				
0,7	0,8460967	0,8586927				
0,725	0,8660542	0,8791816				
0,75	0,8847019	0,8979887				
0,775	0,9020285	0,9151138				
0,8	0,9180302	0,9305451				
0,825	0,932716	0,9443157				
0,85	0,9460695	0,9564894				
0,875	0,9581468	0,9671095				
0,9	0,9689471	0,976252				
0,925	0,9784988	0,9840032				
0,95	0,9868355	0,9904733				
0,975	0,9939889	0,9957647				
1	1	1				
			DECHEMA 1,013 [bar]		DECHEMA 1,013 [bar]	
			x1	y1	x1	y1
			0,0	0,0	1,0	1,0
			0,1881	0,3063		
			0,3084	0,4467		
			0,4498	0,5973		
			0,5195	0,6580		
			0,5824	0,7112		
			0,6750	0,7797		
			0,7261	0,8239		
			0,7951	0,8671		
			0,8556	0,9042		
			0,8787	0,9186		
			0,9134	0,9409		
			0,9578	0,9708		

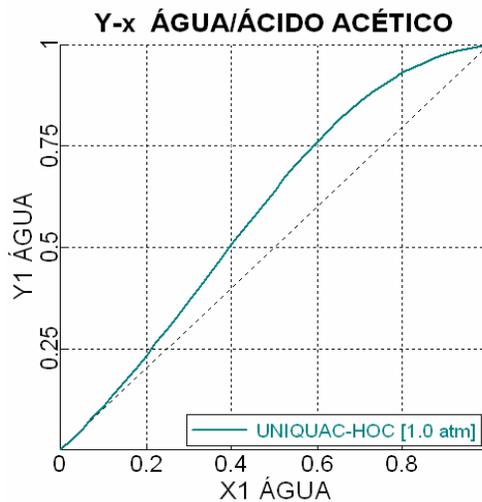
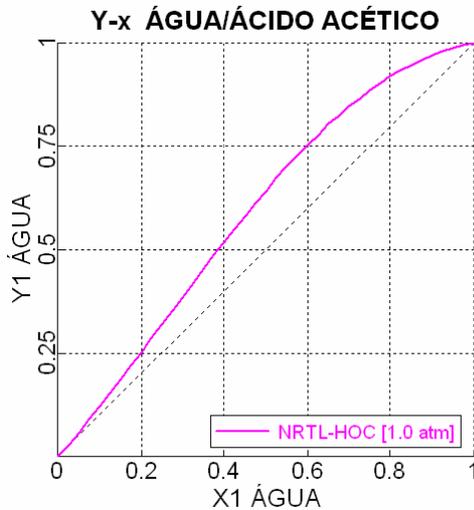


Tabela A1.9 Acetato de etila e água.

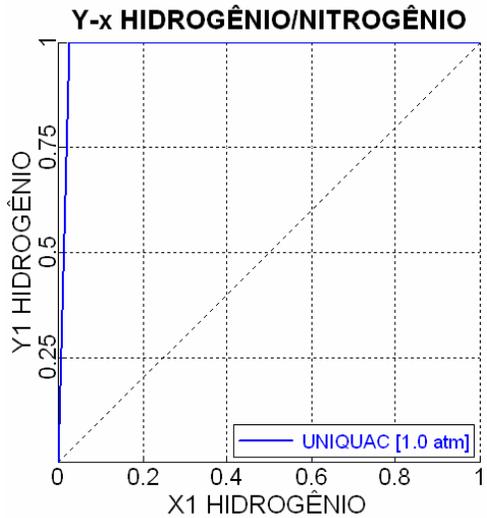
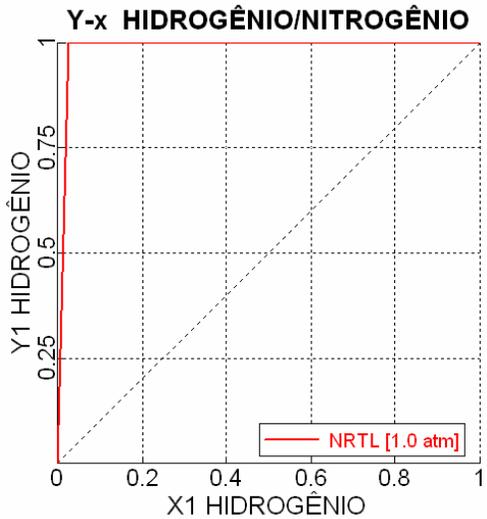
LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR		
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
ACETATO	ACETATO	ACETATO		
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,6734122	0,6879381		
0,05	0,6734111	0,6879421		
0,075	0,6734123	0,6879399		
0,1	0,6734133	0,6879403		
0,125	0,6734124	0,6879392		
0,15	0,6734123	0,687939		
0,175	0,6734157	0,6879426		
0,2	0,6734135	0,6879401		
0,225	0,6734127	0,6879393		
0,25	0,6734124	0,687939		
0,275	0,6734076	0,6879354		
0,3	0,6734117	0,6879386		
0,325	0,673412	0,6879387		
0,35	0,6734122	0,6879388		
0,375	0,6734122	0,6879388		
0,4	0,6734122	0,6879388		
0,425	0,6734122	0,6879388		
0,45	0,6734122	0,6879389		
0,475	0,6734122	0,6879388		
0,5	0,6734122	0,6879388		
0,525	0,6734173	0,6879388		
0,55	0,6734133	0,6879453		
0,575	0,6734133	0,6879406		
0,6	0,6734136	0,6879405		
0,625	0,6734139	0,6879407		
0,65	0,6734143	0,6879409	DECHEMA 1,013 [bar]	DECHEMA 1,013 [bar]
0,675	0,6734145	0,6879411	x1	y1
0,7	0,6734145	0,6879411	0,7920	0,7150
0,725	0,673414	0,6879407	0,8450	0,7500
0,75	0,6734126	0,6879394	0,9180	0,8480
0,775	0,6762758	0,6879364	0,9540	0,8880
0,8	0,696197	0,6879355		
0,825	0,7189774	0,7023668		
0,85	0,7450049	0,7227902		
0,875	0,7746717	0,7476307		
0,9	0,8085592	0,7781122		
0,925	0,8472333	0,8157621		
0,95	0,8914256	0,8628089		
0,975	0,9420056	0,9225274		
1	1	1		

