

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CINTHIA ALBERTINI ROMARO
LUCAS D'AVILA BRAGA

VIABILIDADE ECONÔMICA DA SEPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE
ÁCIDO ACÉTICO E ACETATO DE N-BUTILA POR DESTILAÇÃO E
ESTUDOS INICIAIS SOBRE O USO DA PERVAPORAÇÃO

São Paulo
2014

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CINTHIA ALBERTINI ROMARO
LUCAS D'AVILA BRAGA

VIABILIDADE ECONÔMICA DA SEPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE
ÁCIDO ACÉTICO E ACETATO DE N-BUTILA POR DESTILAÇÃO E
ESTUDOS INICIAIS SOBRE O USO DA PERVAPORAÇÃO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola Politécnica
para a conclusão da graduação do
curso de Engenharia Química

São Paulo
2014

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CINTHIA ALBERTINI ROMARO
LUCAS D'AVILA BRAGA

VIABILIDADE ECONÔMICA DA SEPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE
ÁCIDO ACÉTICO E ACETATO DE N-BUTILA POR DESTILAÇÃO E
ESTUDOS INICIAIS SOBRE O USO DA PERVAPORAÇÃO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola Politécnica
para a conclusão da graduação do
curso de Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. José Luis
Pires Camacho

São Paulo
2014

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos nossos pais, irmãos e casais que se fizeram presentes durante todo o curso de graduação e nos forneceram apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao professor orientador Prof. Dr. José Luis Pires Camacho pela dedicação e apoio em período integral, ao Prof. Dr. Roberto Nasser Jr. pela experiência transmitida e ao professor responsável pela disciplina PQI 2000 (Trabalho de Conclusão de Curso II), Prof. Dr. Augusto Camara Neiva, pela colaboração.

RESUMO

O método tradicional de destilação foi analisado técnico e economicamente na separação de uma mistura binária com 30% de ácido acético e 70% acetato de n-butila em bases molares. A coluna de destilação foi modelada no Aspen Plus® com a utilização do Método Rigoroso e modelo termodinâmico NRTL-HOC. A estimativa dos custos de investimento foi baseada no método do Bare Module Cost e, para o cálculo da rentabilidade, o fluxo de caixa anual trazido a VPL foi calculado com base em 2013 e inflação média de 6%. Ao final, a coluna se provou rentável em um período de dez anos e apresentou como destilado ácido acético de pureza glacial. Estudos iniciais sobre módulos de membranas de pervaporação foram realizados na tentativa de substituir ou até mesmo complementar a destilação. Os resultados obtidos podem servir de base para análises futuras deste tipo de separação, se fortemente embasados em estudos experimentais.

ABSTRACT

The traditional distillation method was analyzed both technically and economically for the separation of a binary mixture of 30% acetic acid and 70% n-butyle acetate in molar basis. The distillation column was modulated with the Rigorous Method and NRTL-HOC Model by Aspen Plus®. The investment cost estimation was based on the Bare Module Cost method and, for the profitability calculation, the cash flow was brought to NPV in a 2013 basis and 6% of average inflation. In the end, the column proved to be profitable in a 10 years period and presented as distillate glacial acetic acid. Initial studies of pervaporation membrane modules were made in order to substitute or even to work in addition with the column. The results achieved may be used as future analysis bases, if strongly combined with experimental data.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Consumo mundial de ácido acético em 1000 t/ano. Fonte: IHS Chemical estimates, base em 2013 [10].	13
Figura 2: Equilíbrio Líquido-Vapor: diagrama (T,x,y) de uma mistura binária a pressão constante. [9]	15
Figura 3: Diagrama e nomenclaturas para uma destilação contínua simples, com uma corrente de alimentação, um condensador total no topo e um evaporador na base.	17
Figura 4 – Estágio genérico de equilíbrio. O índice i refere-se ao componente i da mistura e o j ao estágio.	19
Figura 5: sentido do fluxo do vapor e do líquido na coluna	21
Figura 6: DC-W – largura do <i>downcomer</i> ; DC-CLEAR – downcomer clearance: altura em que há passagem do líquido; WEIR-HT – altura do weir: altura do anteparo ou dique de contenção	21
Figura 7: performance do prato através da determinação da eficiência de Murphree	24
Figura 8: (a) configuração contra-corrente. (b) design co-corrente.	26
Figura 9: casco-tubo com uma passagem no casco e uma no tubo (1-1)	26
Figura 10 – Esquema básico de um processo de separação por membrana	28
Figura 11 – Classificação dos processos de separação por membrana de acordo como diâmetro do poro e da molécula	29
Figura 12 – Esquema de um processo de eletrodialise	30
Figura 13 – Membrana de Pervaporação	31
Figura 14 - Evolução do CEPCI de 1991 a 2013	35
Figura 15 - Exemplo de um Fluxo de Caixa Acumulado	39
Figura 16: fluxograma do processo (PFD)	42
Figura 17: influencia da pressão sobre a diferença entre a temperatura de ebulição do ácido acético e do acetato de n-butila	43
Figura 18: Perfil de temperatura e pressão da coluna	45
Figura 19: perfil de composições da mistura binária vs. número de estágios	46
Figura 20: perfil da volatilidade relativa do ácido acético	46

Figura 21: fluxo de caixa acumulado	47
Figura 22: variação da seletividade em função da temperatura e da pressão de permeado (18, 30 e 70 mbar)	49
Figura 22 – Variação da taxa de refluxo da coluna em função do prato de alimentação	57
Figura 23: ELV isobárico para o sistema binário ácido acético/acetato de butila a 1 atm: dados experimentais e o modelo termodinâmico NRTL-HOC ..	62
Figura 24: Temperatura de bolha e de orvalho isobárico para o sistema binário ácido acético/acetato de butila a 1 atm: dados experimentais e o modelo NRTL-HOC.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: equipamentos do processo descrito no PFD	42
Tabela 2: especificações da coluna de destilação	43
Tabela 3: dimensionamento da coluna de destilação	44
Tabela 4: energia necessária no condensador e no reboiler da coluna, com suas respectivas áreas de troca	44
Tabela 5: trocador de calor de pré-aquecimento da corrente de entrada	44
Tabela 6 – Custos de Investimento Inicial e de Produção para a Iteração Ótima da Coluna	47
Tabela 7: condições de operação e seletividade necessária	50
Tabela 7 - Iterações 0, 1A e 1B da coluna	54
Tabela 8 - Iterações 2, 3, 4A, 4B, 5A, 5B da coluna	55
Tabela 9 – Iterações 4A e 6 da coluna	56
Tabela 10 – Iterações 6 e 7 da coluna	56
Tabela 11 – Parâmetros para cálculo do $Cp0$	58
Tabela 12 – Parâmetros B_1 e B_2 para cálculo do F_{BM}	58
Tabela 13 – Valores de F_M para cálculo do F_{BM}	58
Tabela 14 – Parâmetros para cálculo do Fator de Pressão	59
Tabela 15 – Valores de F_{BM}	59
Tabela 16 – Preços de Tratamento de Efluentes, Mão de Obra, Matéria Prima e Utilidades	59
Tabela 17 – Preço de Venda dos Produtos	59
Tabela 18: Parâmetros de iteração do NRTL para a mistura de ácido acético e acetato de butila	62
Tabela 19: parâmetros binários de Hayden O’Connel para o sistema ácido acético/acetato de butila	62
Tabela 20 - Parâmetros do Aspen para cálculo da pressão de vapor	63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Contextualização	12
1.2 A importância do ácido acético.....	12
1.3 Destilação.....	14
1.4 Separação por membrana	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. Equilíbrio Líquido-Vapor	15
2.2. Coluna de Destilação	16
2.2.1. Método rigoroso.....	18
2.2.2. Dimensionamento de uma coluna	20
2.3. Trocador de calor	25
2.4. Membranas	27
2.4.1. O processo de separação.....	27
2.4.2. Tipos de membranas.....	28
2.4.3. Tipos de processo	29
2.4.4. Pervaporação	31
2.5. Análise de Custos	33
2.5.1. Custos de Capital	34
2.5.2. Custos de Operação.....	37
2.5.3. Avaliação Econômica e Rentabilidade	38
3. METODOLOGIA E RESULTADOS.....	41
3.1. Coluna de Destilação	41
3.2. Separação por Membrana.....	47
4. CONCLUSÃO	51
5. REFERÊNCIAS	52
Apêndice 1 – Iterações da Coluna de Destilação	54
Anexo A – Fatores para o cálculo do Custo de <i>Bare Module</i>	58
Anexo B – Validação do modelo termodinâmico da Coluna	61

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

O ácido acético é um subproduto da destilação fracionada do petróleo com alto valor agregado que acaba sendo posteriormente descartado por evaporação durante a fabricação de asfalto. Por esse motivo, e pelo fato do petróleo ainda ser o combustível automobilístico mais utilizado atualmente, o estudo da obtenção de ácido acético glacial a partir do alcatrão é um tema bastante atual que possui o potencial de aumentar a rentabilidade e eficácia do processo de destilação fracionada do petróleo.

Estudos sobre o equilíbrio ácido acético, acetato de n-butila e água, visando a extração líquido-líquido do ácido acético presente no alcatrão utilizando o acetato de n-butila como solvente extrator, foram previamente realizados [1]. A saída dessa extração consiste em uma fase rica em acetato de butila e ácido acético, com quantidade desprezível de água e este trabalho consiste na análise da viabilidade, química, física e econômica da obtenção do ácido acético a partir desta mistura.

1.2 A importância do ácido acético

O ácido acético é um produto químico que apresentou um elevado crescimento de produção a partir dos anos 50, 60. Em um período de cinco anos, entre 1959 e 1964, houve um aumento de 75% na quantidade produzida de ácido acético, de 0,3 milhões para 0,5 milhões de toneladas por ano, com 140% de aumento no volume de vendas. Esse crescimento é resultado do surgimento de novas técnicas sintéticas de produção, já que houve decréscimos na produção a partir da madeira no mesmo período. A partir dessa época, a quantidade demandada e produzida aumentou cada vez mais, atingindo, atualmente, 13 milhões de toneladas por ano [2].

O maior uso do ácido acético no mundo é para a produção do monômero acetato de vinila (32% do total), que é utilizado posteriormente para a manufatura de polímeros para adesivos, roupas e tintas (látex). O segundo maior uso global, representando 22% do total, é para o processamento do ácido tereftálico, mais conhecido como PTA, utilizado como reagente para a

produção do polímero politereftalato de etileno (PET). A demanda de PTA está em grande crescimento atualmente, já que houve uma grande expansão na produção de garrafas PET, o que aumenta, naturalmente, a procura de ácido acético.

Outro uso importante, que representa 20% da demanda, é a produção de acetatos esterificados, tais como o acetato de etila e de butila, que podem ser usados como solventes para tintas e também no ramo têxtil. Além disso, 14% da produção do ácido acético é destinada para a produção de anidrido acético, usado para a manufatura de acetato de celulose. O mercado restante é voltado para outros propósitos, como ácido cloroacético (MCA), cetenos e derivados, produtos farmacêuticos, corantes e outras indústrias [2]. A figura a seguir indica o consumo brasileiro e os principais consumidores do ácido acético no mundo:

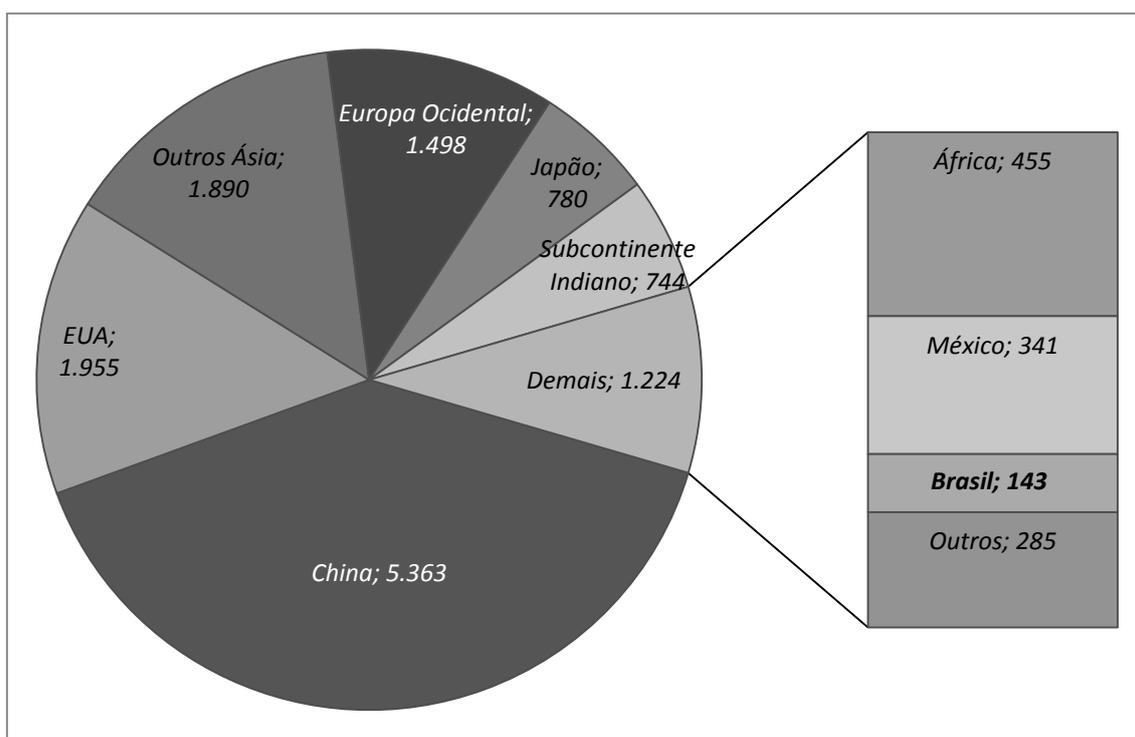


Figura 1 - Consumo mundial de ácido acético em 1000 t/ano. Fonte: IHS Chemical estimates, base em 2013 [10].

Fica evidente, portanto, que o consumo do ácido acético tem elevados índices no mercado atual e a tendência apresentada é de crescimento para as próximas décadas. Dessa forma, a sua manufatura e comercialização se tornam pontos de atenção na indústria química, com alto potencial lucrativo.

1.3 Destilação

A destilação é uma operação unitária amplamente utilizada na indústria química atualmente. Este método tem como objetivo a separação de compostos com volatilidades diferentes, baseando-se no equilíbrio termodinâmico que prediz diferenças de composição entre uma fase líquida em ebulição e o vapor formado por ela.

Embora seja um dos processos de separação mais utilizados, a destilação consome grandes quantidades de energia, devido à necessidade intensa de refrigeração e aquecimento e pode contribuir em mais de 50% do custo de operações de uma planta química. É evidente, portanto, que a busca pela melhora na eficiência de operação via otimização de processos é de extrema importância para a rentabilidade de uma indústria.

1.4 Separação por membrana

A separação por membranas consiste na restrição total ou parcial do transporte de uma ou mais espécies químicas presentes em uma fase. Embora os processos de separação com membranas já fossem conhecidos e utilizados em pequena escala desde 1930, seu desenvolvimento industrial é considerado relativamente recente, devido principalmente aos baixos fluxos de permeado resultantes das elevadas espessuras das membranas disponíveis [3].

A evolução do processo surgiu no final da década de 50 com o interesse na dessalinização de águas. Os pesquisadores Reid e Breton obtiveram boas retenções salinas a partir da osmose inversa em membranas de acetato de celulose e Loeb e Soujrirajan aperfeiçoaram a técnica de preparo desta membrana, aumentando o fluxo de permeado da água. Essas descobertas tornaram os processos de separação por membranas competitivos em comparação aos processos tradicionais de separação.

