



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Análise de uma Planta de Recuperação de Solventes Gráficos

*Autor: Kelly Fu*

*Orientador: Pedro Rafael Bolognese Fernandes*

Porto Alegre, janeiro de 13.

## Sumário

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>II</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>IV</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>X</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 MOTIVAÇÃO .....	1
1.2 OBJETIVOS.....	1
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1 TECNOLOGIAS DE IMPRESSÃO .....	3
2.1.1 <i>Composição das tintas</i> .....	4
2.2 MISTURA AZEOTRÓPICA ACETATO DE ETILA-ETANOL .....	5
2.2.1 <i>Equilíbrio Líquido-Vapor</i> .....	6
2.2.2 <i>Destilação Fracionada</i> .....	6
2.2.3 <i>Diagrama de McCabe-Thiele</i> .....	8
2.3 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE ACETATO DE ETILA E ETANOL .....	9
2.3.1 <i>Destilação “pressure-swing”</i> .....	10
2.3.2 <i>Destilação extrativa</i> .....	10
2.3.3 <i>Pervaporação</i> .....	12
<b>3 ESTUDO DE CASO: PLANTA DE RECUPERAÇÃO DE SOLVENTES</b> .....	<b>14</b>
3.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO .....	14
3.1.1 <i>Captação dos gases de solvente, filtração e adsorção:</i> .....	14
3.1.2 <i>Regeneração dos adsorventes e condensação do solvente dessorvido</i> .....	15
3.1.3 <i>Desidratação do solvente</i> .....	15
3.1.4 <i>Destilação</i> .....	15
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>16</b>
4.1 ESCOLHA DO MODELO.....	16
4.2 MODELAGEM DO PROCESSO .....	17
4.2.1 <i>Cálculo do número de estágios</i> .....	17
4.2.2 <i>Cálculo da carga térmica do refeedor</i> .....	18
4.2.3 <i>Dados da planta</i> .....	19
4.2.4 <i>Simulação</i> .....	19
4.2.5 <i>Validação</i> .....	20
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>21</b>
5.1 DEFINIÇÃO DOS LIMITES DE OPERAÇÃO .....	21
5.1.1 <i>Influência da temperatura de alimentação</i> .....	21
5.1.2 <i>Influência da composição da alimentação</i> .....	21

---

5.1.3	<i>Influência da vazão de óleo térmico</i> .....	22
5.1.4	<i>Varição na razão de refluxo</i> .....	22
5.1.5	<i>Distúrbios de pressão</i> .....	23
5.1.6	<i>Perda de eficiência (diminuição do número de estágios)</i> .....	25
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>27</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>28</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>29</b>
8.1	DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A 0,1MPa – SUSIAL ET AL. (2010) .....	29
8.2	DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A 0,5MPa – SUSIAL ET AL. (2010) .....	30
8.3	DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A 0,7MPa – SUSIAL ET AL. (2010) .....	31

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente à minha família por todo suporte e carinho ao longo dos anos. Pai, mãe e irmão, dedico a vocês esta conquista.

Aos meus amigos pelos momentos de descontração e pela companhia.

À equipe de Engenharia Industrial da Souza Cruz pelo espaço e oportunidade de estudo do caso, além de toda ajuda e tempo fornecidos ao longo do trabalho.

Ao meu orientador, professor Pedro Bolognese pelo incentivo, ensinamentos e por sacrificar algumas horas das suas sextas-feiras para me orientar.

## Resumo

A emissão atmosférica da indústria gráfica é constituída por compostos orgânicos voláteis provenientes do processo de secagem da tinta. No Brasil não há legislação que regule essas emissões, e uma prática comum é a liberação na atmosfera ou a incineração.

Como forma de evitar a emissão desses compostos na atmosfera e ainda reaproveitá-los no processo, a empresa em estudo fez a instalação de uma planta de recuperação de solventes, que entrou em funcionamento em agosto de 2012. A planta recupera acetato de etila e etanol, que são reutilizados como diluentes das tintas.

A mistura etanol e acetato de etila é de difícil separação, pois os componentes apresentam pontos de ebulição muito próximos à pressão ambiente, e além disso formam um azeótropo.

A alternativa utilizada na planta é a *pressure-swing distillation*, destilação com pressão diferenciada. O processo consiste na captação dos vapores de solvente da gráfica, a adsorção em carvão ativado e dessorção com nitrogênio gasoso. É eliminada a água dos solventes através de peneiras moleculares – esta etapa é fundamental, toda água deve ser removida, pois a mesma forma um azeótropo com o etanol, que dificultaria a separação do mesmo. Após esse processo, temos uma mistura majoritária de etanol e acetato de etila. A separação desta mistura azeotrópica é feita por três colunas de destilação, duas delas operando à pressão atmosférica e uma sob pressão de 7 bar.

O objetivo do trabalho é entender o funcionamento da planta e fazer uma análise sobre a influência de diferentes parâmetros na operação. Para isso foi feita uma modelagem da mesma utilizando a ferramenta Aspen Plus. Após, foram simulados diferentes cenários de temperatura e composição da alimentação, calor do refeedor, pressão de operação, razão de refluxo e número de estágios, com o objetivo de identificar situações que levassem à perda de especificação dos produtos. Conclui-se a partir dos resultados obtidos que a planta apresenta comportamento sensível quanto à variação da composição de alimentação, que leva facilmente à uma perda de especificação dos produtos finais. Já outras variáveis como temperatura de alimentação, número de estágios, e calor no refeedor permitem uma margem de trabalho sem que a qualidade do produto final seja afetada.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Alternativas tecnológicas de impressão (retirado de Aléssio, 2009).....	3
<b>Figura 2.2:</b> Intensidade das cores é definida pela profundidade dos sulcos no cilindro (Villas-Boas, 2008).. .....	4
<b>Figura 2.3:</b> Representação do sistema de impressão por rotogravura (Villas-Boas, 2008)..	4
<b>Figura 2.4:</b> Fórmula estrutural do Etanol. ....	5
<b>Figura 2.5:</b> Fórmula estrutural do Acetato de Etila.....	5
<b>Figura 2.6:</b> Azeótropo de mínimo formado pela mistura acetato de etila e etanol, a pressão de 1 atm (retirado de Perry, 2009). ....	5
<b>Figura 2.7:</b> Dados de composição de equilíbrio encontrados na literatura para a mistura acetato de etila e etanol à 1 atm (retirado de Ortega et al., 1986). ....	6
<b>Figura 2.8:</b> Esquema representativo de uma coluna de destilação fracionada.....	7
<b>Figura 2.9:</b> Seção de enriquecimento e esgotamento de uma coluna de destilação (retirado de Kister, 1992). ....	8
<b>Figura 2.10:</b> Método de McCabe-Thiele para determinação de número de estágios de uma coluna (retirado de Kister, 1992).....	9
<b>Figura 2.11:</b> Equilíbrio líquido vapor da Mistura acetato de etila e etanol a 0,1, 0,5, e 0,7 MPa. (retirado de Susial et al., 2010). ....	10
<b>Figura 2.12:</b> Fórmula estrutural do 1,2-propanodiol .....	11
<b>Figura 2.13:</b> Diagrama x-y do sistema acetato de etila e etanol com diferentes concentrações de 1,2 propanodiol a 101,3 kPa (retirado de Tu et al., 1997).....	11
<b>Figura 2.14:</b> Volatilidade relativa da mistura acetato de etila e etanol na presença de diferentes concentrações de 1,2-propanodiol (retirado de Tu et al., 1997). ....	11
<b>Figura 2.15:</b> Método de Pervaporação .....	12
<b>Figura 2.16:</b> Seletividade da membrana PMDS para acetato de etila e etanol a 30, 40 e 50°C (retirado de Hasanoglu et al., 2004) .....	12
<b>Figura 2.17:</b> Avaliação do efeito da pervaporação no diagrama x-y do sistema acetato de etila e etanol a temperaturas 30, 40 e 50°C (retirado de Hasanoglu et al., 2004). ....	13
<b>Figura 3.1:</b> Fluxograma de processos da planta de recuperação de solventes .....	14
<b>Figura 4.1:</b> Diagrama de equilíbrio a 0,7MPa utilizando o pacote UNIQUAC.....	16
<b>Figura 4.2:</b> Recheio estruturado MellapakplusTM.....	17

---

<b>Figura 4.3:</b> Altura equivalente de um prato teórico para os recheios MellapakPlus 452.Y e 752.Y.....	17
<b>Figura 4.4:</b> Variação da massa específica do óleo Mobiltherm 605 com a temperatura ...	18
<b>Figura 4.5:</b> Variação da calor específico do óleo Mobiltherm 605 com a temperatura .....	18
<b>Figura 4.6:</b> Modelo da coluna 2.....	20
<b>Figura 4.7:</b> Modelo da coluna 3.....	20
<b>Figura 5.1:</b> Variação da composição do azeótropo com distúrbios na pressão da coluna 2.	24
<b>Figura 5.2:</b> Variação da composição do azeótropo com distúrbios na pressão da coluna 3.	24
<b>Figura 5.3:</b> Diagrama de McCabe-Thiele para a coluna 2 .....	26
<b>Figura 5.4:</b> Diagrama de McCabe-Thiele para a coluna 3 .....	26

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 4.1:</b> Informações sobre o recheio estruturado das colunas.....	17
<b>Tabela 4.2:</b> Condições de operação do refeedor e propriedades do fluido aquecedor nas mesmas para a coluna 2.....	19
<b>Tabela 4.3:</b> Condições de operação do refeedor e propriedades do fluido aquecedor nas mesmas para a coluna 3.....	19
<b>Tabela 4.4:</b> Dados de operação da planta utilizados na simulação.....	19
<b>Tabela 4.5:</b> Resultados da simulação .....	19
<b>Tabela 4.6:</b> Comparação entre dados e especificação da planta com os obtidos na simulação para validação .....	20
<b>Tabela 5.1:</b> Influência da temperatura de alimentação nos produtos.....	21
<b>Tabela 5.2:</b> Influência da composição de acetato de etila na alimentação nos produtos.....	22
<b>Tabela 5.3:</b> Influência da vazão de óleo térmico nos refeedores nos produtos .....	22
<b>Tabela 5.4:</b> Influência da razão de refluxo na coluna 2 nos produtos.....	23
<b>Tabela 5.5:</b> Influência da razão de refluxo na coluna 3 nos produtos.....	23
<b>Tabela 5.6:</b> Influência de distúrbios na pressão da coluna 2 sobre os produtos.....	23
<b>Tabela 5.7:</b> Influência de distúrbios na pressão da coluna 3 sobre os produtos.....	24
<b>Tabela 5.8:</b> Influência do número de estágios da coluna 2 nos produtos.....	25
<b>Tabela 5.9:</b> Influência do número de estágios da coluna 3 nos produtos.....	25

---

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

HETP: *Height Equivalent to a Theoretical Plate*

PRS: Planta de Recuperação de Solventes

VOC: *Volatile Organic Compound*

## Lista de Símbolos

$\dot{m}$  – vazão mássica

$\alpha_{AB}$  – Volatilidade relativa entre A e B

$B$  – Vazão de fundo

$c_p$  – Calor específico

$D$  – Vazão de destilado

$F$  – Vazão de Alimentação

$m$  – Número de estágios da seção de esgotamento

$n$  – Número de estágios da seção de enriquecimento

$q$  – Condição de alimentação em uma coluna de destilação

$Q$  – Carga térmica

$x$  – Composição da fase líquida

$y$  – Composição da fase vapor

$\Delta T$  – variação de temperatura

$L$  – Vazão de líquido

$V$  – Vazão de vapor

## **1 Introdução**

### **1.1 Motivação**

Segundo Ribeiro (2009), a indústria gráfica brasileira emprega mais de 200 mil pessoas, alocadas em aproximadamente 19 mil gráficas. O seu faturamento gira em torno de R\$ 23 bilhões por ano, de modo que o setor participa com 1% do PIB nacional e quase 6% do total na indústria de transformação.