Y-x ACETATO de ETILA/ÁGUA
NRTL [1.0 atm]

Y-x ACETATO de ETILA/ÁGUA
UNIQUAC [1.0 atm]

Tabela A1.10 Nitrogênio e hidrogênio.

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR		
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
HIDRO-01	HIDRO-01	HIDRO-01		
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,9999828	0,9999765		
0,05	0,9999939	0,9999918		
0,075	0,9999968	0,9999957		
0,1	0,9999991	0,9999978		
0,125	0,9999997	0,9999993		
0,15	0,9999999	0,9999997		
0,175	1	0,9999999		
0,2	1	0,9999999		
0,225	1	1		
0,25	1	1		
0,275	1	1		
0,3	1	1		
0,325	1	1		
0,35	1	1		
0,375	1	1		
0,4	1	1		
0,425	1	1		
0,45	1	1		
0,475	1	1		
0,5	1	1		
0,525	1	1		
0,55	1	1		
0,575	1	1		
0,6	1	1		
0,625	1	1		
0,65	1	1	DECHEMA	DECHEMA
0,675	1	1	Temperatura 77,35 T/K	
0,7	1	1	x1	y1
0,725	1	1	0,000	0,7490
0,75	1	1	0,0180	0,8580
0,775	1	1	0,0360	0,9130
0,8	1	1	0,0420	0,9260
0,825	1	1	0,1070	0,9330
0,85	1	1	0,1560	0,9250
0,875	1	1	0,1900	0,9110
0,9	1	1	0,1960	0,9030
0,925	1	1	0,2140	0,8890
0,95	1	1	0,3370	0,8760
0,975	1	1	0,3470	0,8430
1	1	1	0,3620	0,8310



DECHEMA	DECHEMA
Temperatura 77,35 T/K	
x1	y1
0,000	0,7490
0,0180	0,8580
0,0360	0,9130
0,0420	0,9260
0,1070	0,9330
0,1560	0,9250
0,1900	0,9110
0,1960	0,9030
0,2140	0,8890
0,3370	0,8760
0,3470	0,8430
0,3620	0,8310

Tabela A1.11 Nitrogênio e etileno.

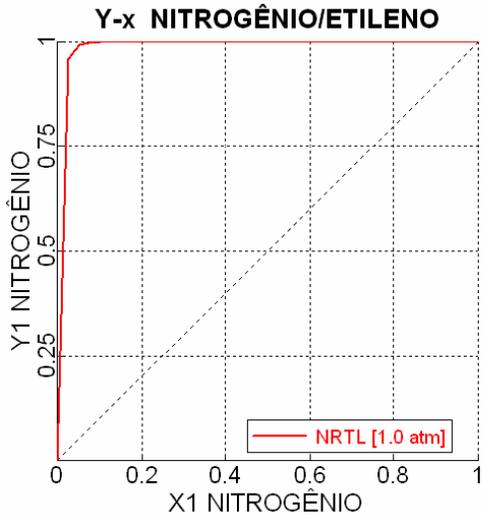
LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR	Y-x NITROGÊNIO/ETILENO	
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC	Y1 NITROGÊNIO	
NITRO-01	NITRO-01	NITRO-01	X1 NITROGÊNIO	
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,9601823	0,9558807		
0,05	0,9926539	0,9917718		
0,075	0,9975265	0,9972293		
0,1	0,998894	0,9987646		
0,125	0,9994161	0,9993508		
0,15	0,9996562	0,9996197		
0,175	0,9997816	0,9997597		
0,2	0,9998534	0,9998395		
0,225	0,9998973	0,9998882		
0,25	0,9999256	0,9999194		
0,275	0,9999447	0,9999404		
0,3	0,999958	0,9999549		
0,325	0,9999675	0,9999653		
0,35	0,9999744	0,9999729		
0,375	0,9999797	0,9999785		
0,4	0,9999837	0,9999828		
0,425	0,9999867	0,9999861		
0,45	0,9999891	0,9999887		
0,475	0,9999911	0,9999908		
0,5	0,9999926	0,9999924		
0,525	0,9999939	0,9999937		
0,55	0,9999949	0,9999948		
0,575	0,9999957	0,9999957		
0,6	0,9999964	0,9999964		
0,625	0,999997	0,999997		
0,65	0,9999975	0,9999975	DECHEMA	DECHEMA
0,675	0,9999979	0,9999979	x1	y1
0,7	0,9999982	0,9999982		
0,725	0,9999985	0,9999985		
0,75	0,9999988	0,9999988		
0,775	0,999999	0,999999		
0,8	0,9999992	0,9999992		
0,825	0,9999993	0,9999994		
0,85	0,9999995	0,9999995		
0,875	0,9999996	0,9999996		
0,9	0,9999997	0,9999997		
0,925	0,9999998	0,9999998		
0,95	0,9999999	0,9999999		
0,975	0,9999999	0,9999999		
1	1	1		