O desenvolvimento das membranas sintéticas compostas permitiu as primeiras aplicações industriais no início da década de 80. A Monsanto foi pioneira na utilização da técnica de permeação de gases (PG) e a empresa alemã GFK (atualmente Sulzer Chemtech) na pervaporação (PV) [4].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Equilíbrio Líquido-Vapor

Numa mistura de duas fases em equilíbrio, líquida e vapor, um componente de uma das fases está em equilíbrio com o mesmo componente na outra fase. A relação de equilíbrio depende da pressão, da temperatura e da composição da mistura na fase líquida. Para sistemas binários, esta relação de equilíbrio pode ser visualizada em diagramas de equilíbrio líquido-vapor (ELV).

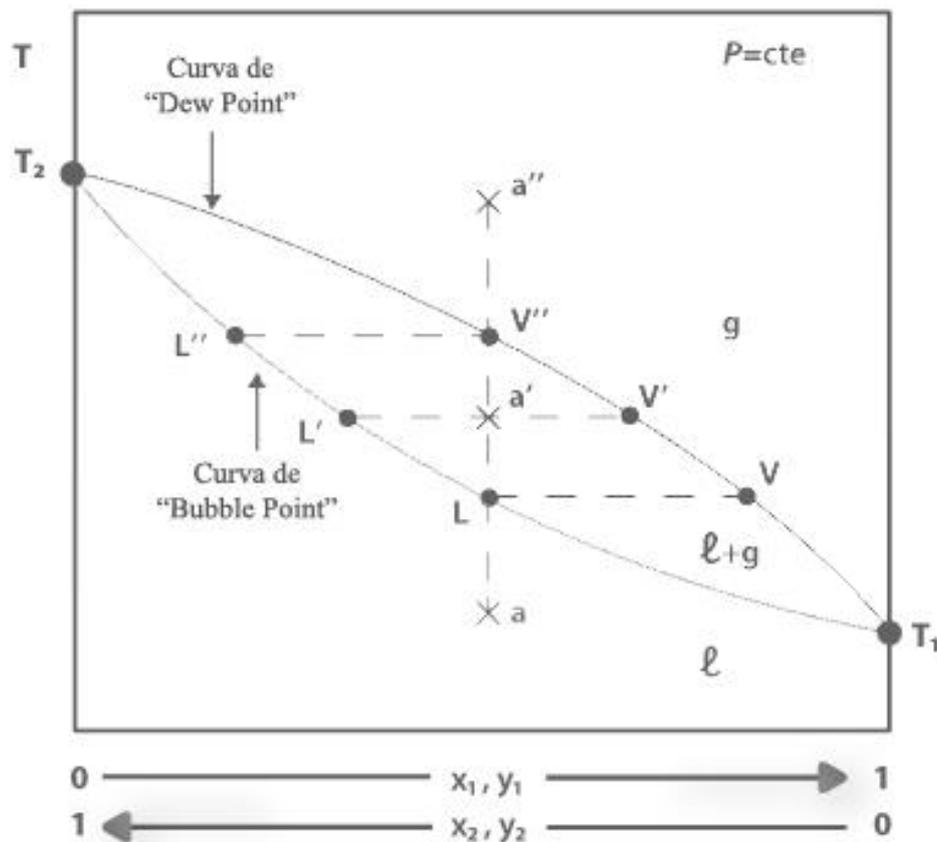


Figura 2: Equilíbrio Líquido-Vapor: diagrama (T, x, y) de uma mistura binária a pressão constante. [9]

Na figura acima, x e y referem-se à fração molar no líquido e no vapor, respectivamente. É interessante analisar a sequência de fenômenos que se observam quando se faz variar a temperatura numa mistura binária a pressão constante. Seja o diagrama (T, x, y) de uma mistura binária de componentes 1 e 2, ilustrado na Figura 2. Na figura os pontos T_1 e T_2 são, respectivamente, as temperaturas de vaporização das substâncias puras 1 e 2 à pressão P . A curva

$[T_1, V, V', V'', T_2]$ é a curva dos pontos de orvalho, ou *Dew Point*. A curva $[T_1, L, L', L'', T_2]$ é a curva dos pontos de bolha, ou *Bubble Point*.

Considerando o aquecimento da mistura líquida do ponto a, em que toda a mistura está no estado líquido, até o ponto a'', a mistura permanecerá no estado líquido até que ao atingir o ponto L, no qual aparece a primeira bolha de vapor. A esta temperatura a composição do líquido é aquela do ponto L e a composição das bolhas de vapor (a composição da fase gasosa em equilíbrio com o líquido) é a fração molar dada pela vertical do ponto V. A linha que une o ponto L e V é chamada de tie-line, que une pontos que correspondem a fases em equilíbrio. A fase gasosa V é mais rica no componente mais volátil do que a fase líquida L. Continuando a aumentar a temperatura, quando se atinge o ponto a', as composições do líquido e do vapor em equilíbrio passam a ser dadas pelos pontos L' e V', respectivamente. Este aumento de temperatura foi acompanhado de uma variação na composição da fase líquida, de L para L' (ao longo da curva dos pontos de bolha), e de uma variação na composição da fase gasosa, de V para V' (ao longo da curva de orvalho). Se a temperatura for aumentada ainda mais, em V'' desaparecerá a última gota de líquido, cuja composição é dada pela vertical no ponto L''. Em a'' todo o sistema estará na fase gasosa.

Portanto, a partir de um sistema inteiramente na fase líquida chega-se, por aquecimento isobárico, a um sistema com a mesma composição totalmente gasoso. Entre as temperaturas correspondentes às temperaturas de bolha e de orvalho, os sucessivos aumentos de temperatura dão origem a duas fases, líquido e vapor, em equilíbrio, mas de diferente composição. É neste fato que se fundamenta a separação de misturas voláteis por destilação.

2.2. Coluna de Destilação

Operações de separação atingem seu objetivo pela criação de duas ou mais regiões coexistentes que diferem em temperatura, pressão, composição e/ou fases. Cada espécie molecular na mistura a ser separada se comporta de maneira única às condições presentes nessas regiões. Consequentemente, quando o sistema se move em direção ao equilíbrio, cada composto estabelece diferentes concentrações, o que resulta na separação entre eles.

A operação de separação chamada destilação utiliza fases líquida e vapor na mesma temperatura e pressão para as regiões coexistentes. Diversos tipos de tecnologias como empacotamentos aleatórios ou estruturados e placas ou pratos são utilizados para garantir o contato eficiente entre as duas fases. Os pratos, em inglês chamado de 'trays', são empilhados e fechados por um vaso cilíndrico para formar uma coluna. Esta pode operar em modo contínuo ou em batelada, dependendo de inúmeros fatores como escala e flexibilidade de operação e sólidos presentes na alimentação. Uma coluna típica de destilação, juntamente com seus equipamentos externos, é apresentada a seguir:

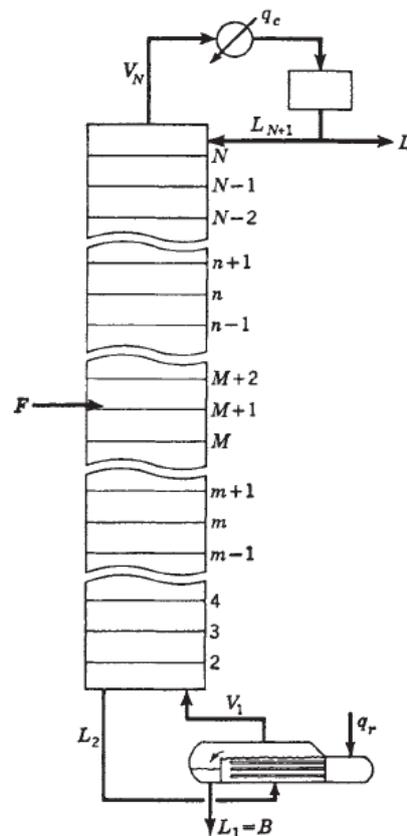


Figura 3: Diagrama e nomenclaturas para uma destilação contínua simples, com uma corrente de alimentação, um condensador total no topo e um evaporador na base.

A corrente de alimentação (F), que deve ser separada, é introduzida em um ou mais pontos ao longo da coluna. Por causa da diferença de densidade entre a fase vapor e a fase líquida, o líquido escoar no sentido da força da gravidade, ou seja, para baixo, enquanto o vapor flui para o topo da coluna, havendo contato com o líquido em cada prato da coluna.

O líquido que atinge a base da coluna é parcialmente vaporizado no evaporador para fornecer o *boil-up*, que garante o fluxo de vapor ascendente

na coluna. O restante do líquido é retirado como produto do fundo, conhecido por resíduo. O vapor que chega ao topo da coluna é resfriado e condensado no condensador. Parte do líquido é retornado à coluna como refluxo, para fornecer a vazão de líquido descendente. O restante é retirado como destilado, ou produto do topo. A razão entre essas duas vazões é chamado de razão de refluxo. Em alguns casos, quando se deseja obter o destilado na fase vapor, apenas parte do vapor que chega ao topo é condensado. Essa configuração dos fluxos em uma coluna de destilação garante o contato contra-corrente entre as correntes de vapor e de líquido em todas as pratas. Cada prato é considerado como um estágio teórico, no qual há equilíbrio termodinâmico entre as fases.

O componente que possui o menor ponto de ebulição tende a se concentrar na fase vapor, enquanto o mais pesado, ou seja, com maior ponto de ebulição, se concentra na fase líquida. O resultado é uma fase vapor que, ao subir pela coluna, se torna rica em componentes mais leves e uma fase líquida que aumenta gradativamente a concentração dos mais pesados ao descer pela coluna. A separação global alcançada entre o destilado e o resíduo depende, principalmente, da volatilidade relativa dos componentes, do número de pratas em cada seção da coluna e a razão entre a vazão de líquido e vapor.

Quando há apenas uma alimentação, a coluna é dividida em duas seções: retificação e esgotamento. A primeira, também conhecida como seção de enriquecimento, é a parte da coluna acima do ponto de entrada, e abaixo deste, a seção de esgotamento.

A destilação em batelada é mais aconselhada para pequenas vazões ou em produções sazonais. Neste modo de operação, a alimentação é disposta em um recipiente que fornece o vapor para a coluna. O vapor que sai no topo da coluna é condensado para gerar o refluxo líquido de volta ao sistema e para obter o destilado. Em condições normais de operação, o destilado é a única corrente de saída do sistema.

2.2.1. Método rigoroso

Para modelar uma coluna de destilação e possibilitar, assim, o seu dimensionamento, há diversos métodos de resolução. Dentre eles, os mais conhecidos são os métodos *shortcut* e métodos rigorosos. O método *shortcut* é

largamente utilizado para fornecer estimativas iniciais da razão de refluxo, do número de estágios e do estágio de alimentação. O Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) e o Kremser são métodos usuais para este caso. Os métodos rigorosos, por sua vez, baseiam-se nos balanços de massa e de energia em cada estágio de equilíbrio. Este esquema constitui o modelo MESH – balanços de massa, M; equações de equilíbrio líquido-vapor, E; somatório das frações molares igual a 1, S; e balanços de entalpia, H. A figura abaixo apresenta o esquema genérico de um estágio em equilíbrio, com as suas correntes de entrada e de saída.

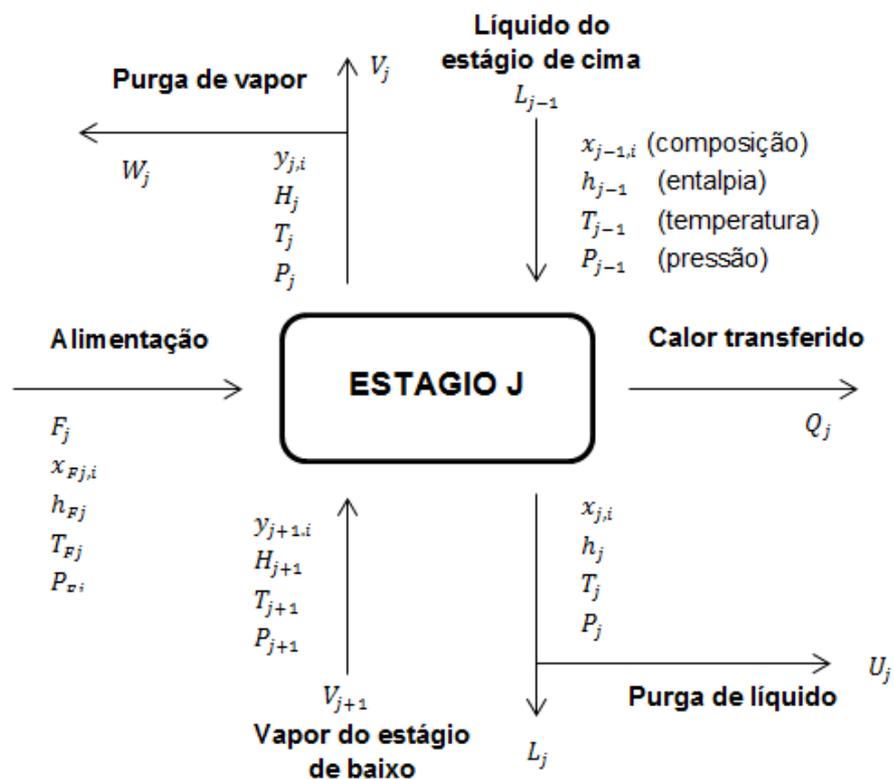


Figura 4 – Estágio genérico de equilíbrio. O índice *i* refere-se ao componente *i* da mistura e o *j* ao estágio.

O método rigoroso é capaz de descrever colunas com múltiplas alimentações e vários produtos intermédios, além dos produtos da base e do topo da coluna, bem como troca de calor em andares intermédios, além dos calores trocados no condensador e no evaporador. Para cada estágio, são estabelecidos balanços mássicos, balanços entálpicos e relações de equilíbrio (modelo MESH), cuja resolução permite obter o perfil de vazões, composições e temperatura ao longo da coluna. As equações MESH para um estágio genérico são:

$$M: L_{j-1}x_{j-1,i} + V_{j+1}y_{j+1,i} + F_jx_{F,j,i} = (L_j + U_j)x_{j,i} + (V_j + W_j)y_{j,i} \quad (1)$$

$$E: y_{j,i} = K_{j,i}x_{j,i} \quad (2)$$

$$S: \sum_i y_{j,i} = 1 \quad ; \quad \sum_i x_{j,i} = 1 \quad (3)$$

$$H: L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} + F_jh_{Fj} - Q_j = (L_j + U_j)h_j + (V_j + W_j)H_j \quad (4)$$

$$i = 1, n \quad (5)$$

O índice i se refere ao componente i da mistura, de um total de n componentes e o índice j se refere ao estágio de equilíbrio, num total de N estágios. As variáveis L, V, F, U e W , se referem a vazões molares do líquido, vapor, alimentação, purga de líquido e purga de vapor, respectivamente. y e x são as concentrações molares no vapor e no líquido, respectivamente. A entalpia da fase líquida é representada por h e a entalpia da fase vapor por H . A variável K é a razão de equilíbrio. O modelo termodinâmico escolhido calcula esta razão de equilíbrio para cada estágio e as entalpias do líquido e do vapor, que dependem das concentrações, temperatura e pressão.

Normalmente, para o cálculo de uma coluna, são dados o número de estágios teóricos N , as características da vazão de alimentação (F, x_F, T_F), pressão no primeiro prato da coluna (condensador), estágio de alimentação, U_j, W_j e Q_j (exceto nos trocadores de calor). Portanto, o número de graus do sistema é igual a dois [5]. Pode-se, por exemplo, determinar a razão de refluxo e a vazão de destilado para obter o restante das variáveis.

