



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**AVALIAÇÃO DA RECOMPRESSÃO MECÂNICA DE VAPOR NA
DESTILAÇÃO REATIVA DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO DO N-
BUTANOL**

DANYELLE FIALHO DE SOUZA RODRIGUES

Campina Grande – PB, 14 de outubro de 2021

**AVALIAÇÃO DA RECOMPRESSÃO MECÂNICA DE VAPOR NA
DESTILAÇÃO REATIVA DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO DO N-
BUTANOL**

DANYELLE FIALHO DE SOUZA RODRIGUES

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Campina Grande como parte dos requisitos para a
obtenção do título de mestre em Engenharia Química.
Área de Concentração: Modelagem e Simulação

Orientadora: Karoline Dantas Brito

Campina Grande – PB, 14 de outubro de 2021

R696a

Rodrigues, Danyelle Fialho de Souza.

Avaliação da recompressão mecânica de vapor na destilação reativa do processo de esterificação do n-Butanol / Danyelle Fialho de Souza Rodrigues. – Campina Grande, 2021.

94 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

“Orientação: Profa. Dra. Karoline Dantas Brito”.

Referências.

1. Acetato de n-Butila. 2. Esterificação de n-Butanol. 3. Recompressão Mecânica de Vapor. 4. Intensificação de Processos. 5. Destilação Reativa. 6. Eficiência Energética. 7. Modelagem e Simulação. I. Brito, Karoline Dantas. II. Título.

CDU 661.725.4(043)

**AVALIAÇÃO DA RECOMPRESSÃO MECÂNICA DE VAPOR NA
DESTILAÇÃO REATIVA DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO DO N-
BUTANOL**

DANYELLE FIALHO DE SOUZA RODRIGUES

Dissertação aprovada em 14 de outubro de 2021

Banca Examinadora:



Karoline Dantas Brito
Orientadora



Wagner Brandão Ramos
Examinador Interno



Vimário Simões Silva
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Hildebrando e Marivalda, por tudo que eles representam em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar capacidade, força e saúde, sem os quais eu não teria chegado até aqui.

Aos meus pais Hildebrando e Marivalda, meus irmãos Bruno e Danylo, minhas cunhadas Sarah e Ligia, minha tia Socorro e todos os meus familiares, que sempre me apoiaram, ficaram felizes com as minhas conquistas e não me deixaram desistir.

A minha sobrinha Ana, que, mesmo tão pequena, me enche de amor e renova minhas esperanças.

A professora Karoline Brito, por ter me proporcionado um crescimento profissional e pela excelente orientação.

Aos meus amigos, em especial Byanca, Carla, Conceição, Heloísa, Mayrla, Nahanni e Nayana, que me ajudaram e me entenderam.

Àqueles que fazem parte do Laboratório de Referência em Controle e Automação (LARCA), Professores e Alunos, pelo acolhimento e apoio.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação.

RODRIGUES, DANYELLE FIALHO DE SOUZA. **Avaliação da Recompressão Mecânica de Vapor na Destilação Reativa do Processo de Esterificação do N-Butanol**. 2021. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2021.

RESUMO

O processo de produção de ésteres geralmente é realizado por meio da esterificação em reator seguido de uma coluna de destilação para separação dos produtos. No entanto, esta configuração limita a conversão do reagente. A destilação reativa é uma alternativa para contornar esse problema, pois permite maiores conversões de reagentes em reações limitadas pelo equilíbrio químico. É uma das mais famosas técnicas de intensificação de processos. Por outro lado, sabe-se que a destilação é uma das unidades mais intensivas, em termos de energia, nas indústrias de processos químicos, e por este motivo a recompressão mecânica de vapor tem sido usada para reciclar o calor residual e melhorar a eficiência das colunas de destilação convencionais. Nesse contexto, este trabalho avaliou a inclusão de um sistema mecânico de recompressão de vapor em um processo de destilação reativa para obtenção de acetato de n-butila via esterificação de n-butanol com ácido acético. Os sistemas com e sem recompressão foram simulados em ambiente Aspen Plus™. A adição da recompressão resultou em uma redução de 33,65% no custo anual do processo, sem afetar significativamente a pureza do produto desejado e a conversão dos reagentes. Do ponto de vista ambiental, a inclusão do sistema de recompressão mecânica de vapores resultou na redução de 12,69% nas emissões de CO₂, contribuindo positivamente para o atendimento aos requisitos da regulamentação ambiental.

Palavras chaves: Acetato de n-butila, Esterificação, Intensificação de Processos, Eficiência Energética, Simulação.

RODRIGUES, DANYELLE FIALHO DE SOUZA. **Avaliação da Recompressão Mecânica de Vapor na Destilação Reativa do Processo de Esterificação do N-Butanol**. 2021. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2021.

ABSTRACT

The process of producing esters is usually performed through esterification in a reactor followed by a distillation column to separate the products. However, this design limits the reagent conversion. Reactive distillation is an alternative to get around this issue as it allows greater reagent conversions in reactions limited by chemical equilibrium. It is one of the most famous process intensification techniques. On the other hand, it is known that distillation is one of the most energy intensive units in chemical process industries, and for this reason mechanical steam recompression has been used to recycle waste heat and improve the efficiency of conventional distillation columns. In this context, this work evaluated the inclusion of a mechanical vapor recompression system in a reactive distillation process to obtain n-butyl acetate via n-butanol esterification with acetic acid. Systems with and without recompression were simulated in Aspen Plus™ environment. The addition of recompression resulted in a reduction of 33.65% in the annual cost of the process, while not significantly affecting the purity of the desired product and the reagents' conversion. From an environmental point of view, the mechanical vapor recompression system adoption resulted in a 12.69% reduction in CO₂ emissions, contributing positively to meeting the requirements of the environmental regulations.

Keywords: n-Butyl acetate, Esterification, Process Intensification, Energy Efficiency, Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo da reação para formação de ésteres.....	23
Figura 2 - Configuração típica de um processo convencional para esterificação.....	24
Figura 3 - Fluxograma da Coluna de destilação reativa.....	27
Figura 4 - Fluxograma da coluna de destilação com compressão de vapor.....	30
Figura 5 - Fluxograma da coluna de destilação com recompressão mecânica de vapor.	31
Figura 6 - Fluxograma da coluna de destilação com recompressão térmica de vapor. ..	31
Figura 7 - Configuração geral de cada estágio j na coluna de destilação reativa.	39
Figura 8 - Visão geral de uma modelagem no Aspen Plus®	43
Figura 9 - Fluxograma do processo de destilação reativa para a produção de acetato de n-butila.	47
Figura 10 - Fluxograma do processo de destilação reativa, para a produção de acetato de n-butila, com recompressão de vapor.	49
Figura 11 - Mapa de curva residual para mistura n-butanol/água/acetato de n-butila....	60
Figura 12 - PFD para síntese de acetato de n-butila via destilação reativa (RD).....	61
Figura 13 - PFD para síntese de acetato de n-butila via destilação reativa com recompressão de vapor (RDVR).....	61
Figura 14 - Perfil de temperatura para as configurações RD e RDVR.	62
Figura 15 - Perfil de composição para a configuração RD.	63
Figura 16 - Perfil de composição para a configuração RDVR.	63
Figura 17 - Comportamento da TAC para a configuração RDVR.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes utilizados na simulação.....	44
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos da esterificação para modelo cinético pseudo-homogêneo.	44
Tabela 3 - Parâmetros de interação binária para o modelo termodinâmico UNIQUAC (cal/mol).	45
Tabela 4 - Parâmetros de área e volume para o modelo termodinâmico UNIQUAC. ...	45
Tabela 5 - Composição e Temperatura Azeotrópica em pressão atmosférica.....	46
Tabela 6 - Dados de projeto da coluna de destilação reativa.	47
Tabela 7 - Dados de entrada das correntes de alimentação.....	48
Tabela 8 - Dados de projeto da coluna de destilação reativa e compressor.	50
Tabela 9 - Dados de entrada das correntes de alimentação.....	50
Tabela 10 - Especificação da corrente TOPO-V.	51
Tabela 11 - Previsão da composição e temperatura do azeótropo em pressão atmosférica.	59
Tabela 12 - Custos para as configurações RD e RDVR.....	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

α_i	Volatilidade Relativa do componente i
a_i	Atividade do componente i
μ	Coefficiente politrópico
γ	Coefficiente de atividade
x_i	Fração molar/mássica do componente i
ASPEN	Sistema Avançado de Engenharia de Processos
bhp	Potência real do compressor
CH_3COOH	Ácido Acético
$CH_3(CH_2)_3OH$	n-Butanol
$CH_3COO(CH_2)_3CH_3$	Acetato de n-butila
c_p	Capacidade calorífica da água
D_c	Diametro da coluna
DDB	Dortmund Data Bank
E_a	Energia de Ativação
H_2O	Água
HICDiC	Coluna de Destilação Integrada por Calor interno
hp	Potência teórica do compressor
k	Constante Cinética da reação
k_0	Fator pré-exponencial
L_c	Comprimento da coluna
LLE	Equilíbrio Líquido-Líquido
LMTD	Média Logarítmica da Diferença de Temperatura
m_{cat}	Massa do catalisador
MIT	Instituto de Tecnologia de Massachusetts
MVR	Recompressão de Vapor Mecânica
N_T	Número total de estágios
N_R	Número de pratos da seção de retificação
N_{RX}	Número de pratos da seção reativa
N_S	Número de pratos da seção de stripper
P_i	Pressão de entrada

P_0	Pressão de saída
q	Calor latente
R	Constante ideal dos gases
RCM	Mapa de Curva Residual
TAC	Custo Anual Total
Tref	Temperatura do Refervedor
Tcond	Temperatura do Condensador
TVR	Recompressão de Vapor Térmica
U	Coefficiente de troca térmica
Uij	Parâmetro de interação binária
VC	Compressão de Vapor
V_i	Vazão de vapor
VRC	Coluna de Recompressão de Vapor direto
VLE	Équilíbrio Líquido-Vapor

SUMÁRIO

Capítulo 1	15
Introdução	15
1.1 Contextualização	16
1.2 Objetivos e Organização da Dissertação	18
Capítulo 2	20
Revisão da Literatura	20
2.1 Esterificação do n-Butanol	21
2.2 Colunas de Destilação Reativas	25
2.3 Recompressão mecânica de vapor	29
Capítulo 3	35
Modelagem Matemática	35
3.1 Modelagem Cinética	36
3.2 Modelo Termodinâmico	37
3.3 Equações MESH	38
Capítulo 4	41
Simulação do Processo	41
4.1 Software Aspen Plus	42
4.2 Implementação das espécies químicas	44
4.3 Implementação termodinâmica	45
4.4 Simulação da Coluna de Destilação Reativa	46
4.5 Simulação da Coluna de Destilação Reativa com Recompressão de Vapor	49
4.6 Cálculo da Análise econômica	51
4.6.1 <i>Custo capital</i>	52
4.6.2 <i>Custo operacional</i>	54
Capítulo 5	58
Resultados e Discussões	58
5.1 Validação dos dados termodinâmicos	59
5.2 Análise das Colunas RD e RDVR	60
5.4 Análise econômica e Análise Ambiental	66
Capítulo 6	68
Conclusões e Trabalhos Futuros	68
Referências Bibliográficas	70
APÊNDICES	75
APÊNDICE 1	76

Códigos Implementados no Aspen Plus Utilizando Linguagem Fortran	76
APÊNDICE 2	81
Artigo Publicado	81

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

O acetato de n-butila (n-BuAc) é um éster usado principalmente na fabricação de tintas, revestimentos e solventes, para adequar a viscosidade e melhorar as propriedades fluidas (Bravim & Afonso, 2019). Normalmente, é produzido através da reação de esterificação do ácido acético (HAc) com n-butanol (n-BuOH) na presença de um catalisador ácido. O consumo de n-BuAc vem crescendo devido ao seu menor impacto ambiental, sendo apto a substituir o acetato de etoxietila, um dos solventes comumente utilizado, mas, que é considerado tóxico e teratogênico (Venimadhavan *et al.*, 1999; Hui *et al.*, 2012; Cho *et al.*, 2014; Giwa e Giwa, 2017).

O processo de esterificação para produzir acetato de n-butila pode ser realizado através de um reator seguido por uma coluna destilação. Outra opção é usar uma coluna de destilação reativa, que combina o reator e a coluna de destilação em um único equipamento. Como a reação é reversível, a conversão de n-BuOH é limitada pelo equilíbrio químico. Nestes casos, a destilação reativa é mais adequada por dois motivos: 1) reciclagem constante de matéria-prima não convertida e 2) remoção contínua de produtos, deslocando o equilíbrio no sentido da reação desejada e aumentando a conversão dos reagentes (Steinigeweg e Gmehling, 2002; Dias, 2012; Muthia *et al.*, 2018;).

O processo de destilação reativa (DR) é um dos mais importantes no campo da intensificação; pois pode aumentar a produção e exigir menos capital investido, devido à redução do número de equipamentos. A aplicação de DR ao processo de esterificação foi relatada pela primeira vez por Backhaus, através de uma série de patentes publicadas em 1921, 1922 e 1923 (Arthur A Backhaus, 1921, 1922, 1923). A primeira coluna industrial foi implementada em 1980 pela Eastman Chemical Company, para produzir acetato de metila. De acordo com Harmsen (2007), já existem mais de 150 DR em funcionamento nas indústrias química e petroquímica. Os sistemas de DR compreendem reações catalisadas homogêneas e heterogêneas, irreversíveis e reversíveis, e podem abranger reações de hidrogenação, hidrodessulfurização, esterificação e eterificação (Kiss, *et al.* 2019).

Outro aspecto importante a ser destacado neste processo é o fator energético. Um dos maiores desafios no ramo industrial é o de produzir quantidades desejáveis a baixos custos operacionais. Para isso, tem-se investido cada vez mais em intensificações de processos que possibilitem alta eficiência na produção e, simultaneamente, necessitem de um menor capital investido. Estudos, que avaliaram diferentes processos intensificados como: pervaporação, destilação com variação de pressão e coluna de parede divisória reativa, apontam que a destilação reativa é uma das configurações mais indicadas em sistemas de esterificação para a produção de acetatos (Martínez *et al.*, 2020).

Neste trabalho, utilizou-se como referência a configuração da coluna DR estudada por Cho *et al.*, 2014, onde foi simulado em Aspen Plus® um fluxograma para o desenvolvimento do processo de destilação reativa catalisada heterogeneamente para a produção de acetato de n-butila, incluindo dados termodinâmicos e cinéticos confiáveis e a configuração ideal para esse sistema com o número de estágios reativos e não reativos e a posição do estágio de alimentação.

O uso de pacotes comerciais de simulação de processos tem ajudado nos estudos, pois neles é possível fazer modificações que estabeleçam metodologias para a otimização rigorosa de processos. É de fundamental importância, que a simulação represente de maneira fiel a realidade do equipamento em questão. No entanto, deve-se ter a certeza de que os modelos físicos, cinéticos e termodinâmicos escolhidos são os mais indicados para aquele sistema, utilizando dados experimentais que representem as interações dos componentes (Bonifácio, 1999).

Devido à natureza intensiva da destilação, diversas técnicas de integração de calor podem ser empregadas visando redução no consumo energético, como a recompressão mecânica de vapor (RMV). Nesse caso, um ciclo externo é adicionado à coluna, auxiliado por compressores e trocadores de calor, resultando em um esquema de eficiência energética. A utilização de RMV pode reduzir os requisitos de energia da destilação entre 20 a 70%, devido a recuperação de energia. (PeterMizsey, 1995; Gao *et al.*, 2014; Gao *et al.*; 2015). Assim, a conservação de energia leva a menores emissões de CO₂, em decorrência da não queima do combustível (Gadalla, *et al.* 2006).

A aplicação de recompressão mecânica de vapor à destilação reativa para obtenção de acetato de n-butila não foi encontrada na literatura consultada. Diante do exposto, o objetivo desse trabalho é desenvolver duas ideias que estão na vanguarda do estado da arte da engenharia química: a intensificação de um processo utilizando DR e o

uso de RMV para obter maior integração energética. As configurações com e sem RMV foram comparadas sob a ótica do consumo de energia, custo anual total e emissões de CO₂.

1.2 Objetivos e Organização da Dissertação

As colunas de destilação reativa vêm sendo estudadas devido a sua capacidade de reduzir os custos capitais através da redução de equipamentos, e sua vantagem quando aplicada a processos que envolvem reações limitadas pelo equilíbrio químico. Com isso, este trabalho teve como objetivo principal estudar sobre as colunas de destilação reativa e implementar o sistema de recompressão de vapor, a fim de agregar ao modelo uma alternativa de integração de calor para obter uma redução nos custos operacionais e consequentemente redução no impacto ambiental. Para alcançar o objetivo principal, alguns aspectos foram considerados e constituíram os objetivos específicos do trabalho:

- 1) Simular o fluxograma da Coluna de Destilação para esterificação do n-butanol na plataforma Aspen Plus®;
- 2) Obter os perfis de temperatura e composição que representem a reação estudada;
- 3) Implementar o sistema de recompressão de vapor à coluna de destilação reativa na plataforma Aspen Plus®, garantindo a produção desejada e obtendo os mesmos perfis de temperatura e composição;
- 4) Avaliar o custo anual total para os dois fluxogramas simulados, com o intuito de diminuir os custos envolvidos na produção;
- 5) Avaliar as emissões de CO₂, comparando os dois sistemas simulados;

No Capítulo 2 será abordada a revisão bibliográfica em relação aos principais estudos da literatura que serviram como base para realização desta Dissertação de mestrado, que abrange o processo de destilação reativa para a esterificação do n-butanol e a implementação do sistema de recompressão de vapor para redução de custos no processo.

No Capítulo 3 é apresentada a modelagem matemática da coluna de destilação reativa, a cinética reacional, o modelo termodinâmico e o método utilizado para o calcular o custo anual total.

No Capítulo 4 é apresentado o procedimento de implementação para cada fluxograma simulado explicitando os detalhes envolvidos nas simulações.

O Capítulo 5 apresenta os principais resultados obtidos levando em consideração os objetivos citados anteriormente. Esses resultados são discutidos e interpretados de forma a representar o comportamento ideal do perfil de temperatura e de composição. É realizada também uma análise individual do custo anual total para as duas configurações.