Tabela A1.12 Etanol e acetaldeído.

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR		
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
ACETAL	ACETAL	ACETAL		
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,1502457	0,1487877		
0,05	0,2514909	0,2470816		
0,075	0,33011	0,3240942		
0,1	0,3961168	0,3897215		
0,125	0,4541118	0,4481587		
0,15	0,5064516	0,5014		
0,175	0,5544105	0,5504466		
0,2	0,5987759	0,5959028		
0,225	0,6399138	0,6379527		
0,25	0,6780217	0,6768929		
0,275	0,71324	0,7126886		
0,3	0,7456503	0,7454802		
0,325	0,7753223	0,7753653		
0,35	0,8023331	0,8024581		
0,375	0,8267776	0,826892		
0,4	0,8487713	0,8488179		
0,425	0,8684304	0,8683809		
0,45	0,8859493	0,8858		
0,475	0,901464	0,9012252		
0,5	0,9151428	0,9148341		
0,525	0,9271551	0,9267999		
0,55	0,9376664	0,9372885		
0,575	0,9468353	0,9464563		
0,6	0,9548111	0,9544489		
0,625	0,961732	0,9614002		
0,65	0,9677247	0,9674324	DECHEMA	DECHEMA
0,675	0,9729034	0,9726559	x1	y1
0,7	0,9773711	0,97717		
0,725	0,981219	0,9810633		
0,75	0,9845278	0,9844145		
0,775	0,9873698	0,9872935		
0,8	0,9898068	0,9897615		
0,825	0,9918935	0,9918734		
0,85	0,9936774	0,9936761		
0,875	0,9952001	0,9952114		
0,9	0,9964975	0,9965157		
0,925	0,997601	0,9976207		
0,95	0,9985372	0,998554		
0,975	0,9993303	0,9993403		
1	1	1		

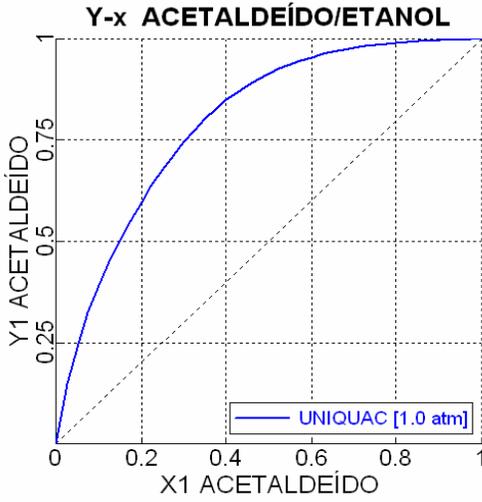
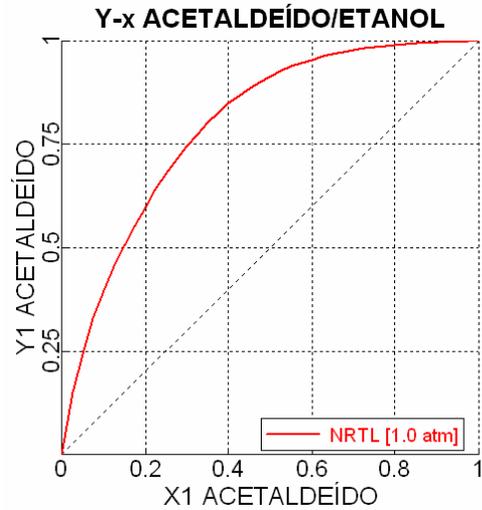


Tabela A1.13 Etanol e etileno.