2.2.2. Dimensionamento de uma coluna

Após a determinação de todas as variáveis da coluna necessárias para realizar uma determinada separação, obedecendo às especificações definidas, é necessário realizar o dimensionamento da coluna. O dimensionamento refere-se à determinação do diâmetro e da altura da coluna, assim como ao dimensionamento das unidades de troca de calor - condensador e evaporador.

Para facilitar a visualização do escoamento do vapor e do líquido na coluna e ilustrar as principais dimensões relacionadas ao prato de uma coluna, são mostradas as figuras a seguir:

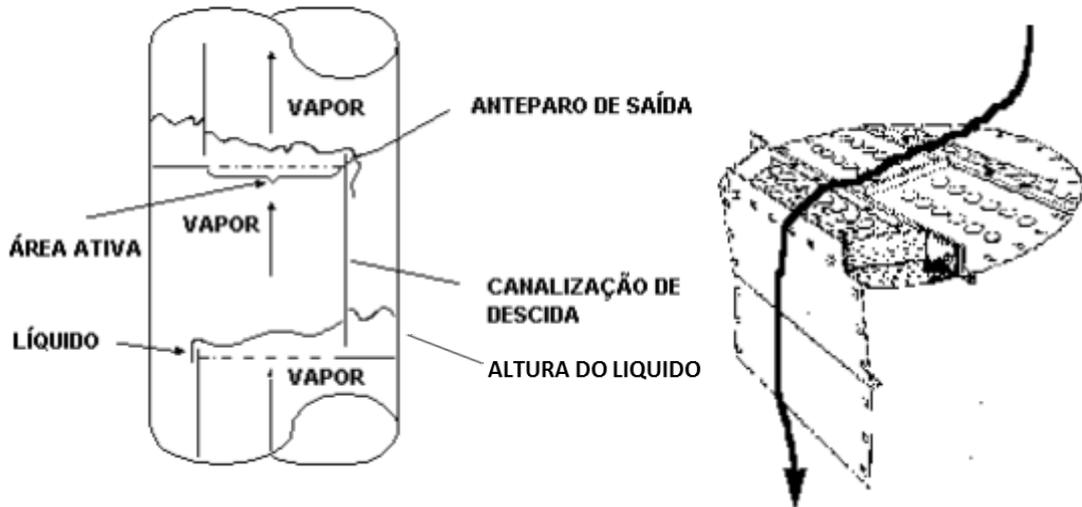


Figura 5: sentido do fluxo do vapor e do líquido na coluna

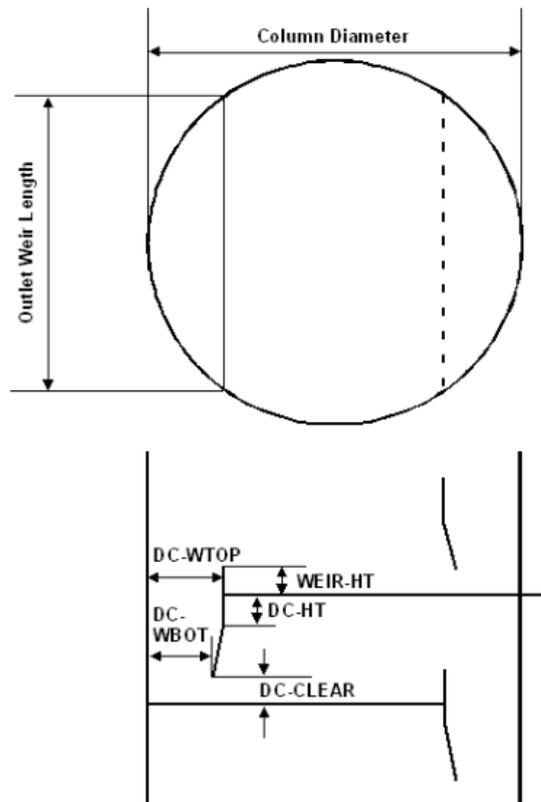


Figura 6: DC-W – largura do *downcomer*; DC-CLEAR – downcomer clearance: altura em que há passagem do líquido; WEIR-HT – altura do weir: altura do anteparo ou dique de contenção

No esquema ilustrado acima, cada prato tem duas canalizações de descida, uma em cada lado, e são chamadas de *downcomers*. O líquido cai por

gravidade do prato superior, e escoar para o prato inferior através dos *downcomers*. O fluxo através de cada placa é mostrado na Figura 5. Um dique de contenção ou anteparo de saída, também conhecido como *weir*, assegura que o líquido permaneça no prato e deve ser projetado de modo que o líquido mantenha uma altura apropriada. O vapor que flui para cima da coluna através da bandeja é forçado a passar através do líquido pelas aberturas das placas. A área reservada para a passagem do vapor no prato (retirando a área dos *downcomers*) é chamada de área ativa do prato. Há diversas maneiras de configurar o escoamento do líquido no prato. A Figura 6 ilustra uma passagem de líquido por prato. No entanto, é possível haver até quatro passes.

Há três tipos de pratos que são mais conhecidos: perfurado, válvula e *bubble cap*. O prato perfurado e válvula é recomendado para vazões de trabalho maiores. Para a coluna ter um bom funcionamento e operar de forma estável, as vazões de líquido e vapor têm que ser controladas de forma a garantir que:

- O vapor se escoar apenas através das perfurações dos pratos;
- O líquido se escoar apenas através dos *downcomers*, ou canalização de descida;
- O líquido não escorra através das perfurações dos pratos (*weeping/dumping*);
- O líquido não seja arrastado pelo vapor que sobe na coluna (*entrainment*);
- Não haja acúmulo excessivo de líquido no prato (*flooding*)

Para obedecer aos requisitos enunciados acima a coluna tem de ser devidamente dimensionada. O layout do interior da coluna é uma tarefa complexa, mas o dimensionamento preliminar da coluna pode ser feito recorrendo a correlações empíricas e heurísticas aproximadas, o que permite a chegar a bons resultados. Este dimensionamento preliminar de uma coluna de destilação implica calcular, ainda que de forma aproximada, os seguintes parâmetros:

- Eficiência dos pratos
- Tamanho dos pratos e seus espaçamentos

- Diâmetro da coluna;
- Altura da coluna;
- Queda de pressão na coluna.

A eficiência, ou rendimento de um prato, depende da eficiência da transferência de massa entre o líquido e o vapor em contato no prato. Como tal, o rendimento vai necessariamente depender das propriedades físicas da mistura, da geometria dos pratos e das vazões de líquido e de vapor que atravessam o prato. Uma abordagem rigorosa a este problema exige o conhecimento detalhado da hidrodinâmica dos fluidos através do prato. A Equação de O'Connell permite obter uma estimativa grosseira da eficiência global de uma coluna de pratos (E_0), simplesmente a partir do conhecimento da viscosidade da alimentação líquida (μ_F), à temperatura média da coluna, e da volatilidade relativa média entre os componentes chaves [6].

$$E_0 = 0,51 - 0,325 \log_{10}(\mu_F \bar{\alpha}_{LK/HK}) \quad (6)$$

$$E_0 = \frac{N_{teórico}}{N_{pratos}} \times 100 \quad (7)$$

A eficiência normalmente utilizada na indústria refere-se à eficiência de Murphree. Para atingir separações com eficiências razoáveis, recomenda-se dimensionar colunas com pratos perfurados para 80% de afogamento [7]. A figura abaixo representa as diferentes performances da coluna, determinadas pela eficiência de Murphree.

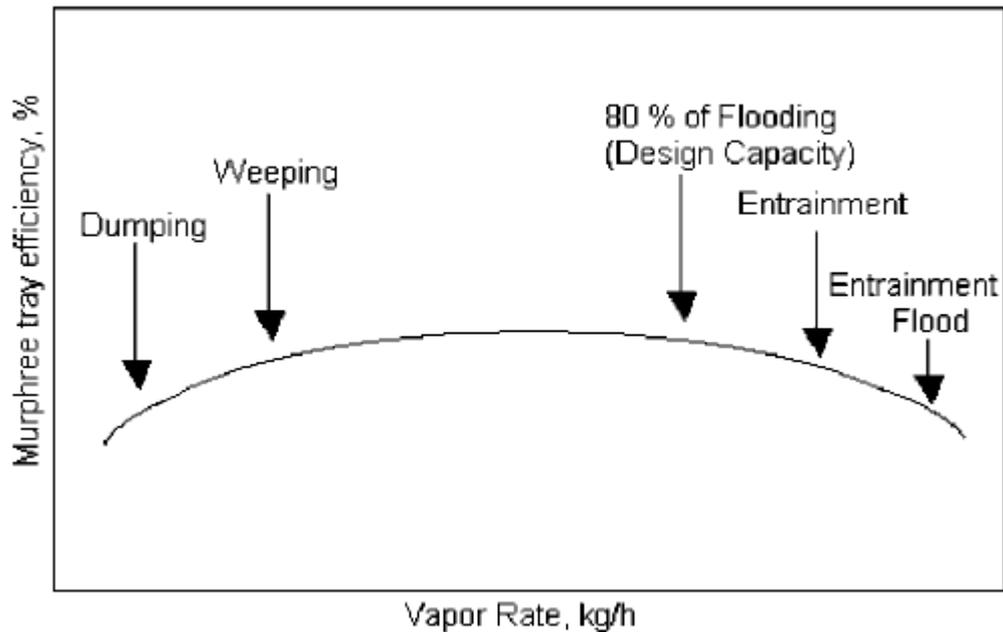


Figura 7: performance do prato através da determinação da eficiência de Murphree

Outro parâmetro importante para o dimensionamento de uma coluna é o espaçamento entre pratos. Habitualmente usam-se espaçamentos entre 0,15 e 1 metro. Para colunas de diâmetro superior a 1 metro usam-se, normalmente, espaçamentos entre 0,3 e 0,6 metros [8]. A altura da coluna é resultado do número de pratos da coluna multiplicado pelo espaçamento entre eles. Recomendações heurísticas indicam que o limite de altura de uma coluna gira em torno de 53 metros, por causa da força de arraste do vento e considerações de fundação da coluna. O diâmetro da coluna pode ser estipulado para atender o parâmetro de afogamento (80%). A razão entre a altura da coluna e o diâmetro deve ser menor que 30 [8].

Para que o vapor escoe desde a base até ao topo da coluna, deve haver, necessariamente, um gradiente de pressão ao longo da coluna. Normalmente, na determinação do número de andares teóricos, esta queda de pressão não é contabilizada. Contudo, o valor da queda de pressão é um parâmetro importante no dimensionamento final da coluna.

A queda de pressão é, de modo geral, expressa em termos da queda de pressão em cada prato, cerca de 700 Pa. Esta informação é muitas vezes fornecida pelo fabricante, mas existem métodos para estimar a queda de pressão em cada prato em função de seu tipo [6]. A queda de pressão no prato engloba duas parcelas: a queda de pressão no prato seco, h_d , relacionada ao

atrito relativo à passagem do vapor pelas restrições do prato (orifícios) e a queda de pressão associada à altura de líquido que o vapor tem que atravessar, h_L . O termo h_d pode ser obtido com base com na equação do escoamento de um gás através de um orifício, enquanto h_L tem que incluir também o efeito da tensão superficial do líquido e do borbulhamento do vapor no líquido.

2.3. Trocador de calor

Um trocador de calor é um equipamento no qual ocorre uma troca térmica entre dois fluidos, normalmente separados por uma parede. Realizando o balanço global de energia de um dos fluidos entre a entrada e a saída do trocador, supondo estado estacionário e inexistência de trabalho de eixo, o calor trocado corresponde à variação de entalpia:

$$Q = \dot{m}(h_e - h_s) \quad (8)$$

Onde \dot{m} é a vazão do fluido e h a entalpia específica do mesmo. Este calor deve ser equivalente ao calor calculado pela equação do trocador de calor, onde U é o coeficiente global de troca térmica, A é a área disponível de troca, ΔT_{lm} é a diferença média logaritmica das temperaturas e F é um número inteiro entre 0 e 1 que mede o quanto o arranjo em questão se distancia de um arranjo contracorrente, sendo igual a 1 nesse caso.

$$Q_{trocador} = UAF\Delta T_{lm} \quad (9)$$

O coeficiente global de troca térmica (U) pode ser calculado por modelos teóricos ou estimado com base em processos usuais de troca de calor já existentes, o que normalmente resulta em boas estimativas. A diferença média logaritmica é dada por:

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln\left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)} \quad (10)$$

Esta equação é resultado do perfil de temperaturas em uma determinada troca de calor. A figura abaixo apresenta dois modelos, contra-corrente e co-corrente.

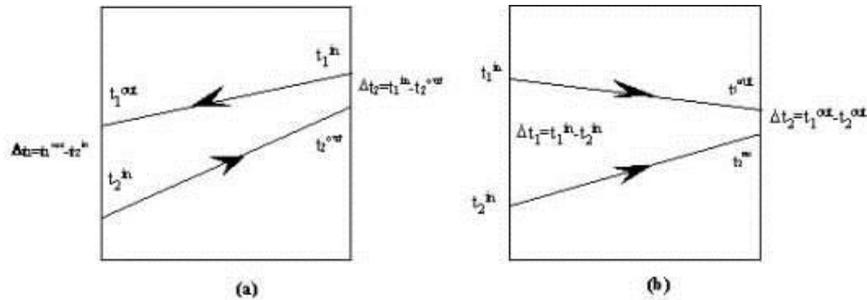


Figura 8: (a) configuração contra-corrente. (b) design co-corrente.

Há diversos equipamentos para conduzir uma troca de calor. Unidades comerciais variam de pequenos equipamentos, como os trocadores de calor *double-pipe*, com áreas de trocas menores que 1 m^2 , a enormes caldeiras, com áreas que podem chegar a 100.000 m^2 . O trocador de calor mais comum são os cascos-tubos, com configurações que podem variar de 10 a 1000 m^2 [8]. O esquema mais simples de um trocador do tipo casco-tubo, com uma passagem no casco e uma no tubo (arranjo 1-1) é apresentado a seguir:

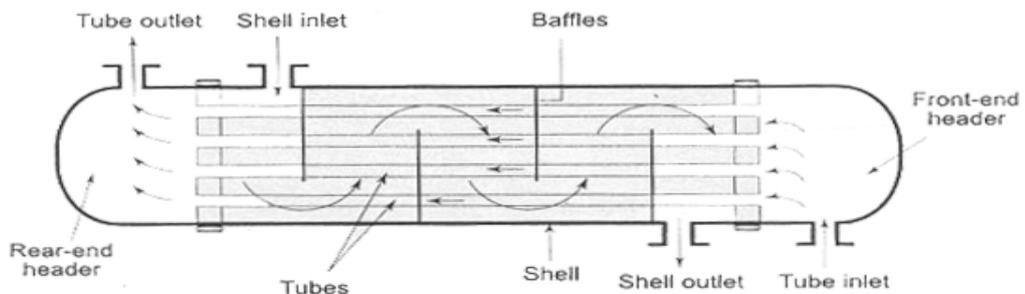


Figura 9: casco-tubo com uma passagem no casco e uma no tubo (1-1)

O termo F na equação (9) varia de acordo com o arranjo escolhido para o casco-tubo, ou seja, com o número de passagem tanto no casco como no tubo e com as temperaturas de entrada e saída. Para qualquer arranjo, com N_{shell} cascos em série e $2N_{shell}$ passagens no tubo por casco, o valor de F é dado por:

$$F = \frac{\sqrt{R^2 + 1} \ln\left(\frac{1-P}{1-RP}\right)}{(R-1) \ln\left[\frac{2-P(R+1-\sqrt{R^2+1})}{2-P(R+1+\sqrt{R^2+1})}\right]} \quad (11)$$

$$R = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1} \quad (12)$$

T_1 e T_2 é a temperatura de entrada e de saída do fluido quente, respectivamente. t_1 e t_2 é a temperatura de entrada e saída do fluido frio, respectivamente. Quando a razão de capacidade for diferente de 1, ou seja, $R \neq 1$, a eficácia dada por:

$$P = \frac{1 - X^{N_{shell}}}{R - X^{N_{shell}}} \quad (13)$$

$$X = \frac{P_o R - 1}{P_o - 1} \quad (14)$$

$$P_o = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1} \quad (15)$$

Para $R=1$, a eficácia é definida como:

$$P = \frac{P_o}{N_{shell} - P_o(N_{shell} - 1)} \quad (16)$$

2.4. Membranas

2.4.1. O processo de separação

Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma membrana, ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria [4]. A fase que atravessa a membrana é chamada de permeado e a fase que a by-passa é denominada resíduo. Atualmente, os dois modelos mais conhecidos para descrever o processo de separação de membranas são o de peneira molecular e solução-difusão.