Por fim, o Capítulo 6 apresenta as principais conclusões desse estudo e as sugestões para os trabalhos futuros.

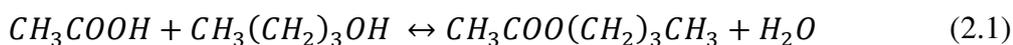
Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Esterificação do n-Butanol

De uma forma simples, os ésteres podem ser definidos como o produto da reação reversível de um álcool com um ácido, sintetizados em fase líquida e catalisadas homogeneamente por ácidos fortes ou heterogeneamente por resinas de troca iônica ácidas (Blagov *et al.*, 2006). Diferentes tipos de ésteres são produzidos comercialmente para uma ampla gama de aplicações. De acordo com Dias (2012), o mercado brasileiro de solventes orgânicos movimentou um volume anual de 407.000 toneladas. Destes, 95.000 são demandas específicas pelos acetatos de etila e de n-butila.

Os ésteres provenientes da reação de esterificação entre o ácido acético (CH_3COOH) e o n-butanol ($CH_3(CH_2)_3OH$), nomeadamente, acetato de n-butila ($CH_3COO(CH_2)_3CH_3$), são usados principalmente como solventes nas indústrias de laca, em esmaltes, plásticos, licores, resinas e revestimento, onde sua capacidade de solvente e sua baixa volatilidade relativa os tornam úteis para ajuste de taxa de evaporação e viscosidade (Toor *et al.*, 2011; Gangadwala *et al.*, 2003). O consumo de acetato de n-butila vem crescendo devido ao seu menor impacto no meio ambiente em comparação com outros ésteres, sendo apto a substituir o acetato de etoxietila, tóxico e teratogênico que é frequentemente usado como solvente (Blagov *et al.*, 2006). A Equação 2.1 representa a reação em estudo:



No ano de 2000, Blanco e Serrano, monitoraram e quantificaram a esterificação através da espectroscopia de infravermelho (NIRS), permitindo determinar quantitativamente as constantes de velocidade, pontos finais, rendimentos e constantes de equilíbrio, e também a influência da água inicial no desempenho da reação. Os modelos construídos foram usados para monitorar um conjunto de reações de esterificação com base em um planejamento fatorial usando a composição inicial e a temperatura como fatores. A cinética da reação foi calculada e foi demonstrado que a reação segue uma cinética teórica de segunda ordem, portanto, o método NIR proposto é considerado uma

alternativa eficaz aos métodos tradicionais e é adequado para o controle quantitativo on-line de processos em batelada.

Gangadwala *et al.*, 2003 também realizaram a esterificação de ácido acético com N-butanol na presença de resinas de troca iônica, Amberlyst-15, como catalisadores na faixa de temperatura de 343,15 a 363,15 K, mantendo os outros parâmetros constantes. A modelagem cinética foi realizada para obter os parâmetros relacionados à cinética intrínseca. Modelos pseudo-homogêneos, Eley-Rideal, Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) e LHHW modificados também foram desenvolvidos.

Grob e Hasse, 2006 investigaram a cinética da reação da esterificação reversível em fase líquida do ácido acético com 1-butanol, em temperaturas entre 353,15 e 393,15 K usando ácido sulfúrico como catalisador para estudar a influência da composição inicial nas constantes de velocidade. Os experimentos foram realizados em um reator em batelada usando espectroscopia de RMN de ^1H quantitativa online para análise. Compararam diferentes modelos termodinâmicos: NRTL, UNIQUAC e PC SAFT. Todos eles podem correlacionar com sucesso os dados cinéticos.

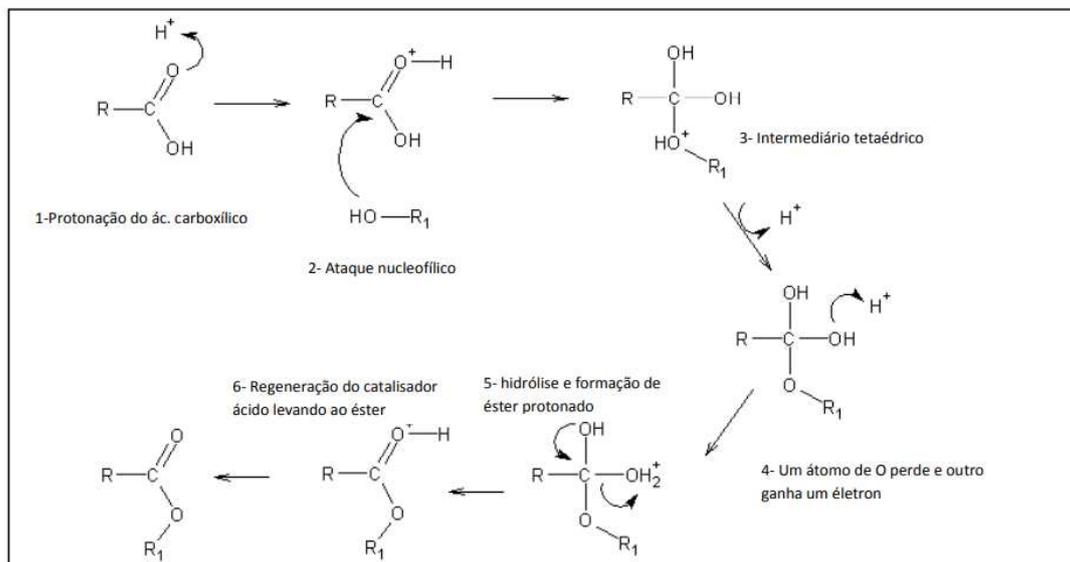
Toor *et al.*, 2011 estudaram a esterificação de ácido acético com n-butanol e isobutanol sobre uma resina de troca iônica, Amberlyst 15, com experimentos conduzidos na faixa de temperatura de 351,15 k a 366,15k. Foram analisados os efeitos de determinados parâmetros, como temperatura, massa de catalisador e taxa molar inicial entre reagentes na taxa de reação. A variação dos parâmetros na taxa de reação demonstrou que a reação foi intrinsecamente controlada.

Catalisadores homogêneos como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e ácido clorosulfônico (HSO_3Cl) são frequentemente usados, mas devido à sua miscibilidade com o meio de reação, a separação se torna um problema. Por este motivo, os catalisadores heterogêneos, como a resina de troca iônica, são materiais promissores na substituição dos catalisadores homogêneos. O material sólido tem boas propriedades físicas e químicas, não mostra nenhuma corrosão, não polui, apresenta alta seletividade e estabilidade térmica, gerando uma longa atividade (Toor *et al.*, 2011).

A catálise ácida permite o ataque nucleofílico do ácido protonado pelo catalisador ao álcool de acordo com as etapas de mecanismo descritas a seguir e apresentadas na Figura 1:

- 1) Protonação do ácido carboxílico (reagente) pelo H^+ livre do ácido forte (catalisador) sobre o oxigênio do grupo carbonila;
- 2) Ataque nucleofílico do álcool sobre o carbono do grupo carbonila protonado (os elétrons deste carbono tornam-se mais fracamente ligados ao oxigênio do grupo carbonila protonado, configurando sítio positivamente carregado para ataque nucleofílico);
- 3) Formação de intermediário tetraédrico (neste ponto os efeitos estéricos são determinantes para a estabilidade do intermediário);
- 4) Formação de radical OH_2^+ no intermediário;
- 5) Hidrólise e formação de éster protonado;
- 6) Regeneração do catalisador pela saída de H^+ do éster protonado e formação do éster.

Figura 1 - Mecanismo da reação para formação de ésteres.



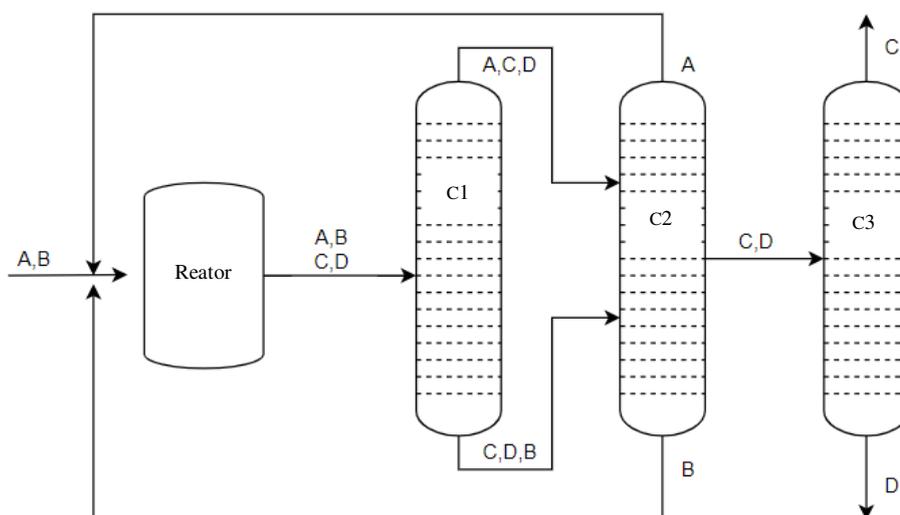
Fonte: Dias, 2012.

Cada reação química apresenta um determinado ponto de equilíbrio conhecido como equilíbrio termodinâmico. Existem algumas reações químicas catalisadas heterogeneamente para as quais, mesmo a uma temperatura considerável, a mistura reativa contém uma quantidade significativa de reagentes não convertidos. Ainda que

uma alta concentração de um ou mais reagentes esteja presente, a reação pode não consumir completamente o reagente estequiometricamente limitante. Tais reações são conhecidas como reações limitadas pelo equilíbrio termodinâmico (Custodio, 2007).

Taylor e Krishna (2000) ilustram claramente um exemplo explicativo do fluxograma para produção do acetato de n-butila e esse exemplo é representado na Figura 2. A mistura dos componentes A e B é inserida no reator, onde a reação ocorre na presença de um catalisador até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido. Após esta etapa, uma sequência de colunas de destilação (C1, C2 e C3) se faz necessária para a obtenção dos componentes C e D puros. Os componentes A e B não reagidos são, então, reciclados de volta para o reator.

Figura 2 - Configuração típica de um processo convencional para esterificação.



Fonte: adaptado de Taylor e Krishna, 2000.

Como a esterificação do n-butanol é uma reação química reversível e, portanto, não atinge uma conversão de 100%, o efluente do reator consiste tanto dos produtos formados durante a reação, como dos reagentes não convertidos. Entretanto, um produto puro é geralmente desejado de forma que os reagentes não convertidos devem ser separados do mesmo e reciclados ao reator para que sejam reaproveitados, aumentando assim a conversão. A separação do efluente é frequentemente mais complexa do que a etapa de reação em si, especialmente se houver a formação de azeótropos. Quando uma

quantidade de inertes está presente no sistema, pelo menos duas etapas de separação são necessárias: uma para separar os produtos com alta pureza e outra para separar os reagentes não convertidos dos inertes. O processo de separação escolhido é, em geral, a destilação (Custodio, 2007).

No intuito de manter o meio reacional o mais distante possível da condição de equilíbrio químico, torna-se importante empregar o princípio de Le Chatelier para deslocar o equilíbrio no sentido da formação de produtos através da remoção simultânea do(s) produto(s) durante o curso da reação e dos reagentes não convertidos, para isso, os estudos de intensificação de processos tem ganhado destaque na coluna de destilação reativa (Gangadwala *et al.*, 2003).

2.2 Colunas de Destilação Reativas

Um dos maiores desafios no ramo industrial é o de produzir quantidades desejáveis a baixos custos operacionais. Para isso, tem-se investido cada vez mais em intensificações de processos que possibilitem alta eficiência na produção e, paralelamente, necessitem de um menor capital investido. A destilação reativa surge em meio a este contexto, devido à redução no número de equipamentos em processos clássicos como, por exemplo, o de esterificação, onde foi relatado pela primeira vez por Backhaus através de uma série de patentes publicadas em 1921, 1922 e 1923.

A destilação reativa é um processo que combina reação química e separação em um único equipamento. É indicada, principalmente, se a reação está ocorrendo a uma temperatura e pressão que são adequadas para a destilação dos produtos. Uma de suas vantagens seria a combinação da reação de equilíbrio com a destilação, para proporcionar uma alta conversão devido à reciclagem constante de reagentes não convertidos e remoção de produtos à medida que são formados (Giwa e Giwa, 2017). Para cada tipo de reação é necessária uma configuração da coluna que se adeque as condições que favoreçam a mesma, por esta razão, existe uma quantidade significativa de configurações de colunas de destilação reativa na literatura.

Para descrever uma situação ideal, que servirá para determinar as principais características da destilação reativa, considera-se um sistema no qual a reação química

envolve dois reagentes (A e B) produzindo dois produtos (C e D). A reação geral é apresentada na Equação 2.2, ocorre na fase líquida e é reversível.



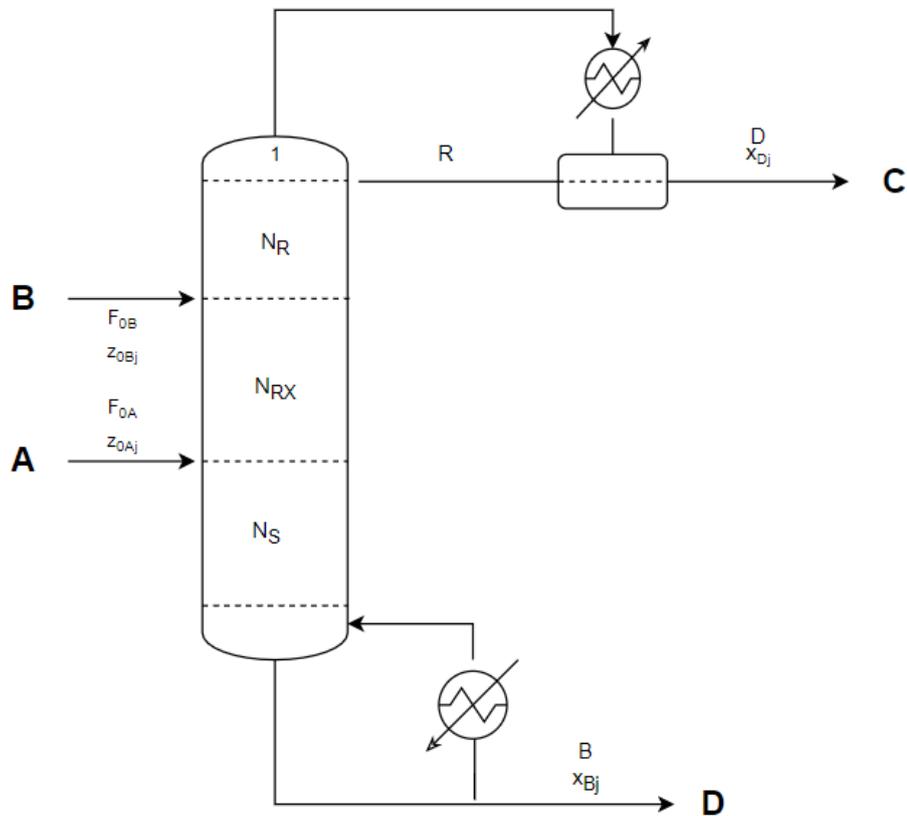
Para que a destilação reativa funcione, deve-se separar os produtos dos reagentes por meio da destilação. Desse modo, em termos das volatilidades relativas para os quatro componentes, um caso ideal é quando um produto é o mais leve e o outro produto é o mais pesado, com os reagentes sendo os componentes intermediários de ebulição, como descrito na Equação 2.3, abaixo:

$$\alpha_C > \alpha_A > \alpha_B > \alpha_D \quad (2.3)$$

A Figura 3 apresenta o fluxograma de uma coluna de destilação reativa. Nesta situação, o reagente A, mais leve, é alimentado na seção inferior da coluna, mas não na base da coluna e o reagente mais pesado B é alimentado na seção superior da coluna, mas não no topo. Conforme o componente A flui para cima na coluna por ser o mais leve dentre os reagentes, ele reage com o componente B que segue o fluxo descendente. O meio da coluna é denominada seção reativa e contém uma quantidade N_{RX} de pratos reativos. O produto C, o mais volátil, é rapidamente removido na fase de vapor da zona de reativa e flui para o topo da coluna. Analogamente, o produto D, o menos volátil, é rapidamente removido na fase líquida e flui para a base da coluna.

A seção acima do prato onde B é alimentado denomina-se seção retificadora com uma quantidade N_R de pratos, esta seção separa o produto leve C dos demais componentes, logo um destilado é produzido com o produto C bastante puro. Já a seção abaixo do prato onde A é alimentado denomina-se seção de stripper com uma quantidade N_S de pratos, esta seção separa o produto pesado D dos demais componentes, logo o produto de fundo é rico no componente D.

Figura 3 - Fluxograma da Coluna de destilação reativa.



Fonte: adaptado Luyben e Yu, 2008.

Um dos parâmetros de projeto mais importantes para a destilação reativa é a pressão da coluna. A pressão da coluna é ajustada para fornecer uma temperatura no tambor de refluxo alta o suficiente para ser capaz de usar água de resfriamento barata no condensador e não exigir o uso de refrigeração mais cara. Além disso, as temperaturas na coluna afetam o equilíbrio de fases e a cinética química. Uma temperatura baixa que implica em volatilidades relativas altas pode gerar pequenas taxas de reação específicas que exigiriam *holdups* líquidos muito grandes (ou quantidades de catalisador) para atingir a conversão necessária. Em contraste, uma alta temperatura pode gerar uma constante de equilíbrio químico muito pequena (para reações reversíveis exotérmicas), o que torna mais difícil conduzir a reação para produzir produtos, além da possibilidade de promover

reações indesejáveis. Isso implica que selecionar a pressão ideal em uma coluna de destilação reativa é muito importante (Luyben e Yu, 2008).

Os vários graus de liberdade do projeto em uma coluna de destilação reativa devem ser ajustados para atingir essas especificações de composição e de conversão enquanto otimiza alguma função objetivo, como o custo anual total (TAC). Esses graus de liberdade incluem pressão, *holdup* do prato reativo, número de pratos reativos, localização de fluxos de alimentação de reagentes, número de pratos na seção de stripper, número de pratos na seção retificadoras, taxa de refluxo e entrada de calor do *reboiler*.