As emissões atmosféricas do processo gráfico estão associadas à emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) evaporados dos solventes, tintas, vernizes e outros produtos semelhantes. Dentre as formulações empregadas, a mistura acetato de etila e etanol é comumente utilizada como solvente e representa de 70 a 80% da composição das tintas.

No Brasil, ainda não existem padrões de emissão para esses tipos de compostos. A legislação americana recomenda a utilização de plantas recuperadoras de solvente para o tolueno, e permite a incineração ou oxidação de acetato de etila e etanol, utilizando a energia térmica da queima em substituição aos combustíveis de origem fóssil. A incineração e a simples emissão na atmosfera são as formas mais comuns de destino aos vapores de solvente nas indústrias gráficas brasileiras.

A empresa em estudo tem metas de redução de emissão de carbono, portanto a alternativa de queima não é viável. Visando dar um destino correto aos seus resíduos, contribuindo para o meio ambiente, foi instalada uma planta de recuperação de solventes, que entrou em funcionamento em agosto de 2012 e é a segunda planta do tipo no Brasil.

### **1.2 Objetivos**

No presente trabalho será feita uma análise de uma planta usada para recuperação dos vapores de acetato de etila e etanol, oriundos de uma indústria gráfica de produção de embalagens por rotogravura.

A tecnologia da planta é de domínio do fornecedor e, devido ao pouco tempo de operação, ainda é desconhecida a influência de cada parâmetro de operação no processo. O objetivo desta análise é entender os fatores importantes para o processo, assim como as possíveis causas de problemas operacionais, tais como a perda de especificação dos produtos. Para tanto, será desenvolvida e validada uma simulação estacionária das colunas de destilação do processo no software Aspen Plus, a qual permitirá a análise da influência de diversos parâmetros operacionais e a avaliação de possíveis cenários que levem à perda de especificação dos produtos.

### **1.3 Estrutura do trabalho**

No capítulo 2 será feita uma revisão bibliográfica sobre as tecnologias de impressão, com ênfase na rotogravura e suas propriedades, características da mistura azeotrópica

acetato de etila e etanol e alguns métodos descritos na literatura para separação da mesma.

No capítulo 3 será apresentada uma breve descrição do processo operacional da PRS, com os principais equipamentos e processos. No capítulo 4 são mostrados os materiais e métodos utilizados para sua simulação da planta no software Aspen Plus, e os dados obtidos que permitiram a validar a simulação.

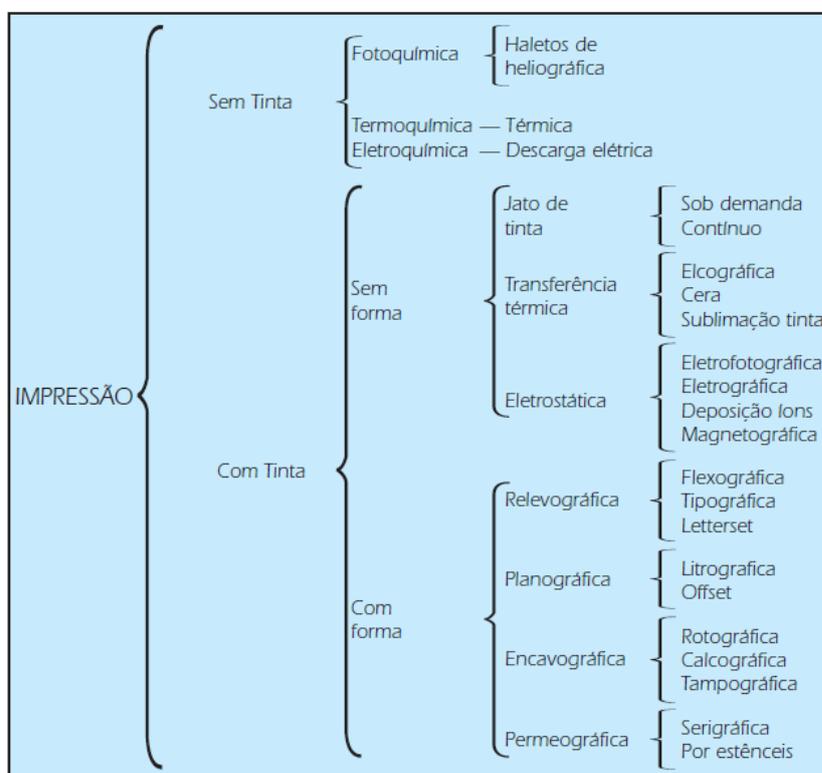
Como resultados, serão apresentadas no capítulo 5, as influências de diferentes parâmetros, tais como: temperatura e composição da alimentação, calor do refeedor, pressão de operação, razão de refluxo e número de estágios, nos produtos finais. Por fim, são feitas as conclusões finais no capítulo 6.

## 2 Revisão Bibliográfica

Nesta seção será feita uma abordagem sobre as tecnologias de impressão, com ênfase no método de rotogravura. Posteriormente será feita uma revisão sobre as características da mistura acetato de etila e etanol – principais solventes da tinta de rotogravura, e por fim serão apresentadas as principais maneiras de separação da mistura descritas na literatura.

### 2.1 Tecnologias de Impressão

A principal etapa da indústria gráfica é a impressão, que consiste na transferência de uma imagem para um suporte. Na figura abaixo são mostradas as diversas alternativas tecnológicas de impressão.



**Figura 2.1:** Alternativas tecnológicas de impressão (retirado de Aléssio, 2009).

A rotogravura, alternativa de impressão utilizada na gráfica em estudo, é um sistema direto de reprodução, em que o substrato entra em contato com a fôrma de impressão, onde a imagem é gravada em baixo-relevo em um cilindro metálico e a transferência se dá através da pressão entre os cilindros e o substrato.

Em geral, a rotogravura é utilizada para a impressão de grandes tiragens, devido ao custo inerente à gravação dos cilindros, em alta velocidade. É principalmente utilizada na produção de revistas, periódicos, selos, papéis de presentes e de parede, além de embalagens cartonadas ou flexíveis.

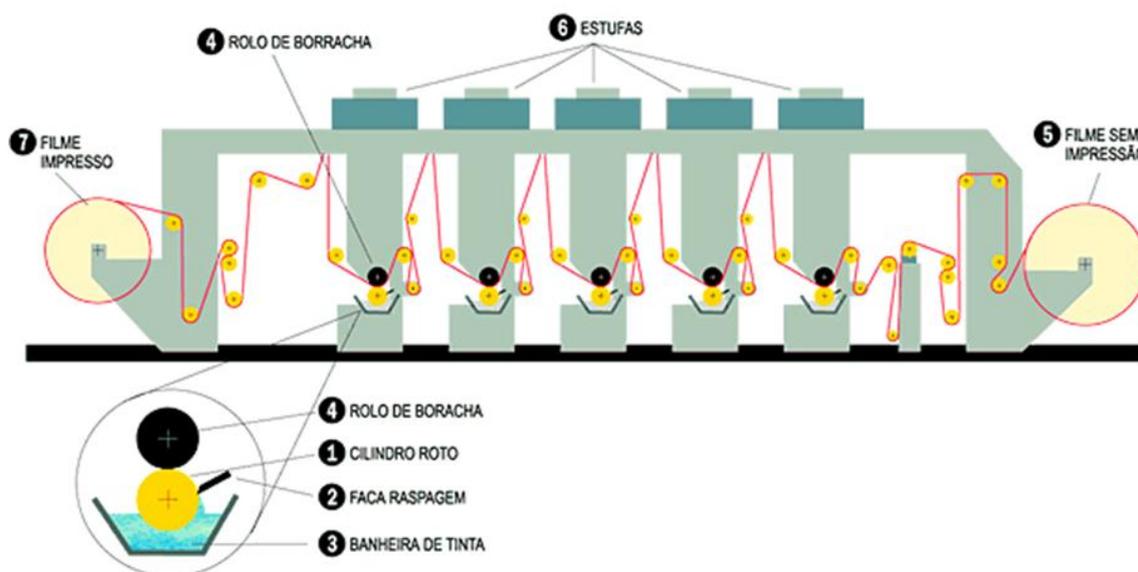
O cilindro de impressão tem o corpo de ferro, passa por um processo de eletrodeposição para revestimento em níquel, cobre e cromo. A camada de níquel serve para facilitar a fixação do cobre, já que o mesmo não se fixa diretamente no ferro. Sobre a camada de cobre é feita a gravação do impresso e uma camada de cromo ajuda a proteger o cilindro e aumentar sua vida útil.

Em cada cilindro é aplicada uma cor de tinta, a sobreposição das tintas formam as cores desejadas e os tons são alcançados pela profundidade de gravação no cilindro, conforme pode ser visto na figura abaixo. Quanto mais fundo o sulco, mais escura será a cor.



**Figura 2.2:** Intensidade das cores é definida pela profundidade dos sulcos no cilindro (Villas-Boas, 2008).

A secagem do impresso é feita instantaneamente, pela evaporação dos solventes em estufas.



**Figura 2.3:** Representação do sistema de impressão por rotogravura (Villas-Boas, 2008).

### 2.1.1 Composição das tintas

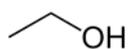
No processo de rotogravura são utilizadas as tintas líquidas, que devem ter como característica a secagem rápida, devido à alta velocidade com que o impresso passa entre os cilindros. É desejado que a tinta tenha baixo *tack*, que é a força necessária para vencer a coesão interna da tinta gráfica, ou seja, para separar um filme de tinta (também conhecido como liga, ou ainda, pegajosidade). Além disso, deseja-se uma baixa tixotropia, que é o estado de rigidez aparente que uma tinta gráfica pode apresentar, a qual, mediante agitação, se torna fluida, voltando ao estado original quando cessa a agitação.

A tinta de rotogravura é composta por pigmentos, resinas e solventes, sendo que os solventes, em geral acetato de etila e etanol, representam de 70 a 80% da formulação.

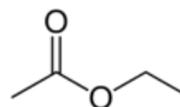
O solvente é utilizado para tornar a resina fluída de modo a se moldar na superfície gravada do cilindro impressor, além de ser o veículo da resina e pigmentos permitindo que os mesmos se fixem no substrato. Após o processo de impressão, os solventes devem ser eliminados, através da secagem, pois devem estar praticamente ausentes no produto acabado.

## 2.2 Mistura Azeotrópica Acetato de Etila-Etanol

Misturas de acetato de etila e etanol são de difícil separação, pois apresentam pontos de ebulição muito próximos na pressão ambiente, de acordo com Perry (2009), (77,1°C e 78,4°C, respectivamente). Além disso, estes dois componentes formam um azeótropo nesta pressão.