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR		
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
ETILENO	ETILENO	ETILENO		
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,9858377	0,9842128		
0,05	0,9984699	0,9982822		
0,075	0,9996184	0,9995725		
0,1	0,9998614	0,9998453		
0,125	0,9999377	0,9999308		
0,15	0,9999679	0,9999645		
0,175	0,9999818	0,99998		
0,2	0,9999889	0,9999879		
0,225	0,9999929	0,9999923		
0,25	0,9999953	0,9999949		
0,275	0,9999967	0,9999965		
0,3	0,9999977	0,9999975		
0,325	0,9999983	0,9999982		
0,35	0,9999987	0,9999987		
0,375	0,9999991	0,9999999		
0,4	0,9999993	0,9999992		
0,425	0,9999994	0,9999994		
0,45	0,9999996	0,9999995		
0,475	0,9999997	0,9999996		
0,5	0,9999997	0,9999997		
0,525	0,9999998	0,9999998		
0,55	0,9999998	0,9999998		
0,575	0,9999999	0,9999999		
0,6	0,9999999	0,9999999		
0,625	0,9999999	0,9999999		
0,65	0,9999999	0,9999999	DECHEMA	DECHEMA
0,675	0,9999999	0,9999999	x1	y1
0,7	0,9999999	0,9999999		
0,725	1	1		
0,75	1	1		
0,775	1	1		
0,8	1	1		
0,825	1	1		
0,85	1	1		
0,875	1	1		
0,9	1	1		
0,925	1	1		
0,95	1	1		
0,975	1	1		
1	1	1		

Y-x ETILENO/ETANOL

Y-x ETILENO/ETANOL

Tabela A1.14 Etanol e éter etílico.

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR	Y-x ÉTER ETÍLICO/ETANOL	
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
ÉTER	ÉTER	ÉTER		
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,2360132	0,2354631		
0,05	0,3961968	0,396338		
0,075	0,5051547	0,5057612		
0,1	0,5812564	0,5821955		
0,125	0,6363342	0,6375065		
0,15	0,6776312	0,6789754		
0,175	0,7095973	0,7110688		
0,2	0,7350364	0,7365985		
0,225	0,7557727	0,7573934		
0,25	0,7730015	0,7746838		
0,275	0,7876383	0,7893226		
0,3	0,8002506	0,8019055		
0,325	0,8112813	0,8129061		
0,35	0,8210616	0,8226437		
0,375	0,8298445	0,8313738		
0,4	0,8378272	0,8392959		
0,425	0,8451655	0,8465682		
0,45	0,8519853	0,8533186		
0,475	0,8583896	0,8596523		
0,5	0,8644643	0,8656567		
0,525	0,8702823	0,8714061		
0,55	0,8758948	0,8769648		
0,575	0,8813812	0,882389		
0,6	0,8867778	0,887729		
0,625	0,8921299	0,893031		
0,65	0,8974801	0,8983262		
0,675	0,9028693	0,9036814		
0,7	0,908338	0,9091228		
0,725	0,9139274	0,9146913		
0,75	0,9196802	0,9204286		
0,775	0,9256348	0,926379		
0,8	0,9318585	0,9325903		
0,825	0,9383969	0,9391178		
0,85	0,9453137	0,9460076		
0,875	0,9526822	0,9533481		
0,9	0,9605856	0,9612077		
0,925	0,9691344	0,9696794		
0,95	0,9784466	0,9788743		
0,975	0,9886733	0,9889265		
1	1	1		
			DECHEMA	DECHEMA
			x1	y1

Tabela A1.15 Acetaldeído e acetato de etila.

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR	Y-x ACETALDEÍDO/ACETATO de ETILA	
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC	Y1 ACETALDEÍDO	
ACETAL	ACETAL	ACETAL	X1 ACETALDEÍDO	
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,1234499	0,1093482		
0,05	0,2287282	0,2056466		
0,075	0,3189355	0,2905963		
0,1	0,3966031	0,3656636		
0,125	0,4637813	0,4321143		
0,15	0,5221443	0,4910421		
0,175	0,5730654	0,5433928		
0,2	0,6176763	0,5899846		
0,225	0,6569135	0,6315264		
0,25	0,6915556	0,6686326		
0,275	0,7222143	0,701836		
0,3	0,7495133	0,7315998		
0,325	0,7738689	0,7583266		
0,35	0,7956677	0,7823668		
0,375	0,8152379	0,8040261		
0,4	0,8328584	0,8235714		
0,425	0,8487676	0,8412121		
0,45	0,86317	0,8572045		
0,475	0,8762413	0,8716992		
0,5	0,8881332	0,8848541		
0,525	0,8989772	0,8968079		
0,55	0,9088874	0,9076831		
0,575	0,9179632	0,9175876		
0,6	0,9262917	0,9266172		
0,625	0,933949	0,9348568		
0,65	0,9410021	0,9423816		
0,675	0,9475101	0,9492586		
0,7	0,9535251	0,9555475		
0,725	0,9590935	0,9613016		
0,75	0,9642562	0,9665686		
0,775	0,9690498	0,9713911		
0,8	0,973507	0,9758073		
0,825	0,9776569	0,9798516		
0,85	0,9815257	0,9835549		
0,875	0,9851369	0,9869452		
0,9	0,9885116	0,9900475		
0,925	0,9916688	0,9928833		
0,95	0,9946258	0,9954764		
0,975	0,9973979	0,9978429		
1	1	1		
			DECHEMA	DECHEMA
			x1	y1