O *holdup* também é um parâmetro muito importante na destilação reativa, pois, as taxas de reação dependem diretamente do *holdup* (ou da quantidade de catalisador) em cada prato. Isso significa que o mesmo deve ser conhecido antes que a coluna possa ser projetada e antes que o diâmetro da coluna seja conhecido. O diâmetro da coluna é calculado a partir das correlações máximas de carga de vapor. Em seguida, é calculada a altura necessária de líquido nas bandejas reativas para dar o suposto *holdup* do prato. Alturas de líquidos maiores que 10–15 cm são indesejáveis devido às limitações de queda de pressão hidráulica. Assim, se a altura do líquido calculada for muito grande, um novo e menor *holdup* da bandeja é assumido e os cálculos do projeto repetidos. O procedimento de projeto para destilação reativa é iterativo (Luyben e Yu, 2008).

De acordo com Harmsen (2007) a destilação reativa é utilizada industrialmente há mais de 20 anos, para aplicações com capacidades de até 3.000 kton/ano e tem sido rapidamente implementado em mais de 150 operações comerciais da indústria petroquímica e química. Os sistemas de destilação reativa na indústria compreendem reações catalisadas homogêneas e heterogêneas, irreversíveis e reversíveis, abrangendo diversas reações, como hidrogenações, hidrodessulfurização, esterificação e eterificação. A primeira coluna com funcionamento industrial foi implementada para produção de acetato de metila, em 1980 na Eastman Chemical Company.

Na literatura, a maioria dos métodos de projeto estão bem estabelecidos e podem ser usados para projetar uma coluna de destilação reativa. Hanika *et al* (1999) estudaram experimentalmente a síntese de n-BuAc por destilação reativa em uma coluna empacotada, e a simulação computacional foi realizada para avaliar os dados experimentais que se ajustaram muito bem ao modelo numérico, de modo que o modelo

baseado no equilíbrio químico e vapor-líquido, em cada estágio, pode ser usado para simular o processo.

Giwa (2012), na tentativa de comparar os desempenhos do sistema convencional e integrado para a produção de acetato de n-butila, usou um simulador para desenvolver um processo de destilação reativa. Zheng *et al.* (2018) realizaram o estudo dos mapas de curvas de residuais (RCMs) da reação de síntese de acetato de n-butila, uma ferramenta poderosa para o projeto conceitual do processo. Com base nos RCMs afirmaram a existência de azeótropos. Tanto o consumo de energia quanto o TAC foram calculados com base na simulação onde o processo proposto melhorou a conversão e a taxa de reação.

Steinigeweg e Gmehling (2002) realizaram o teste da planta piloto para estudar o processo RD para a produção de n-BuAc usando a resina de troca iônica fortemente ácida (Amberlyst-15) como catalisador, e tanto a termodinâmica quanto os aspectos cinéticos do sistema foram investigados. Já Jimenez e Costa-Lopez (2002) usando acetato de metila e n-BuOH produziram n-BuAc e metanol, enquanto três colunas foram usadas para obter o produto n-BuAc de alta pureza.

2.3 Recompressão mecânica de vapor

Sabe-se que a destilação é uma das unidades mais intensivas, em termos de energia nas indústrias de processos químicos, onde 60% da energia usada pela indústria química é para destilação e representa cerca de 3% do consumo mundial de energia. Diante desse fato, os estudos estão se voltando para o desenvolvimento de diferentes tecnologias com eficiência energética, como as técnicas de integração de calor que podem ser amplamente classificadas em dois grupos (Kumar *et al.*, 2012):

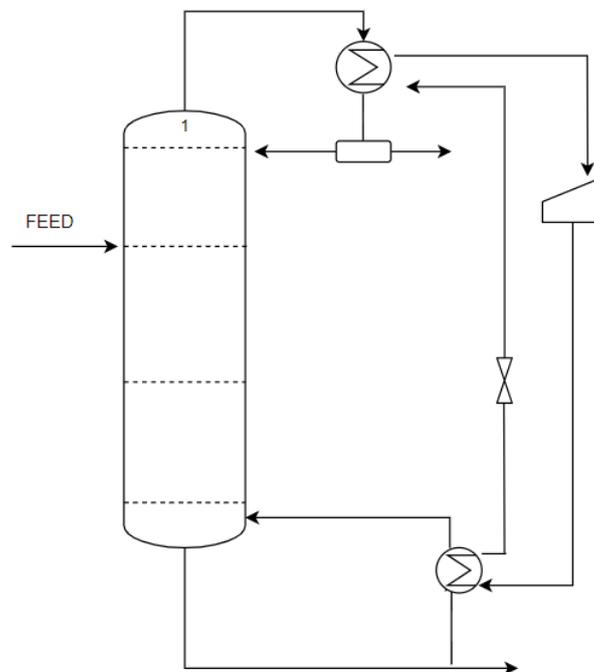
1. Integração de calor interno, por exemplo, coluna de destilação integrada por calor interno (HIDiC);

2. Integração de calor externo, por exemplo, coluna de recompressão de vapor direto (VRC). Um esquema de integração de calor externo, através de bombas de calor e trocadores de calor, que é usado com sucesso como um esquema de eficiência energética.

As bombas de calor são projetadas para mover o calor na direção oposta do fluxo normal, ou seja, retirando o calor de um espaço mais frio e liberando-o para um mais quente. Embora o processo geral pareça permitir que o calor flua da fonte fria para o destino quente, o fluxo normal de calor, em cada etapa do processo é respeitado, fluindo da alta para a baixa temperatura. De um modo geral, uma bomba de calor usa uma certa quantidade de trabalho, disponível através da energia externa, para realizar a transferência de energia da fonte de calor para o dissipador de calor (Kiss e Ferreira, 2017).

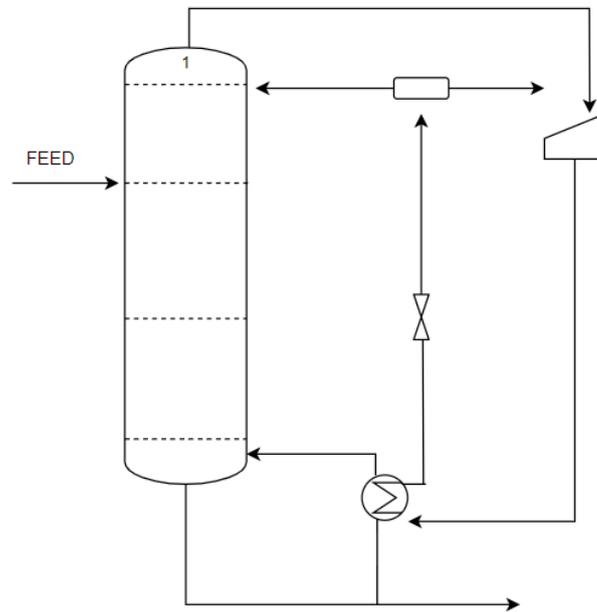
Na destilação as bombas de calor são utilizadas para atualizar o calor residual de baixo grau disponíveis no condensador para acionar o reboiler da coluna e, assim, reduzir o consumo de utilidades valiosas (Kiss *et al.*, 2012). Alternativas para recuperação de calor de uma coluna de destilação foram propostas no início dos anos 50 (Freshwater, 1951). As figuras 4, 5 e 6 mostram os principais tipos de Compressão de Vapor (VC) e tecnologias de recompressão como, Recompressão Mecânica de Vapor (MVR) e a Recompressão Térmica de Vapor (TVR).

Figura 4 - Fluxograma da coluna de destilação com compressão de vapor.



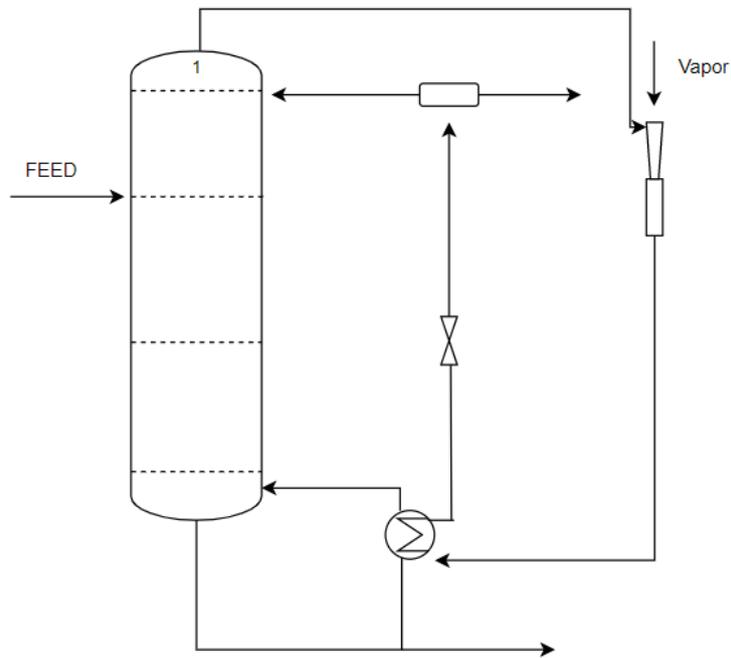
Fonte: adaptado de Kiss e Ferreira, 2017.

Figura 5 - Fluxograma da coluna de destilação com recompressão mecânica de vapor.



Fonte: adaptado de Kiss e Ferreira, 2017.

Figura 6 - Fluxograma da coluna de destilação com recompressão térmica de vapor.



Fonte: adaptado de Kiss e Ferreira, 2017.

A compressão de vapor é um projeto clássico de bomba de calor já comprovado em escala industrial. Ele usa um fluido específico como meio de transferência de calor que corre entre a fonte de calor e o dissipador através de uma tubulação. Um compressor é instalado no meio para fornecer a entrada de trabalho necessária, enquanto uma válvula de flash fecha o ciclo. O VC é benéfico ao lidar com compostos corrosivos ou incrustantes. No entanto, o mesmo depende da capacidade do fluido de transferência de calor atender aos requisitos operacionais, ambientais e de segurança, onde para a maioria das aplicações, não há uma alternativa adequada. (Kiss e Ferreira, 2017).

Já a MRV um sistema industrial de última geração para destilação que é amplamente aplicado na separação de componentes de fervura fechada. Nesse sistema, o vapor superior é usado como meio de transferência de calor, sendo alimentado diretamente para o compressor. Assim, a bomba de calor também desempenha a função de condensador, economizando um trocador de calor em comparação com a alternativa clássica. (Kiss e Ferreira, 2017).

Em um sistema MVR, o vapor no topo da coluna com pressão e temperatura mais baixas passa para um compressor, que aumenta a temperatura e pressão do vapor, aplicando trabalho de compressor. O vapor resultante com temperatura e pressão mais altas cede seu calor latente para aquecer o reboiler e gerar vapor de fluxo ascendente da

coluna de destilação. As vantagens do MVR incluem a reciclagem do vapor produzido, processo mais simples, menor custo operacional e operação mais fácil (Gao *et al.*, 2015). Da mesma forma, o destilado ainda deve atender, pelo menos, aos requisitos operacionais para o meio de transferência de calor, sem mencionar os critérios para operação segura e econômica do compressor (Kiss e Ferreira, 2017).

As colunas de destilação podem ser integradas se a temperatura do condensador (T_{cond}) for suficientemente superior à temperatura do refeedor (T_{ref}), conforme mostrado na equação (4):

$$T_{cond} \geq T_{ref} + \Delta T_{min} \quad (2.4)$$

Onde, ΔT_{min} são geralmente considerados 10 °C para temperaturas de operação abaixo da ambiente, 20 °C para o intervalo 25°C - 150 °C e 50 °C para temperaturas superiores a 150 °C (Mangili e Prata, 2019). Logo, a restrição da Equação 2.4, na MRV, se aplicaria a temperatura do vapor comprimido.

Kumar (2012), com o objetivo de melhorar a eficiência térmica da coluna ETBE no âmbito do VRC, explorou e analisou vários arranjos de bomba de calor com reboiler (s) intermediário (IR (s)), realizando um estudo comparativo em termos de consumo de energia e economia. Para melhorar ainda mais a eficiência térmica, nesta contribuição, uma nova coluna de destilação reativa com recompressão de vapor de múltiplos estágios com IRs foi apresentada abordando uma série de questões práticas. Em 2015, Gao *et al.*, propuseram um sistema de separação acoplado envolvendo uma bomba de calor de recompressão mecânica de vapor (MVR) e destilação de duplo efeito (MED), em um caso de separação da mistura de N, N-dimetilacetamida (DMAC) / água. Quatro esquemas de destilação foram conceitualmente construídos e simulados por usando Aspen Plus® com os parâmetros de interação binários do modelo termodinâmico NRTL, avaliando esses quatro esquemas para escolher o melhor com a meta de custo total anual mínimo (TAC).

Mangili e Prata (2019), estudaram a integração térmica de uma tecnologia de destilação convencional e reativa para a produção de acetato de butila, através da transesterificação, em fase líquida, de acetato de metila com n-butnaol. Diferentes configurações foram avaliadas e comparadas aos projetos originais em termos de desempenho sustentável, onde a comparação foi realizada por meio do método Índice de

Comparação de Ecoeficiência. A integração de calor provou ser uma estratégia conveniente, uma vez que melhorou significativamente as ecoeficiências dos processos de destilação reativa e convencional.

Os sistemas de processo de integração térmica reduzem não apenas os impactos ambientais associados à geração de energia, mas também os custos operacionais da planta. A integração de calor pode ser projetada em várias configurações com diferentes finalidades, como recuperação de calor de reação e otimização da eficiência termodinâmica do processo. As tecnologias propostas para reduzir os requisitos de energia da destilação, possuem um potencial de economia de energia, normalmente na faixa de 20% a 50% na redução do consumo de energia. (Mangili e Prata, 2019; Kiss et al, 2012).

Capítulo 3

Modelagem Matemática

3.1 Modelagem Cinética

Neste trabalho, o modelo de reação pseudo-homogêneo foi adotado para descrever a reação que ocorre na coluna de destilação reativa 1 (Steinigeweg & Gmehling, 2002). De acordo com o mecanismo cinético da reação pseudo-homogênea, o modelo cinético da reação de esterificação do n-butanol foi estabelecido. A taxa de reação pode ser descrita na Equação 3.1:

$$r^0 = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = k_x(T)x_{HAc}x_{nBuOH} - k_{-x}(T)x_{nBuAc}x_{H_2O} \quad (3.1)$$

A dependência da constante cinética da reação, $k(T)$, com a temperatura é expressa pela Lei de Arrhenius, como representado na Equação 3.2:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Devido à forte não-idealidade da mistura dos reagentes, seja em fase vapor ou líquida, o modelo cinético a ser adotado exige o emprego de atividades no lugar das frações molares. Assim, substituindo os termos de frações molares da equação (3.1) por atividades, obtém-se a equação (3.3) que representa a taxa de reação global expressa em atividades:

$$r^0 = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = k_a(T)a_{HAc}a_{nBuOH} - k_{-a}(T)a_{nBuAc}a_{H_2O} \quad (3.3)$$

Onde:

$$a_i = x_i\gamma_i \quad (3.4)$$

Logo, as atividades são calculadas em função de frações molares (experimentais) e os coeficientes de atividade são determinados a partir de modelos termodinâmicos assimétricos com parâmetros binários extraídos de dados de equilíbrio vapor– líquido (VLE) e equilíbrio líquido-líquido (LLE) dos componentes da mistura estudada que será discutido a seguir.

3.2 Modelo Termodinâmico

Para modelar um processo químico é preciso fazer uma boa seleção do modelo termodinâmico a ser utilizado. Este deverá calcular de forma correta as propriedades da mistura nas condições utilizadas. Neste trabalho, para a representação da não idealidade da fase líquida e vapor, o modelo termodinâmico escolhido para os sistemas químicos foi UNIQUAC, como recomendado por Luyben e Yu (2008) e Cho *et al.* (2014).

O modelo UNIQUAC calcula os coeficientes de atividade e é recomendado para sistemas químicos altamente não ideais, podendo ser usado para aplicações VLE e LLE.

A Equação 3.4 representa o modelo UNIQUAC:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q'_i \ln t'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{t'_j} + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3.5)$$

Onde,

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{q_T}, q_T = \sum_k q_k x_k; \quad (3.6)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{q'_T}, q'_T = \sum_k q'_k x_k; \quad (3.7)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{r_T}, r_T = \sum_k r_k x_k; \quad (3.8)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i; \quad (3.9)$$

$$t'_i = \sum_k \theta'_k \tau_{ki}; \quad (3.10)$$

$$\tau_{ij} = \exp(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T \frac{e_{ij}}{T^2}); \quad (3.11)$$

$z = 10$ (Número de moléculas interagindo em torno de uma molécula central, frequentemente, definido como 10).

a_{ij}, b_{ij}, c_{ij} e d_{ij} são assimétricos.

r_i – Volume relativo de Van der Waals;

q_i – Área de superfície;

O banco de propriedades físicas do Aspen possui um grande número de parâmetros internos para o modelo UNIQUAC. Os parâmetros binários são regredidos usando dados VLE e LLE do Dortmund Data Bank (DDB), a fonte mais abrangente de propriedades termodinâmicas para compostos puros e não eletrólitos e misturas de eletrólitos, iniciado por Gmehling e Onken em 1973 (Seader et al, 2011).

3.3 Equações MESH

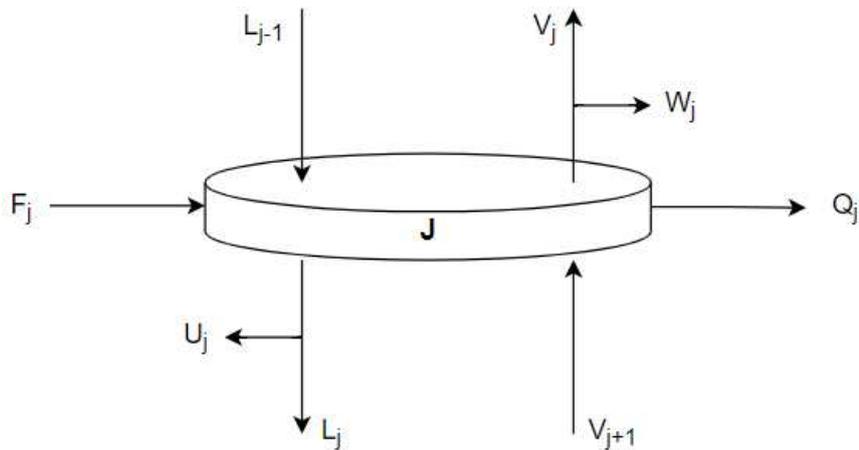
Na modelagem de colunas de destilação um dos conceitos mais utilizados é o de estágios de equilíbrio. A destilação reativa envolve simultaneamente reação e destilação, como já foi dito, e a reação normalmente ocorre na fase líquida, ou na superfície sólida do catalisador em contato com a fase líquida. Dessa forma, assume-se que as correntes de líquido e vapor que deixam o estágio estão em equilíbrio termodinâmico.