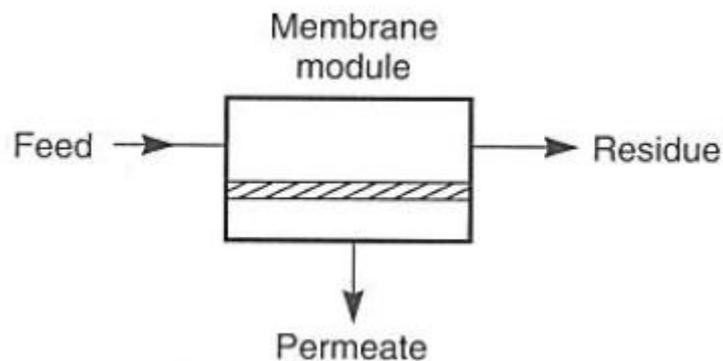


Figura 10 – Esquema básico de um processo de separação por membrana

2.4.2. Tipos de membranas

Uma série de características deve ser levada em consideração na escolha da membrana a ser utilizada em determinado processo. Os tipos de materiais utilizados na fabricação, a natureza morfológica e os parâmetros relativos às suas propriedades de transporte, são alguns dos fatores que devem ser estudados para determinar o tipo de membrana que mais se adequa aos objetivos propostos.

A maioria das membranas sintéticas comerciais é composta de materiais poliméricos, contudo também existem membranas produzidas a partir de compostos inorgânicos. Estas são, em geral, mais caras do que as poliméricas, porém mais fáceis de limpar e de maior vida útil.

As membranas também podem ser caracterizadas em isotrópicas e anisotrópicas, sendo que a última apresenta uma camada fina suportada sobre a estrutura porosa, com menos ou sem poros, chamada de pele. Se ambas as regiões são feitas do mesmo material, a membrana é classificada como anisotrópica integral, caso contrário como anisotrópica composta. As membranas isotrópicas apresentam apenas uma camada.

À parte da classificação anterior, as membranas também podem ser diferenciadas em porosas ou densas. Nas densas, devem-se levar em consideração as características físico-químicas da membrana e das substâncias a serem separadas e a espessura do filme. Nas membranas porosas, a porosidade superficial, a distribuição dos poros e também a espessura são parâmetros essenciais.

2.4.3. Tipos de processo

Os processos industriais de separação por membrana mais conhecidos são: osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração, eletrodialise, permeação gasosa e pervaporação.

Os três primeiros processos têm como força motriz o gradiente de pressão e diferem entre si basicamente no diâmetro médio dos poros da membrana. Na osmose reversa, os poros da membrana são tão pequenos (3 a 5 Å de diâmetro) que o soluto permeia a membrana através da sua dissolução no material polimérico, contra o gradiente de concentração. Nesse caso, a separação ocorre devido à diferença de solubilidade e mobilidade na membrana. Já na ultra e microfiltração, as moléculas de menor diâmetro passam pelos poros da membrana enquanto as maiores ficam retidas, como em uma filtração convencional.

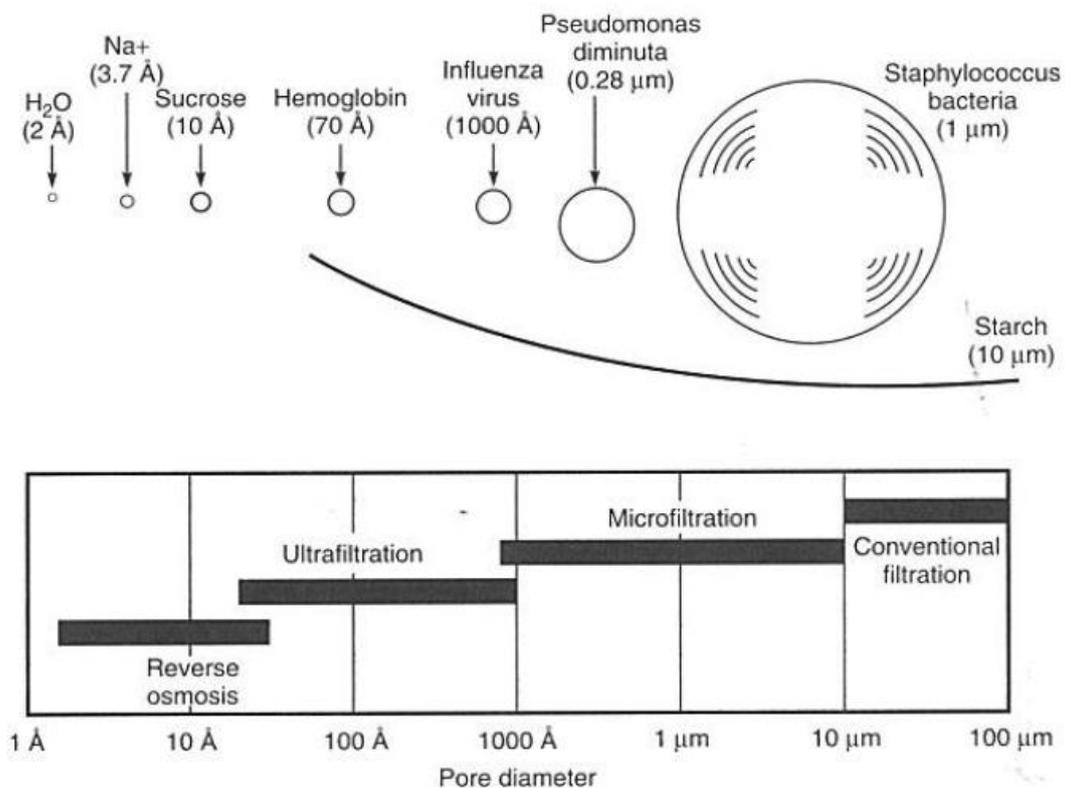


Figura 11 – Classificação dos processos de separação por membrana de acordo com o diâmetro do poro e da molécula

O processo de eletrodialise consiste no rearranjo de membranas catiônicas e aniônicas alternadamente entre um anodo e um catodo. A solução é inserida

entre as células (par catiônico-aniônico) e uma diferença de potencial é mantida através dos eletrodos. Deste modo, os cátions migram em direção ao catodo, ultrapassando a membrana catiônica e ficando retidos na membrana aniônica. Por sua vez, os ânions migram em direção ao anodo, ultrapassando a membrana aniônica e ficando retidos na membrana catiônica. O resultado final é uma célula repleta de íons, enquanto a célula adjacente apresenta uma solução livre de íons.

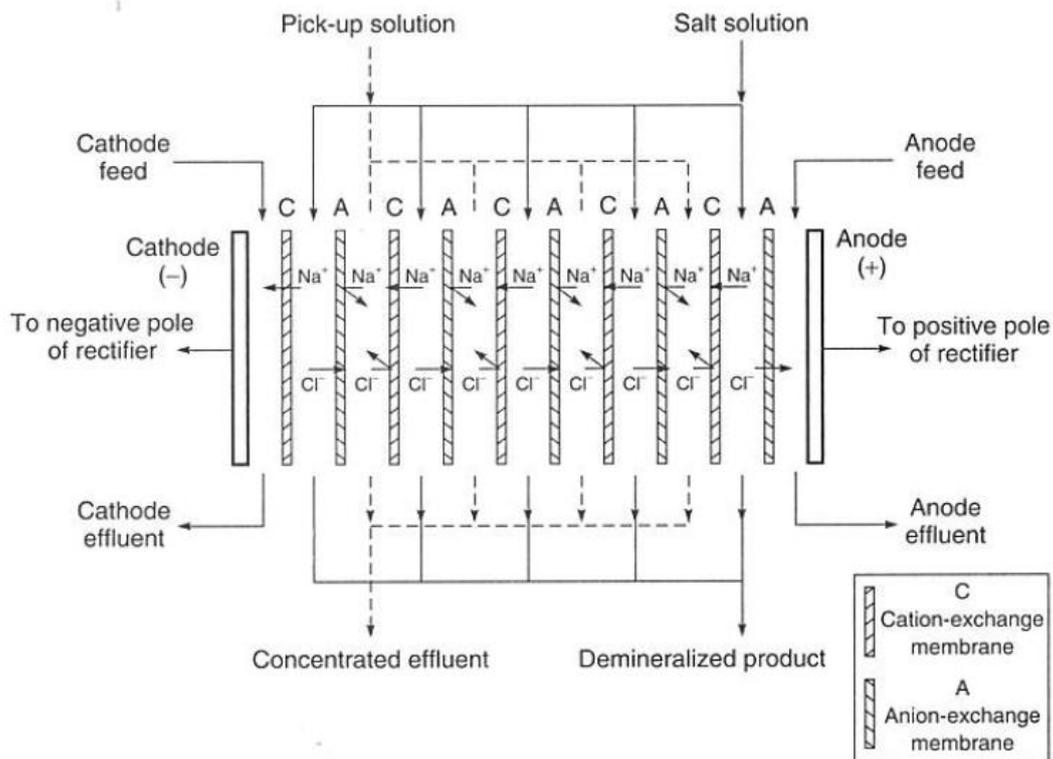


Figura 12 – Esquema de um processo de eletrodialise

Os processos de permeação gasosa e pervaporação têm seu desenvolvimento mais recente e restrito a determinados tipos de misturas, uma vez que ambos utilizam membranas densas e de permeabilidade seletiva a uma determinada espécie. A permeação gasosa consiste em fazer passar uma mistura gasosa de pressão elevada através da membrana com seletividade a determinadas espécies, que constituirão o permeado. Os demais compostos formarão o resíduo. Na pervaporação, a mistura líquida entra em contato com uma face da membrana e o permeado é removido em forma de vapor pelo

outro lado. A força matriz do processo é a baixa pressão do lado do permeado, devido ao resfriamento e condensação do vapor permeado.

Outros processos de separação por membrana também podem ser citados, como o transporte facilitado que ainda se encontra em desenvolvimento e a utilização de membranas na área da saúde, como na hemodiálise, pulmões artificiais e administração controlada de medicamentos.

2.4.4. Pervaporação

No processo de pervaporação, uma mistura líquida entra em contato com a membrana e o permeado é removido como vapor pelo outro lado. O transporte é induzido pela diferença de pressão entre a alimentação. Essa diferença pode ser parcialmente obtida pela condensação do vapor permeado e complementada com a utilização de uma bomba de vácuo.

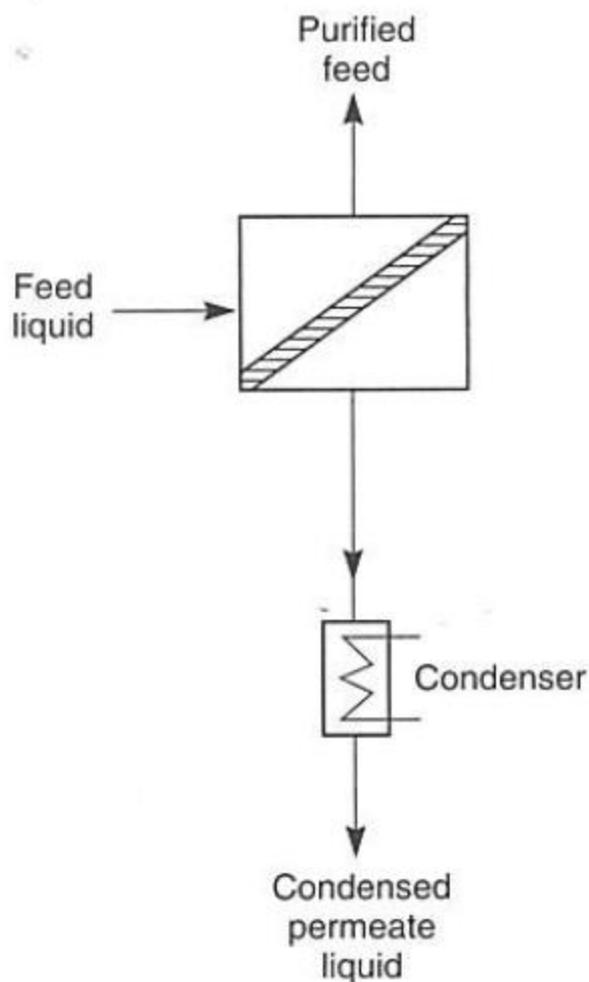


Figura 13 – Membrana de Pervaporação

O método da pervaporação pode ser aplicado na separação de misturas azeotrópicas, com pontos de ebulição próximos, isoméricas e sensíveis ao calor e é separado em três classificações: remoção de compostos voláteis de soluções aquosas, desidratação de misturas tipo água-compostos orgânicos e separação de misturas tipo orgânico-orgânico. Entre suas principais aplicações industriais é possível citar a remoção de pequenas quantidades de compostos orgânicos voláteis de água contaminada e a desidratação de etanol concentrado. Estudos sobre a separação de misturas orgânicas como bezeno e cicloexano começam a ganhar maior visibilidade na indústria.

O princípio da pervaporação é descrito pelo modelo de solução-difusão abaixo:

$$J_i = \frac{P_i^G}{l} (p_{i,a} - p_{i,p}) \quad (17)$$

Onde J_i é o fluxo de permeado, l a espessura da membrana, P_i^G é o coeficiente de permeabilidade entre a membrana e o gás permeado, $p_{i,a}$ é a pressão parcial do composto i na alimentação e $p_{i,p}$ no permeado. A mesma equação pode ser escrita para o composto j .

É possível notar pela equação (17) que o processo de pervaporação possui duas forças motrizes: a diferença entre pressões dos dois lados da membrana ($p_{i,a} - p_{i,p}$) e a permeabilidade da membrana em relação à espessura P_i^G/l .

Determinadas a temperatura de entrada e pressão do permeado é possível obter as pressões parciais do composto i pelas relações abaixo, que são análogas para o composto j .

$$p_{i,a} = x_i \gamma_i P_i^{Sat}(T) \quad (18)$$

$$p_{i,p} = y_i P \quad (19)$$

Onde x_i e y_i são as concentrações do composto i na alimentação e no permeado respectivamente, γ_i é o coeficiente de atividade do composto i calculado pelo modelo NRTL, $P_i^{Sat}(T)$ é a pressão de vapor saturado para uma determinada temperatura e P é a pressão do permeado.