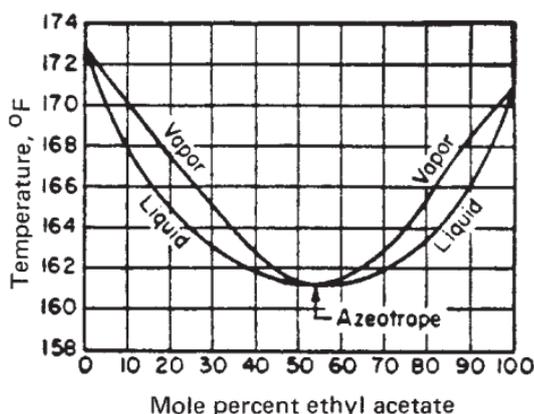


**Figura 2.4:** Fórmula estrutural do etanol.



**Figura 2.5:** Fórmula estrutural do Acetato de Etila.

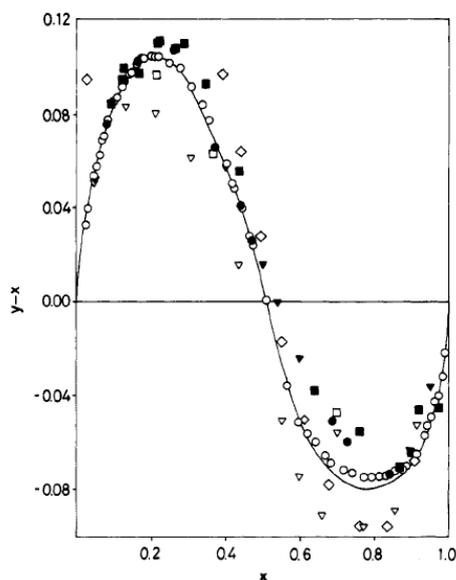
Azeótropo é uma mistura de duas ou mais substâncias que, a uma certa composição, possui um ponto de ebulição constante e fixo, como se fosse uma substância pura, não podendo ser separado por um processo de destilação simples. O ponto de ebulição do azeótropo pode ser menor, intermediário ou maior que o das substâncias puras que o formam, quando é menor, é dito azeótropo de temperatura mínima e quando maior, azeótropo de temperatura máxima.



**Figura 2.6:** Azeótropo de mínimo formado pela mistura acetato de etila e etanol, a pressão de 1 atm (retirado de Perry, 2009).

De acordo com estudo realizado por Ortega et al. (1986), na literatura encontram-se valores para a composição do azeótropo de acetato de etila e etanol na faixa de 0,52 a 0,57 (fração molar de acetato) e temperatura do azeótropo entre 71,7 e 72,2°C, ambos na pressão atmosférica. No estudo foi verificada a proximidade entre os dados

experimentais de temperatura do azeótropo, no entanto, certa discrepância entre os dados de composição foi percebida, conforme mostrado na figura abaixo, onde os diferentes pontos se referem a diferentes dados experimentais encontrados na literatura.



**Figura 2.7:** Dados de composição de equilíbrio encontrados na literatura para a mistura acetato de etila e etanol à 1 atm (retirado de Ortega et al., 1986).

### 2.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor

Segundo Van Ness et al. (2000), equilíbrio é uma condição estática no qual não ocorrem mudanças nas propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Utilizou-se no presente trabalho dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor desta mistura encontrados na literatura para diferentes pressões de trabalho.

O equilíbrio líquido-vapor para um sistema isolado se verifica quando os potenciais mecânico, térmico e químico são iguais nas duas fases. As quantidades intensivas observadas de um sistema líquido-vapor para caracterizar o equilíbrio são a pressão, a temperatura e as composições molares das fases líquida e vapor.

### 2.2.2 Destilação Fracionada

A destilação é uma operação unitária amplamente utilizada na indústria química, que permite a separação de misturas com dois ou mais componentes, baseada nas diferenças de volatilidade relativa entre as substâncias.

A volatilidade relativa ( $\alpha_{AB}$ ) é descrita como a facilidade de uma substância passar do estado líquido ao estado de vapor, dada pela seguinte relação:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_{Ae}/x_{Ae}}{y_{Be}/x_{Be}}$$

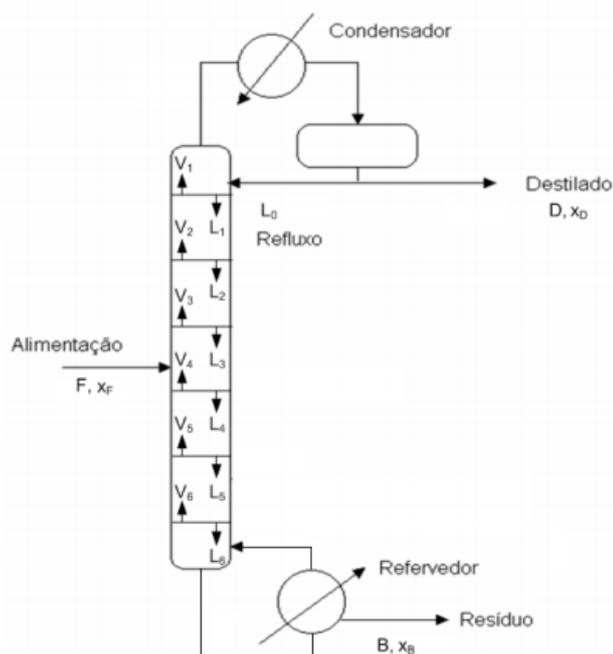
Onde:

- $\alpha_{AB}$ : volatilidade relativa entre A e B;
- $y_{Ae}, y_{Be}$ : frações molares de A e B, na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida;
- $x_{Ae}, x_{Be}$ : frações molares de A e B, na fase líquida em equilíbrio com a fase vapor.

Quanto maior a volatilidade relativa, maior a tendência de um dos componentes vaporizar em relação ao outro, facilitando a separação.

A separação é feita pela transferência de massa da fase líquida em contato com o vapor, cuja força motriz é a diferença de potencial químico e temperatura entre as fases. O vapor se enriquece com o componente mais volátil e o líquido com o componente menos volátil e a separação cessa quando o equilíbrio termodinâmico é atingido.

Na destilação fracionada, o contato entre fase líquida e gasosa é feito em contracorrente, em colunas de pratos ou recheios. No topo da coluna encontra-se um condensador, que condensa parte do vapor proveniente da coluna, reenviando o mesmo para a coluna (refluxo). A razão de refluxo é a razão entre a taxa da corrente que é reintroduzida na coluna e a taxa de corrente que deixa mesma (destilado). Na base da coluna encontra-se um refeedor (ou revaporizador), que vaporiza parte da corrente de líquido da base, para o prato inferior, onde entra sob a forma de vapor.



**Figura 2.8:** Esquema representativo de uma coluna de destilação fracionada.

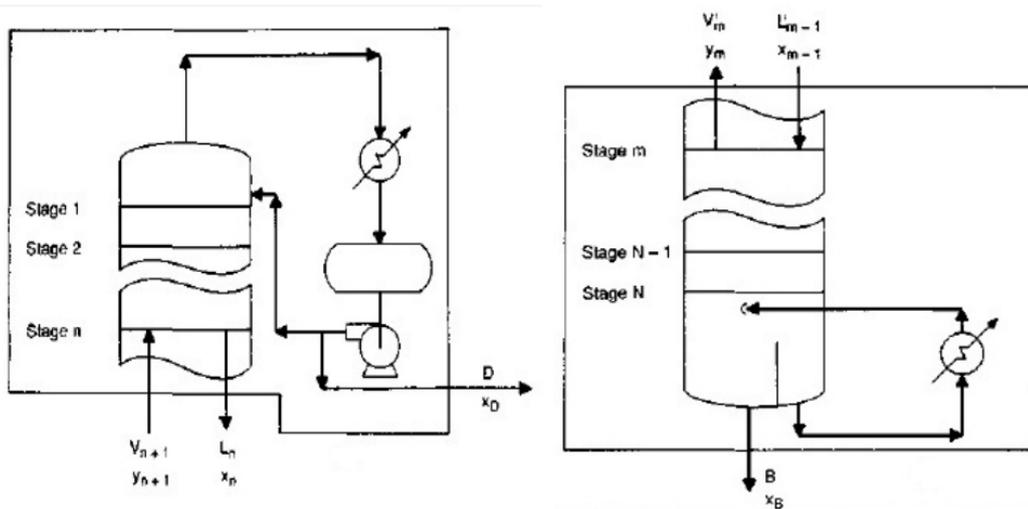
Cada prato em que ocorre o contato da fase líquida e gasosa em equilíbrio é denominado estágio. Quanto maior o número de estágios, maior é a separação entre os componentes. Para colunas recheadas, em que não há pratos, considera-se o número equivalente de estágios para os cálculos de separação.

### 2.2.3 Diagrama de McCabe-Thiele

Métodos gráficos podem ser utilizados para analisar os processos de destilação, entre eles um dos principais é o método de McCabe-Thiele, que utiliza o diagrama  $x$ - $y$  em conjunto com as equações de balanço das seções de enriquecimento e esgotamento, na forma de *linhas de operação*.

De acordo com Kister et al. (1992), o diagrama  $x$ - $y$  é uma das técnicas gráficas mais úteis para análise de simulações. A partir do mesmo, podemos detectar pontos de pinch, identificar alimentações não localizadas no prato ideal, identificar uma taxa de refluxo ou revaporização excessiva, além de otimizar a coluna.

O método de McCabe-Thiele utiliza o diagrama de equilíbrio do componente mais volátil, e o balanço de massa por componente das seções de enriquecimento e esgotamento da coluna. Na figura abaixo são representadas as seções de enriquecimento e esgotamento de uma coluna, onde os pratos são identificados pelos subscritos “ $n$ ” e “ $m$ ”, respectivamente.



**Figura 2.9:** Seção de enriquecimento e esgotamento de uma coluna de destilação (retirado de Kister, 1992).

As equações obtidas através do balanço de massa são as seguintes:

$$\text{Seção de enriquecimento: } y_{n+1} = \frac{L_n x_n}{V_{n+1}} + \frac{D x_D}{V_{n+1}}$$

$$\text{Seção de esgotamento: } y_m = \frac{L_{m-1} x_{m-1}}{V_m} + \frac{B x_B}{V_m}$$

Onde  $x$  e  $y$  são as frações molares de líquido e vapor, respectivamente, a vazão de líquido é representada por  $L$ , de vapor por  $V$ , de destilado por  $D$  e fundo por  $B$ .