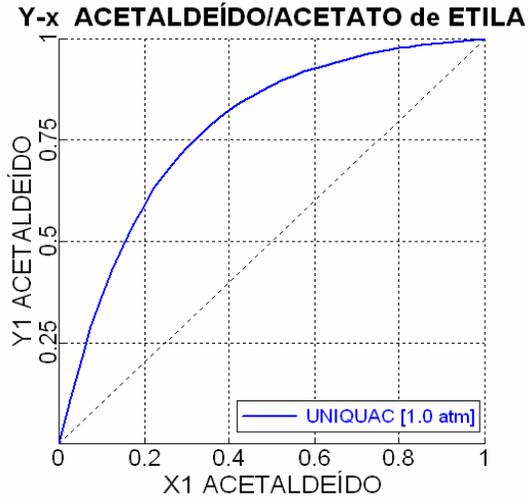
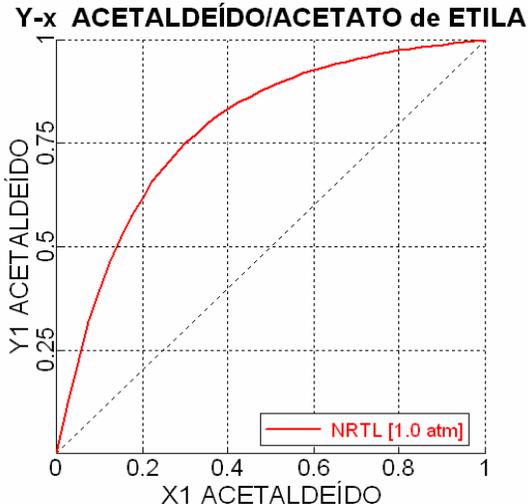
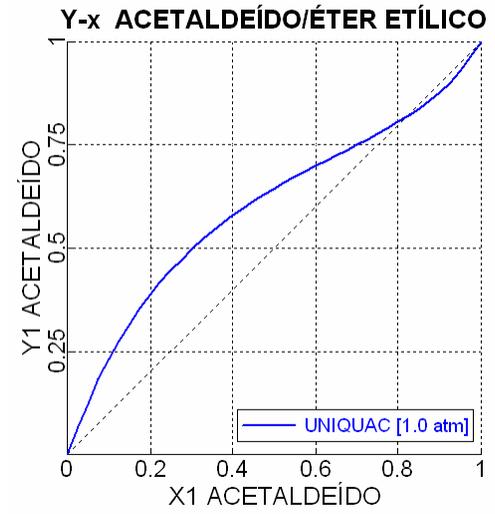
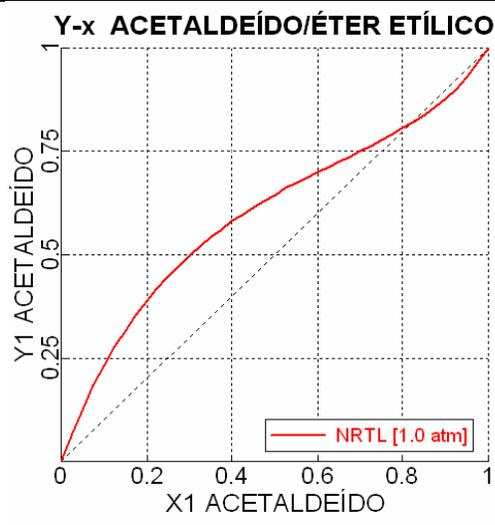


Tabela A1.18 Acetaldeído e éter etílico.