As equações que modelam um estágio de equilíbrio são conhecidas como Equações MESH e representadas pelas Equações 3.12 a 3.16 onde:

- ✓ M – balanços materiais,
- ✓ E – relações de equilíbrio,
- ✓ S – equações restritivas de somatório,
- ✓ H – balanço de energia.

Na Figura 7 está ilustrado um prato genérico de uma coluna de destilação, a partir dele pode-se obter as equações MESH. Sendo considerado que os estágios são numerados do topo para a base da coluna, a representação possui: entrada de alimentação (F_j), retirada lateral na fase líquida (U_j) ou na fase vapor (W_j), correntes líquidas (L) e vapor (V) entrando ou deixando o estágio (L_j , V_j , L_{j-1} e V_{j+1}), e a energia que pode estar sendo transferida para o prato ou sendo fornecida ($-Q$ ou $+Q$, respectivamente).

Figura 7 - Configuração geral de cada estágio j na coluna de destilação reativa.



Fonte: adaptado de Brito, 2014.

Para cada corrente de entrada ou corrente de saída do estágio j , estão associadas determinadas propriedades, como, vazão (V , L e F), entalpia (h), temperatura (T), pressão (P) e composição (x – fase líquida, y – fase vapor e z – vazão de alimentação). As equações MESH para esse esquema são descritas a seguir:

- (i) Balanço material para cada componente i em cada estágio j (M):

$$M_{i,j} = L_{i,j} + U_{i,j} + V_{i,j} + W_{i,j} - \left(L_{i,j-1} + V_{i,j+1} + F_{i,j} + \sum_{k=1}^{nr} v_{i,k} r_{k,j}^0 \right) = 0 \quad (3.12)$$

Nesta equação, $v_{i,k}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação k , $r_{k,j}^0$ é a taxa de reação da reação k no estágio j , e nr representa o número de reações químicas no processo. A taxa de reação é expressa em função das atividades como descrito anteriormente.

- (ii) Relações de equilíbrio de fases para cada componente i em cada estágio j (E)

$$E_{ij} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (3.13)$$

Onde:

$K_{i,j}$ é a relação de equilíbrio de fase.

(iii) Somatório das frações molares em cada estágio j (S)

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.14)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.15)$$

Onde:

c é o número de componentes.

(iv) Balanço de energia em cada estágio j (H)

$$H_{ij} = (L_j + U_j)h_{L,j} + (V_j + W_j)h_{V,j} - (L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_j h_{F,j}) - (ou +)Q_j \quad (3.16)$$

Com essas equações é possível determinar, de forma precisa, temperatura, vazões, composições e quantidade de calor para cada estágio e assim obter um cálculo rigoroso de uma coluna de destilação. No Aspen Plus®, o bloco Radfrac® os cálculos de projeto da coluna de destilação através de uma série de relações matemáticas capazes de descrever o processo de separação em contracorrente e este sistema é resolvido iterativamente através do algoritmo *Inside-out*.

Capítulo 4

Simulação do Processo

4.1 Software Aspen Plus

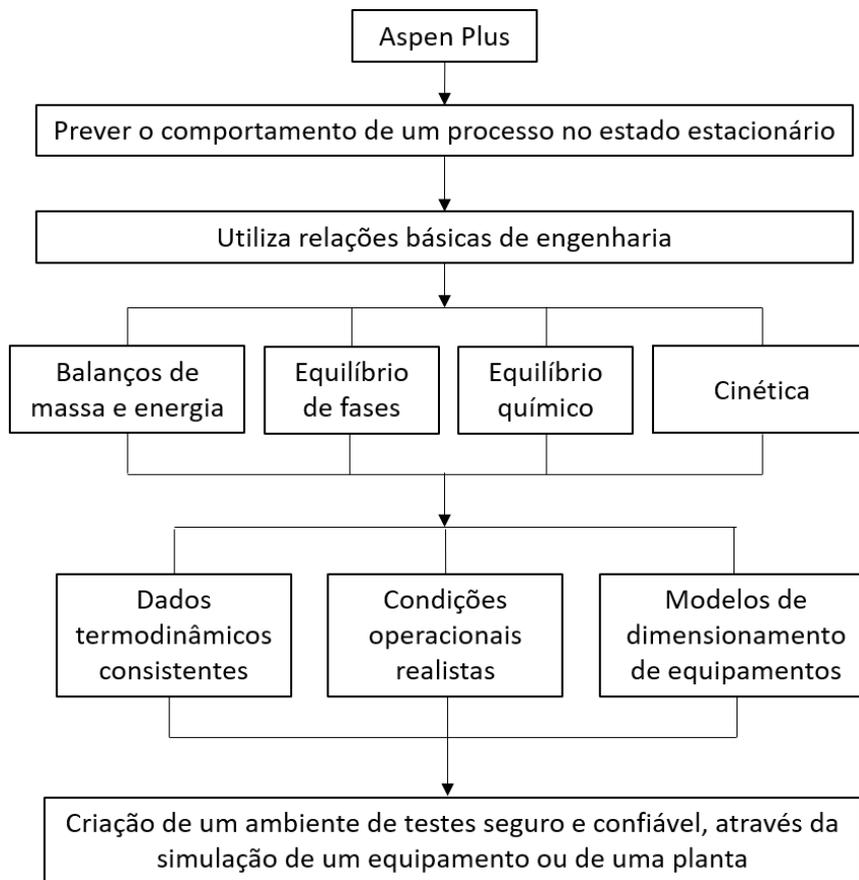
O desenvolvimento de modelos realísticos de processos é um passo importante para avaliar a viabilidade de um projeto de destilação reativa. Boa parte da modelagem pode ser realizada utilizando simuladores comerciais e entre as empresas desenvolvedoras tem-se a AspenTech[®]. Fundada em 1981, a AspenTech[®] nasceu de um projeto de pesquisa conjunta entre o Massachusetts Institute of Technology (MIT) e o Departamento de Energia dos Estados Unidos, um projeto de Sistema Avançado de Engenharia de Processo (Advanced System of Process Engineering - ASPEN) (Vasconcelos, 2019).

O software de uso comercial Aspen Plus[®] da Aspen Tech[®] é uma ferramenta de modelagem apropriada para o projeto conceitual, otimização e monitoramento do desempenho de uma planta química. O software Aspen Plus[®] pode ser utilizado para sanar possíveis problemas operacionais que aparecem durante todo o ciclo de vida de um processo químico, como também o desenvolvimento de novos projetos e otimização das operações. Uma modelagem bem sucedida requer uma compreensão tanto do equilíbrio cinético quanto do equilíbrio de fases.

Quando se trata de simulação de processos em regime estacionário sob investigação e em desenvolvimento, o Aspen Plus[®] é o mais indicado, pois é capaz de prever propriedades com um vasto banco de dados (*Aspen Properties*[®]), realizar extrapolação de escalas (*scale-up*) usando menos dados experimentais laboratoriais ou de planta piloto, avaliar os custos, otimizar as condições operacionais, dimensionar equipamentos e avaliar rendimentos em diferentes condições de operação (Vasconcelos, 2019).

As potencialidades deste simulador permitem aos engenheiros prever o comportamento de um processo usando relações básicas de engenharia, tais como, balanços de massa e energia, equilíbrio de fase e químico e cinética das reações. O Aspen Plus[®] possui interface gráfica que permite ao usuário visualizar todas as etapas do processo bem como todos os dados de entrada que estão sendo inseridos pelo usuário, o que permite uma melhor compreensão do que está sendo projetado, como ilustra o diagrama da Figura 8.

Figura 8 - Visão geral de uma modelagem no Aspen Plus®.



Fonte: Vasconcelos, 2019.

O modo *default* do Aspen Plus® é do tipo modular sequencial, ou seja, cada bloco é resolvido por vez e o número de informações necessárias para a resolução depende dos graus de liberdade dos mesmos. A saída (resultados) de um bloco será a entrada (dados) de outro e no caso de fluxogramas contendo correntes de reciclo, a dificuldade de convergência aumenta e o Aspen Plus® faz uso de *tears streams*, que são correntes escolhidas pelo simulador, para que ela seja seu ponto de partida para simulação sequencial. A precisão do software depende da quantidade e qualidade de informações fornecidas pelo usuário. (Brito, 2014).

As duas configurações avaliadas, destilação reativa e destilação reativa com recompressão de vapor, consistem na configuração de uma coluna reativa, representada pelo bloco RadFrac, devido ao seu rigoroso modelo matemático para cálculo de operações

de múltiplos estágios de fracionamento líquido-vapor e a simulação foi realizada tomando como base as especificações propostas por Cho *et al.*, 2014.

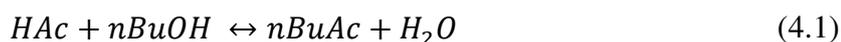
4.2 Implementação das espécies químicas

Para realizar a simulação no Aspen Plus[®], os seguintes componentes foram definidos:

Tabela 1 - Componentes utilizados na simulação.

Fórmula Química	Tipo	Nome do composto
$C_4H_{10}O$	Convencional	n-Butanol
$C_2H_4O_2$	Convencional	Ácido Acético
$C_6H_{12}O_2$	Convencional	Acetato de n-Butila
H_2O	Convencional	Água

Foram utilizados componentes convencionais, os quais possuem fórmulas químicas bem definidas. O acetato de n-butila é produzido pela esterificação do ácido acético com o n-butanol por meio da seguinte reação reversível de segunda ordem:



Para descrever a reação catalisada heterogeneamente pela resina de troca iônica Amberlyst-15, foi escolhido o modelo pseudo-homogêneo proposto por Steinigeweg e Gmehling (2002), onde os parâmetros cinéticos $k_1^0, k_{-1}^0, E_{A,1}, E_{A,-1}$ que foram ajustados para o modelo, estão disponibilizados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos da esterificação para modelo cinético pseudo-homogêneo.

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

Como dito anteriormente na seção 3.1, a taxa da reação depende da atividade (ai) devido à forte não-idealidade da mistura. Desta forma, o $[ci]basis$ escolhido na simulação foi o *mole gamma*, onde o próprio Aspen Plus® relaciona a taxa de reação com a atividade dos componentes.

4.3 Implementação termodinâmica

Os parâmetros de interação binária U_{ij} do modelo UNIQUAC, descrito na Tabela 3, foram obtidos a partir da coleta de dados de equilíbrio líquido-vapor do DECHEMA, Chemistry Data Series editada por J. Gmeling e U. Onken, e implementados em Aspen Plus®. As propriedades r e q de Van der Waals foram retiradas do Dortmund Data Bank, versão 2002, e estão disponíveis na Tabela 4.

Tabela 3 - Parâmetros de interação binária para o modelo termodinâmico UNIQUAC (cal/mol).

$U_{11} = 0$	$U_{21} = 68,0083$	$U_{31} = - 343,593$	$U_{41} = 685,71$
$U_{12} = 581,1417$	$U_{22} = 0$	$U_{32} = -131,7686$	$U_{42} = 24,6386$
$U_{13} = 527,9269$	$U_{23} = 148,2833$	$U_{33} = 0$	$U_{43} = 712,2349$
$U_{14} = 461,4747$	$U_{24} = 82,5336$	$U_{34} = -298,4344$	$U_{44} = 0$

Componentes: (1) água; (2) n-butanol; (3) Ácido acético; (4) Acetato de n-butila.

Tabela 4 - Parâmetros de área e volume para o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Componente	r	q
Água	0,92	1,4
n-Butanol	3,4543	3,052
Ácido Acético	2,2024	2,072
Acetato de n-butila	4,8274	4,196

A qualidade dos parâmetros binários do modelo é essencial para gerar um fluxograma de processo adequado. Duas etapas importantes para validar esses dados são uma boa previsão de azeótropos, listados na Tabela 5, e uma descrição razoável do diagrama líquido-líquido (LL) para sistemas VLLE (Tang *et al.*, 2005).

Tabela 5 - Composição e Temperatura Azeotrópica em pressão atmosférica.

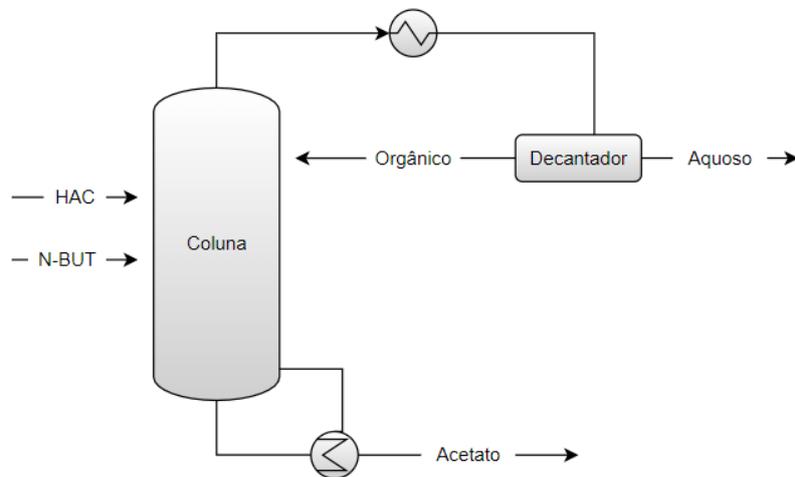
Componente	Água	n-Butanol	Acetato n-butila	Temperatura (°C)	Azeótropo
H₂O – nBuAc	0,722		0,278	90,2	Heterogêneo
H₂O - nBuOH	0,752	0,248		92,7	Heterogêneo
H₂O-nBuAc-nBuOH	0,7075	0,0865	0,206	90,68	Heterogêneo
nBuOH-nBuAc		0,7847	0,21543	116,85	Homogêneo

Fonte: Luyben e Yu, 2008.

4.4 Simulação da Coluna de Destilação Reativa

O fluxograma convencional do processo de destilação reativa projetado para produzir acetato de n-butila foi simulado no Aspen Plus TM e é mostrado na Figura 9. A queda de pressão ao longo da coluna foi desprezada, de forma que o equipamento opera sob pressão atmosférica. O vapor suspenso é condensado e, em seguida, separado em fases aquosa e orgânica em um decantador. A fase aquosa contendo em sua maioria a água é retirada como destilado, enquanto a fase orgânica envolvendo principalmente o acetato de n-butila retorna para a coluna no primeiro estágio.

Figura 9 - Fluxograma do processo de destilação reativa para a produção de acetato de n-butila.



Fonte: Autor.

Os dados de projeto e os dados da corrente de alimentação da coluna de destilação encontram-se nas Tabelas 6 e 7, respectivamente, e estão baseadas no trabalho de Cho *et al.*, 2014.

Tabela 6 - Dados de projeto da coluna de destilação reativa.

Coluna de Destilação Reativa	
Número de estágios	28
Número de estágios reativos	11 (8-18)
Número de estágios de retificação	7 (1-7)
Número de estágios de stripper	10 (19-28)
Estágio de alimentação dos reagentes (NBUT/HAC)	8
Estágio do refluxo orgânico (ORGANICO)	1
Pressão da Coluna (atm)	1
Vazão de Destilado (kmol/h)	73

Tabela 7 - Dados de entrada das correntes de alimentação.

NBUT	
Fração molar do n-butanol	1
Vazão (kmol/h)	36,00
Temperatura (°C)	32°C
HAC	
Fração molar do ácido acético	1
Vazão (kmol/h)	36,00
Temperatura (°C)	32°C

A convergência é alcançada na simulação, mas o produto pode estar fora de especificação, e um método de tentativa e erro pode tornar-se dispendioso. A restrição da pureza desejada do acetado de n-butila na base da coluna reativa é obtida utilizando a ferramenta *Design Specification* do Aspen Plus®. Na equação 4.2, encontra-se a restrição utilizada no modelo.