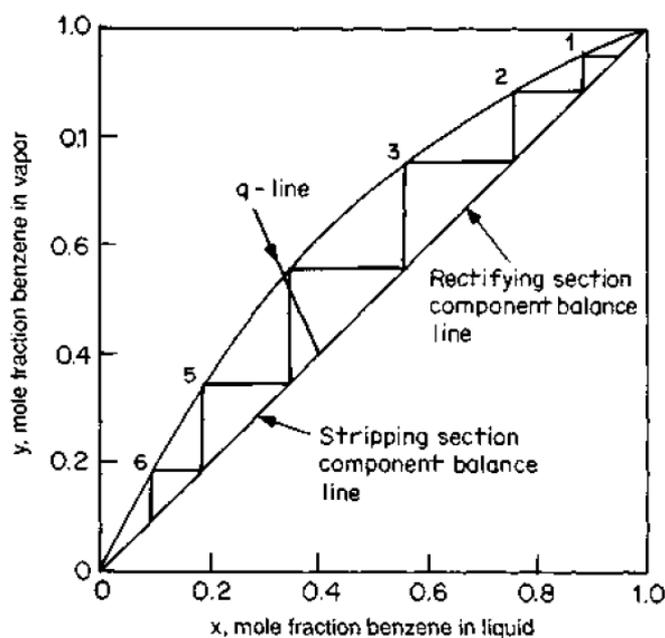
A equação da linha de alimentação é dada por:

$$y = \frac{q}{q-1} x - \frac{x_F}{q-1}$$

Onde  $q$  representa a condição da alimentação, podendo adquirir os seguintes valores para cada condição:

- $q > 1$ : líquido abaixo do ponto de bolha;
- $q = 1$ : líquido no ponto de bolha;
- $q = 0$ : vapor no ponto de orvalho;
- $q < 0$ : vapor superaquecido;
- $0 < q < 1$ : mistura de líquido e vapor.

O diagrama de McCabe-Thiele permite a determinação gráfica do número de estágios teóricos necessários em uma coluna para a separação dos componentes, sendo que considera como estágios também o refeedor e condensador. Na Figura 2.10 é mostrado um diagrama de McCabe-Thiele, onde são identificadas as linhas de operação e alimentação, a localização da alimentação, e o método para a determinação do número de estágios. O diagrama de McCabe pode ser empregado para a análise de resultados de uma simulação computacional, desde que as composições dos estágios de equilíbrio sejam retiradas da mesma.



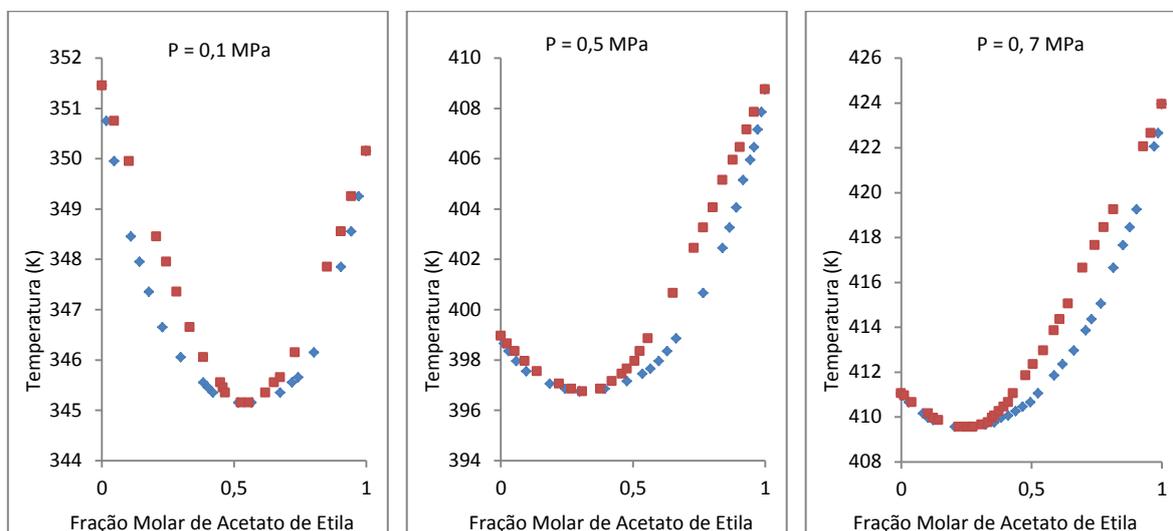
**Figura 2.10:** Método de McCabe-Thiele para determinação de número de estágios de uma coluna (retirado de Kister, 1992).

### 2.3 Métodos de separação de acetato de etila e etanol

Os principais métodos descritos na literatura para separação de acetato de etila e etanol além da composição do azeótropo são a destilação sob pressão, a destilação extrativa e a pervaporação. Além da recuperação de solventes gráficos, a separação destes dois solventes é importante também em outros processos, como para a própria síntese de acetato de etila, que em geral é feita a partir do etanol.

### 2.3.1 Destilação “pressure-swing”

A destilação “pressure-swing” trabalha com uma pressão diferenciada, que pode ser usada para quebrar misturas azeotrópicas, pois a pressão modifica a composição do azeótropo. Susial et al. (2010) realizou um estudo sobre a composição da mistura azeotrópica a diferentes pressões: 0,1, 0,5 e 0,7 MPa. A seguir, são mostrados os gráficos de equilíbrio líquido vapor de dados experimentais obtidos por Susial et al. (2010).



**Figura 2.11:** Equilíbrio líquido vapor da Mistura acetato de etila e etanol a 0,1, 0,5, e 0,7 MPa. (retirado de Susial et al., 2010).

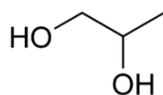
Pode se verificar a partir dos dados obtidos experimentalmente que, com o aumento da pressão do sistema, diminui o desvio da idealidade e também a composição de acetato de etila no azeótropo. Portanto, verifica-se uma maior facilidade para separar o acetato de etila a pressões elevadas. No entanto, convém se observar que a temperatura do equilíbrio também é maior em altas pressões, acarretando maior necessidade de energia no processo de separação.

### 2.3.2 Destilação extrativa

A destilação extrativa baseia-se na adição de um agente separador (sal ou solvente), que tem a capacidade de alterar a volatilidade relativa entre os dois componentes do azeótropo. O agente separador deve ter ponto de ebulição superior aos outros componentes, não deve formar uma nova fase líquida imiscível, além de não gerar um novo azeótropo.

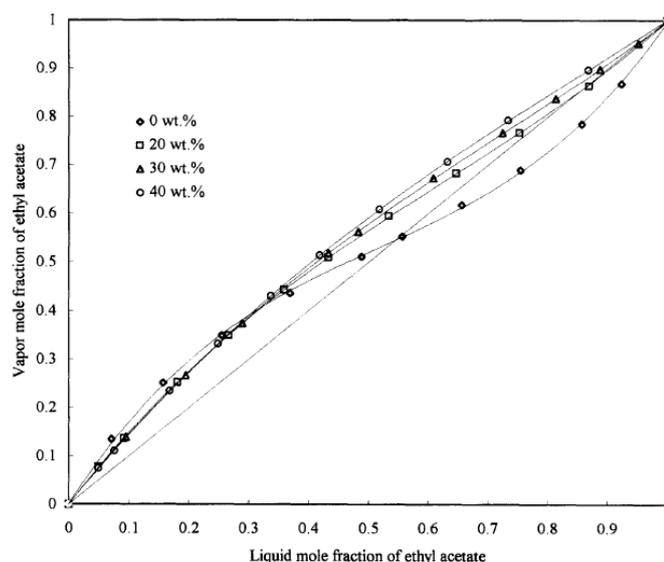
No processo, o componente mais volátil é obtido no topo como destilado com uma pureza considerável, enquanto os componentes menos voláteis saem com o solvente na base da coluna. O produto de fundo, rico em solvente, segue para uma coluna de destilação convencional, onde se recupera o solvente.

Tu et al. (1997) estudaram o efeito da adição de 1,2-propanodiol no equilíbrio líquido-vapor de uma mistura de acetato de etila e etanol a 101,3 kPa.



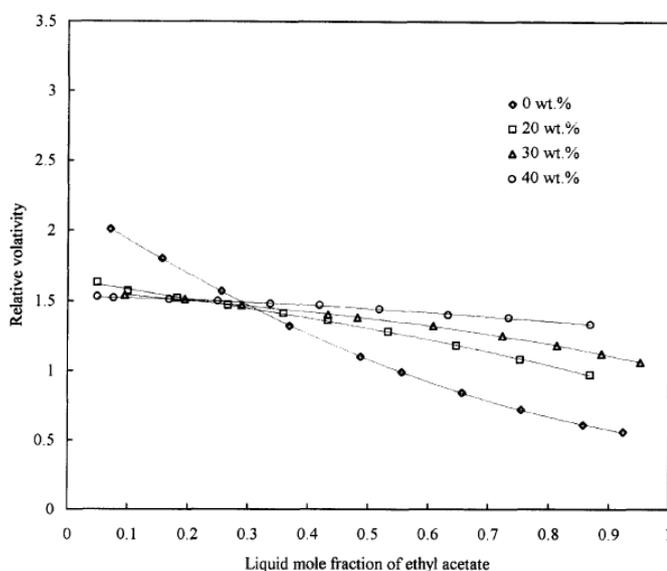
**Figura 2.12:** Fórmula estrutural do 1,2-propanodiol.

A figura abaixo mostra que o sistema tem um comportamento mais aproximado do ideal com a adição do solvente. Além disso, a uma concentração de 30% de 1,2-propanodiol, o azeótropo é quebrado.



**Figura 2.13:** Diagrama x-y do sistema acetato de etila e etanol com diferentes concentrações de 1,2 propanodiol a 101,3 kPa (retirado de Tu et al., 1997).

A volatilidade relativa é aumentada com a adição de 1,2-propanodiol, conforme mostrado na figura abaixo. Com isto, verifica-se que a separação do azeótropo é possível.

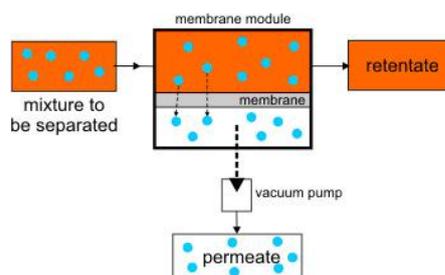


**Figura 2.14:** Volatilidade relativa da mistura acetato de etila e etanol na presença de diferentes concentrações de 1,2-propanodiol (retirado de Tu et al., 1997).

### 2.3.3 Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação por membranas em que um componente de uma mistura líquida passa preferencialmente através de uma membrana, e, em função da baixa pressão, evapora.

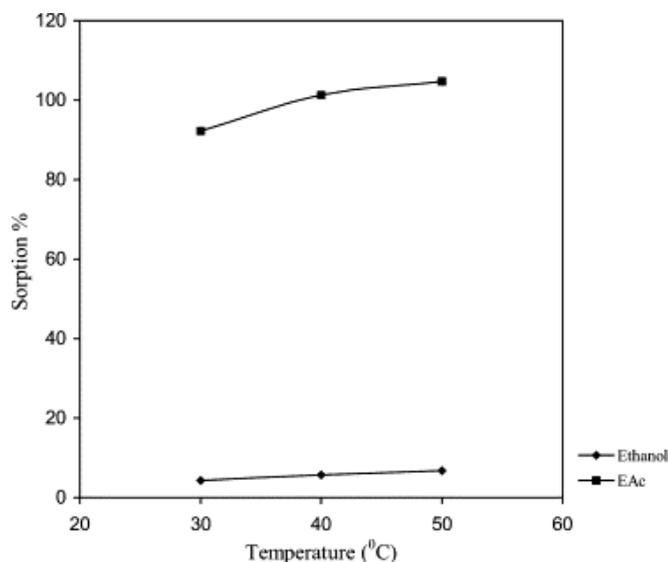
Usualmente são utilizadas condições de baixa pressão (vácuo) no lado da mistura permeada. Esta mistura tem composição diferente nos lados permeante e permeado, possibilitando a separação de componentes de uma mistura. Envolve dois processos distintos, uma difusão diferenciada dos componentes através da membrana, seguida de evaporação no lado de pressão mais baixa.