Além disso, a razão entre os fluxos de permeado dos compostos i e j pode ser definida tanto em função da seletividade da membrana (α), quanto pela razão das pressões parciais no permeado, como abaixo:

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{P_i^G (p_{i,a} - p_{i,p})}{P_j^G (p_{j,a} - p_{j,p})} = \alpha \frac{(p_{i,a} - p_{i,p})}{(p_{j,a} - p_{j,p})} = \frac{p_{i,p}}{p_{j,p}} \quad (20)$$

A seletividade de uma membrana é a razão entre as permeabilidades dos compostos a serem separados e depende do material do qual a membrana é constituída e dos componentes presentes na mistura. Quanto maior a seletividade da membrana, melhor é a separação.

Após a escolha da membrana adequada, a área necessária pode ser calculada:

$$A = \frac{\text{vazão de permeado desejada}}{J_i} \quad (21)$$

É importante ressaltar que o mecanismo de cálculo não é fiel à realidade devido a diversos fatores, como a diversidade de membranas existentes, o fato das membranas não apresentarem a mesma densidade em toda a sua extensão e a complexidade de predição do modelo de difusão no interior da membrana. Dessa forma, estudos experimentais são de essenciais ao projetar uma membrana de pervaporação.

2.5. Análise de Custos

A análise de custos é de extrema importância em um projeto de engenharia química. É a partir dela que será determinada a rentabilidade do projeto e será dada a recomendação final de implementação, ou não, da planta ou reforma. Ela pode ser dividida em custos de capital, custos de operação e análise econômica e de rentabilidade.

2.5.1. Custos de Capital

Os custos de capital, ou custos de investimento inicial são aqueles que compreendem todas as atividades necessárias para a instalação de uma planta industrial, como a compra dos equipamentos, instalação, frete, etc.

De acordo com Turton [8], para os custos de compra dos equipamentos, o método de estimativa com maior precisão é a cotação dos preços com um vendedor de equipamentos. O segundo método mais eficaz é a comparação com dados de preço de equipamentos equivalentes previamente adquiridos. Outra técnica ainda bastante eficiente é utilizar gráficos e equações disponíveis na literatura para calcular o preço previsto de equipamentos. Independentemente do método de estimativa utilizado, todos os dados de custo de equipamentos devem ser ajustados de acordo com a inflação desde a cotação.

As mudanças nos preços dos equipamentos com o passar do tempo podem ser explicadas pela desvalorização da moeda. Porém, elas não afetam igualmente todos os produtos disponíveis no mercado. Dessa forma, é necessário escolher um índice que seja condizente com as mudanças no nível de preços dos equipamentos de operação unitária da indústria química. Os dois índices de custo mais conhecidos e utilizados nesses casos são Marshall and Swift Equipment Costs Index (MSECI) e Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). A atualização de preços segue a relação abaixo:

$$C_2 = C_1 \left(\frac{I_2}{I_1} \right) \quad (22)$$

Onde C_2 é o custo atual, C_1 é o custo referência em determinado ano, I_2 é o índice escolhido na data atual e I_1 é o mesmo índice para a data de referência. A evolução do CEPCI desde 1991 até 2013 pode ser observada na Figura 14.

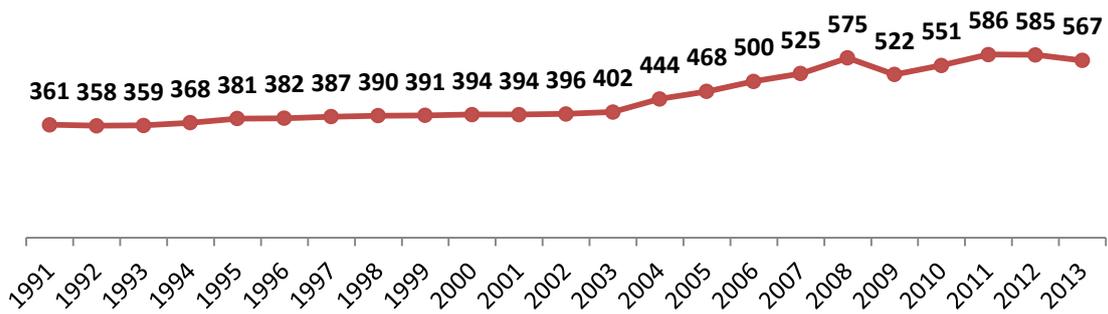


Figura 14 - Evolução do CEPCI de 1991 a 2013

O método do Bare Module Cost é um dos mais utilizados quando a cotação de preços de equipamentos reais não está disponível ou é de difícil acesso. Ele leva em consideração tanto as despesas diretamente ligadas ao projeto – custo de compra, custo dos materiais, custo da quantidade de homens/hora necessários para a instalação, etc – quanto as despesas indiretas – frete, seguro, taxas, custos de overhead de construção – além dos custos da engenharia – taxas, contingências e construção e manutenção de instalações auxiliares.

Para um trocador de calor, o custo de compra C_p^0 pode ser descrito pelo método do *Bare Cost Module*, seguindo a seguinte equação:

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad (23)$$

Onde A é a área do trocador de calor e K_1 , K_2 e K_3 são parâmetros encontrados no Anexo A.

Para determinar o fator de pressão F_p do trocador, utiliza-se a seguinte relação:

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10}(P) + C_3 [\log_{10}(P)]^2 \quad (24)$$

Onde P é a pressão de operação do trocador de calor e C_1 , C_2 e C_3 são parâmetros encontrados no Anexo A.

Para calcular o Fator de Bare Module F_{BM} para o trocador, têm-se a seguinte equação:

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_P \quad (25)$$

Onde F_M é o fator de material do trocador de calor e B_1 e B_2 são parâmetros encontrados no Anexo A.

O custo de Bare Module do trocador é finalmente dado por:

$$C_{BM} = C_p^0 F_{BM} \quad (26)$$

Para o custo de uma coluna de destilação, é necessário determinar o custo da torre e dos pratos separadamente.

Para a torre, podem-se utilizar as mesmas equações do trocador de calor, com exceção do Fator de Pressão $F_{p,torre}$, que deve seguir a seguinte fórmula:

$$F_{p,torre} = \frac{\frac{(P+1)D}{2[850 - 0,6(P+1)]} + 0,00315}{0,0063} \quad \text{para } e_{torre} > 0,0063m \quad (27)$$

Onde P é a pressão na torre. Para $F_{p,torre} < 1$, a espessura da parede é menor do que 0,0063 metros e, então, pode-se considerar $F_{p,torre} = 1$.

Para os pratos da coluna, determina-se o custo de compra pela equação (23) e o Custo de Bare Module, pela seguinte relação:

$$C_{BM} = C_p^0 N F_{BM} f_q \quad (28)$$

Onde N é o número de pratos, F_{BM} pode ser encontrado no Anexo A e f_q é o fator de quantidade definido por:

$$f_q = 0,4771 + 0,8516 \log_{10} N - 0,3473(\log_{10} N)^2 \quad \text{para } N < 20$$

e

$$f_q = 1 \quad \text{para } N \geq 20 \quad (29)$$

Calculados todos os custos diretos e indiretos de compra e instalação de um equipamento, é possível determinar o custo total da planta adicionando-se os custos de contingência e taxas adicionais, estimados em 15% e 3% do custo de Bare Module, respectivamente. Para plantas industriais completamente novas, construídas a partir apenas de um terreno vazio sem nenhuma estrutura

prévia, adicionam-se os custos de desenvolvimento do site, instalações auxiliares e outras utilidades. Esses custos podem variar de 20% até mais de 100% do custo de compra dos equipamentos nas condições básicas de pressão e material. Se outras informações sobre a condição inicial do projeto não estiverem estipuladas, é usual estimar esses custos em 50%.

$$C_{TM} = 1,18 \sum C_{BM} \quad (30)$$

$$C_T = C_{TM} + 0,5 \sum C_{BM}^0 \quad (31)$$

2.5.2. Custos de Operação

De acordo com Turton [8], os Custos de Operação ou de Produção podem ser classificados como abaixo:

- Custos Diretos de Produção (CDP)
- Custos Fixos de Produção (CFP)
- Despesas Gerais (DG)

Os Custos Diretos de Produção são aqueles que variam de acordo com a taxa de produção, como os custos de matéria prima, enquanto que os Custos Fixos de Produção são independentes dessa taxa, como aluguéis, seguros e depreciação. As Despesas Gerais incluem todo o custo extra com pessoas necessário para o andamento do negócio, como equipe de vendas e pesquisa.

Os custos acima podem ser estimados através das seguintes equações:

$$CDP = C_{MP} + C_{TE} + C_{UT} + 1,33C_{MO} + 0,069C_{GR} + 0,03CP \quad (32)$$

$$CFP = 0,708C_{MO} + 0,068C_{GR} + \text{depreciação} \quad (33)$$

$$DG = 0,177C_{MO} + 0,009G_{GR} + 1,16CP \quad (34)$$

Sendo:

- C_{MP} custos de matéria prima
- C_{TE} custos de tratamento de efluentes
- C_{UT} custos de utilidade

- C_{MO} custos de mão de obra
- CP custos de produção

Dessa forma, é possível obter os Custos de Produção:

$$CP = 0,18C_{GR} + 2,73C_{MO} + 1,23(C_{UT} + C_{TE} + C_{MP}) + \text{depreciação} \quad (35)$$

Por sua vez, os Custos de Mão de Obra (C_{MO}) podem ser estimados pela fórmula:

$$N_{op} = 4,5N_{op/t} = 4,5(6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np}) \quad (36)$$

Onde P é o número de processos que envolvem partículas sólidas e N_{np} é o número de processos que não envolvem partículas sólidas e pode ser aproximado por:

$$N_{np} = \sum \text{Equipamentos}^* \quad (37)$$

* Exceto bombas e vasos.

2.5.3. Avaliação Econômica e Rentabilidade

Para que seja possível analisar a rentabilidade de um investimento industrial, é necessário o seu fluxo de caixa desde a compra do terreno e início das obras até o encerramento da produção. Um fluxo de caixa é composto pelos seguintes termos, calculados ano a ano:

<i>Receita Bruta</i>	
(-) Custos de Produção	
(-) Depreciação	
<hr/>	
<i>Receita Líquida</i>	
(-) Impostos	
<hr/>	
<i>Receita Líquida de Impostos</i>	
(-) Investimento	
(+) Depreciação	
<hr/>	
<i>Fluxo de Caixa</i>	

Fluxo de Caixa Descontado

Fluxo de Caixa Descontado Acumulado (VPL)

A Receita Bruta corresponde ao total de entradas de dinheiro em uma empresa. Subtraindo-se os Custos de Produção e a Depreciação, obtém-se a Receita Líquida, que sem os impostos, se torna a Receita Líquida de Impostos. Ao final, Pode-se descontar a amortização do Investimento e fazer o ressarcimento da Depreciação. Com isso, é possível obter o Fluxo de Caixa que, quando descontado à taxa de retorno, corresponde ao Valor Presente Líquido (VPL).

Para trazer uma quantia a valor presente (VP), a seguinte equação pode ser utilizada:

$$VP = \frac{VF}{(1+i)^n} \quad (38)$$

Onde VF é o valor futuro, i é a taxa de retorno e n é o período em anos.

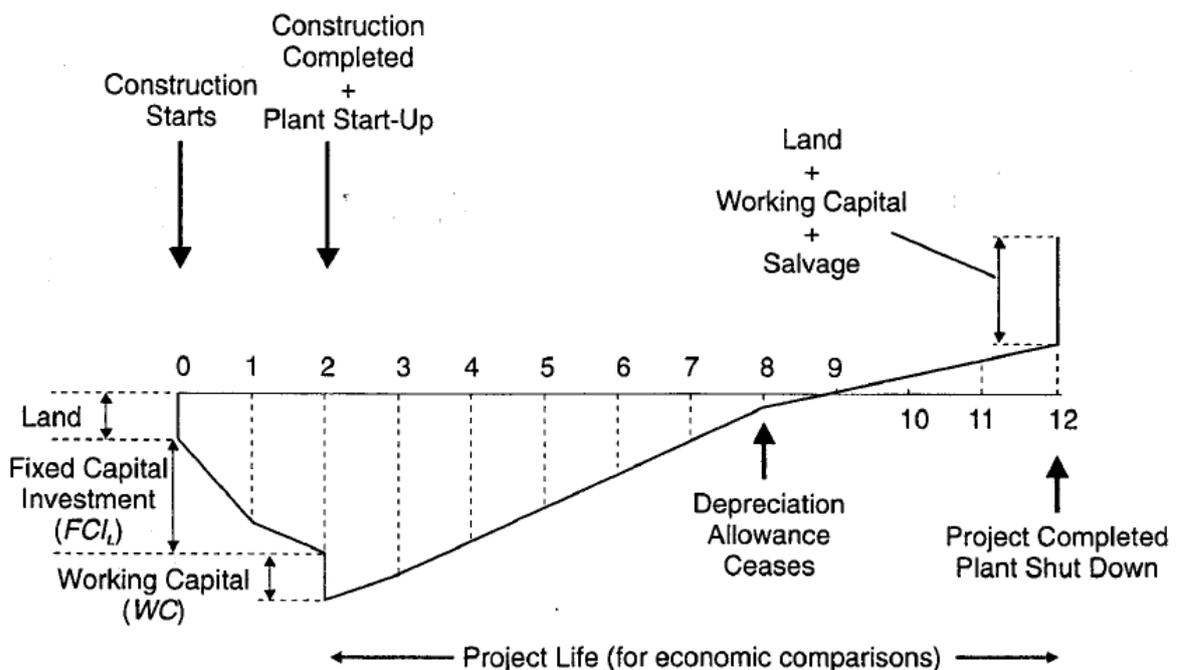


Figura 15 - Exemplo de um Fluxo de Caixa Acumulado

Um exemplo de fluxo de caixa pode ser observado na Figura 15 acima. Nela, além dos custos citados acima, temos o Custo do Terreno (Land) e do Capital de Giro (Working Capital) que entram na base para cálculo do imposto, diferentemente da Depreciação (Salvage).

A partir do fluxo de caixa descontado e do seu respectivo diagrama é possível calcular o Payback Descontado (PBD), o Valor Presente Líquido ou VPL e a Taxa de Valor Presente (TVP).

O Payback Descontado é o tempo necessário para recuperar o investimento inicial (C_{GR}) e pode ser obtido pela distância entre o início das operações da planta e o ponto em que a linha encostaria no eixo x, se somados a ela o valor do Terreno e do Capital de Giro. Quanto menor o Payback, mais rapidamente o projeto se torna rentável.

O Valor Presente Líquido pode ser obtido ao final do fluxo de caixa, como já mencionado anteriormente e quanto mais positivo, mais rentável é o projeto. A Taxa de Valor Presente é um método eficiente para a comparação do “break-even” entre dois projetos distintos e pode ser calculada pela relação abaixo:

$$TVP = \frac{\text{Valor presente de todos os Fluxos de Caixa Positivos}}{\text{Valor presente de todos os Fluxos de Caixa Negativos}} \quad (39)$$

Para $TVP > 1$ o projeto é rentável.

Outro indicador bastante utilizado é o de Capital Anualizado que corresponde ao custo anual do investimento da planta, considerando-se que a mesma foi paga em 10 anos, a juros de 10%. EAO (Equivalent Annual Operating Cost) é um método que amortiza o custo capital do equipamento levando em consideração a sua vida útil e anualiza esse custo. O valor de EAO pode ser expresso como:

$$EAO = \text{Investimento Inicial } (A/P, i, n_{eq}) + CP - \text{depreciação} \quad (40)$$

O termo $A/P, i, n_{eq}$ é o fator de conversão do custo total de um equipamento em uma anuidade equivalente. O primeiro termo da equação corresponde ao capital anualizado.