Para alcançar esta restrição a variável a ser manipulada foi incluída nas células *Vary*, do bloco *Design Specification*. No caso da coluna reativa, a variável manipulada (ou de decisão) é o *holdup* da coluna, que influencia diretamente na taxa reação garantindo, desta forma, a alta pureza do produto. O intervalo, em que esta variável foi manipulada, foi escolhido arbitrariamente e encontra-se na equação 4.3. Vale ressaltar que o Aspen Plus® permite que o *holdup* de apenas um estágio seja variável, logo, foi necessário o uso da ferramenta *Calculator* para que os valores do *holdup* dos demais estágios reativos fossem atualizados para o respectivo valor do *Design Specification*.

$$x_{nBuAc}(wt\%) = 0.9789 \quad (4.2)$$

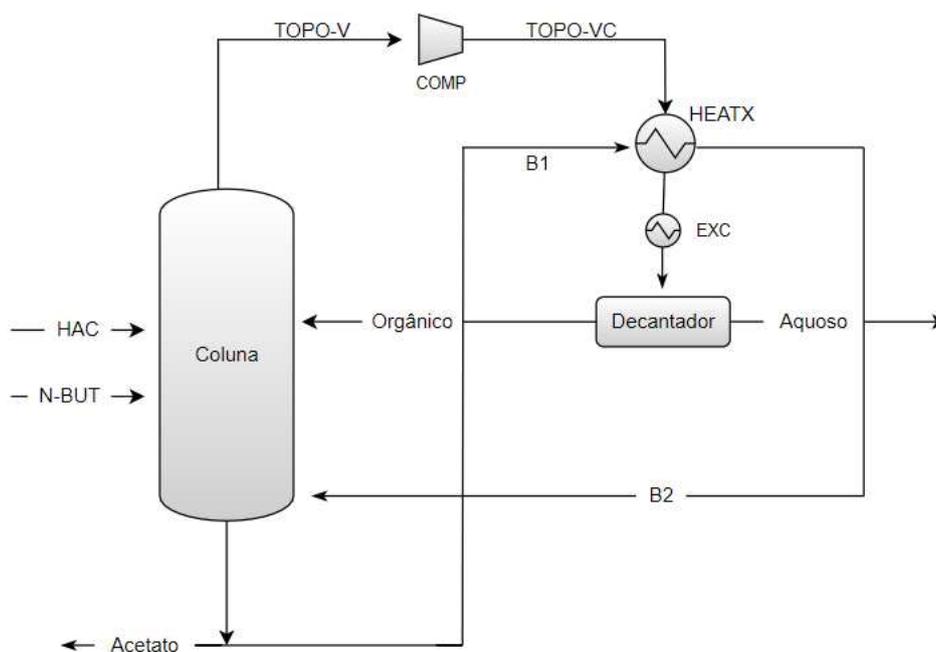
$$0.1 < Holdup (kg) < 300 \quad (4.3)$$

4.5 Simulação da Coluna de Destilação Reativa com Recompressão de Vapor

O fluxograma de destilação reativa com recompressão de vapor é apresentado na Figura 10. No sistema RV, o vapor de topo da coluna flui para o compressor (COMP), que aumenta a temperatura e pressão do vapor comprimido. O fluxo de saída na base da coluna é dividido em duas partes: uma é o produto de interesse, o acetato n-butila, e a outra flui para o trocador de calor (HEATX) e é aquecida pelo vapor superior comprimido (TOPO-VC), que através do seu calor latente gera o vapor de fluxo ascendente da coluna de destilação (B2).

Após ocorrer a troca térmica, o fluxo de líquido saturado passa pelo resfriador (EXC), para reduzir a pressão para 1 atm e a temperatura para 92 ° C, e então o mesmo flui para o decantador onde é separado em fases aquosa e orgânica. A fase aquosa contendo principalmente água é retirada como destilado, enquanto a fase orgânica envolvendo principalmente o acetato retorna para a coluna no primeiro estágio.

Figura 10 - Fluxograma do processo de destilação reativa, para a produção de acetato de n-butila, com recompressão de vapor.



Fonte: Autor.

Os dados de projeto e os dados da corrente de alimentação da coluna de destilação encontram-se nas Tabelas 8 e 9, respectivamente, e também estão baseadas no trabalho de Cho *et al.* 2014. Isso permite a análise do impacto energético que a implementação do sistema de recompressão de vapor irá gerar no processo de destilação reativa e a comparação rigorosa entre as duas configurações. Para garantir as especificações de pureza, o bloco *Design Specification* foi utilizado com as mesmas restrições utilizadas na configuração convencional.

Tabela 8 - Dados de projeto da coluna de destilação reativa e compressor.

Coluna de Destilação Reativa	
Número de estágios	28
Número de estágios reativos	11 (8-18)
Número de estágios de retificação	7 (1-7)
Número de estágios de stripper	10 (19-28)
Estágio de alimentação dos reagentes (NBUT/HAC)	8
Estágio do refluxo orgânico (ORGANICO)	1
Pressão da Coluna (atm)	1
Vazão de Destilado (kmol/h)	73
Compressor	
Pressão de saída (atm)	4

Tabela 9 - Dados de entrada das correntes de alimentação.

NBUT	
Fração molar do n-butanol	1
Vazão (kmol/h)	36,00
Temperatura (°C)	32°C
HAC	
Fração molar do ácido acético	1
Vazão (kmol/h)	36,00
Temperatura (°C)	32°C

O processo sob investigação apresenta algumas dificuldades para ser simulado. O principal obstáculo é o fato de ser um processo com reciclo, o que torna a convergência dos resultados mais complexa e faz com que o Aspen Plus® faça uso de *tears streams*. Desta forma, com o intuito de facilitar a convergência do fluxograma, a *tear stream* escolhida, TOPO-V, foi especificada, utilizando o processo de destilação reativa sem a recompressão de vapor como ponto de partida. As especificações de projeto utilizadas nessa etapa encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Especificação da corrente TOPO-V.

TOPO-V	
Fração mássica do n-butanol	0,182354
Fração mássica do ácido acético	0,0646669
Fração mássica do acetato de n-butila	0,52271
Fração mássica da água	0,230269
Vazão (kg/h)	3550,22939
Temperatura (°C)	96,36°C

4.6 Cálculo da Análise econômica

Uma forma de avaliar o desempenho econômico de um processo é através de critérios expressos por funções do tipo lucro ou custo. Problemas de simulação, dimensionamento e otimização podem fazer uso destes critérios para garantir uma decisão precisa. Por exemplo, a avaliação econômica concede mais segurança ao engenheiro para escolher a partir de um conjunto de configurações de determinado processo, a melhor possível (Brito, 2014).

A forma mais comum de contabilizar todos os custos de um processo em uma única função é calculando o custo anual total (TAC), definido como a soma de todos os custos com utilidades (operacionais) e o custo com capital (equipamentos) dividido por o tempo necessário para recuperar o investimento (*payback*), dado pela equação (4.4):

$$TAC = \frac{\text{custo capital}}{\text{payback}} + \text{custo operacional} \quad (4.4)$$

É assumido *payback* de 3 anos, e o custo total anual é calculado em dólar (\$)/ano com base nas equações especificadas por Luyben e Yu (2008) e Douglas (1988). Os cálculos foram realizados usando a ferramenta *Calculator* do Aspen Plus®.

4.6.1 Custo capital

O custo dos equipamentos é uma função que relaciona alguns dados de projeto do equipamento estudado. Por exemplo, o custo de uma coluna depende do seu diâmetro e de sua altura; já o custo de um trocador de calor, seja ele um refeedor ou um condensador, depende da sua área de troca térmica (Brito, 2014). Com isso, torna-se necessário o cálculo desses dados para em seguida estimar o custo dos equipamentos, através das equações abaixo:

- ✓ Área de transferência de calor do refeedor (m^2):

$$A_R = \frac{Q_R}{U_R \Delta T_R} \quad (4.5)$$

Onde:

- Q_R é a carga térmica do refeedor (kW), calculado pelo AspenPlus®;
- U_R é o coeficiente global de transferência de calor para o refeedor, usando vapor de média pressão como fluido de aquecimento, assumido como $1,419 \frac{kW}{m^2K}$ (Brito, 2014);
- ΔT_R é a diferença de temperatura considerada constante em 20 K;

- ✓ Área de transferência de calor do condensador (m^2):

$$A_C = \frac{Q_C}{U_C \Delta T_C} \quad (4.6)$$

Onde:

- Q_C é a carga térmica do condensador (kW), calculado pelo AspenPlus®;
- U_C é o coeficiente global de transferência de calor para o condensador, usando água como fluido de resfriamento, assumido como $0,852 \frac{kW}{m^2K}$ (Brito, 2014);

- ΔT_c (K) é a diferença de temperatura média logarítma (LMTD), calculada por:

$$\Delta T_c = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad (4.7)$$

✓ Altura da Coluna

$$L_c = 0,73152N_T \quad (4.8)$$

Onde:

- N_T é o número total de pratos.

Após os cálculos da altura da coluna e das áreas de troca térmica do refeedor e do condensador é possível calcular o custo capital dos equipamentos conforme descrito abaixo:

✓ Custo da Coluna (\$):

$$\text{custo da coluna} = 17640D_c^{1,066}L_c^{0,802} \quad (4.9)$$

Onde:

- D_c é o diâmetro da coluna calculado utilizando a ferramenta *Column Internals* do simulador Aspen Plus®.

✓ Custo do Prato (\$):

$$\text{custo do prato} = 229D_c^{1,55}N_T \quad (4.10)$$

✓ Custo do reboiler (\$):

$$\text{custo do reboiler} = 7296A_R^{0,65} \quad (4.11)$$

✓ Custo do condensador (\$):

$$\text{custo do condensador} = 7296A_c^{0,65} \quad (4.12)$$

✓ Custo do compressor (\$):

O cálculo do custo do compressor segue o procedimento de Douglas (1988), o índice Marshall e Swift (M&S) de 1108,1 (2002) é usado no cálculo:

$$hp = \frac{3,03 \times 10^{-5} \mu}{\mu - 1} V_i P_i \left[\left(\frac{P_0}{P_i} \right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 1 \right] \quad (4.13)$$

$$bhp = \frac{hp}{n_{comp}} \quad (4.14)$$

$$\text{custo do compressor} = \frac{M\&S}{280} 517,5 (bhp)^{0,82} (3,11) \quad (4.15)$$

Onde:

- hp (horse-power) é a potência teórica da bomba;
- bhp (Brake horse-power) é a potência real;
- V_i é a vazão de vapor ($\frac{ft^3}{min}$);
- P_i é a pressão de entrada do compressor ($\frac{lbf}{ft^2}$);
- P_0 é a pressão de saída do compressor ($\frac{lbf}{ft^2}$);
- μ é o coeficiente politrópico calculado pelo simulador AspenPlus®;

4.6.2 Custo operacional

O custo com vapor usado no refeedor, de água de resfriamento usada no condensador e o custo operacional do compressor também são calculados, considerando o tempo anual de operação $h = 8150$ hr, como descrito abaixo:

✓ Custo de vapor (\$/ano)

O custo operacional de vapor foi calculado com base nas equações especificadas por Brito, 2014

$$m_{vapor} = \frac{Q_R}{q} \quad (4.16)$$

$$custo\ de\ vapor = m_{vapor} \$C_v h \quad (4.17)$$

Onde:

- Q_R é a carga térmica do refeedor ($\frac{KJ}{h}$), calculado pelo AspenPlus®;
- q é o calor latente ($\frac{KJ}{kg}$), calculado com auxílio da ferramenta *Utilities* do AspenPlus®;
- $\$C_v$ é o custo de vapor de média pressão (14,50\$/1000kg)
- h é a quantidade total de horas de operação.

✓ Custo de água de resfriamento (\$/ano):

$$m_{\acute{a}gua\ de\ resfriamento} = \frac{Q_c}{C_p \Delta T} \quad (4.18)$$

$$custo\ da\ \acute{a}gua\ de\ resfriamento = m_{\acute{a}gua\ de\ resfriamento} \$C_a h \quad (4.19)$$

Onde:

- Q_c é a carga térmica do condensador ($\frac{KJ}{h}$), calculado pelo AspenPlus®;
- c_p é capacidade calorífica da água ($4,183 \frac{KJ}{kgK}$);
- $\$C_a$ é o custo da água de resfriamento (0,02\$/1000kg);
- ΔT é a diferença de temperatura entre a água que entra e sai do condensador;
- h é a quantidade total de horas de operação;

✓ Custo operacional do compressor

O custo operacional de um compressor é baseado na eficiência do motor e o custo de energia $\frac{0,045}{kwhr}$ (Douglas, 1988).

$$custo\ operacional\ do\ compressor = \frac{0,045}{KWh} \frac{1\ KW}{1,341hp} \frac{bhp}{n_m} h \quad (4.20)$$

Onde:

- n_m eficiência do motor do compressor considerador 0,6 (Douglas, 1988)
- h é a quantidade total de horas de operação;

4.7 Análise Ambiental

A poluição do meio ambiente se tornou um dos maiores problemas globais do século. O dióxido de carbono (CO_2) como gás de efeito estufa desempenha um papel vital no aquecimento global, estudos mostram que ele é responsável por cerca de dois terços do aumento do efeito estufa (Gadalla *et al.*, 2006). À medida que o aquecimento global continua a representar problemas cada vez mais sérios, a demanda para suprimir a exaustão dos gases de efeito estufa, em particular as emissões de CO_2 , tem sido incentivada.

Não há dúvida de que o alto consumo de energia na destilação influencia diretamente no aumento das emissões de CO_2 para atmosfera. Isso se dá pelo fato da energia utilizada na indústria ser gerada, principalmente, por meio da combustão de combustível fóssil, que podem ser óleos leves e pesados, gás natural ou carvão (Kumar *et al.*, 2012).

As emissões de CO_2 , $[\text{CO}_2]_{\text{emission}}(\text{kg/s})$, estão relacionadas à quantidade de combustível queimado, Q_{fuel} (Kw), e ela é calculada a partir do balanço de energia do processo de geração de energia elétrica e/ou vapor, a partir da Eq. 4.21 abaixo:

$$[\text{CO}_2]_{\text{emission}} = \frac{Q_{\text{fuel}}}{\text{NHV}} \frac{C\%}{100} \alpha \quad (4.21)$$

onde, α ($= 3,67$) é a razão das massas molares de CO_2 e C, enquanto NHV (Net Heat Value) (kJ/ kg) representa o valor de aquecimento líquido de um combustível com um teor de carbono de C% (adimensional). Os valores do NHV e C% dependerá do tipo de combustível fóssil utilizado no processo e para esse estudo considerou-se o gás natural.

Gadalla *et al.*, (2006) desenvolveram o equacionamento necessário para o cálculo da quantidade de combustível necessário (Q_{fuel}), para cada forma de energia utilizada no processo. Em sistemas de destilação RD, o vapor é usado para fins de aquecimento no

reboiler; e a quantidade de combustível para o aquecimento desse vapor é calculado conforme a Eq. 4.22:

$$Q_{fuel} = \frac{Q_{process}}{\lambda_{process}} (h_{process} - h_f^{H_2O}) \frac{T_{FTB} - T_0}{T_{FTB} - T_{stack}} \quad (4.22)$$

onde, $\lambda_{process}$ (kJ/kg) e $h_{process}$ (kJ/kg) são o calor latente e a entalpia do vapor entregue ao processo, respectivamente, enquanto T_{FTB} é a temperatura da chama dos gases de combustão da caldeira (1800°C), T_0 é a temperatura ambiente, T_{stack} é a temperatura do gases de combustão gerados (160°C) e $Q_{process}$ é a carga térmica exigida pelo sistema.

Para a configuração RDVR, a energia elétrica utilizada no compressor pode ter duas origens, a rede elétrica local ou turbinas a gás. Considerando o uso da turbina a gás para o fornecimento de energia, a quantidade de combustível necessária é calculada a partir da relação entre a eficiência de uma turbina à gás, η_{GT} , e o fator de Carnot, η_C , como descrito na Eq. 4.23, abaixo:

$$Q_{fuel} = \frac{Q_{process}}{\eta_{GT}} \frac{1}{1 - \eta_C} \quad (4.23)$$

Para as configurações RD e RDVR, as equações utilizadas no cálculo das emissões de CO₂ foram implementadas na ferramenta *Calculator* do Aspen Plus®.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Validação dos dados termodinâmicos

A validação dos dados termodinâmicos é essencial para garantir simulações representativas do processo. Essa validação é realizada a partir da previsão dos azeótropos presentes no sistema usando o modelo UNIQUAC e dados de equilíbrio obtidos no DECHEMA. A Tabela 11, mostra os azeótropos previstos.

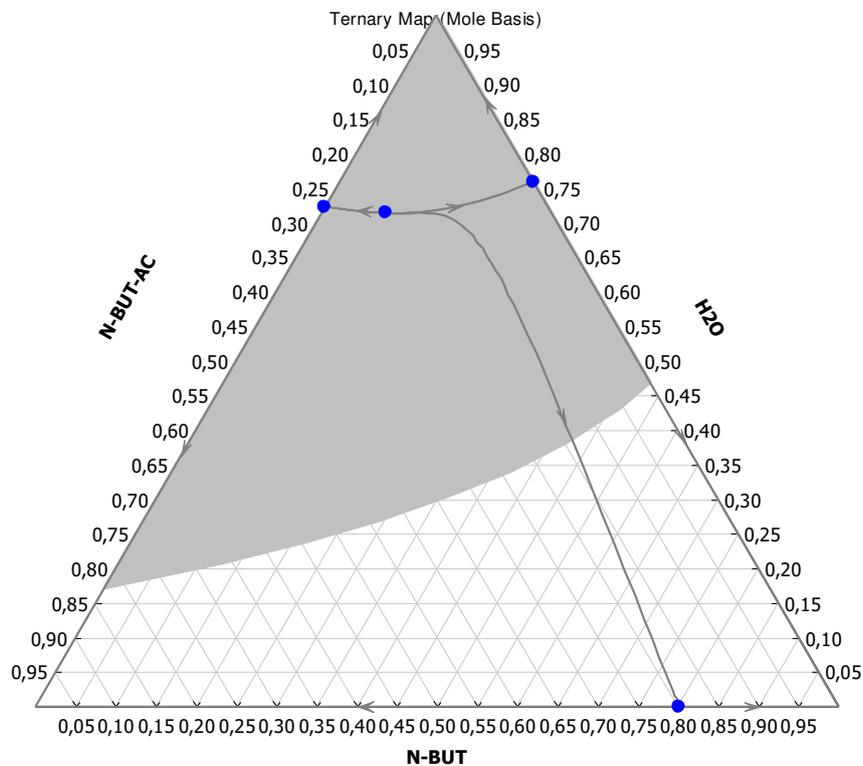
Tabela 11 - Previsão da composição e temperatura do azeótropo em pressão atmosférica.

Componente	Água	n-Butanol	Acetato de n-butila	Temperatura (°C)	Erro (%)
H ₂ O – nBuAc	0.7234		0.2766	91.21	1.11
H ₂ O - nBuOH	0.7595	0.2405		92.87	0.18
H ₂ O-nBuAc-nBuOH	0.7142	0.0805	0.2053	90.99	0.34
nBuOH-nBuAc		0.8015	0.1985	117.08	0.19

Os resultados do equilíbrio de fases revelam que o sistema quaternário nBuOH/HAc/nBuAc/H₂O possui três azeótropos binários de ebulição mínima, sendo eles: dois heterogêneos e um homogêneo, e um azeótropo ternário heterogêneo. Os azeótropos previstos pela simulação estão de acordo com Luyben e Yu (2008) e o maior erro percentual obtido foi 1.11%.