LIQUID01	VAPOR	VAPOR		
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
ACETAL	ACETAL	ACETAL		
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,0681142	0,0678952		
0,05	0,1289104	0,1285813		
0,075	0,1834442	0,1830562		
0,1	0,2325852	0,2321565		
0,125	0,2770551	0,2765866		
0,15	0,3174578	0,3169419		
0,175	0,3543021	0,3537291		
0,2	0,3880202	0,3873811		
0,225	0,4189813	0,41827		
0,25	0,4475029	0,4467174		
0,275	0,4738603	0,4730022		
0,3	0,4982932	0,4973681		
0,325	0,521012	0,5200288		
0,35	0,5422025	0,5411731		
0,375	0,5620303	0,5609687		
0,4	0,5806438	0,5795659		
0,425	0,5981776	0,5971001		
0,45	0,6147544	0,6136948		
0,475	0,630488	0,6295094		
0,5	0,6455125	0,6445298		
0,525	0,6598492	0,6589362		
0,55	0,6736525	0,6728242		
0,575	0,6870185	0,6862873		
0,6	0,7000888	0,6994184		
0,625	0,7128777	0,7123576		
0,65	0,7255219	0,7251123	DECHEMA 1,013 [bar]	DECHEMA 1,013 [bar]
0,675	0,7381308	0,7378303	x1	y1
0,7	0,7508244	0,750625	0,0580	0,1550
0,725	0,763734	0,7636294	0,0990	0,2370
0,75	0,7770169	0,7769889	0,1940	0,3810
0,775	0,7908481	0,7908756	0,2930	0,4910
0,8	0,805438	0,8054783	0,3910	0,5740
0,825	0,8210182	0,8210921	0,5390	0,6740
0,85	0,8379618	0,8379958	0,6580	0,7390
0,875	0,8566202	0,8565827	0,8010	0,8140
0,9	0,8774897	0,8773632	0,8420	0,8380
0,925	0,90123	0,9010063	0,9260	0,9040
0,95	0,9287048	0,9284132		
0,975	0,9610864	0,9608255		
1	1	1		



DECHEMA 1,013 [bar]	DECHEMA 1,013 [bar]
x1	y1
0,0580	0,1550
0,0990	0,2370
0,1940	0,3810
0,2930	0,4910
0,3910	0,5740
0,5390	0,6740
0,6580	0,7390
0,8010	0,8140
0,8420	0,8380
0,9260	0,9040

Tabela A1.19 Acetato e etileno

LIQUID01	VAPOR	VAPOR		
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
ETILENO	ETILENO	ETILENO		
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,9722694	0,9523627		
0,05	0,9957283	0,9921354		
0,075	0,9986967	0,9975915		
0,1	0,9994545	0,999003		
0,125	0,9997265	0,9995082		
0,15	0,999846	0,9997283		
0,175	0,9999059	0,9998374		
0,2	0,999939	0,9998968		
0,225	0,9999586	0,9999316		
0,25	0,9999709	0,999953		
0,275	0,9999789	0,9999667		
0,3	0,9999844	0,9999759		
0,325	0,9999882	0,9999823		
0,35	0,9999909	0,9999867		
0,375	0,9999929	0,9999899		
0,4	0,9999944	0,9999922		
0,425	0,9999955	0,999994		
0,45	0,9999964	0,9999953		
0,475	0,9999971	0,9999963		
0,5	0,9999976	0,999997		
0,525	0,9999981	0,9999976		
0,55	0,9999984	0,9999981		
0,575	0,9999987	0,9999985		
0,6	0,9999989	0,9999988		
0,625	0,9999991	0,999999		
0,65	0,9999992	0,9999992		
0,675	0,9999994	0,9999994	DECHEMA	DECHEMA
0,7	0,9999995	0,9999995	x1	y1
0,725	0,9999996	0,9999996		
0,75	0,9999997	0,9999997		
0,775	0,9999997	0,9999997		
0,8	0,9999998	0,9999998		
0,825	0,9999998	0,9999998		
0,85	0,9999999	0,9999999		
0,875	0,9999999	0,9999999		
0,9	0,9999999	0,9999999		
0,925	0,9999999	1		
0,95	1	1		
0,975	1	1		
1	1	1		

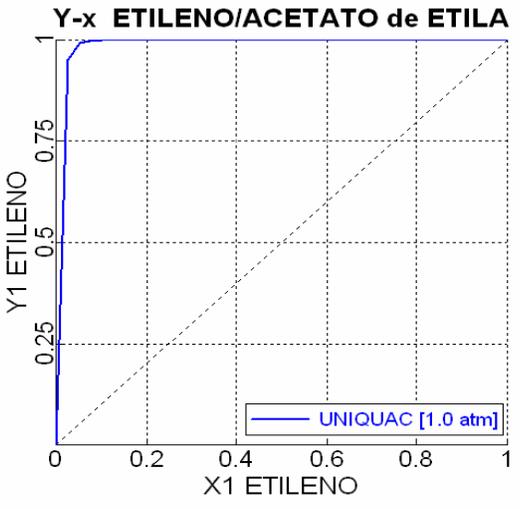
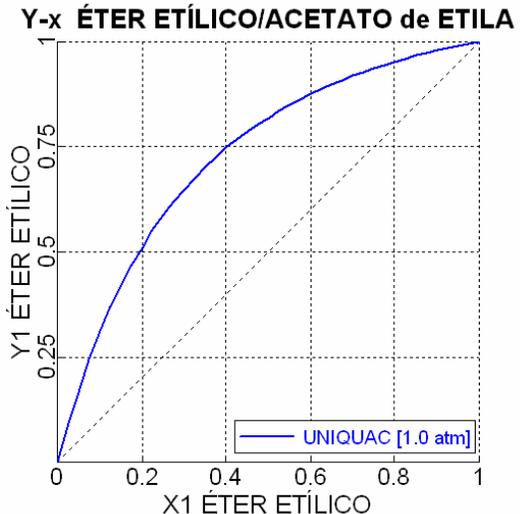
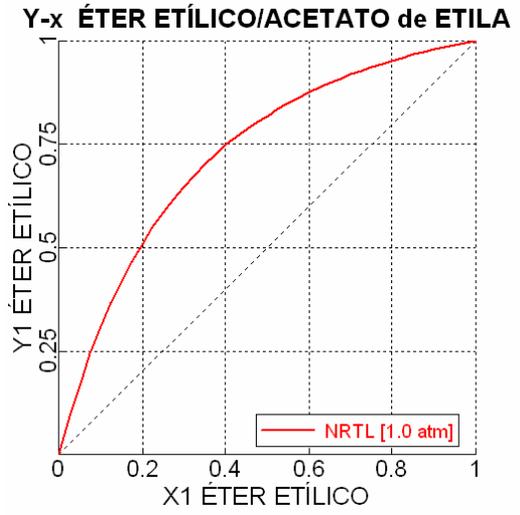