3. METODOLOGIA E RESULTADOS

3.1. Coluna de Destilação

O processo de destilação a ser estudado neste trabalho é a separação do ácido acético do acetato de n-butila. Esses compostos possuem pontos de ebulição muito próximos. O ácido acético entra em ebulição a 118°C, enquanto o acetato de n-butila a 126°C, ambos a pressão atmosférica [5]. Por este motivo, a separação entre eles é dificultada, pois as composições em cada estágio não apresentam grandes diferenças, sendo necessário um número de estágios elevado para atingir altos graus de separação.

Para o caso em estudo, é suposto que a mistura que sai da extração líquido-líquido está à temperatura ambiente, 25°C, e possui fração molar de ácido acético de 30%. A vazão de entrada da mistura foi fixada a 100 kmol/h, ou, aproximadamente, 15.000 toneladas/ano. Esta vazão foi determinada com base nas capacidades de produção nacional de ácido acético, apresentadas na Figura 1 do item 1.2.

A coluna de destilação foi simulada no Aspen Plus, utilizando-se o método rigoroso de resolução, explicado no item 2.2.1. O modelo termodinâmico proposto para a simulação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi o NRTL-HOC. Detalhes sobre a escolha deste modelo podem ser encontrados no Anexo B. A coluna foi inicializada a partir dos resultados do shortcut, para obter uma estimativa inicial dos parâmetros da coluna como o refluxo, vazão de destilado, número de pratos e estágio de alimentação.

Como a corrente de entrada está a uma temperatura longe do ponto de ebulição da mistura, é necessário fornecer uma grande quantidade de calor no reboiler para evaporar o líquido. Dessa forma, foi proposto alocar um trocador de calor para pré-aquecer a corrente de entrada. Como o fundo da coluna está a uma temperatura elevada (perto da temperatura de ebulição do acetato de n-butila) e sua vazão corresponde a, aproximadamente, 70% da vazão de entrada, é interessante utilizá-la como fluido quente. Como mostrado no Apêndice 1, a economia de custos é notável. Portanto, o fluxograma de processo resulta na figura abaixo.

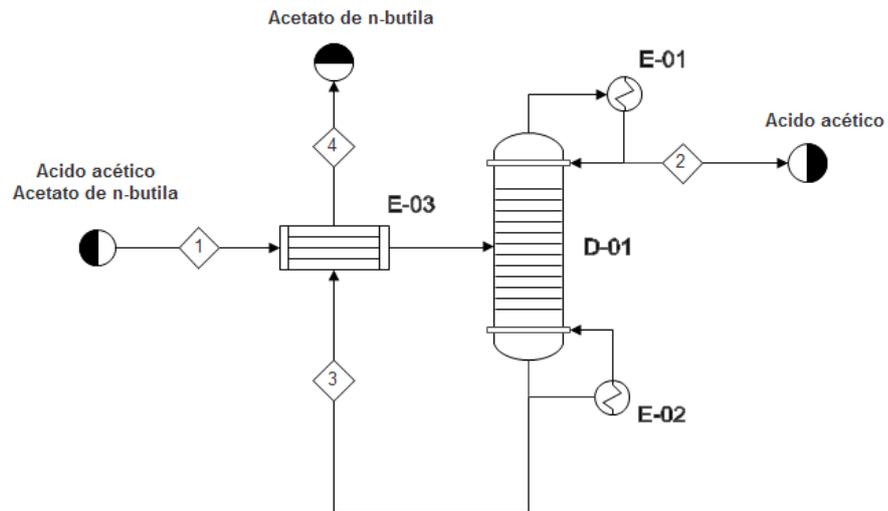


Figura 16: fluxograma do processo (PFD)

Tabela 1: equipamentos do processo descrito no PFD

Equipamento	Descrição
D-01	Coluna de destilação
E-01	Condensador
E-02	Reboiler
E-03	Trocador de calor (bi-tubular)

Na maioria dos casos, a separação de uma mistura binária é favorecida com a diminuição da pressão, pois as temperaturas de ebulição dos compostos se distanciam. No entanto, no caso da mistura de acido acético e acetato de n-butila, o aumento da pressão leva a maiores diferenças de temperaturas de ebulição, facilitando a separação, como indicado na Figura 17. Portanto, foi proposto estudar três condições de operações para a coluna: 1 bar, 5 bar e 10 bar.

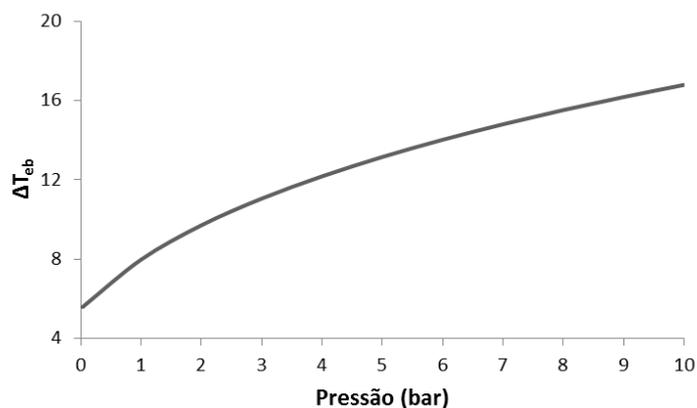


Figura 17: influencia da pressão sobre a diferença entre a temperatura de ebulição do ácido acético e do acetato de n-butila

Para a simulação da coluna, foi adotado que a fração molar de recuperação do ácido acético deve ser de 95%, ou seja, a razão entre a vazão de ácido acético no destilado e na corrente de entrada é 0,95. Além disso, a pureza que se deseja obter do ácido acético é de 99,4% mássico. A parametrização dessas especificações no Aspen foi feita utilizando-se a ferramenta *Design Specifications*, que varia o refluxo e a vazão de destilado para atender ambas as restrições do processo.

Levando em consideração os custos de operação, os custos de investimento de cada equipamento e atendendo as especificações acima, foram estudados diferentes cenários para buscar o menor custo do projeto, calculados e comparados a partir do EAOC, que considera todos os custos em base anual. As iterações estão descritas no Apêndice 1. A coluna e os demais equipamentos que apresentaram os melhores resultados são apresentados abaixo.

Tabela 2: especificações da coluna de destilação

D-01: Especificações	
Vazão de Alimentação (t/h)	9,933
Número de Estágios	132
Condensador	Total
Refrervador	Kettle
Razão de Refluxo	11,825
Vazão de destilado (kmol/h)	28,589
Prato de Alimentação	112
Pressão no Condensador (bar)	5
Eficiência de Murphree	Pratos: 70%
	Condensador e Reboiler: 95%

Tabela 3: dimensionamento da coluna de destilação

D-01: Dimensionamento	
Tipo de prato	Perfurado
Numero de passes	2
Espaçamento entre Pratos (m)	0,3
Diâmetro da Coluna (m)	1,514
Altura do <i>Weir</i> (mm)	30
Downcomer Clearance (mm)	15
Perda de carga na coluna (bar)	0,456
Máxima altura de liquido no prato	66%
Fator de afogamento	0,8
Altura da coluna (m)	39
L/D	26

Tabela 4: energia necessária no condensador e no reboiler da coluna, com suas respectivas áreas de troca

E-01 e E-02	
Carga no Condensador (kW)	2434
Carga no Reboiler (kW)	2689
Área do Condensador (m ²)	20,2
Área do Reboiler (m ²)	33,5

Tabela 5: trocador de calor de pré-aquecimento da corrente de entrada

E-03	
Area total (m2)	100
Calor trocado (kW)	757
Temperatura corrente fria de entrada (°C)	25
Temperatura corrente fria de saída (°C)	156
Temperatura corrente quente de entrada (°C)	197
Temperatura corrente quente de saída (°C)	51

O tipo de prato, a eficiência de Murphree, a altura do *weir*, o *downcomer clearance* e o espaçamento entre pratos, foram determinados a partir de dados industriais [12]. Para termos de comparação, ao utilizar a equação (6) do item 2.2.2, a eficiência de Murphree calculada E_0 é de 69,8%, o que justifica o valor adotado.

O número de passes foi escolhido de modo a garantir que o nível de liquido no prato não ultrapasse a altura de espaçamento entre eles. O diâmetro

é determinado, principalmente, em função do fator de afogamento da coluna, que deve ser de 0,8. A perda de carga é calculada em cada prato da coluna, resultando na perda de carga total da seção. A maior perda de carga em um prato foi de 442 Pa.

Como a temperatura da corrente de fundo da coluna está a 197°C, é necessário utilizar vapor saturado de alta pressão (42 bar, 254°C), que é uma utilidade cara, para vaporizar o líquido. Para condensar o vapor, pode-se utilizar água de resfriamento, disponível a 30°C, que apresenta baixos custos. O condensador e reboiler da coluna apresentam áreas de trocas satisfatórias, dentro dos limites comuns. O trocador de calor de pré-aquecimento da corrente de entrada, E-03, é capaz de aquecer a corrente de entrada da coluna até 156°C, melhorando o seu desempenho e reduzindo custos.

As figuras abaixo apresentam diferentes perfis de temperatura, pressão, composição e volatilidade relativa, ao longo dos estágios, para demonstrar o comportamento interno da coluna.

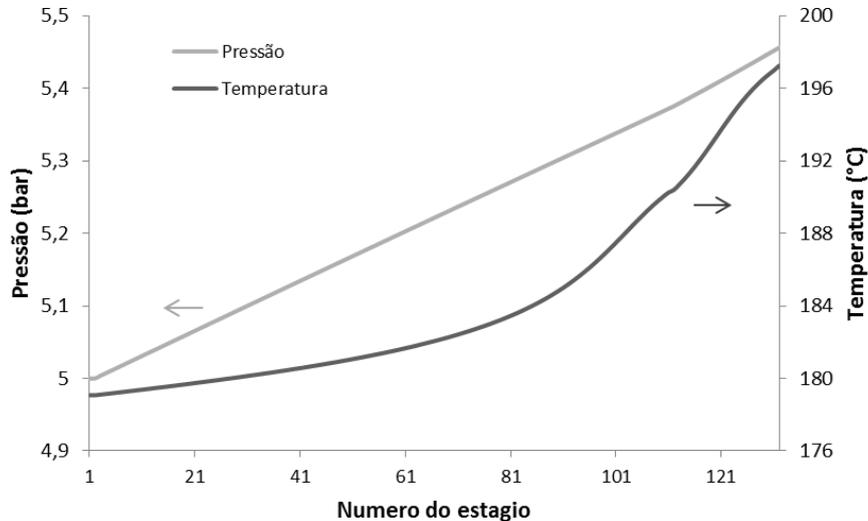


Figura 18: Perfil de temperatura e pressão da coluna

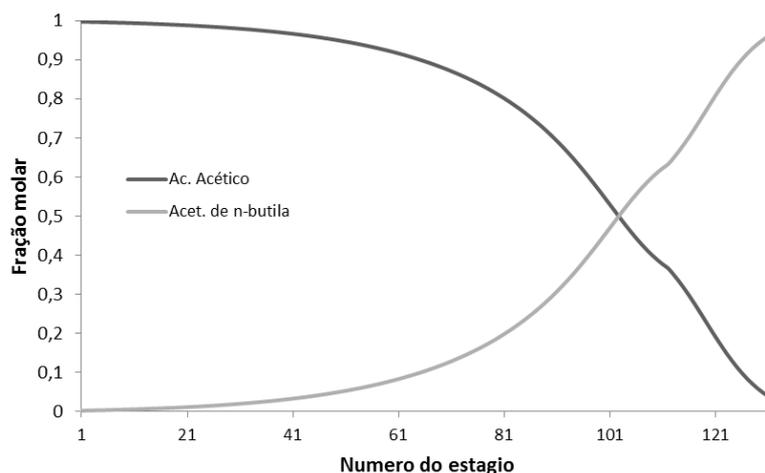


Figura 19: perfil de composições da mistura binária vs. número de estágios

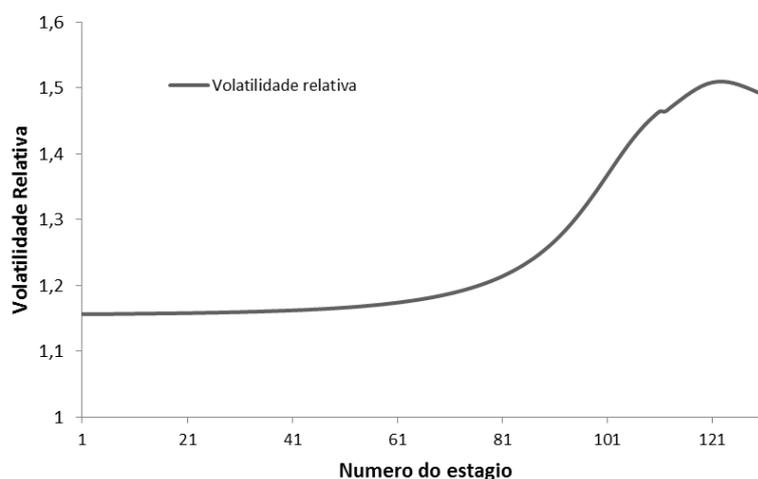


Figura 20: perfil da volatilidade relativa do ácido acético

De acordo com os perfis mostrados acima, é possível observar a função separativa de cada prato da coluna. Para atingir purezas altíssimas de ácido acético, é necessário implementar um grande número de estágios, pois a mudança de composição entre cada um deles, como sugerido inicialmente, é pequena.

Em relação a análise econômica, o processo otimizado acima apresenta custo total de investimento de U\$ 2.633.628. O custo anual de operação é de U\$ 6.162.792. Supondo que todo o ácido acético produzido seja comercializado no mercado, a receita anual gira em torno de U\$ 8.995.655. Com base nesses valores é possível estimar o fluxo de caixa da planta. Observa-se que é possível obter retorno sobre o investimento rapidamente. O detalhamento de todos os custos pode ser encontrado na tabela abaixo:

Tabela 6 – Custos de Investimento Inicial e de Produção para a Iteração Ótima da Coluna

Investimento Inicial		\$2.633.628
C_{GR}		\$2.633.628
C_{TM}		\$2.156.443
C_{BM}		\$1.827.494
	Torre	\$662.149
	Pratos	\$455.818
	Reboiler	\$343.206
	Pré Aquecedor	\$221.686
	Condensador	\$144.634
	C_{BM}^0	\$954.370
Custos de Produção		\$6.162.792
	Matéria-prima	\$2.313.467
	Acetato de Butila (2% de reposição anual)	\$2.313.467
	Utilidades	\$1.548.231
	Vapor de aquecimento	\$1.522.148
	Água de resfriamento	\$26.083
	Mão de Obra	\$343.850

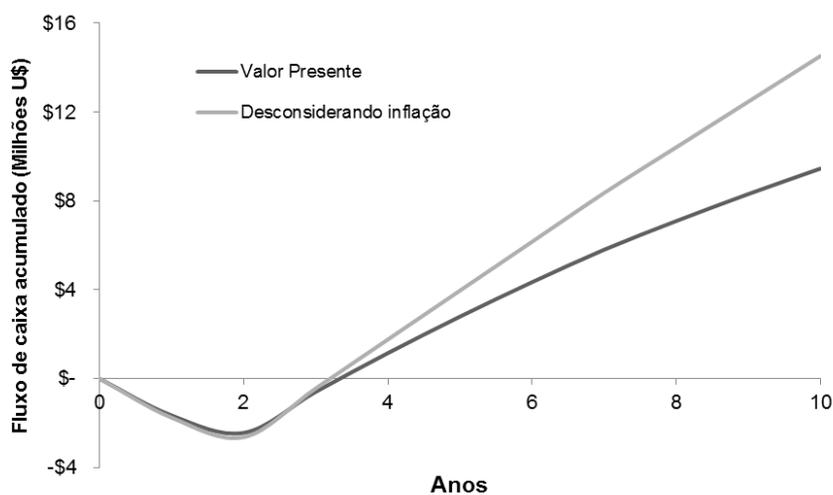


Figura 21: fluxo de caixa acumulado

3.2. Separação por Membrana

Em um primeiro momento, o processo de peneira molecular descrito no item 2.4.3 parece mais atrativo do ponto de vista da modelagem da operação

unitária, da flexibilidade de aplicação das membranas industriais e do menor custo de aquisição da membrana. No entanto, como apresentado na Figura 11, o modelo só é aplicado a diâmetros moleculares maiores que 10 Å, e, no caso em estudo, o ácido acético e o acetato de n-butila apresentam diâmetros de 5,2 Å e 8,6 Å, respectivamente. Portanto, o método de separação por membranas escolhido foi a pervaporação, que é uma alternativa interessante em substituição à ultrafiltração, nos casos de separação de compostos orgânicos.