A descrição correta da composição e temperatura dos azeótropos pode ser visualizada em um diagrama ternário, conforma apresentado na Figura 11. Uma previsão razoável de um envelope LL pode facilitar o possível uso de um decantador, que é frequentemente encontrado em sistemas de destilação reativos de esterificação (Luyben e Yu, 2008). É possível perceber que a região de duas fases líquidas constitui mais de 50% do espaço de composição e que o azeótropo ternário de mínimo ponto de ebulição está localizado dentro do envelope LL. Isso ratifica que é essencial a presença decantador no topo da coluna para remover a água pura na fase aquosa e reciclar totalmente a fase orgânica, para retirada do acetato de n-butila na corrente de fundo.

Figura 11 - Mapa de curva residual para mistura n-butanol/água/acetato de n-butila.

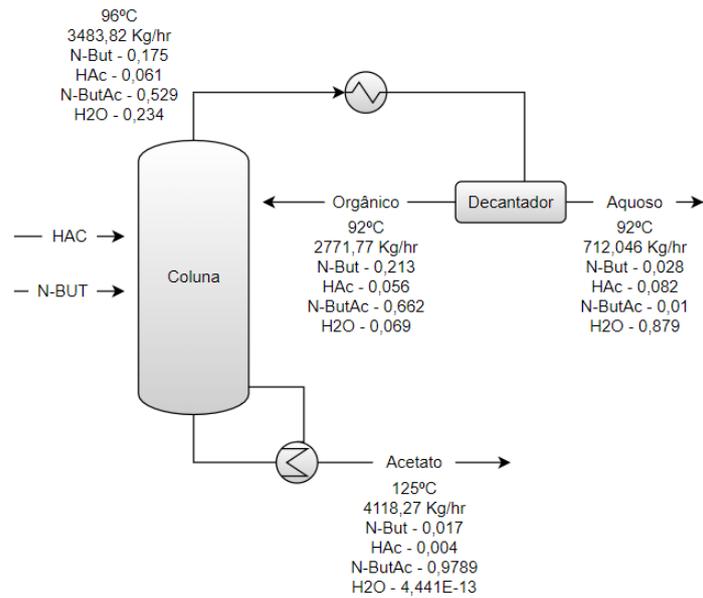


Fonte: Autor.

5.2 Análise das Colunas RD e RDVR

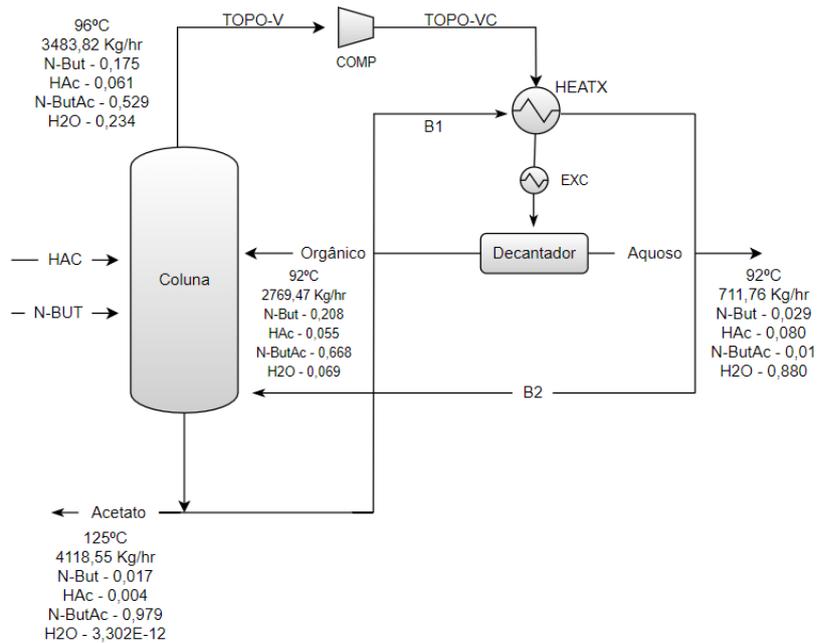
As configurações para coluna de destilação reativa também foram simuladas em ambiente Aspen Plus[®] de acordo com os procedimentos descritos no Capítulo 4. As condições operacionais obtidas na simulação das duas configurações avaliadas estão apresentadas nas Figuras 12 e 13.

Figura 12 - PFD para síntese de acetato de n-butila via destilação reativa (RD).



Fonte: Autor

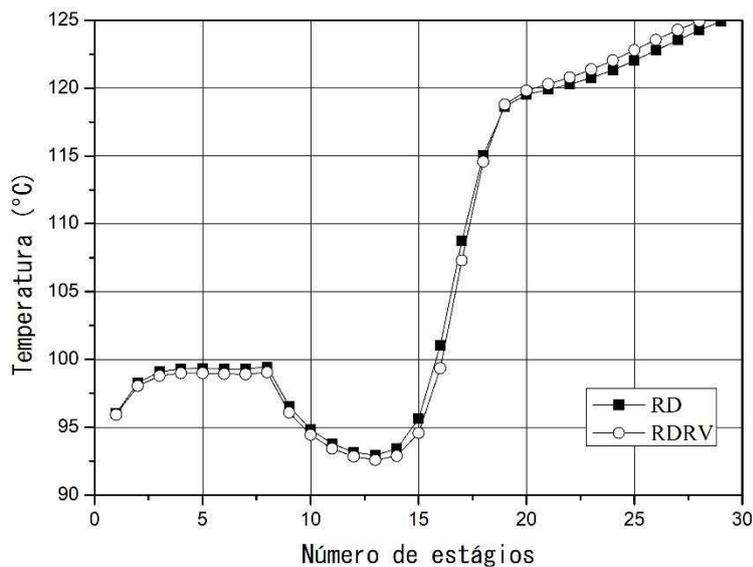
Figura 13 - PFD para síntese de acetato de n-butila via destilação reativa com recompressão de vapor (RDVR).



Fonte: Autor.

Os perfis de temperatura para a configuração RD e RDVR estão apresentados na Figura 14. A inclusão do sistema com recompressão de vapor não interferiu no perfil de temperatura do processo de produção do acetato de n-butila. A formação do azeótropo tende a diminuir a temperatura da reação na seção reativa (Cho *et al.*, 2014). Essa diminuição evita a degradação do catalisador e explica a queda de temperatura em torno dos estágios 8-15. A temperatura na região reativa da coluna varia entre 99°C e 115°C. Esse range na temperatura de operação é adequado para a utilização do catalisador Amberlyst-15. Segundo o fabricante, a temperatura máxima de operação recomendada é de 125°C (Steinigeweg e Gmehling, 2002).

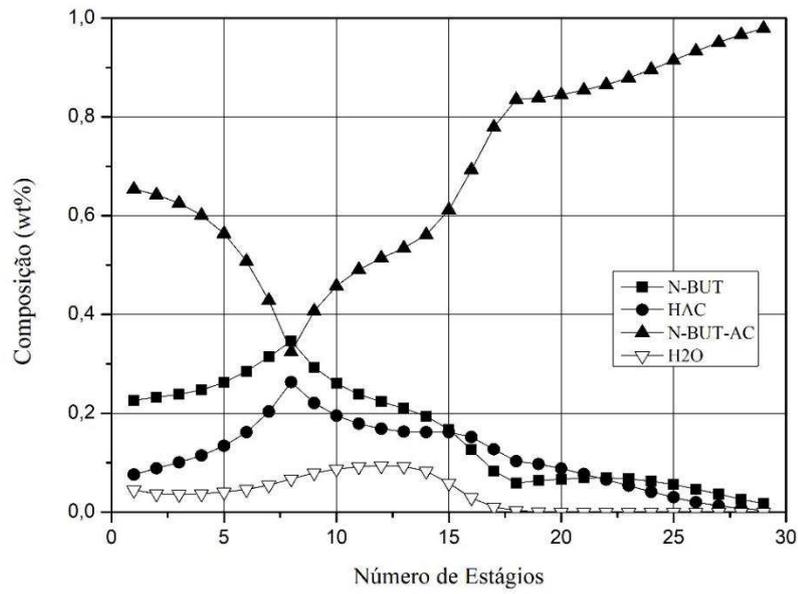
Figura 14 - Perfil de temperatura para as configurações RD e RDVR.



Fonte: Autor.

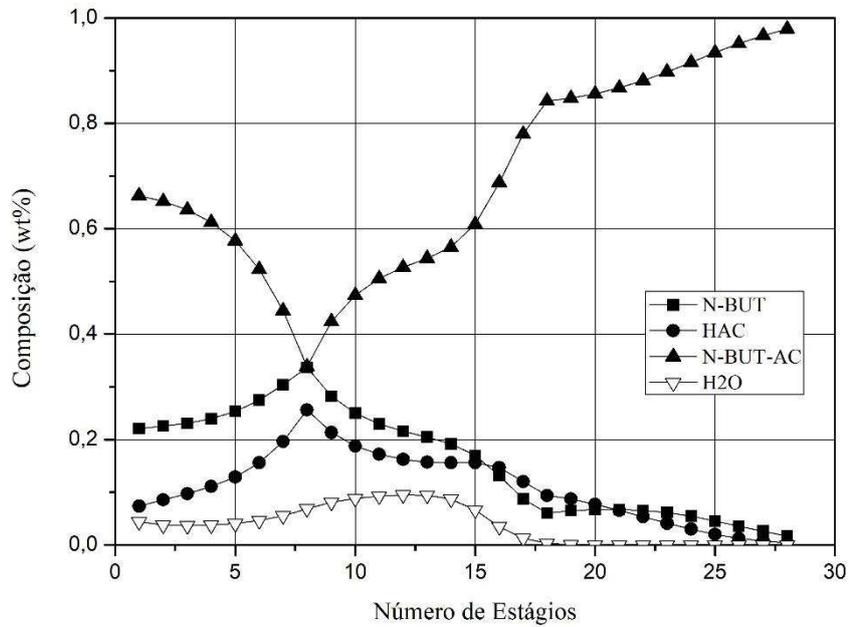
As Figuras 15 e 16 apresentam o perfil de composição para a configuração RD e RDVR, respectivamente. Analogamente ao perfil de temperatura, a inclusão do sistema de recompressão de vapor não interferiu no perfil de composição.

Figura 15 - Perfil de composição para a configuração RD.



Fonte: Autor.

Figura 16 - Perfil de composição para a configuração RDVR.



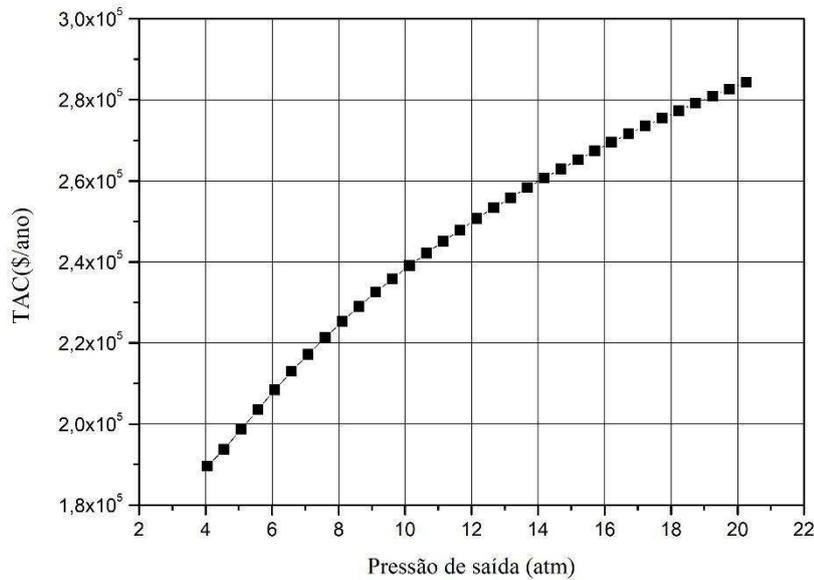
Fonte: Autor.

Na região reativa, à medida que o ácido acético e o butanol são consumidos, o acetato e a água vão sendo formados. Para as duas configurações, ocorre um valor máximo de composição dos reagentes (n-But e HAc) no estágio 8 (alimentação).

O acetato de n-butila, é formado ao longo de toda coluna de destilação. À medida que se aproxima da base onde é retirado, sua composição aumenta até a pureza desejada (em torno de 97.9% em massa). O azeótropo ternário formado é responsável por arrastar a água para o topo da coluna, resultando no deslocamento do equilíbrio no sentido da reação desejada, tornando a concentração de acetato de butila alta no topo e na parte inferior da coluna, de modo que o acetato de butila é amplamente disperso ao longo do equipamento. Conforme pode ser observado nos resultados, a composição e temperatura do topo é praticamente a mesma do azeótropo ternário. Além disso, foi obtida uma conversão de n-butanol de 96.6%.

A inclusão do sistema de recompressão de vapor à coluna de destilação reativa não afetou significativamente perfis de composição e temperatura. Uma variável importante a ser analisada no sistema RDVR é a pressão de saída do compressor. Foram considerados dois critérios essenciais para a escolha dessa pressão: 1) Uma pressão mínima suficiente capaz de alcançar uma temperatura que vaporize todo o boilup da coluna; 2) O menor valor da TAC para a configuração RVDR, que minimize os custos. A Figura 17 apresenta o comportamento da TAC para o sistema RDVR em função da variação da pressão de saída do compressor. Em todos os casos da curva gerada, o boilup é completamente vaporizado. Conforme pode ser observado, a mínima pressão de saída do compressor igual a 4 atm, permite vaporização total do boilup e resulta no menor custo anual para o sistema RDVR.

Figura 17 - Comportamento da TAC para a configuração RDVR.



Fonte: Autor.

Obteve-se o coeficiente politrópico (μ) na condição de estado estacionário como 1,11. Levando em consideração que todos os dados de entrada do sistema de compressão permanecem fixos, em qualquer cenário analisado nesse estudo, pode-se afirmar que a variação na razão de compressão (CR), definida pela equação abaixo, irá influenciar diretamente TAC:

$$CR = \frac{P_0}{P_i} = \left(\frac{T_o}{T_i}\right)^{\frac{\mu}{\mu-1}} \quad (5.1)$$

Com uma pressão de entrada, P_i , constante (1 atm), a variação da CR, para atingir a temperatura de saída desejada (T_o) em relação a uma temperatura de entrada fixa (T_i), leva ao aumento de energia requerida pelo compressor ($Q_{\text{compressor}}$), que por sua vez, diminuirá a economia de energia, conseqüentemente aumentará a TAC.

5.4 Análise econômica e Análise Ambiental

Embora não haja modificações significativas na condição operacional do processo, a inclusão da recompressão mecânica de vapor irá impactar nos custos. De um lado tem-se a aquisição do equipamento e do outro tem-se a possibilidade de economia com utilidades. Neste sentido, a análise econômica fornece um *insight* preliminar sobre a vantagem de uma configuração em relação a outra. A Tabela 12 apresenta os custos operacionais e de capital para as configurações RD e RDVR. Observa-se que a inclusão do sistema de recompressão de vapor resultou em uma redução de 33.65% no custo anual total, considerando o processo de esterificação do n-butanol.

Na configuração RDVR, mesmo que necessite de um maior investimento capital e também gere um custo de energia elétrica para funcionamento do compressor, é possível perceber uma redução nos custos operacionais devido a diminuição do consumo de utilidades. O custo operacional do vapor é dispensado e o custo com a água de resfriamento reduz consideravelmente, pois a condensação do vapor acontece através da troca de calor no HEATX. Essa redução reflete positivamente na diminuição da TAC, tornando o sistema de recompressão de vapor vantajoso.

Tabela 12 - Custos para as configurações RD e RDVR.

	RD	RDVR
Custo Capital (\$/ano)		
Casco	175373.955	170102.311
Pratos	5317.98875	5116.89214
Reboiler	64386.6082	68807.2253
Condensador	39516.0382	10530.6214
Compressor	-	302999.307
Custo Operacional (\$)		
Vapor	169108.425	-
Água de resfriamento	22893.024	3670.434
Custo elétrico do Compressor	-	67495.8396
Catalisador	1565.59176	1842.37062
Custo Anual Total (\$)		
TAC	288431.904	191364.924

O fato da destilação ter uma baixa eficiência faz com que seja necessário a entrada de uma energia de alta qualidade (exemplo, vapor) no reboiler. O vapor utilizado no reboiler para configuração RD advém do aquecimento, em caldeiras, através da combustão de combustíveis fósseis. A escolha do gás natural, como combustível, se deu pelo fato dele apresentar o menor fator de combustível $Fuel_{fact}$ (0.051Kj/h), calculado através das equações disponibilizadas por Gadalla *et al.* (2006). O sistema RD apresentou uma emissão de CO₂ de 168.02 kg/h.

Ao mesmo tempo que a destilação necessita de um fornecimento de energia, rejeita-se uma quantidade semelhante de calor no condensador. Na configuração RDVR, o calor desperdiçado é reaproveitado para fornecer energia ao reboiler. Nesse sistema, o CO₂ é gerado através de uma turbina a gás, responsável pelo fornecimento de energia para o compressor. Neste caso, o sistema RDVR apresentou uma emissão de CO₂ de 146.70 kg/h.

A inclusão do sistema de recompressão de vapor resultou em uma redução de 12.69% na emissão de CO₂. Essa redução é de aproximadamente 171 toneladas de CO₂ por ano – considerando 8000 horas de operação anual. Devido ao reaproveitamento da energia desperdiçada e conseqüentemente um menor consumo de utilidades no processo, que impacta diretamente na quantidade requerida de combustível fóssil para geração do vapor/energia, obtém-se uma redução significativa na emissão de CO₂.

Capítulo 6

Conclusões e Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

Foi simulado em ambiente Aspen Plus® o sistema para esterificação do n-butanol. Os aspectos termodinâmicos, os parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC e as constantes cinéticas para o modelo pseudo-homogêneo baseado em atividades, foram implementados. O uso do sistema de integração de calor externo, através da recompressão de vapor na coluna de destilação, que até o presente momento não foram relatados estudos na literatura para a síntese de acetato de butila, foi aplicado com sucesso. Nas duas configurações, conversão de n-butanol de 96.6% foi alcançada e uma pureza de acetato de n-butila de 97.9% em massa foi obtida.

O processo proposto forneceu uma redução de 33,65% custo anual total (TAC) total e uma redução de 12.69% na emissão de CO₂, quando comparado com a destilação reativa convencional. Conforme largamente reportado na literatura, a recompressão mecânica de vapor reduz não apenas os custos operacionais da planta, mas também os impactos ambientais associados à geração de energia.