Tabela A1.20 Acetato e éter

LIQUIDO1	VAPOR	VAPOR	Y-x ÉTER ETÍLICO/ACETATO de ETILA	
MOLEFRAC	MOLEFRAC	MOLEFRAC		
ÉTER	ÉTER	ÉTER		
	NRTL	UNIQUAC		
0	0	0		
0,025	0,0910934	0,091945		
0,05	0,1720134	0,1733742		
0,075	0,2441953	0,2458276		
0,1	0,3088369	0,3105782		
0,125	0,3669427	0,3686842		
0,15	0,4193592	0,4210301		
0,175	0,4668019	0,4683586		
0,2	0,509879	0,5112968		
0,225	0,5491093	0,5503766		
0,25	0,584937	0,5860514		
0,275	0,6177441	0,6187091		
0,3	0,6478605	0,6486835		
0,325	0,6755719	0,6762627		
0,35	0,7011269	0,7016965		
0,375	0,7247423	0,7252024		
0,4	0,7466082	0,7469702		
0,425	0,7668913	0,7671665		
0,45	0,7857389	0,785938		
0,475	0,8032809	0,8034141		
0,5	0,8196329	0,8197093		
0,525	0,8348974	0,8349257		
0,55	0,849166	0,849154		
0,575	0,8625207	0,8624754		
0,6	0,8750348	0,8749628		
0,625	0,8867744	0,8866814		
0,65	0,8977992	0,8976904	DECHEMA	DECHEMA
0,675	0,9081628	0,9080429	x1	y1
0,7	0,917914	0,9177873		
0,725	0,9270971	0,9269674		
0,75	0,9357523	0,9356229		
0,775	0,9439164	0,9437902		
0,8	0,9516227	0,9515026		
0,825	0,9589019	0,9587905		
0,85	0,9657823	0,9656816		
0,875	0,9722896	0,9722016		
0,9	0,9784476	0,9783742		
0,925	0,9842781	0,984221		
0,95	0,9898015	0,989762		
0,975	0,9950358	0,9950155		
1	1	1		



APÊNDICE II

Tópicos do estudo do BNDES de 2003 sobre título: “Ampliação da Produção de Etanol e Co-Geração de Energia Elétrica.”. Dentre eles discrimina as formas de exportações do etanol que são feitas da seguinte forma sendo geralmente o álcool hidratado:

- ✚ Álcool Carburante → Grandes Distribuidoras Costa Oeste EUA.
- ✚ Para Produção de Bebidas → Japão e Coréia
- ✚ Para Fins Industriais → Principal utilização produção de Acetato de etila (Rhodia, Dow, BASF, Celanese).

Segundo os exportadores, o total de transações internacionais envolvendo etanol é da ordem de 2 milhões de metros cúbicos ao ano, ou aproximadamente 2 milhões de toneladas, sendo que o Brasil participa com um terço das exportações.

Santos é o principal porto de embarque, mas há embarques em Paranaguá e nos portos do Nordeste Suape, Maceió e Cabedelo. O transporte utilizado até o porto é sempre rodoviário.

A estocagem do etanol, no porto, é feita nos tanques dos terminais privados que tem na movimentação de produtos químicos a sua principal atividade. Citam-se, a título de exemplo, a Stolt e a União. Os tanques dessas empresas variam de 20.000m³ a 30.000m³. Os navios transportadores são também dessa ordem. Sabe-se que pelo menos um grupo de produtores, a Cosan, projeta implantar seu próprio terminal de líquidos, no porto de Santos.

Segundo os exportadores consultados, para as quantidades até aqui exportadas, não se apresentam grandes problemas de logística. Reclamam eles, entretanto das limitações para ampliação, como capacidade de recepção, descarga, tancagem e bombeamento. Afirmam, também que o pequeno número de terminais existentes estimula uma atuação cartelizada, que torna caros os custos de tancagem (inclui recepção, descarga e bombeamento), cerca de 12 dolares/m³ o que equivale a 12 dolares/tonelada. Já o custo do transporte atinge cerca de 45 R\$/m³, no itinerário Ribeirão Preto até o porto de Santos.