Para determinar as performances reais de membranas, é necessário realizar procedimentos experimentais para cada aplicação. Como nunca foi estudada a separação por membrana da mistura binária de ácido acético e acetato de n-butila, é difícil prever os resultados. Os únicos disponíveis se referem à purificação da água em soluções diluídas que contém traços de ácido acético, n-butanol e acetato de n-butila [13]. No entanto, é necessário um estudo entre separações de soluções orgânicas, e não apenas de soluções diluídas.

Entre membranas já existentes no mercado, a membrana PDMS, Polidimetilsiloxano, produzida pela empresa nacional *PAM-Membranas Seletivas* é permeável ao ácido acético e é utilizada pela Rhodia para a purificação da água. No entanto, ela não pode ser aplicada ao projeto em estudo, pois permeia duas vezes mais o acetato de n-butila [14].

A membrana produzida pela Arkema, PEBA (compósito bloco de polieter e poliamida), comercialmente chamada de *PEBAX[®] 2533*, é extremamente permeável ao acetato de n-butila e muito pouco permeável ao ácido acético [13]. O resultado experimental obtido neste artigo [13] mostra que a razão entre as concentrações de ácido acético no permeado e na entrada da membrana é de 0,085, ou seja, permeia uma quantidade muito pequena do composto. Já para o acetato de n-butila, essa razão é de 141. Dividindo-se um pelo outro, isso resulta em um fator de separação de 1541. Portanto, pode ser interessante realizar estudos experimentais de pervaporação para a mistura binária ácido acético e acetato de n-butila utilizando-se membranas PEBA.

Como o estudo experimental está fora do escopo deste projeto, é possível realizar estudos teóricos, com base no modelo solução-difusão, para prever a seletividade necessária de uma membrana, para alcançar a pureza pré-estabelecida de 99,4% (base mássica) de ácido acético. É possível realizar o

estudo teórico tanto para uma membrana permeável ao ácido acético quanto ao acetato de n-butila. Como foi descrito acima, a membrana que parece ser mais interessante para estudo é uma membrana permeável ao acetato de n-butila.

De modo a garantir pouca perda de ácido acético, adota-se uma fração molar no permeado menor que 0,1%. Dessa forma, isolando a seletividade na equação 20, e sabendo que a razão entre as pressões parciais no permeado é igual a razão entre as composições molares no mesmo chega-se a:

$$\alpha = \frac{p_{i,p} (p_{j,a} - p_{j,p})}{p_{j,p} (p_{i,a} - p_{i,p})} = 999 \frac{(p_{j,a} - p_{j,p})}{(p_{i,a} - p_{i,p})} \quad (41)$$

Para uma composição de entrada fixa, as pressões parciais na entrada variam com o aumento da temperatura. Para a mesma composição do permeado, as pressões parciais no mesmo variam em função da pressão total (vácuo). Pode-se, então, estudar a variação da seletividade necessária em função de dois parâmetros: temperatura de entrada e pressão no permeado.

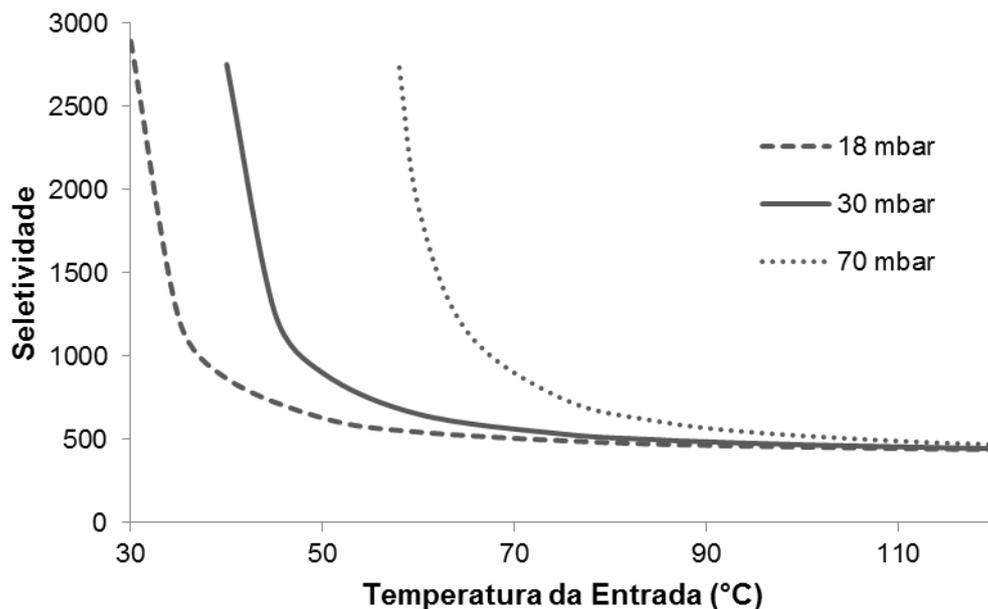


Figura 22: variação da seletividade em função da temperatura e da pressão de permeado (18, 30 e 70 mbar)

Observa-se que a seletividade chega a um limite quando a temperatura da vazão de entrada aumenta, portanto, não é necessário esquentar a mistura até o ponto de ebulição, como é o caso da destilação. A pressão de operação sugerida para o permeado é de 30 mbar, justificada no Anexo B. A membrana PEBA pode operar em temperaturas até 100°C [13], e como observado na Figura 22, trabalhar em temperaturas acima de 90°C não diminui significativamente a seletividade desejada, portanto o ponto determinado para realizar a separação é indicado na tabela abaixo.

Tabela 7: condições de operação e seletividade necessária

Temperatura de entrada (°C)	90
Pressão no permeado (bar)	0,03
Seletividade	570

A seletividade de uma membrana é próxima ao fator de separação da mesma. O fator de separação, neste caso, é de 428. Tendo em vista o fator de separação obtido no artigo [13], talvez seja possível que a membrana PEBA atinja a seletividade desejada para este caso.

Os principais custos envolvidos nesta separação por pervaporação estudada são: o pré-aquecimento da corrente de entrada, a energia gasta na bomba de vácuo e o custo de investimento da membrana. Para maximizar a área de permeação por unidade de volume, é recomendada a configuração de fibras ocas, que está atualmente em desenvolvimento industrial.

4. CONCLUSÃO

Foi estudada neste trabalho a separação da mistura binária de ácido acético e acetato de n-butila por meio de uma coluna de destilação, a partir da premissa de extrair, por meio de uma torre líquido-líquido, o ácido acético do alcatrão utilizando o acetato de n-butila como solvente.

Foi dimensionada uma coluna de destilação a partir do Método Rigoroso utilizando o software Aspen Plus[®]. Diversas iterações foram efetuadas, visando sempre a redução de custos, tanto do investimento inicial quanto de operação. O estudo foi realizado considerando-se uma vida útil de projeto de dez anos e o processo mostrou-se economicamente viável, com *payback* de aproximadamente três anos. É importante ressaltar que a análise leva em consideração apenas as despesas referentes à coluna, sem contabilizar a extração líquido-líquido. Para um período de *payback* mais preciso, recomenda-se realizar este estudo.

Paralelamente, é apresentado neste trabalho um estudo teórico da separação por pervaporação da mesma mistura. Bons resultados teóricos foram obtidos para uma membrana permeável ao acetato de n-butila. Recomenda-se um estudo mais aprofundado, com realizações experimentais, da membrana PEBA.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Gazzaneo, V., Construção da curva de Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema Água-Ácido Acético-Acetato de Butila. Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013
- [2] ICIS. Acetic Uses and Market Data. Disponível em: <<http://www.icis.com/v2/chemicals/9074779/acetlic+acid/uses.html>>. (acesso em 10/dez/2013)
- [3] Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R., (2006). Processos de Separação po Membranas 1o edição, E-papers, Rio de Janeiro.
- [4] Baker, R. W., (2004). Membrane Technology and Applications 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex.
- [5] Perry, R. H., (2008). Perry's Chemical Engineers' Handbook 8th Editon, McGraw-Hill, New York.
- [6] Kister, H. Z., (1990). Distillation Operation, McGraw-Hill, New York.
- [7] Sieve Tray Design; Fractionation Research Inc.: Stillwater, OK, 1966.
- [8] Turton, R. et al. (2009). Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes 3rd Edition, Pearson Education, Boston.
- [9] Seider, W. D. et al. (2009). Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation 3rd Edition, Wiley, Danvers.
- [10] <http://labvirtual.eq.uc.pt/> (acesso em 12/05/2013).
- [11] IHS. Chemical Economics Handbook – Acetic Acid. Estados Unidos, março 2013.
- [12] Nasser Jr, R.; Taqueda, M. E. S., (2008). Replacement of Trays by Packing to Increase the Absorption Capacity of Acetone during Cellulose Acetate Spinning.
- [13] Liu, K.; Tong, Z.; Liu, L., Feng, X., (2005). Separation of organic compounds from water by pervaporation in the production of n-butyl acetate via esterification by reactive distillation.

- [14] Zhang, W.; Sun, W.; Yang, J.; Ren, Z., (2010). The Study of Pervaporation Behaviors of Dilute Organic Solution Through PDMS/PTFE Composite Membrane

Apêndice 1 – Iterações da Coluna de Destilação

As iterações abaixo apresentadas visam encontrar o ponto de menor EAOC, variando a pressão do condensador, o número de estágios e área de troca do trocador de pré-aquecimento localizado antes da coluna. É importante ressaltar que nenhuma alteração foi feita com relação à vazão de entrada, especificações do produto e quantidade produzida entre cada iteração.

Os cálculos iniciais (Iteração 0) foram realizados sem pré-aquecimento à uma pressão de 1bar. A primeira iteração visa estudar o impacto da utilização de um trocador de calor para pré-aquecer a corrente de entrada. O estudo foi realizado para dois tipos de trocador: bi-tubular (Iteração 1A) e casco-tubos (Iteração 1B).

Tabela 8 - Iterações 0, 1A e 1B da coluna

Parâmetros	Iteração 0	Iteração 1A	Iteração 1B
<i>Pressão no Condensador</i>	1bar	1bar	1bar
<i>Número de Estágios</i>	172	172	172
<i>Q_{condensador}</i>	3.553	3.620	3.620
<i>Q_{reboiler}</i>	4.197	3.790	3.790
<i>Refluxo molar</i>	17,7	18,0	18,0
<i>Diâmetro da Coluna</i>	2,30	2,19	2,19
<i>Trocador no pré-aquecimento</i>	Nenhum	Casco-tubo	Bi-tubular
<i>Área de troca (m²)</i>	0	75	75
<i>Investimento</i>	\$ 3.527.772	\$ 3.496.052	\$ 3.420.221
<i>CP sem depreciação</i>	\$ 7.059.107	\$ 6.827.122	\$ 6.807.626
<i>Utilidades</i>	\$ 1.922.286	\$ 1.740.311	\$ 1.740.311
<i>EAOC</i>	\$ 7.989.724	\$ 7.749.372	\$ 7.709.871

É possível notar que a utilização um trocador de calor para pré-aquecimento da alimentação resulta em uma diminuição do EAOC. Além disso, o trocador do tipo Bi-tubular apresenta maior vantagem em relação ao Casco-tubo, porém a estimativa de custos do mesmo é limitada a uma área máxima de 100m². Devido a esta limitação, para áreas maiores do que 100m², é necessário o dimensionamento de dois trocadores em série, podendo aumentar o custo total.

Devido a este fato, a partir deste ponto, todas as iterações com áreas de troca menores do que 100m² serão avaliadas utilizando um trocador do tipo Bi-

tubular, para áreas iguais ou maiores (até 1.000m²) ambos os trocadores serão comparados.

As iterações da Tabela 9 foram realizadas com o viés de estudar o efeito no aumento da pressão para 5bar e de encontrar uma área economicamente ótima para a troca de calor no pré-aquecimento.

Tabela 9 - Iterações 2, 3, 4A, 4B, 5A, 5B da coluna

Parâmetros	Iteração 2	Iteração 3	Iteração 4A	Iteração 4B	Iteração 5A	Iteração 5B
<i>Pressão no Condensador</i>	5bar	5bar	5bar	5bar	5bar	5bar
<i>Número de Estágios</i>	126	126	126	126	126	126
<i>Q_{condensador}</i>	2.594	2.672	2.529	2.529	2.686	2.686
<i>Q_{reboiler}</i>	3.603	2.970	2.784	2.784	2.869	2.869
<i>Refluxo molar</i>	12,7	13,1	12,3	12,3	13,2	13,2
<i>Diâmetro da Coluna</i>	1,76	1,60	1,54	1,54	1,57	1,57
<i>Trocador no pré-aquecimento</i>	Nenhum	Bi-tubular	Bi-tubular	Casco-tubo	Bi-tubular	Casco-tubo
<i>Área de troca (m²)</i>	0	75	100	100	235	235
<i>Número de Módulos</i>	1	1	1	5	2	9
<i>Investimento</i>	\$2.026.298	\$1.864.220	\$1.839.403	\$2.171.315	\$2.243.526	\$2.713.434
<i>CP sem depreciação</i>	\$6.851.602	\$6.370.625	\$6.232.322	\$6.317.659	\$6.397.976	\$6.518.792
<i>Utilidades</i>	\$2.067.435	\$1.710.277	\$1.603.023	\$1.603.023	\$1.653.227	\$1.653.227
<i>EAO</i>	\$7.386.134	\$6.862.402	\$6.717.552	\$6.890.446	\$6.989.813	\$7.234.589

Tendo em vista a comparação entre as variações A e B (para as iterações 4 e 5), nota-se que mesmo sendo necessária a compra de dois trocadores bi-tubulares (5A), eles ainda apresentam vantagem quando comparados ao tipo casco-tubo (5B), uma vez que são necessários muitos módulos deste último, o que encarece o investimento inicial.

Observando somente os trocadores tubulares, uma vez que eles são economicamente melhores, nota-se que o aumento da área de troca resulta em uma diminuição do EAO (iterações 2 até 4A), pois a corrente de alimentação entra mais quente na coluna, demandando uma troca energética menor no reboiler da coluna. Porém, quando a área limite de 100m² é ultrapassada e a compra do segundo trocador é necessária, o EAO aumenta, o que significa que é mais vantajoso comprar uma maior quantidade de vapor para aquecer o reboiler por dez anos do que projetar dois trocadores em série. Dessa forma, foi escolhido o trocador de calor do tipo bi-tubular com área de troca de 100m² (Iteração 4A).

A partir da Iteração 4A, aumentou-se o número de estágios, consequentemente diminuindo a taxa de refluxo, com a finalidade de diminuir a utilização (e o custo) tanto do vapor de aquecimento do reboiler, quanto da água de resfriamento do condensador. Contudo, existe um limite para a razão entre a altura e o diâmetro da coluna por motivos de fundação. Para diâmetros em torno de 1,5m, esse limite corresponde a 26.