**Figura 2.15:** Método de Pervaporação

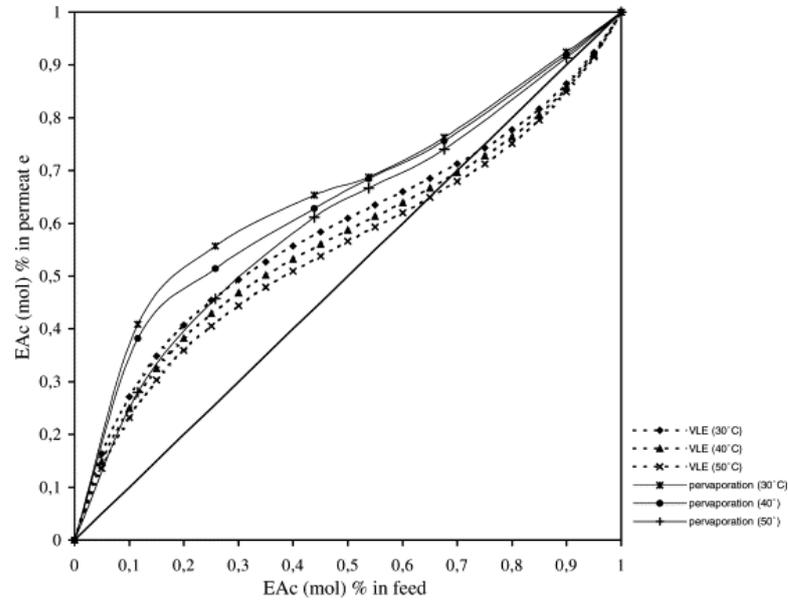
O que controla a velocidade e o grau de separação dos componentes são as diferentes mobilidades moleculares dos componentes através da membrana, usualmente polimérica. Influem na mobilidade diferenciada, parâmetros como o tamanho das moléculas a serem separadas e sua afinidade química com a malha polimérica. A pervaporação em geral é utilizada para separar misturas azeotrópicas, retirar impurezas orgânicas de uma solução aquosa, desumidificar compostos orgânicos e retirar impurezas orgânicas de compostos orgânicos.

Hasanoğlu et al. (2004) estudou a separação da mistura acetato de etila-etanol através da pervaporação por uma membrana de PDMS (polidimetilsiloxano). A membrana PDMS é muito mais seletiva para acetato de etila do que etanol.



**Figura 2.16:** Seletividade da membrana PMDS para acetato de etila e etanol a 30, 40 e 50°C (retirado de Hasanoğlu et al., 2004)

O resultado obtido mostra que o azeótropo desaparece com a utilização da pervaporação, em todas as temperaturas estudadas, permitindo qualquer grau de separação.



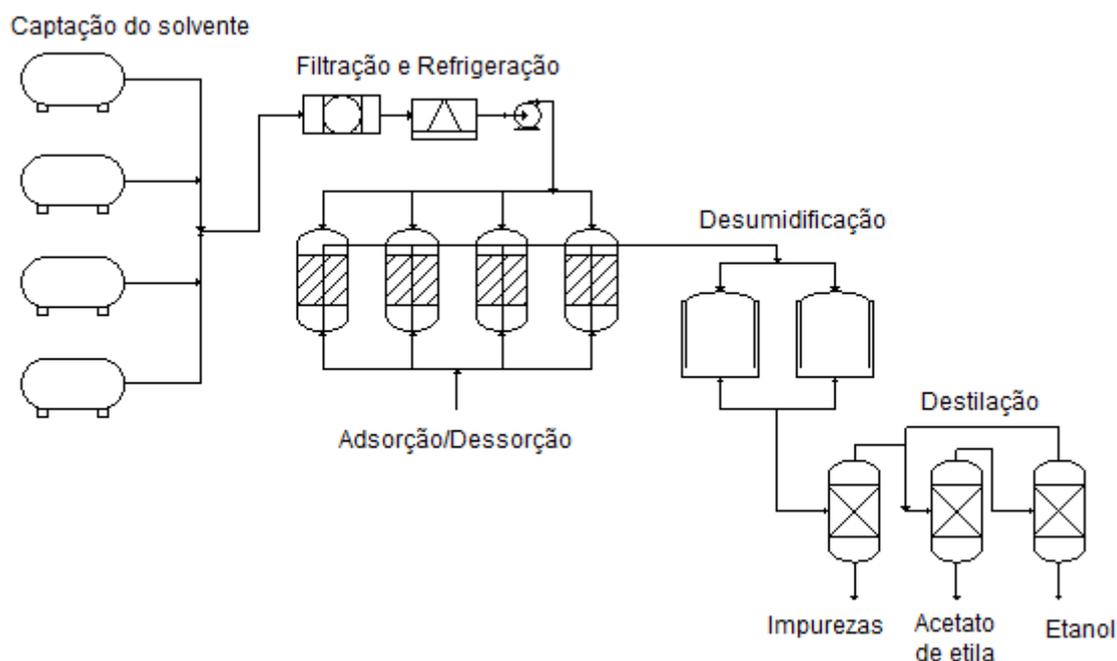
**Figura 2.17:** Avaliação do efeito da pervaporação no diagrama x-y do sistema acetato de etila e etanol a temperaturas 30, 40 e 50°C (retirado de Hasanoglu et al., 2004).

### 3 Estudo de Caso: Planta de Recuperação de Solventes

A planta de recuperação de solventes (PRS) a ser estudada entrou em funcionamento em Agosto de 2012. Tem como objetivo recuperar vapores de acetato de etila e etanol emitidos no processo de impressão por rotogravura em um departamento gráfico. É a segunda planta do tipo no Brasil, e antes da sua implementação, os solventes eram liberados na atmosfera.

#### 3.1 Descrição do processo

O processo da planta de recuperação de solventes consiste na captação dos vapores de solvente da produção, na filtração e refrigeração dos mesmos. Após, os vapores são adsorvidos em carvão ativado, e dessorvidos durante a regeneração dos adsorventes. O solvente dessorvido é condensado, desumidificado e destilado. Um fluxograma do processo é mostrado abaixo, onde cada uma das etapas é identificada.



**Figura 3.1:** Fluxograma de processos da planta de recuperação de solventes.

##### 3.1.1 Captação dos gases de solvente, filtração e adsorção:

A composição dos vapores é variável em função do tipo de tinta utilizada no processo de impressão. Eles são captados por um sistema de ventilação, filtrados e refrigerados. Passam então por um sistema de adsorção com carvão ativado, que retém as gotículas de solvente e libera ar limpo para a atmosfera. Um analisador do tipo FID controla continuamente a composição do ar de saída.

Quando a capacidade de adsorção do carvão ativado é atingida, é feita sua regeneração, utilizando gás nitrogênio aquecido.

### 3.1.2 Regeneração dos adsorventes e condensação do solvente dessorvido

A planta conta com quatro leitos de adsorção, que trabalham alternadamente, enquanto três estão em operação, o quarto adsorvedor fica em *stand-by*, ou sendo regenerado.

A regeneração inicia quando alguma das três situações abaixo é atingida:

- O tempo para adsorção se torna maior que o tempo de adsorção pré-determinado;
- A emissão do ar limpo atinge uma concentração de compostos de carbono maior que o valor aceito;
- O valor médio de emissão atinge o valor médio de compostos de carbono médio aceito.

Para a regeneração, nitrogênio aquecido por um trocador de calor à óleo é passado no sistema e dessorve gradualmente o solvente adsorvido no carvão ativado. O solvente e nitrogênio são então resfriados em um trocador de calor com água, e após resfriados em *chiller* com água + solução de glicol. O solvente condensado é transportado por gravidade para um tanque de armazenamento. O adsorvedor regenerado é resfriado pelo mesmo sistema e fica em modo *stand-by*, para ser utilizado quando o outro adsorvedor necessitar de regeneração.

A regeneração usando N<sub>2</sub> tem grandes vantagens em relação à regeneração com vapor, pois recupera solventes anidros e evita a emissão de vapor d'água poluído.

### 3.1.3 Desidratação do solvente

A desidratação é feita por um sistema de ultra desidratação (UDS), composto por duas peneiras moleculares e sistema de regeneração. O solvente desidratado é enviado para um tanque de solvente anidro, e posteriormente enviado para destilação.

### 3.1.4 Destilação

O sistema de destilação é composto por três colunas. A primeira separa os solventes de uma mistura de compostos pesados: enquanto o fundo é incinerado, o produto de topo segue para a segunda coluna, que funciona sob pressão de 7 bar e separa o acetato de etila (produto de fundo) de uma mistura azeotrópica. O azeótropo é enviado para uma terceira coluna, que opera a pressão ambiente, onde o álcool (produto de fundo) é separado de uma mistura azeotrópica, que é recirculada para a segunda coluna.

As colunas não operam de forma contínua, entre as colunas há vasos de armazenamento que homogeneizam e resfriam o conteúdo de alimentação das colunas. Um controlador de nível nos vasos libera o líquido quando a vazão de operação das colunas é atingida.

## 4 Materiais e Métodos

No desenvolvimento do trabalho utilizou-se a ferramenta Aspen Plus para a modelagem e simulação visando o estudo sobre a operação do processo.

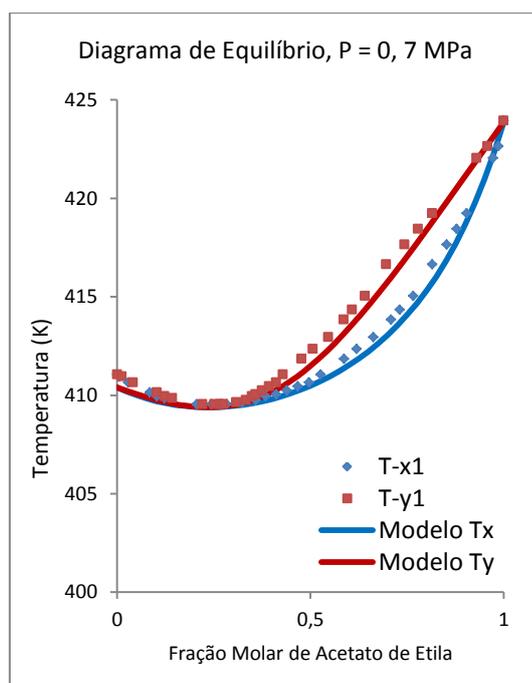
O software Aspen Plus é licenciado pela empresa Aspen Tech. A partir de um amplo banco de dados com propriedades físico-químicas de diferentes componentes, permite construir, modelar e otimizar os mais variados tipos de processos da indústria química.

Neste trabalho foi feita a simulação das colunas de destilação 2 e 3 da PRS, relevantes para o entendimento da separação da mistura azeotrópica e recuperação dos solventes de interesse. Não foi simulada a coluna 1 pois o objetivo da mesma é a retirada de impurezas, cuja composição é variável com o tipo de tinta e de difícil quantificação.