6.2 Trabalhos futuros

A melhoria na implementação do esquema de recompressão de vapor pode ser avaliada no futuro. Existem diversas configurações para sistema de integração de calor, embora a recompressão de vapor mecânica tenha alcançado redução no consumo de energia, um estudo mais aprofundado com relação a implementação de outros sistemas de recompressão pode gerar uma maior redução na TAC e emissões de CO₂.

Referências Bibliográficas

Backhaus, A. A., Continuous Processes for the Manufacture of Esters, Patente nº 1,400,849, USA 1921.

Backhaus, A. A., Apparatus for Producing High Grade Esters, Patente nº 1,403,224, USA, 1922.

Backhaus, A. A., Process for Producing High Grade Esters, Patente nº 1,454,462, USA 1923.

Blagov, S.; Parada, S.; Bailer, O.; Moritz, P.; Lam, D.; Weinand, R.; Hasse, H.; Influence of ion-exchange resin catalysts on side reactions of the esterification of n-Butanol with acetic acid, *Chemical Engineering Science*, 61, 753 – 765 (2006).

Blanco, M.; Serrano, D.; On-line monitoring and quantification of a process reaction by near-infrared spectroscopy. Catalysed esterification of butan-1-ol by acetic acid, *The Royal Society of Chemistry*, 125, 2059–2064 (2000).

Bravim Junior, V., & Pires Afonso, A. (2019). PRODUÇÃO DE ACETATO DE n-BUTILA VIA DESTILAÇÃO REATIVA. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 5(1). <https://doi.org/10.18540/jcecv15iss1pp0001-0012>

Bonifácio, W. P.; Simulação e Otimização de Colunas de Destilação Reativa. Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, São Paulo, 1999.

Brito, K; Efeito do teor de solvente sobre o custo anual total, consumo específico de energia e eficiência termodinâmica na obtenção de etanol anidro via destilação extrativa: configurações convencional e termicamente acopladas. Tese de doutorado apresentada a Universidade Federal de Campina Grande, 2014.

Cho, M.; Jo, S.; Kim, G.; Han, M.; Entrainer-Enhanced Reactive Distillation for the Production of Butyl Acetate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 8095–8105 (2014).

Custodio, A. F.; Proposição de um Processo Intensificado e Via Tecnologia Verde para a obtenção de Acetato de Etila, Tese apresentada à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, São Paulo, 2007.

Dias, M.; Modelagem cinética da esterificação de secbutanol com ácido acético e estudo de monitoramento em linha da reação com espectroscopia de infravermelho próximo. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

Douglas, J. M. *Conceptual Design of Chemical Processes*. 1. ed. [S.1J: McGraw Hill, 1988.

Freshwater D. C., Thermal economy in distillation, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 29, 149–160 (1951).

Gangadwala, J.; Mankar, S.; Mahajani, S.; Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2146-2155 (2003).

Gao, X., Chen, J., Ma, Z., & Yang, L. (2014). Simulation and Optimization of Distillation Processes for Separating a Close-Boiling Mixture of n-Butanol and Isobutanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(37), 14440–14445. <https://doi.org/10.1021/ie502695x>

Gao, X.; Chen, J.; Tan, J.; Wang, Y.; Ma, Z.; Yang, L.; Application of Mechanical Vapor Recompression Heat Pump to Double-Effect Distillation for Separating N,N-Dimethylacetamide/ Water Mixture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 3200–3204, (2015).

Giwa, A.; Giwa, S.; Steady-State Modelling and Simulation of a Reactive Distillation Process for n-Butyl Acetate Production Using CHEMCAD, *International Journal of Engineering Research in Africa*, 29, 70-80 (2017).

Giwa, A; Steady-state modeling of n-butyl acetate transesterification process using Aspen Plus: conventional versus integrated, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 7, 1555-1564 (2012).

Grob, S.; Hasse, H.; Reaction Kinetics of the Homogeneously Catalyzed Esterification of 1-Butanol with Acetic Acid in a Wide Range of Initial Compositions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1869-1874 (2006).

Hanika, J., Kolena, J., Smejkal, Q., Butyl acetate via reactive distillation, modelling and experiment, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (21), 5205-5209 (1999).

Harmsen, G. J.; Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation, *Chemical Engineering and Processing*, 46, 774–780, (2007).

Hui, T.; Zhixian H.; Ting, Q.; Xiaoda, W.; Yanxiang, w.; Reactive Distillation for Producing n-Butyl Acetate: Experiment and Simulation, *Chin. J. Chem. Eng.*, 20(5) 980—987 (2012).

Jimenez, L., Costa-Lopez, J., “The production of butyl acetate and methanol via reactive and extractive distillation (II) Process modeling, dynamic simulation, and control strategy”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (13), 6735-6744 (2002).

Kiss A. A., Flores Landaeta S. J., Infante Ferreira C. A., Towards energy efficient distillation technologies – Making the right choice, *Energy*, 47, 531–542 (2012).

Kiss, A. A.; Ferreira, C. A. I.; Heat Pumps in Chemical Process Industry, Taylor & Francis Group, LLC, 2017.

Kiss, A. A., Jobson, M., & Gao, X. (2019). Reactive Distillation: Stepping Up to the Next Level of Process Intensification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(15). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05450>

Kumar, V.; Kiran, B.; Jana, A. K.; Samanta, A. N.; A Novel Multistage Vapor Recompression Reactive Distillation System with Intermediate Reboilers, *American Institute of Chemical Engineers*, 00, 000-000, (2012).

Luyben, W.; Yu, C.; Reactive Distillation Design and Control, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2008).

M.Gadalla; Ž.Olujić; R.Smith. (2006). Estimation and reduction of CO₂ emissions from crude oil distillation units. *Energy*, 31, 2398–2408.

Mangili, P. V.; Prata, D. M.; Improvement of the butyl acetate process through heat integration: A sustainability-based assessment, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 135, 93–107, (2019).

Martínez, A. F., Rodríguez, J. S., Sánchez, C. A., Orjuela, A., & Rodríguez, G. (2020). Isobutyl acetate by reactive distillation. Part III. Conceptual design, simulation and optimization. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 155. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108059>

Muthia, R.; Reijneveld, A.; van der Ham, A.; ten Kate, A.; Bargeman, G.; Kersten, S.; Kiss, A.; Novel method for mapping the applicability of reactive distillation, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 128, 263–275, (2018).

Peter Mizsey, O. (1995). Rigorous Investigation of Heat Pump Assisted Distillation. *Heat Recovery Systems and CHP*, 3, 241–247.

Seader, J.D., Henley, E.J., Roper, D.K., *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*. 3rd ed. Wiley, (2011).

Steinigeweg S.; Gmehling, J.; n-Butyl acetate synthesis via reactive distillation: thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments, and simulation studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 5483-5490 (2002).

Tang, Y.; Chen, Y.; Huang, H.; Yu, C.; Hung, S.; Lee, S.; Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification, *American Institute of Chemical Engineers*, 51 (2005).

Taylor, R. Krishna, R. Modelling Reactive Distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5183-5229 (2000).

Toor, A. P.; Sharma, M.; Kumar, G.; Wanchoo, R. K.; Kinetic Study of Esterification of Acetic Acid with n-butanol and isobutanol Catalyzed by Ion Exchange Resin, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 6, 23 – 30 (2011).

Vasconcelos, S. F.. Processo industrial semi-batelada de produção de nitrilas: validação e simulação dinâmica. 2019. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2019.

Venimadhavan, G.; Malone, M. F.; Doherty, M. F.; A novel distillate policy for batch reactive distillation with application to the production of butyl acetate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 714–722 (1999).

Zheng, H.; Tian, H.; Shen, Y.; Wang, J.; Zhao, S.; Conceptual Design of n-Butyl Acetate Synthesis Process by Reactive Distillation Using Residue Curve Maps, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 37, 107-115 (2018).

APÊNDICES

APÊNDICE 1

Códigos Implementados no Aspen Plus Utilizando Linguagem Fortran

Sistema de Destilação Reativa

c calculo para dimensionamento dos equipamentos

$$Lc = 0.73125 * NT$$

$$Ar = Qr / (1.419 * 20)$$

$$Ac = ((-1) * Qc) / (0.852 * 71.20)$$

c Calculo para custo da coluna de destilacao

$$CCost = 17640 * (Dc^{**} 1.066) * (Lc^{**} 0.802)$$

$$Traycost = 229 * (Dc^{**} 1.55) * NT$$

c calculo para custo do reboiler

$$Rebcost = 7296 * (Ar^{**} 0.65)$$

c calculo para custo do condensador

$$Condcost = 7296 * (Ac^{**} 0.65)$$

c calculo do Custo de capital

$$Capcost = CCost + Traycost + Rebcost + Condcost$$

c Calculo para custo operacional

c quantidade de horas de operacao por ano

$$h = 8150$$

c agua de resfriamento

c capacidade calorifica (kj/kgK)

$$cp = 4.183$$

c preco da agua de resfriamento (\$/kg)

$$cw = 0.02 / 1000$$

c diferenca de temperatura da agua de resfriamento

$$dt = 5$$

c quantidade de agua de resfriamento kg/h

$$mh2o = (-Qc / (dt * cp)) * 3600$$

c custo da agua de resfriamento

$$cwcost = cw * mh2o * h$$

c Vapor de água a pressão atmosférica

c preço do vapor de água a pressão atmosférica (\$/kg)

$$c_{\text{vapor}} = 14.50/1000$$

c calor latente de vapor kJ/kg

$$l_{\text{vapor}} = 2034.75$$

c Quantidade de vapor saturado kg/h

$$m_{\text{vapor}} = (Q_r/l_{\text{vapor}}) \cdot 3600$$

c custo do vapor saturado \$/ano

$$\text{cost}_{\text{vapor}} = c_{\text{vapor}} \cdot m_{\text{vapor}} \cdot h$$

c custo do catalisador

$$\text{catal}_{\text{cost}} = \text{holdup} \cdot 7.7162 \cdot 4$$

$$\text{Opr}_{\text{cost}} = \text{cost}_{\text{vapor}} + c_{\text{water}} + \text{catal}_{\text{cost}}$$

c Custo anual total

$$\text{TAC} = \text{Opr}_{\text{cost}} + (\text{Cap}_{\text{cost}}/3)$$

Sistema de Destilação Reativa com Recompressão de Vapor

c Calculo da altura da coluna de destilacao

$$L_c = 0.73125 * NT$$

c Calculo da area de troca termica do trocador de calor e do resfriador

$$A_r = Q_r / (1.419 * 17.79)$$

$$A_c = ((-1) * Q_c) / (0.852 * 87.31)$$

c Calculo para custo da coluna

$$CCost = 17640 * (D_c^{**} 1.066) * (L_c^{**} 0.802)$$

$$Traycost = 229 * (D_c^{**} 1.55) * NT$$

c Calculo para custo do trocador de calor e do resfriador

$$Rebcost = 7296 * (A_r^{**} 0.65)$$

$$Condcost = 7296 * (A_c^{**} 0.65)$$

c Calculo para custo do do compressor

$$m = (\text{coefpoli} / (\text{coefpoli} - 1))$$

$$m_2 = 1/m$$

$$P = (\text{poutcomp} / \text{pincomp})^{**} (m_2)$$

$$hp = 0.0000303 * m * \text{flowrate} * \text{pincomp} * (P - 1)$$

$$\text{bhp} = hp / 0.8$$

$$\text{mes} = 1108.1$$

$$\text{compcost} = (\text{mes} / 280) * 517.5 * (\text{bhp}^{**} 0.82) * 3.11$$

c Calculo do Custo capital (\$/ano)

$$\text{Capcost} = \text{CCost} + \text{Traycost} + \text{Rebcost} + \text{Condcost} + \text{compcost}$$

c Calculo para custo operacional (\$)

c quantidade de horas de operacao por ano

$$h = 8150$$

c Custo operacional do compressor

$$\text{opccost} = 0.0428 * (1 / 1.341) * (hp / (0.8 * 0.6)) * h$$

c custo da agua de resfriamento

c capacidade calorifica (kj/kgK)

$$c_p = 4.183$$

c preco da agua de resfriamento (\$/kg)

$$c_w = 0.02/1000$$

c diferenca de temperatura da agua de resfriamento

$$\Delta t = 5$$

c quantidade de agua de resfriamento kg/h

$$m_{H_2O} = (-Q_c / (\Delta t * c_p)) * 3600$$

c custo da agua de resfriamento

$$c_{wcost} = c_w * m_{H_2O} * h$$

c custo do catalisador

$$c_{atacost} = holdup * 7.7162 * 4$$

$$O_{prcost} = c_{wcost} + o_{pcost} + c_{atacost}$$

c Custo anual total

$$TAC = O_{prcost} + (Capcost/3)$$

APÊNDICE 2

Artigo Publicado

A metodologia e os resultados deste trabalho geraram a seguinte publicação:

RODRIGUES, D. F. de S. .; DAMASCENO, A. S. .; RAMOS, W. B. .; BRITO, R. P. .; BRITO, K. D. . Evaluation of mechanical vapor recompression in the reactive distillation of the N-butanol esterification process. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 12, p. e243101220345, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i12.20345. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/20345>.

Evaluation of mechanical vapor recompression in the reactive distillation of the N-butanol esterification process

Avaliação da recompressão mecânica de vapor na destilação reativa da esterificação do N-butanol
Evaluación de la recompresión mecánica de vapor en la destilación reactiva del proceso de esterificación con N-butanol

Received: 09/07/2021 | Reviewed: 09/13/2021 | Accept: 09/17/2021 | Published: 09/19/2021

Danyelle Fialho de Souza Rodrigues

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6841-5710>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: danyellefsrodrigues@gmail.com

Arthur Siqueira Damasceno

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3877-6731>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: arthur.siqueira@eq.ufcg.edu.br

Wagner Brandão Ramos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9375-6995>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: wagner.ramos@eq.ufcg.edu.br

Romildo Pereira Brito

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9576-2363>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: brito.romildo@outlook.com

Karoline Dantas Brito

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2458-359X>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: karoline.dantas@ufcg.edu.br

Abstract

The process of producing esters is usually performed through esterification in a reactor followed by a distillation column to separate the products. However, this design limits the reagent conversion. Reactive distillation is an alternative to get around this issue as it allows greater reagent conversions in reactions limited by chemical equilibrium. It is one of the most famous process intensification techniques. On the other hand, mechanical vapor recompression has been used to recycle waste heat to improve efficiency of conventional distillation columns. In this context, this work evaluated the inclusion of a mechanical vapor recompression system in a reactive distillation process to obtain n-butyl acetate via n-butanol esterification with acetic acid. Systems with and without recompression were simulated in an Aspen Plus™ environment. The addition of recompression resulted in a reduction of 33.65% in the annual cost of the process, while not significantly affecting the purity of the desired product and the reagents' conversion. From an environmental point of view, the mechanical vapor recompression system adoption resulted in a 12.69% reduction in CO₂ emissions, contributing positively to meeting the requirements of the environmental regulations.

Keywords: N-butyl acetate; Esterification; Reactive distillation; Vapor recompression; Simulation.

Resumo

O processo de produção de ésteres geralmente é realizado por meio de esterificação em reator seguida de coluna de destilação para separação dos produtos. No entanto, esta configuração limita a conversão do reagente. A destilação reativa é uma alternativa para contornar esse problema, pois permite maiores conversões de reagentes em reações limitadas pelo equilíbrio químico. É uma das mais famosas técnicas de intensificação de processos. Por outro lado, a recompressão mecânica de vapor tem sido usada para reciclar o calor residual e melhorar a eficiência das colunas de destilação convencionais. Nesse contexto, este trabalho avaliou a inclusão de um sistema mecânico de recompressão de vapor em um processo de destilação reativa para obtenção de acetato de n-butila via esterificação de n-butanol com ácido acético. Os sistemas com e sem recompressão foram simulados em um ambiente Aspen Plus™. A adição da recompressão resultou em uma redução de 33,65% no custo anual do processo, sem afetar significativamente a pureza do produto desejado e a conversão dos reagentes. Do ponto de vista ambiental, a adoção (ou inclusão?) do sistema de recompressão mecânica de vapores resultou na redução de 12,69% nas emissões de CO₂, contribuindo positivamente para o atendimento aos requisitos da regulamentação ambiental.

Palavras-chave: Acetato de N-butila; Esterificação; Destilação reativa; Recompressão de Vapor; Simulação.

Resumen

El proceso de producción de ésteres se realiza habitualmente mediante esterificación en un reactor seguida de una columna de destilación para separar los productos. Sin embargo, este diseño limita la conversión de reactivo. La destilación reactiva es una alternativa para solucionar este problema, ya que permite mayores conversiones de reactivos en reacciones limitadas por el equilibrio químico. Es una de las técnicas de intensificación de procesos más famosas. Por otro lado, se ha utilizado la recompresión mecánica de vapor para reciclar el calor residual y mejorar la eficiencia de las columnas de destilación convencionales. En este contexto, este trabajo evaluó la inclusión de un sistema de recompresión mecánica de vapor en un proceso de destilación reactiva para obtener acetato de n-butilo mediante esterificación de n-butanol con ácido acético. Los sistemas con y sin recompresión se simularon en un entorno Aspen Plus™. La adición de recompresión resultó en una reducción del 33,65% en el costo anual del proceso, sin afectar significativamente la pureza del producto deseado y la conversión de los reactivos. Desde el punto de vista medioambiental, la adopción del sistema de recompresión mecánica de vapor resultó en una reducción del 12,69% en las emisiones de CO₂, contribuyendo positivamente al cumplimiento de los requisitos de la normativa medioambiental.

Palabras clave: Acetato de N-butilo; Esterificación; Destilación reactiva; Recompresión de vapor; Simulación.

1. Introduction

n-Butyl acetate (n-BuAc) is an ester used mainly in the manufacture of paints, coatings, and solvents, to adjust viscosity and improve fluid properties (Bravim Junior & Pires Afonso, 2019). Usually, it is produced through the esterification reaction of acetic acid (HAc) with n-butanol (n-BuOH) in the presence of an acid catalyst. The increasing consumption of n-BuAc is justified by its lower impact on the environment compared to other esters (Cho et al., 2014; Giwa & Giwa, 2017; Tian et al., 2012; Venimadhavan et al., 1999).