Tabela 10 – Iterações 4A e 6 da coluna

Parâmetros	Iteração 4A	Iteração 6
<i>Pressão no Condensador</i>	5bar	5bar
<i>Número de Estágios</i>	126	132
<i>L/D</i>	25	26
<i>Qcondensador</i>	2.529	2.434
<i>Qreboiler</i>	2.784	2.689
<i>Refluxo molar</i>	12,3	11,8
<i>Diâmetro da Coluna</i>	1,54	1,51
<i>Trocador no pré-aquecimento</i>	Bi-tubular	Bi-tubular
<i>Área de troca (m²)</i>	100	100
<i>Investimento</i>	\$1.839.403	\$1.843.821
<i>CP - depreciação</i>	\$6.232.322	\$6.162.792
<i>Utilidades</i>	\$1.603.023	\$1.548.341
EAOC	\$6.717.552	\$6.649.188

É possível notar que a iteração 6 atinge o limite de L/D e é a de menor custo. A partir dela, aumentou-se novamente a pressão com a finalidade de estudar seus impactos no EAOC, como é evidenciado na Tabela 11 abaixo:

Tabela 11 – Iterações 6 e 7 da coluna

Parâmetros	Iteração 6	Iteração 7
<i>Pressão no Condensador</i>	5bar	10bar
<i>Número de Estágios</i>	132	114
<i>L/D</i>	26	24
<i>Qcondensador</i>	2.434	2.185
<i>Qreboiler</i>	2.689	2.523
<i>Refluxo molar</i>	11,8	10,9
<i>Diâmetro da Coluna</i>	1,51	1,40
<i>Trocador no pré-aquecimento</i>	Bi-tubular	Bi-tubular
<i>Área de troca (m²)</i>	100	100
<i>Investimento</i>	\$ 1.843.821	\$2.173.994
<i>CP - depreciação</i>	\$ 6.162.792	\$6.128.823
<i>Utilidades</i>	\$ 1.548.341	\$1.451.708
EAOC	\$ 6.649.188	\$6.702.317

O aumento da pressão gera um impacto positivo nos custos, uma vez que ela favorece a separação e, portanto diminui a taxa de refluxo e o número de estágios. Contudo, este impacto positivo não é suficiente para torna-la mais rentável em comparação com a coluna que opera a 10 bar, pois o custo de compra do reboiler aumenta devido à necessidade de uma área maior para vaporizar a mesma quantidade de líquido a uma pressão mais elevada. Dessa forma, a iteração 6 é a escolhida como ponto ótimo de operação na coluna.

Vale ressaltar que para cada ponto de operação utilizado nas tabelas acima foi realizado um estudo para encontrar o prato de alimentação que resulta na menor taxa de refluxo possível, como pode ser evidenciado no gráfico abaixo:

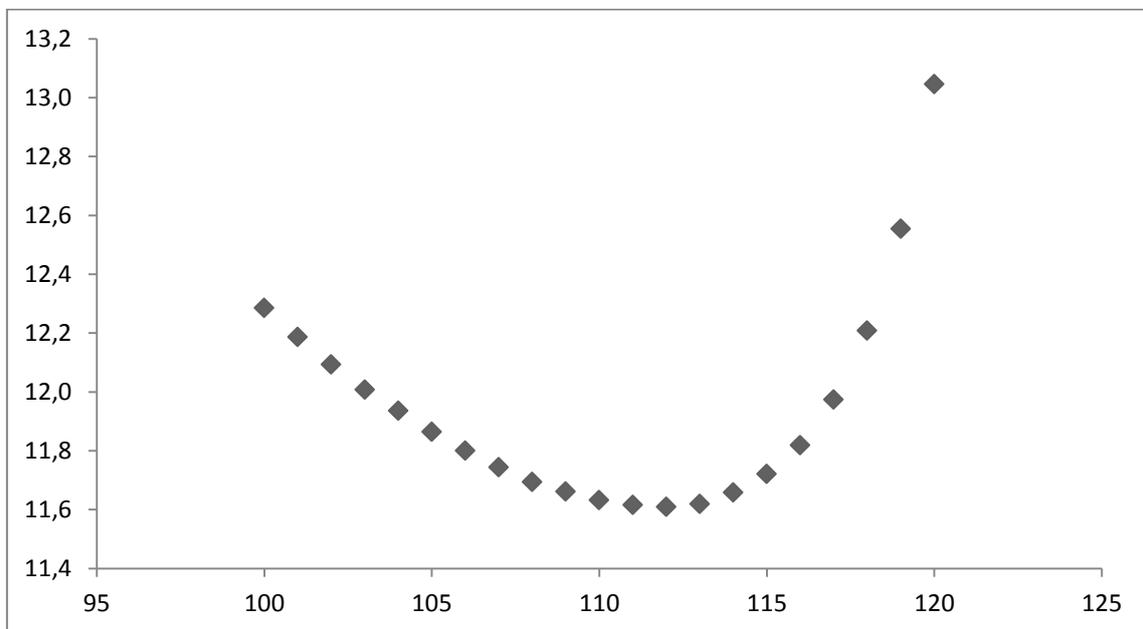


Figura 23 – Variação da taxa de refluxo da coluna em função do prato de alimentação

Anexo A – Fatores para o cálculo do Custo de *Bare Module*

Neste documento anexo serão apresentados os parâmetros e premissas utilizados na confecção da Análise de Custos já discriminada no Item 2.5 da Revisão Bibliográfica.

1.1 Bare Module Cost

Para o cálculo do Custo de Compra (C_p^0), os valores de K_1 , K_2 e K_3 para coluna, pratos, condensador e reboiler podem ser encontrados na tabela abaixo:

Tabela 12 – Parâmetros para cálculo do C_p^0

Equipamento	Tipo	K_1	K_2	K_3	Unid. A	Mín A	Máx A
Pratos	Perfurado	2,9949	0,4465	0,3961	Área, m2	0,07	12
Torre	Destilação	3,4974	0,4485	0,1074	Vol, m3	0,3	520
Trocador de Calor	Tubos Fixos	4,3247	-0,303	0,1634	Área, m2	10	1.000
	Refervedor Kettle	4,4646	-0,5277	0,3955	Área, m2	10	100
	Tubos Múltiplos	2,7652	0,7282	0,0783	Área, m2	10	100

Os parâmetros B_1 e B_2 utilizados na equação 25 podem ser encontrados na Tabela 13:

Tabela 13 – Parâmetros B_1 e B_2 para cálculo do F_{BM}

Equipamento	Tipo	B_1	B_2
Torre	Destilação	2,25	1,82
Trocador de Calor	Tubos Fixos	1,63	1,66
	Refervedor Kettle	1,63	1,66
	Tubos Múltiplos	1,74	1,55

F_M , também utilizado na equação 25, pode ser encontrado Tabela 14:

Tabela 14 – Valores de F_M para cálculo do F_{BM}

Equipamento	Tipo	Material	F_M
Torre	Destilação	Aço Inoxidável	3,10
Trocador de Calor	Tubos Fixos	Aço Inoxidável	2,75
	Refervedor Kettle	Aço Inoxidável	2,75
	Tubos Múltiplos	Aço Inoxidável	2,75

Por sua vez, os Fatores de Pressão são calculados a partir dos parâmetros C_1 , C_2 e C_3 , abaixo:

Tabela 15 – Parâmetros para cálculo do Fator de Pressão

Equipamento	Tipo	C_1	C_2	C_3	Min P	Máx P
Trocador de Calor	Tubos Fixos (tubo + casco)	0,03881	-0,11272	0,08183	5	140
	Refervedor Kettle (tubo + casco)	0,03881	-0,11272	0,08183	5	140
	Tubos Múltiplos	0,03881	-0,11272	0,08183	5	140

Nos casos em que F_{BM} pode ser encontrado diretamente, tem-se:

Tabela 16 – Valores de F_{BM}

Equipamento	Tipo	Material	FBM
Pratos	Perfurado	Aço Inoxidável	1,80

1.2 Custos de Operação

Os Custos de Tratamento de Efluentes, Mão de Obra, Matéria Prima e Utilidades podem ser determinados através dos preços dos insumos na Tabela 17.

Tabela 17 – Preços de Tratamento de Efluentes, Mão de Obra, Matéria Prima e Utilidades

Custo	Insumo	Preço	Unidade
Mão de Obra	Operadores	\$ 26.450	\$/homens/ano
Utilidades	Água de resfriamento	\$ 0,354	U\$/GJ
	Vapor de alta pressão	\$ 18,7	U\$/GJ
	Reposição acetato de butila	\$ 1.500	U\$/ton

A depreciação foi calculada como linear em dez anos.

Para a estimativa dos Custos de Mão de Obra, foram considerados quatro equipamentos presentes na planta (uma coluna e três trocadores de calor), nenhum contendo material particulado (sólido).

1.3 Avaliação Econômica e Rentabilidade

A Receita Bruta pode ser calculada através dos preços de venda do ácido acético abaixo:

Tabela 18 – Preço de Venda dos Produtos

Produto	Preço de Venda	Unidade
Ácido Acético	\$ 600,00	U\$/ton

A construção da planta será realizada em dois anos. No primeiro, $\frac{2}{3}$ do investimento inicial será despendido, o restante será utilizado no segundo ano. A taxa de retorno utilizada é 10% e o imposto sobre os lucros 27,5%.

Anexo B – Validação do modelo termodinâmico da Coluna

Como o acetato de butila e ácido acético formam uma mistura relativamente polar, a fase líquida é não-ideal, sendo necessário um modelo termodinâmico para calcular os coeficientes de atividade. O modelo 'nonrandom two-liquid' (NRTL) foi utilizado neste caso. A equação que o descreve é apresentada abaixo:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mi}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (42)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (43)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (44)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} \ln(T - 273,15) \quad (45)$$

Além disso, o ácido acético é um ácido carboxílico que pode dimerizar na fase vapor, o que resulta em uma forte não-idealidade para a fase vapor. Este fenômeno deve ser levado em conta. O modelo utilizado para prever a dimerização é a relação de Hayden-O'Connell (HOC). Os parâmetros dos modelos foram obtidos no 'Aspen Properties Databank', de acordo com as seguintes tabelas:

Tabela 19: Parâmetros de iteração do NRTL para a mistura de ácido acético e acetato de butila

Componente <i>i</i>	Ácido acético
Componente <i>j</i>	Acetato de n-butila
a_{ij}	0
a_{ji}	0
b_{ij} [K]	17,3333
b_{ji} [K]	261,2017
c_{ij}	0,3
d_{ij}	0
τ_{ii}	0
G_{ii}	0
T_{min} (°C)	117,7
T_{max} (°C)	143

Tabela 20: parâmetros binários de Hayden O'Connel para o sistema acido acético/acetato de butila

	Acido acético	Acetato de n-butila
Acido acético	4,5	2
Acetato de n-butila	2	0,53

O modelo foi validado comparando o equilíbrio líquido vapor (ELV), temperatura de bolha e temperatura de orvalho, simulados pelo Aspen, com os dados experimentais. Os resultados são apresentados a seguir:

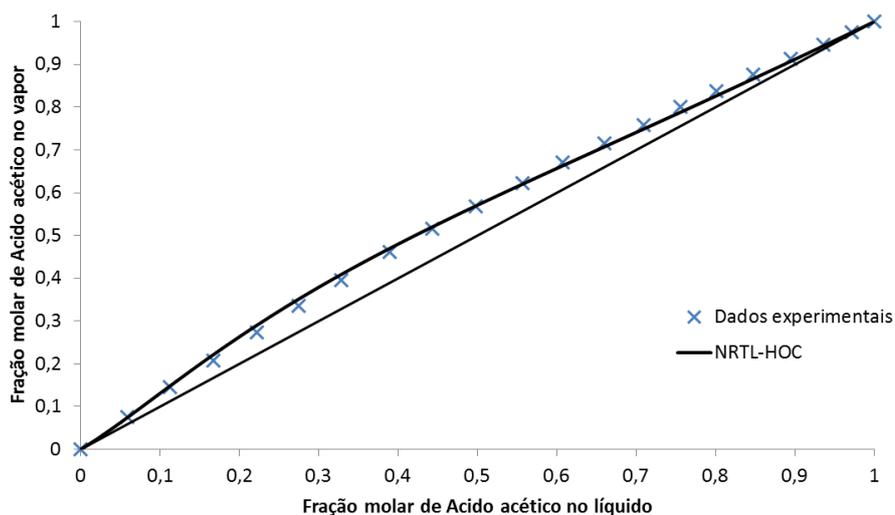


Figura 24: ELV isobárico para o sistema binário acido acético/acetado de butila a 1 atm: dados experimentais e o modelo termodinâmico NRTL-HOC

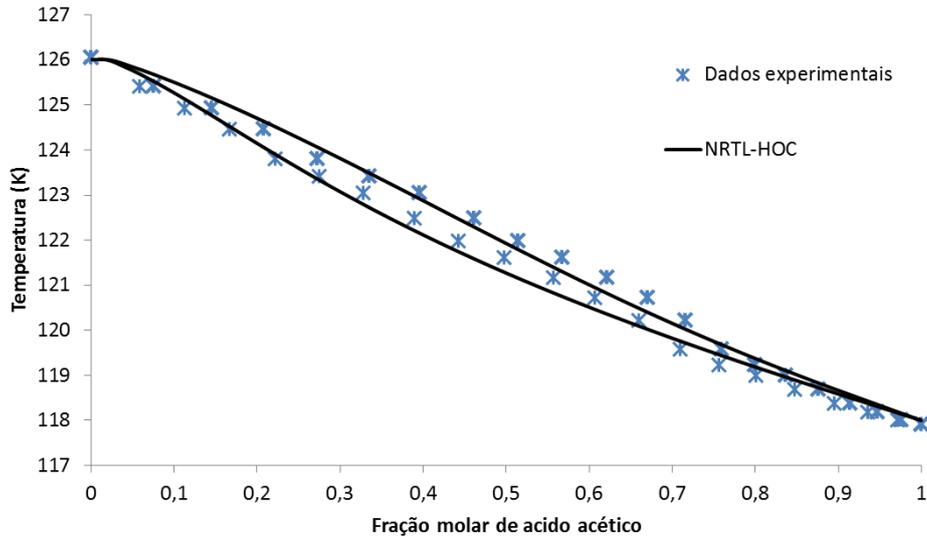


Figura 25: Temperatura de bolha e de orvalho isobárico para o sistema binário ácido acético/acetato de butila a 1 atm: dados experimentais e o modelo NRTL-HOC

Como é apresentado nas figuras, o modelo NRTL-HOC representa adequadamente o equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário ácido acético e acetato de n-butila. Dessa forma, os parâmetros do modelo podem ser utilizados para calcular o coeficiente de atividade na fase líquida.

Para calcular a pressão de vapor, foi utilizada a equação de Antoine:

$$\ln P_i^{sat} = c_{1i} + \frac{c_{2i}}{T + c_{3i}} + c_{4i}T + c_{5i} \ln T + c_{6i}T^{c_{7i}} \quad (46)$$

Os parâmetros da equação foram retirados do 'Aspen Properties Databank':

Tabela 21 - Parâmetros do Aspen para cálculo da pressão de vapor

Composto	c_{1i}	c_{2i}	c_{3i}	c_{4i}	c_{5i}	c_{6i}	c_{7i}	T_{\min} (K)	T_{\max} (K)
Acido Acético	53,27	-6304,5	0	0	-4,2985	8,89E-18	6	289,81	591,95
Acetato de Butila	122,82	-9253,2	0	0	-14,99	1,05E-05	2	199,65	575,4