### 4.1 Escolha do modelo

De acordo com Susial P. (2012), as melhores correlações com os dados experimentais do sistema etanol-acetato de etila são dadas pelos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC.

Primeiramente, testou-se o pacote UNIQUAC do Aspen para descrição da mistura na fase líquida e a equação de estado de Peng-Robinson para a fase gasosa, considerando que esta forneceria uma melhor correlação do que a equação dos gases ideais. No entanto, obteve-se uma melhor correlação com dados experimentais utilizando o pacote UNIQUAC sem modificações (equação do gás ideal para fase vapor e modelo UNIQUAC para a fase líquida), e este foi o modelo escolhido para a simulação, conforme pode ser visto na figura abaixo.



**Figura 4.1:** Diagrama de equilíbrio a 0,7MPa utilizando o pacote UNIQUAC do Aspen Plus.

## 4.2 Modelagem do Processo

### 4.2.1 Cálculo do número de estágios

As colunas empregam recheio estruturado do tipo MellapakPlus™ 752.Y e 452.Y, fornecidos pela Sulzer. Cada coluna é preenchida por 20 estruturas, cujas dimensões são descritas na tabela abaixo:

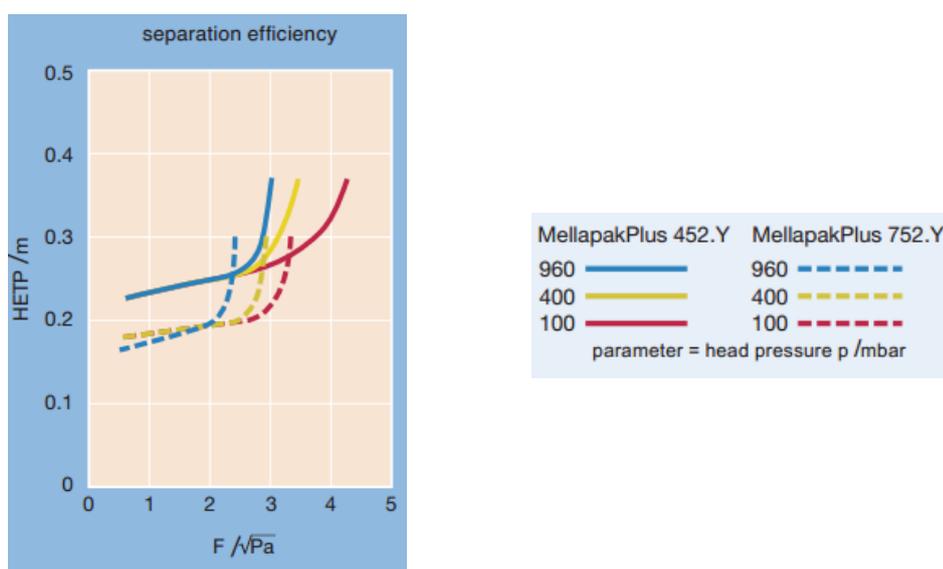
**Tabela 4.1:** Informações sobre o recheio estruturado das colunas.

	<i>Tipo de estrutura</i>	<i>Quantidade de estruturas</i>	<i>Diâmetro (mm)</i>	<i>Altura (mm)</i>	<i>Altura total (m)</i>
Coluna 2	452.Y	20	489	213	4,26
Coluna 3	752.Y	20	489	199	3,98



**Figura 4.2:** Recheio estruturado Mellapakplus™.

O gráfico abaixo mostra a relação entre a altura equivalente de um prato teórico (HETP) com o fator de capacidade  $F$ , definido como o produto da velocidade do gás, em m/s, e a raiz quadrada da massa específica do vapor, em  $\text{kg/m}^3$ , para diferentes pressões.



**Figura 4.3:** Altura equivalente de um prato teórico para os recheios MellapakPlus 452.Y e 752.Y

Assumindo que os pontos de operação das colunas se situam na região em que as eficiências são aproximadamente constantes e independentes das pressões, chegamos aos valores das HETP's de 0,24 e 0,18m para os modelos 452.Y e 752.Y, respectivamente.

O número de estágios é obtido através da seguinte relação:

$$\text{N}^\circ \text{ de estágios} = \text{altura recheada da coluna}/\text{HETP}$$

Assim, chegamos ao número de 18 estágios para a coluna 2 e de 22 estágios para a coluna 3.

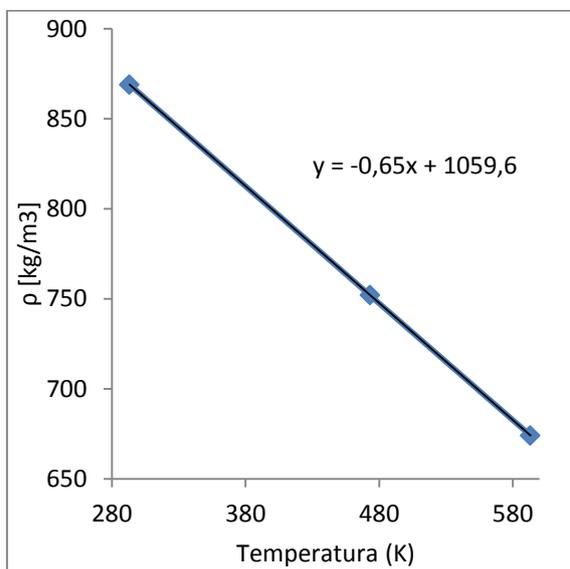
#### 4.2.2 Cálculo da carga térmica do refeedor

O calor fornecido no refeedor foi calculado a partir da equação:

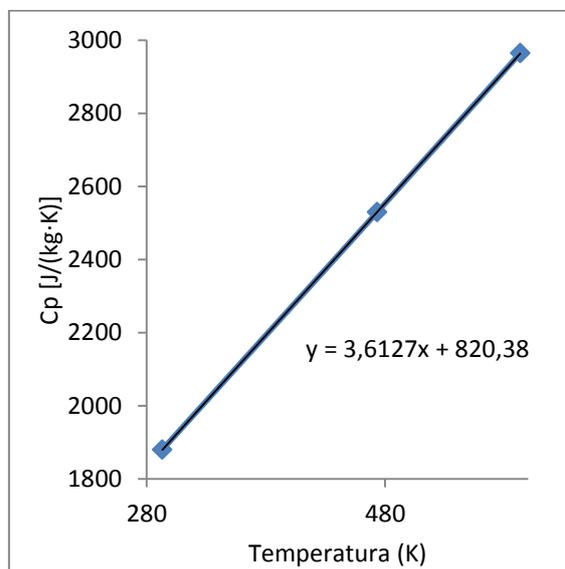
$$Q = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T$$

A vazão mássica do fluido de aquecimento ( $\dot{m}$ ) e a variação de temperatura do mesmo ( $\Delta T$ ) foram obtidos através de dados da planta.

O fluido aquecedor utilizado é o *Mobiltherm 605*, da Mobil. A partir de dados de propriedades físicas em função da temperatura obtidos na literatura, foram ajustadas as correlações abaixo, a fim de determinar o peso específico e calor específico ( $c_p$ ) em função da temperatura de trabalho.



**Figura 4.4:** Variação da massa específica do óleo Mobiltherm 605 com a temperatura



**Figura 4.5:** Variação do calor específico do óleo Mobiltherm 605 com a temperatura

Assim, obteve-se que a carga térmica do refeedor na coluna 2 é de 1.053.408,9 kJ/h e na coluna 3 de 941.960,1 kJ/h. Os dados utilizados para o cálculo são apresentados nas tabelas abaixo.

**Tabela 4.2:** Condições de operação do refeedor e propriedades do fluido aquecedor nas mesmas para a coluna 2.

Coluna 2		
Peso específico	764,5	kg/m <sup>3</sup>
Calor específico	2,4605458	kJ/kg.K
Vazão	20	m <sup>3</sup> /h
delta T	28	K
Calor	1053408,9	kJ/h

**Tabela 4.3:** Condições de operação do refeedor e propriedades do fluido aquecedor nas mesmas para a coluna 3.

Coluna 3		
Peso específico	799,6	kg/m <sup>3</sup>
Calor específico	2,26546	kJ/kg.K
Vazão	20	m <sup>3</sup> /h
delta T	26	K
Calor	941960,1	kJ/h

#### 4.2.3 Dados da planta

Para a simulação foram utilizados também os dados de operação da planta mostrados na tabela abaixo.

**Tabela 4.4:** Dados de operação da planta utilizados na simulação.

	Coluna 2	Coluna 3
Pressão de operação	7 bar	1 bar
Temperatura na entrada da coluna	52°C	52°C
Carga da alimentação	800 kg/h	800 kg/h
% Mássico de Etanol na alimentação	20%	<sup>(1)</sup>
% Mássico de Acetato na alimentação	80%	<sup>(1)</sup>
Taxa de destilado	400 kg/h	550 kg/h

<sup>(1)</sup> usados valores de topo da coluna 2 obtidos na simulação

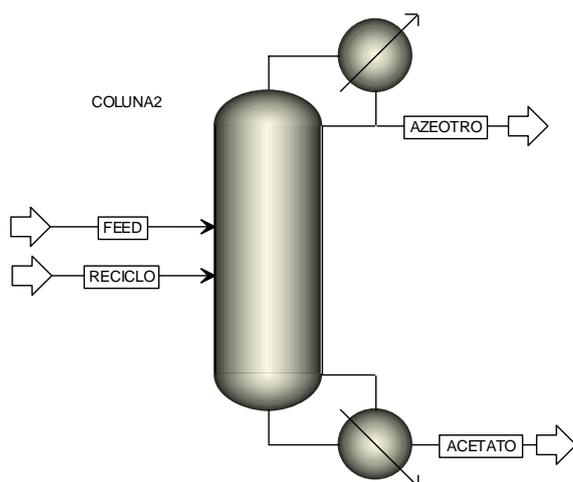
A alimentação em ambas as colunas é feita no meio da mesma, ou seja, no estágio 9 na coluna 2 e no estágio 11 na coluna 3.

#### 4.2.4 Simulação

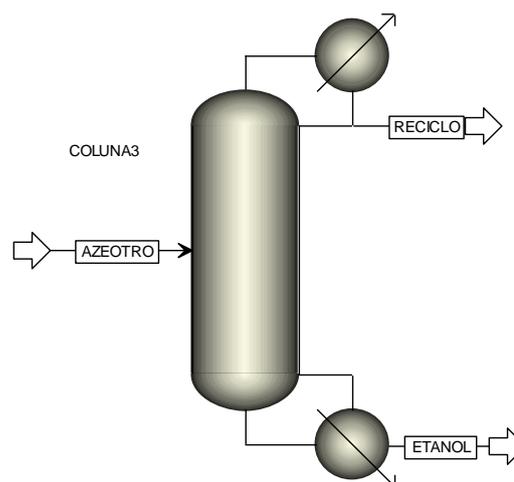
A partir dos dados da planta apresentados acima e do número de estágios e calor do refeedor calculados, foi feita a simulação no Aspen Plus, utilizando o modelo de colunas de destilação do tipo *radfrac*. Alguns resultados são mostrados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5:** Resultados da simulação

	Coluna 2	Coluna 3
Razão de Refluxo	3,28	2,24
% Mássico de Acetato de etila na corrente de topo	46,6%	68,9%
% Mássico de etanol na corrente de topo	53,4%	31,1%



**Figura 4.6:** Modelo da coluna 2



**Figura 4.7:** Modelo da coluna 3

Como o processo descontínuo não permitiu a modelagem das colunas em uma mesma simulação, e em função de problemas de convergência, para avaliar os efeitos de interação entre as colunas, a composição de entrada da corrente de reciclo na coluna 2 e da corrente de azeótropo na entrada da coluna 3 foram atualizadas a cada simulação, até que não houvesse mais alteração dos valores.