Não há registros dos contratos de exportação, mas a operação é obrigatoriamente registrada no sistema Siscomex.

O preço obtido pelo etanol exportado pode ir de US\$ 170 a US\$ 280/ m³, dependendo do tipo de álcool. As empresas exportadoras reclamam que os produtores de

álcool, acostumados ao mercado de açúcar, que costuma ser mais lucrativo, não valorizam muito a exportação de etanol.

Consultados sobre a possibilidade de um programa de ampliação da produção de álcool destinado à exportação, da ordem de 5 milhões de m³/ano, exportadores e especialistas indicaram como gargalo principal a falta de sistemas de armazenagem suficientes.

Para um programa do porte mencionado, os embarques se fariam em navios de capacidade de 50.000 a 60.000 toneladas e os sistemas de armazenagem nos portos exigiriam uma maior capacidade. Haveria de investir na ampliação da capacidade dos terminais para o escoamento do etanol.

Alguns sugeriram que a participação da Petrobrás em tal programa seria muito benéfica, chegando a crer que os custos de transporte do álcool seriam reduzidos a menos da metade. Indicam, eles que não só o sistema de tancagem da Petrobrás é inteiramente apropriado para grandes quantidades, como é possível evitar o caminho para Santos entregando o etanol por meio de dutos, em Paulínia. Como há oleodutos da Petrobrás que já transportam álcool de Paulínia, em São Paulo, para o Rio de Janeiro, estaria também aberta a possibilidade de embarque poder ser feito pelo porto do Rio de Janeiro. Alguns especialistas consultados fizeram, entretanto, reparos a essa suposta disponibilidade ampla de armazenagem e transporte da Petrobrás para uso de etanol. Segundo eles, a capacidade de dutos e armazenagem da Petrobrás também terá de ser ampliada, caso grandes volumes de etanol tenham de ser levados aos portos por intermédio da Petrobrás. Lembraram, também, que o transporte de álcool por dutos em que transitam produtos originários do petróleo tem sido responsável por freqüentes casos de contaminação.

No Brasil há 284 usinas de açúcar e álcool, com um processamento de mais de 300 milhões de toneladas de cana por ano. No Estado de São Paulo as 128 usinas processam 1,5 milhão de toneladas por ano, em média.

Cada tonelada de cana produz 140 kg (matéria seca) de bagaço, das quais 90% são usados para produzir energia (térmica e elétrica) na usina; adicionalmente contém 150 kg de sacarose (usado para açúcar, etanol e em menor escala outros produtos); e 140 kg (matéria seca) de palha, que hoje é perdida (queimada no campo). O bagaço é equivalente a 11,0

milhões de toneladas de óleo combustível; se apenas 25% da palha fossem utilizados, seriam equivalentes a 3,2 milhões de toneladas de óleo combustível.

As usinas brasileiras evoluíram, desde a década de 80, de uma posição em que eram auto-suficientes em energia térmica e geravam apenas 60% de sua energia elétrica, para a posição em que são quase auto-suficientes também em energia elétrica. Praticamente toda a energia térmica e cerca de 95% da energia elétrica, são produzidos na própria usina com sistemas de co-geração a bagaço. Embora o bagaço disponível tenha potencial para ir muito mais além, esses sistemas foram implementados para gerar apenas o necessário para uso interno, pela impossibilidade, até recentemente, de vender os excedentes de energia no mercado.

Nas condições de hoje, o autoconsumo de energia elétrica da usina (12 kWh/tonelada de cana) e o uso de energia mecânica (16 kWh/tonelada de cana) correspondem a uma potência instalada de cerca de 2,4 GW. Além disto, as usinas utilizam cerca de 330 kWh/tonelada de cana de energia térmica.

Vale registrar que a energia renovável produzida pelas usinas para uso externo hoje principalmente etanol, é cerca de nove vezes maior que o insumo fóssil utilizado em sua produção, em grande parte por causa dessa autonomia energética. Isto torna o etanol de cana no Brasil o mais atraente entre os usos comerciais de energia alternativa no mundo, sob o ponto de vista da sustentabilidade, com a redução de emissões de gases do efeito estufa em cerca de 12,7 milhões de toneladas de carbono.

É desejável que a evolução das usinas ocorra de forma a:

- ✚ Aumentar-se a eficiência no uso do bagaço;
- ✚ Desenvolver a colheita/utilização da palha para gerar mais energia;
- ✚ Buscar produtos (alto volume) de fermentação do açúcar;
- ✚ Buscar novas opções (energéticas) para o etanol.

O aumento da eficiência do uso do bagaço implica em evolução nos sistemas de co-geração; o caminho normal é, além das melhorias simples nos ciclos de vapor com baixa pressão (21 kgf/cm², usados hoje em dia) para usar ciclos de alta pressão com extração condensação e reduzir o consumo nos processos. As mudanças de pressão, porém exigem investimentos significativos.