#### 4.2.5 Validação

Para a validação, foram comparadas as temperaturas de topo e fundo das duas colunas do processo com os valores obtidos na simulação. Os resultados são apresentados na tabela abaixo e pode-se verificar semelhança entre os valores da planta e da simulação. Além disso, as composições dos produtos na corrente de fundo obtidas nas simulações está dentro do especificado pelo processo da planta: 99,3% em massa de acetato de etila para a coluna 2 e 98% em massa de etanol para a coluna 3. Assim, podemos considerar válida a simulação realizada.

**Tabela 4.6:** Comparação entre dados e especificação da planta com os obtidos na simulação para validação

	Coluna 2		Coluna 3	
	Planta	Simulação	Planta	Simulação
Temperatura Topo (°C)	139	136,3	72	71,8
Temperatura Fundo (°C)	150	150,6	80	78,3
%Mássico de Etanol fundo	0,7	0,2	98	99,8
%Mássico Acetato de Etila fundo	99,3	99,8	2	0,2

## 5 Resultados

### 5.1 Definição dos limites de operação

A fim de determinar os limites de operação da planta, foram variados alguns parâmetros que estão relacionados a variáveis do processo. Para variação de cada um dos parâmetro estudados, os demais foram mantidos, de acordo com os dados ou especificação da planta.

O objetivo deste estudo foi verificar a influência destes nas especificações do produto final: 99,3% de acetato de etila no fundo da coluna 2 e 98% de etanol no fundo da coluna 3, os quais devem ser respeitados para manter a qualidade do processo.

#### 5.1.1 Influência da temperatura de alimentação

Os vasos de armazenamento entre as colunas operam sem sistema de aquecimento/resfriamento, e a troca térmica ocorre com o ambiente. Como esta é variável do clima, foram simulados extremos de temperatura de alimentação: 0°C e 140°C.

**Tabela 5.1:** Influência da temperatura de alimentação nos produtos.

<i>Temperatura entrada coluna 2</i>	<i>Fundo coluna 2 (% mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 3 (% mássico de etanol)</i>
0°C	99,4%	99,8%
<b>52°C</b>	<b>99,8%</b>	<b>99,8%</b>
100°C	99,9%	99,9%

Como se observa na tabela acima, a variação da temperatura não afetou o resultado da simulação, mantendo a especificação dos produtos. Deste modo, a temperatura de alimentação das colunas não é uma variável que necessita ser controlada.

#### 5.1.2 Influência da composição da alimentação

Como a proporção de acetato de etila e etanol é dependente da tinta utilizada, estudou-se o comportamento do sistema frente às diferentes composições na alimentação das colunas.

Os resultados da simulação mostraram que o sistema é muito sensível à variação da composição de alimentação, sendo tolerável apenas uma variação de  $\pm 0,5\%$  em massa. Conforme esperado, um aumento do percentual de acetato de etila na alimentação leva a perda de especificação na coluna 3, pois diminui a fração de etanol no topo da coluna 2 (alimentação da coluna 3), e a diminuição da fração de acetato leva à perda de especificação da coluna 2.

**Tabela 5.2:** Influência da composição de acetato de etila na alimentação nos produtos

<i>Alimentação coluna 2 (%mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 2 (%mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 3 (%mássico de etanol)</i>
79%	99,2%	99,9%
79,5%	99,6%	99,9%
<b>80%</b>	<b>99,8%</b>	<b>99,8%</b>
80,5%	99,9%	99,5%
81%	99,9%	97,8%

### 5.1.3 Influência da vazão de óleo térmico

Foi simulada a influência de distúrbios na vazão de óleo térmico, acarretando em mudança no calor fornecido ao refeedor, sobre a composição dos produtos. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

**Tabela 5.3:** Influência da vazão de óleo térmico nos refeedores nos produtos

<i>Vazão de óleo térmico</i>	<i>Fundo coluna 2 (%mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 3 (%mássico de etanol)</i>
16 m <sup>3</sup> /h	99,0%	98,3%
17 m <sup>3</sup> /h	99,4%	99,4%
18 m <sup>3</sup> /h	99,6%	99,7%
<b>20 m<sup>3</sup>/h</b>	<b>99,8%</b>	<b>99,8%</b>
24 m <sup>3</sup> /h	99,9%	99,9%

Pode-se observar que o aumento da vazão de óleo térmico não ocasiona a perda de especificação do produto, no entanto, temos como limite mínimo de vazão 17m<sup>3</sup>/h para cada refeedor, que representa um calor de 895397,5 kJ/h na coluna 2 e 800666,1 kJ/h na coluna 3. Abaixo disso o acetato de etila perde a composição especificada.

### 5.1.4 Variação na razão de refluxo

Através dos resultados obtidos, pode se verificar que um aumento na razão de refluxo leva a uma perda de especificação do produto da coluna 2 e a diminuição da razão de refluxo leva à perda de especificação do produto na coluna 3, isso se deve à diminuição da fração de etanol no topo da coluna 2.

Pode-se verificar na tabela abaixo, que a coluna 2 pode operar com valores de razão de refluxo entre 3,27 e 3,33, considerando a hipótese de que não há alteração das cargas térmicas nas colunas.

**Tabela 5.4:** Influência da razão de refluxo na coluna 2 nos produtos.

<i>Razão de refluxo - coluna 2</i>	<i>Fundo coluna 2 (%mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 3 (%mássico de etanol)</i>
3,25	99,9%	96,0%
3,27	99,9%	97,8%
<b>3,283</b>	<b>99,8%</b>	<b>99,8%</b>
3,3	99,4%	99,9%
3,31	98,9%	99,9%

O mesmo comportamento pode ser verificado na coluna 3, o aumento da razão de refluxo leva à perda de especificação do produto da mesma, enquanto a diminuição afeta no produto da outra coluna. A faixa de trabalho para razão de refluxo da coluna 3 é entre 2,05 e 2,34.

**Tabela 5.5:** Influência da razão de refluxo na coluna 3 nos produtos.

<i>Razão de refluxo - coluna 3</i>	<i>Fundo coluna 2 (%mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 3 (%mássico de etanol)</i>
2	99,0%	99,9%
2,05	99,3%	99,9%
<b>2,237</b>	<b>99,8%</b>	<b>99,8%</b>
2,34	99,9%	98,5%
2,35	99,9%	97,2%

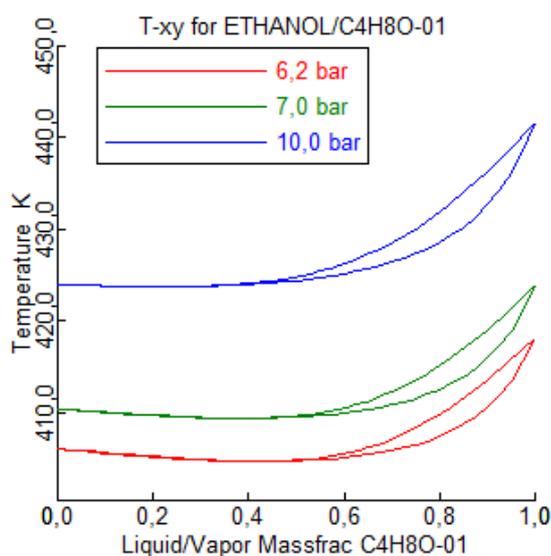
#### 5.1.5 Distúrbios de pressão

Na coluna 2, que opera sob pressão de 7 bar, verificou-se que um aumento da pressão não interfere na especificação do produto final, no entanto, a diminuição da mesma influencia tanto na composição da coluna 2 como da 3. O limite de operação para pressão encontrado foi de 6,3 bar.

**Tabela 5.6:** Influência de distúrbios na pressão da coluna 2 sobre os produtos

<i>Pressão da coluna 2</i>	<i>Fundo coluna 2 (%mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 3 (%mássico de etanol)</i>
6,2 bar	99,7%	97,3%
6,3 bar	99,7%	98,3%
<b>7 bar</b>	<b>99,8%</b>	<b>99,8%</b>
8 bar	99,9%	99,9%
10 bar	99,9%	99,9%

Observando os dados apresentados por Susial et al (2011), a diminuição da pressão na coluna 2 aumenta a fração de acetato de etila no azeótropo, o que leva à uma separação menos eficaz na coluna 3, e conseqüentemente na coluna 2, devido à corrente de reciclo.

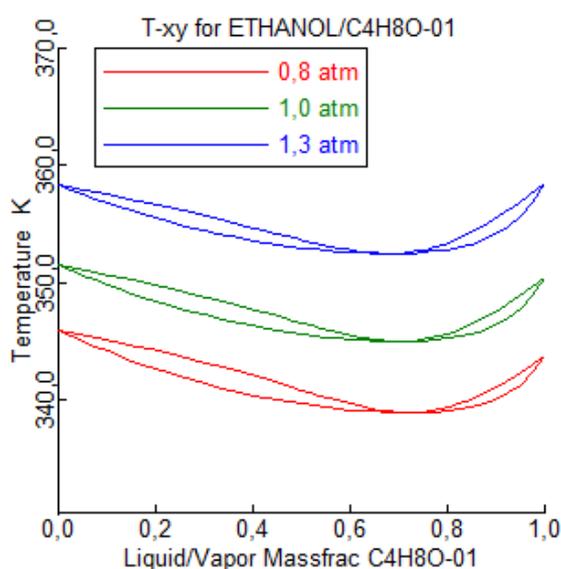


**Figura 5.1:** Variação da composição do azeótropo com distúrbios na pressão da coluna 2.

Na coluna 3, que opera à pressão atmosférica, verificou-se que uma possível diminuição na pressão não afeta os produtos, no entanto, um aumento da mesma ocasiona a perda de especificação da coluna 2, devido à diminuição da fração de acetato de etila na corrente de reciclo. A pressão máxima na coluna 3 se limita a 1,2 atm.

**Tabela 5.7:** Influência de distúrbios na pressão da coluna 3 sobre os produtos.

<i>Pressão da coluna 3</i>	<i>Fundo coluna 2 (%mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 3 (%mássico de etanol)</i>
0,8 atm	99,9%	99,9%
<b>1 atm</b>	<b>99,8%</b>	<b>99,8%</b>
1,2 atm	99,4%	99,6%
1,3 atm	99,0%	99,4%



**Figura 5.2:** Variação da composição do azeótropo com distúrbios na pressão da coluna 3.

Os resultados mostram que um distúrbio de pressão na coluna 2 gera uma perda de especificação da coluna 3, enquanto um distúrbio na coluna 3 provoca a perda de especificação da coluna 2.

#### 5.1.6 Perda de eficiência (diminuição do número de estágios)

A partir dos resultados podemos verificar que o aumento do número de pratos aumenta a pureza dos solventes, conforme esperado. A diminuição do número de estágios afeta ambas as colunas e é limitada em 14 para a coluna 2 e 16 para a coluna 3.

**Tabela 5.8:** Influência do número de estágios da coluna 2 nos produtos.

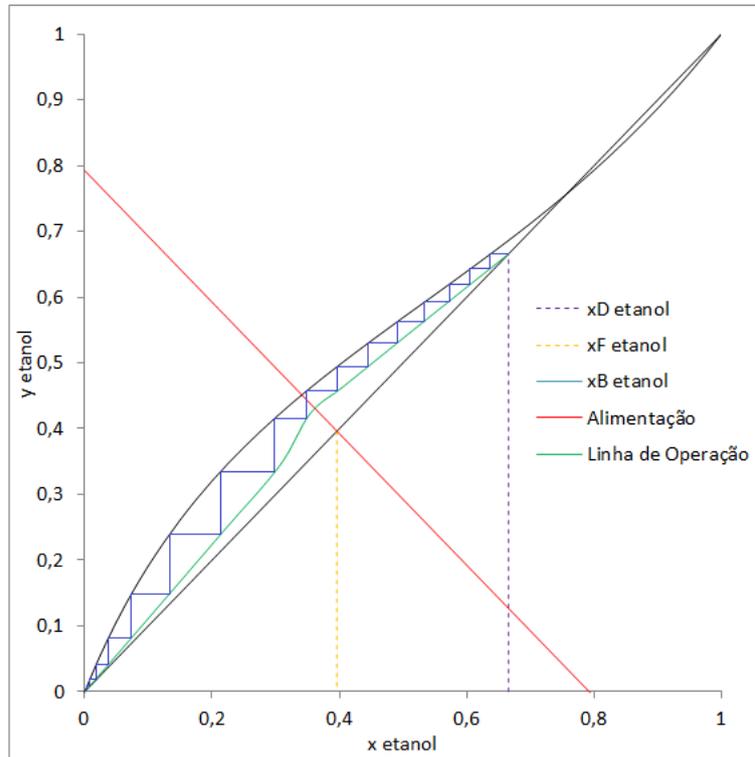
<i>Nº de estágios da coluna 2</i>	<i>Fundo coluna 2 (%mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 3 (%mássico de etanol)</i>
12	96,6%	95,3%
14	98,6%	99,5%
16	99,4%	99,8%
<b>18</b>	<b>99,8%</b>	<b>99,8%</b>
20	99,9%	99,8%

**Tabela 5.9:** Influência do número de estágios da coluna 3 nos produtos.

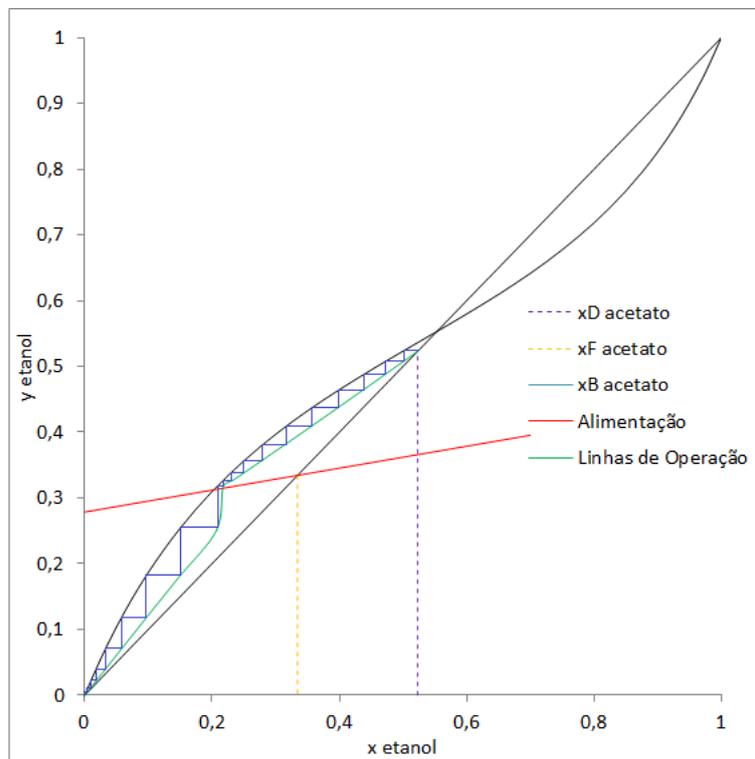
<i>Nº de estágios da coluna 3</i>	<i>Fundo coluna 2 (%mássico de acetato de etila)</i>	<i>Fundo coluna 3 (%mássico de etanol)</i>
14	99,7%	96,9%
16	99,8%	98,4%
18	99,8%	99,2%
20	99,8%	99,7%
<b>22</b>	<b>99,8%</b>	<b>99,8%</b>
24	99,8%	99,9%

Foi utilizado o método de McCabe-Thiele para a verificação do número de estágios. Para a construção do diagrama foram utilizados os valores de fração molar líquida e gasosa obtidos na simulação em Aspen.

Graficamente pode-se verificar o resultados de 16 estágios para a coluna 2 e 18 estágios para a coluna 3. Considerando que o método conta revededor e condensador como um estágios, temos que o número de pratos teóricos deve ser 14 para a coluna 2 e 16 para a coluna 3, conforme mostraram os resultados da simulação. Além disso, observa-se que a coluna 2 está bem projetada, sem zonas de pinch, por exemplo, enquanto a coluna 3 tem potencial de melhora na separação pelo aumento do refluxo.



**Figura 5.3:** Diagrama de McCabe-Thiele para a coluna 2



**Figura 5.4:** Diagrama de McCabe-Thiele para a coluna 3.

## 6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Através dos resultados obtidos conclui-se que a planta tem um comportamento instável para as condições de operação atuais, sendo muito suscetível a variações de alguns dos parâmetros de processo.

O único parâmetro estudado que não interfere significativamente no processo é a temperatura de alimentação não havendo, portanto a necessidade de controle sobre a mesma.

O calor fornecido ao refeedor e o número de estágios das duas colunas permite uma certa margem de trabalho sem que o produto final seja prejudicado. Um maior controle deve ser feito sobre a composição da alimentação, pressão das colunas e razão de refluxo. O parâmetro mais crítico é a composição da alimentação, visto que esta é uma variável do processo e função da composição das tintas.

Sugere-se para trabalhos futuros uma otimização do processo para conseguir maior estabilidade na operação e tentar diminuir assim os problemas que acarretam a perda de especificação dos produtos, além da realização de uma simulação dinâmica para definir as melhores estratégias de controle para a planta.

## 7 Referências

ALÉSSIO, R.; RIBEIRO, F.M., *Guia Técnico Ambiental da Indústria Gráfica*, Brasil, 2ª edição, São Paulo, 2009.

HASANOGLU, A.; SALT, Y.; KELESER, S.; ÖZKAN, S.; DINÇER, S., Pervaporation separation of ethyl acetate–ethanol binary mixtures using polydimethylsiloxane membranes. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 375–381, 2005.

KISTER, H. *Distillation Design*. 1ª edição, New York: McGraw-Hill, 1992.

ORTEGA, J.; PEÑA, J. A., Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Ethyl Acetate + Ethanol Mixtures at  $760 \pm 0.5$  mmHg. *J. Chem. Eng. Data*, 31, 339-342, 1986.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers's Handbook*. 7ª edição, International Edition: McGraw-Hill, 1999. 2-21; 13-16.

SUSIAL, P.; RODRIGUEZ-HENRIQUEZ, J. J.; SOSA-ROSARIO, A.; RIOS-SANTANA, R., Vapor pressure and VLE Data Measurements on Ethyl Acetate/Ethanol Binary System at 0.1, 0.5, and 0.7 MPa. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 44(3), 155-163, 2011.

SUSIAL, P.; RODRIGUEZ-HENRIQUEZ, J. J.; SOSA-ROSARIO, A.; RIOS-SANTANA, R., Vapor-Liquid Equilibrium of Ethyl Acetate +  $C_nH_{2n+1}OH$  ( $n = 1,2,3$ ) Binary Systems at 0.3 MPa. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(4), 723-730, 2012.

TU, C. H.; WU, Y. S.; OU, F. C., Effect of 1,2-propanediol on the vapor-liquid equilibria of the ethyl acetate + ethanol system at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 130, 243-252, 1997.

VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SMITH, J. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC editora, 2000. p283-452.

VILLAS-BOAS, A.; *Produção gráfica para designers*, Rio de Janeiro: 2AB, 2008.

## 8 Anexos

### 8.1 Dados de equilíbrio líquido-vapor a 0,1MPa – Susial et al. (2010)

$T(K)$	$x_1$	$y_1$
351,5	0	0
350,8	0,0170	0,047
350	0,0470	0,103
348,5	0,1100	0,206
348	0,1430	0,244
347,4	0,1780	0,283
346,7	0,2290	0,332
346,1	0,2990	0,384
345,6	0,3840	0,448
345,5	0,4020	0,458
345,4	0,4200	0,467
345,2	0,516	0,526
345,2	0,566	0,556
345,4	0,674	0,619
345,6	0,719	0,652
345,7	0,743	0,674
346,2	0,802	0,731
347,9	0,904	0,852
348,6	0,944	0,904
349,3	0,972	0,944
350,2	1	1

## 8.2 Dados de equilíbrio líquido-vapor a 0,5MPa – Susial et al. (2010)

$T(K)$	$x_1$	$y_1$
399	0	0
398,7	0,0120	0,023
398,4	0,0290	0,053
398	0,0590	0,09
397,6	0,0970	0,136
397,1	0,1850	0,221
396,9	0,2440	0,267
396,8	0,2990	0,308
396,9	0,3930	0,376
397,2	0,4770	0,42
397,5	0,5360	0,458
397,7	0,566	0,477
398	0,598	0,506
398,4	0,63	0,526
398,9	0,663	0,556
400,7	0,766	0,652
402,5	0,839	0,731
403,3	0,865	0,766
404,1	0,891	0,802
405,2	0,917	0,839
406	0,944	0,878
406,5	0,958	0,904
407,2	0,972	0,93
407,9	0,986	0,958
408,8	1	1

**8.3 Dados de equilíbrio líquido-vapor a 0,7MPa – Susial et al. (2010)**

$T(K)$	$x_1$	$y_1$
411,1	0	0
411	0,0060	0,012
410,7	0,0290	0,041
410,2	0,0840	0,103
410	0,1030	0,123
409,9	0,1230	0,143
409,6	0,2060	0,221
409,6	0,2440	0,252
409,6	0,2680	0,267
409,6	0,2830	0,275
409,7	0,3240	0,308
409,8	0,358	0,333
410	0,384	0,349
410,1	0,411	0,358
410,3	0,439	0,375
410,5	0,467	0,393
410,7	0,496	0,411
411,1	0,526	0,429
411,9	0,587	0,477
412,4	0,619	0,506
413	0,663	0,546
413,9	0,708	0,586
414,4	0,731	0,608
415,1	0,766	0,641
416,7	0,815	0,696
417,7	0,852	0,743
418,5	0,878	0,778
419,3	0,904	0,815
422,1	0,972	0,93
422,7	0,986	0,958
424	1	1