The esterification process to produce n-butyl acetate may be carried out through a reactor followed by a distillation column. Another option is to use a reactive distillation column, which combines the reactor and the distillation column in a single equipment. As the reaction is reversible, the conversion of n-BuOH is limited by chemical equilibrium. Reactive distillation is better suited to this type of process for two reasons: 1) constant recycling of unconverted raw material; and 2) continuous removal of products, promoting an increase in the conversion of reagents (Andrade, 2012; Muthia et al., 2018).

The reactive distillation (RD) process is one of the most important in the intensification field; since it can increase production and require less invested capital, due to the reduction in the number of equipment. The application of RD to the esterification process was first reported by Backhaus through a series of patents published in 1921, 1922, and 1923 (Arthur A. Backhaus, 1921, 1922, 1923). The first industrial column was implemented in 1980 by the Eastman Chemical Company to produce methyl acetate. There are already more than 150 RD in operation in the chemical and petrochemical industries (G. JanHarmsen, 2007). RD systems comprise homogeneous and heterogeneous, irreversible and reversible, catalyzed reactions, and may include hydrogenation, hydrodesulfurization, esterification, and etherification reactions (Kiss et al., 2019). Studies that evaluated different intensified processes such as pervaporation, pressure swing distillation and reactive partition wall column, indicate that reactive distillation is one of the most suitable configurations in esterification systems for the production of acetates (Martínez et al., 2020).

In the literature, there is an increasing number of studies focused on the production of n-BuAc through reactive distillation. Hanika et al. (1999) experimentally studied the synthesis of n-BuAc through RD. The authors developed a computational model based on phase and chemical equilibrium and validated it with experimental data. Considering the production of n-BuAc through transesterification between n-butanol and ethyl acetate, Giwa (2012) compared the performance of the temperature and composition profiles of a system combining a reactor and a column with those of RD. The author found simulation results that pointed to the greater efficiency of the integrated system in comparison to the conventional configuration, as RD was able to provide a higher conversion and greater product purity. Zheng et al. (2018) used residual curve maps for the conceptual design of the synthesis of n-butyl acetate. From the obtained project, the authors calculated the

energy consumption and the total annual cost. Through tests in a pilot plant, Steinigeweg & Gmehling (2002) evaluated the RD process to produce n-BuAc using a strongly acidic ion exchange resin as a catalyst. The authors analyzed the thermodynamic and kinetic aspects of the system.

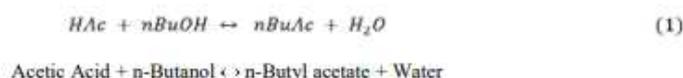
Due to the energy-intensive nature of distillation, several heat integration techniques may be used to reduce energy consumption. Mechanical vapor recompression (MVR) is one of these techniques. In this case, an external cycle is added to the column, aided by compressors and heat exchangers, resulting in an energy-efficient scheme. The use of MRV can reduce distillation energy requirements by 20 to 70% (Gao *et al.*, 2014, 2015; PeterMizsey, 1995). The application of mechanical vapor recompression to reactive distillation to obtain n-butyl acetate was not found in the consulted literature. In this context, this work brings two ideas that are on the edge of the chemical engineering state-of-the-art: the intensification of a process using RD and the use of MRV to achieve greater energy integration. The esterification of n-butanol using RD was simulated in Aspen Plus™. The configurations with and without MRV were compared from the perspective of energy consumption, total annual cost, and CO₂ emissions.

2. Methodology

The methodology used in this paper was theoretical-computational (Souza *et al.*, 2021). The esterification process of n-butanol is the process under evaluation. This research was developed in Aspen Plus software, which is a suitable tool for designing, optimizing and monitoring process performance for the chemical industry. The first step is the definition of thermodynamic and kinetic model. The next phase comprises the flowsheet development of the conventional reactive distillation and the reactive distillation with mechanical vapor recompression. The last step is the comparison between the two configurations. It is important to say that all the parameters and input data were obtained from literature, and they are highlighted in the following sections:

2.1 Kinetic and Thermodynamic Model

N-butyl acetate is produced by the esterification of acetic acid with n-butanol according to the following second-order reversible reaction:



This reaction is catalyzed by the ion exchange resin (Amberlyst-15) and the pseudo-homogeneous model represents the reaction rate:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{V_t} \frac{dn_i}{dt} = k_1 a_{HAc} a_{nBuOH} - k_{-1} a_{nBuAc} a_{H_2O} \quad (2)$$

The reaction rate was modeled using activity terms (a_i) instead of the concentrations or molar fractions, due to the strong non-ideality of the mixture. The kinetic model (Eq. 2) assumes a linear relationship between catalyst mass (holdup) and

reaction rate. The temperature dependence on the kinetic constant (k_i) is described by Arrhenius' Law (Eq. 3) and the kinetic parameters $k_1^0, k_{-1}^0, E_{A,1}, E_{A,-1}$ are shown in Table 1 (Steinigeweg & Gmehling, 2002).

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right) \quad (3)$$

Table 1. Kinetic parameters of n-butanol esterification.

	i	k_i^0 (mol/g.s)	E_A (kJ/mol)
Esterification	1	6.1084×10^3	56.67
Hydrolysis	-1	9.8420×10^3	67.66

Source: Steinigeweg and Gmehling (2002).

Esterification reactions present many azeotropes (and of various types), which makes the thermodynamic validation of properties a challenge. The quality of the binary parameters of the thermodynamic model is essential to ensure the correct prediction of composition and temperature. The UNIQUAC thermodynamic model was used to represent the non-ideality of the liquid phase; the vapor phase was considered ideal. The binary interaction parameters U_{ij} are shown in Table 2 and were obtained from the vapor-liquid equilibrium database provided in DECHEMA (Chemistry Data Series edited by J. Gmeling and U. Onken).

Table 2. Binary interaction parameters for the UNIQUAC model (cal/mol).

$U_{11} = 0$	$U_{21} = 68.0083$	$U_{31} = -343.593$	$U_{41} = 685.71$
$U_{12} = 581.1417$	$U_{22} = 0$	$U_{32} = -131.7686$	$U_{42} = 24.6386$
$U_{13} = 527.9269$	$U_{23} = 148.2833$	$U_{33} = 0$	$U_{43} = 712.2349$
$U_{14} = 461.4747$	$U_{24} = 82.5336$	$U_{34} = -298.4344$	$U_{44} = 0$

Components: (1) water; (2) n-butanol; (3) acetic acid; (4) n-butyl acetate. Source: Cho *et. al.* (2014).

The phase equilibrium results predicted by the UNIQUAC model are in accordance with Luyben (2008) and the highest percentage error found was 1.11%, as shown in Table 3.

Table 3. Prediction of azeotrope composition and temperature at atmospheric pressure.

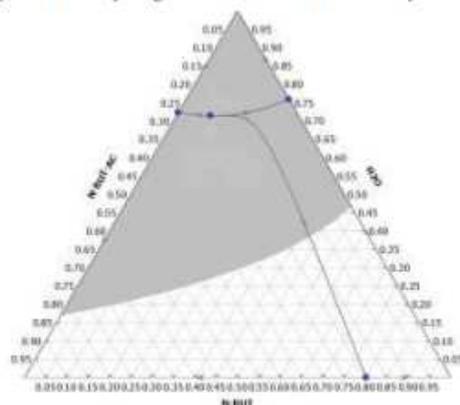
Component	H ₂ O	n-nBuOH	nBuAc	Temperature (°C)	Type	Highest Error (%)
H ₂ O - nBuAc	0.7234		0.2766	91.21	Heterogeneous	1.11
H ₂ O - nBuOH	0.7595	0.2405		92.87	Heterogeneous	0.18
H ₂ O-nBuAc-nBuOH	0.7142	0.0805	0.2053	90.99	Heterogeneous	0.34
nBuOH-nBuAc		0.8015	0.1985	117.08	Homogeneous	0.19

Source: Authors (2021).

The description of the composition and temperature of the azeotropes based on experimental data may be visualized in a ternary diagram, as shown in Figure 1. The two-liquid phase region represents more than 50% of the diagram and the minimum boiling ternary azeotrope is located within the liquid-liquid envelope. In esterification processes, the appearance of two liquid phases is common, therefore, a decanter is usually used (Luyben, 2008). In this case, the decanter has the function

of removing pure water in the aqueous phase and completely recycling the organic phase to remove the n-butyl acetate in the column base stream.

Figure 1. Ternary diagram for n-butanol/water/n-butyl acetate mixture.



Source: Authors (2021).

2.2. Evaluated Process Flow Diagrams

2.2.1 Conventional Reactive Distillation (RD)

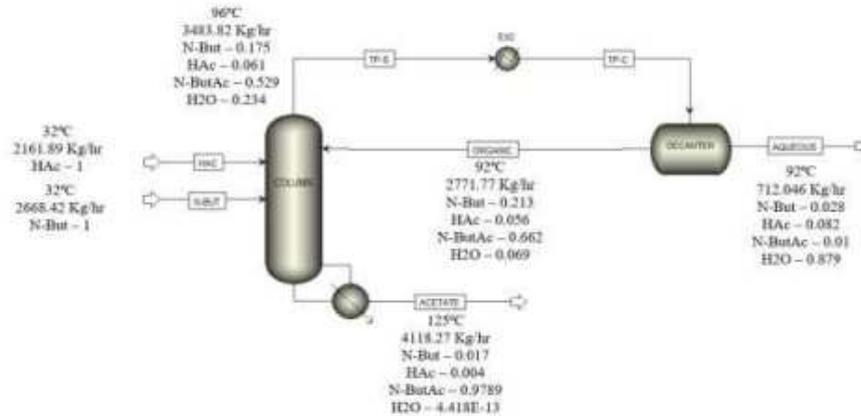
The conventional flowsheet of the reactive distillation process designed to produce n-butyl acetate was simulated in Aspen Plus™ and is shown in Figure 2.

The distillation column was modeled using the RADFRAC routine, which solves the MESH equations (mass and energy balances, sum of compositions, and equilibrium relations). The column operates at 101325 N/m² and the pressure drop across it has been neglected. The top product is condensed and then separated into aqueous and organic phases in a decanter. The aqueous phase mainly containing water is withdrawn as distillate, while the organic phase mainly containing n-butyl acetate is returned to the column in the first stage as reflux.

The equipment design and feed conditions used to simulate the flowsheet for the conventional configuration can be seen in Table 4 (Cho *et al.*, 2014).

To achieve a countercurrent flow (liquid-vapor) at each stage of the column's reactive section, it is common for the reagent with a lower boiling point to be fed below this section, while the reagent with a higher boiling point is fed above it. However, the two reagents of the current chemical system of interest have similar boiling points (HAc: 117.86°C and n-BuOH: 117.38°C). Then, the feeding of the two reagents occurs in the same stage (#8), resulting in a high concentration of these components in that section.

Figure 2. PFD for n-butyl acetate synthesis via reactive distillation.



Source: Authors (2021).

Table 4. Reactive Distillation column design data.

Number of stages	28
Number of reactive stages	11 (8-18)
Number of stages of the rectification section	7 (1-7)
Number of stages of the stripper section	10 (19-28)
Feed stage of the reactants (NBUT/HAC)	8
Feed stage of organic reflux (ORGANIC)	1
Pressure (N/m ²)	101325
Distillate mass flowrate (kg/hr)	3483,82

Source: Authors (2021).

The desired composition (purity) of n-butyl acetate at the bottom of the reactive column is achieved using the Aspen Plus™ Design Specification tool:

$$x_{n\text{ButAc}}(\text{wt}\%) = 0.9789 \quad (4)$$

To meet the desired purity, the manipulated variable chosen is the holdup of the equilibrium stages. The initial uncertainty range is shown in Eq. 5:

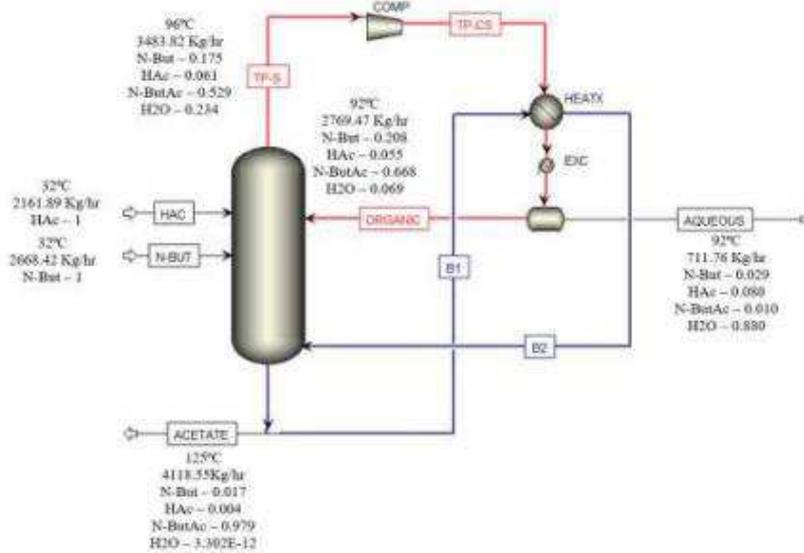
$$0.1 < \text{Holdup (kg)} < 300 \quad (5)$$

The reaction rate is directly affected by the holdup. The software Aspen Plus™ allows the user to change each stage holdup individually. The Calculator tool was used so that the holdup values of the other reactive stages were updated as the manipulated variable changed.

2.2.2 Conventional Reactive Distillation with Direct Vapor Recompression (RDVR)

The mechanical vapor recompression was included in the PFD of reactive distillation, as shown in Figure 3, to evaluate the reduction in energy consumption. In the RDVR configuration, the top stream of the column goes to the compressor (COMP), which increases its pressure. Assuming the column pressure is 101325 N/m², and using a compression ratio of 4, the compressor outlet temperature increases from 96 to 171°C. The bottom stream of the column is split into two parts. One part is the product n-butyl acetate, while the other flows to the heat exchanger (HEATX), where it is heated by the compressor output stream (TP-CS), which generates the boil-up stream (B2) through its latent heat.

Figure 3. PFD for n-butyl acetate synthesis via reactive distillation with vapor recompression (RDVR).



Source: Authors (2021).

After thermal integration, the saturated liquid stream goes to the cooler (EXC), where the pressure and temperatures are reduced to 101325 N/m² and 92°C, respectively. This stream goes to the decanter where it is separated into aqueous and organic phases. The aqueous phase is removed as distillate, while the organic phase returns to the column as reflux.

To assess the energy impact in the reactive distillation process due to the addition of the MRV system, the design data for the distillation column and feed were the same as those of the RD conventional configuration. To ensure purity specifications, the Design Specification tool was also used.

This flowsheet presents additional difficulty in converging the mass and energy balances. The main obstacle is the presence of two recycles, which increases the non-linearity of the mathematical model. To get around this, the results obtained in the conventional configuration of the RD were used as an initial estimate. In this case, the stream TP-S has been specified. The use of an adequate initial estimate facilitates the search for the model's solution.

2.3 Economic and Environmental Analysis

The most common way to account for all the process' costs in a single function is by calculating the total annual cost (TAC), defined as the sum of all the costs with utilities (operational) and the cost with capital (equipment) divided by the time needed to recover the investment (payback). This is expressed by Eq. 6:

$$TAC = \frac{\text{capital cost}}{\text{payback}} + \text{operacional cost} \quad (6)$$

It was considered a payback of 3 years and the total annual cost was calculated in \$/year, based on the equations specified by Luyben (2008) and Douglas (1998). Calculations were performed using the Aspen Plus™ *Calculator* tool. An annual operating time of 8150 hours was considered. Table 5 provides more details about the equations used to calculate the TAC.

Environmental pollution has become one of the biggest global issues of the century. Carbon dioxide (CO₂) plays a critical role in global warming, accounting for about two-thirds of the increase in the greenhouse effect (M.Gadalla; Ž.Olujić; R.Smith, 2006). In this case, reductions in greenhouse gases, in particular CO₂, emissions have been encouraged.

Since distillation is one of the largest energy consumers in the chemical industries – and the steam used in reboilers comes from the combustion of natural gas or coal (Vivek Kumar; Bandaru Kiran; Amiya K. Jana; Amar Nath Samanta, 2012) –, it also directly contributes to the increase in CO₂ emissions.

CO₂ emissions are related to the amount of fuel burned (Q_{fuel}) which is calculated from the energy balance of the electric power and/or steam generation process, as shown in Eq. 7:

$$[CO_2]_{emission} (kg/s) = \frac{Q_{fuel} (kW)}{NHV} \frac{C\%}{100} \alpha \quad (7)$$

where α (= 3.67) is the ratio of the molar masses of CO₂ and C, while *NHV* (Net Heat Value, kJ/kg) represents the net heating value of a fuel with a carbon content of *C%* (dimensionless). The *NHV* and *C%* values depend on the type of fossil fuel used in the process. For the processes evaluated in this work, natural gas was considered.

Gadalla *et al.* (2006) developed the model to calculate the amount of necessary fuel Q_{fuel} for each form of energy used in the process. In RD systems, steam is used to provide energy to the reboilers, and the amount of fuel for heating this steam is calculated according to Eq. 8:

$$Q_{fuel} = \frac{Q_{process}}{\lambda_{process}} (h_{process} - h_f^{H_2O}) \frac{T_{flb} - T_0}{T_{flb} - T_{stack}} \quad (8)$$

where $\lambda_{process}$ (kJ/kg) and $h_{process}$ (kJ/kg) are the latent heat and the enthalpy of the steam delivered to the process, respectively; T_{flb} is the flame temperature of the boiler (1800°C); T_0 is the ambient temperature; T_{stack} is the fuel gases temperature (160°C); and $Q_{process}$ is the heat duty required by the process.

Table 5. Equations used to calculate the TAC.

Equation	Comments
Capital Costs	
Shell Cost (\$) = $7640D_c^{1.056}L_c^{0.802}$, where $L_c = 0.73152N_T$	- D_c is the column diameter; - L_c is the column length;
Tray Cost (\$) = $229D_c^{1.55}N_T$	- N_T is the total amount of trays;
Reboiler Cost (\$) = $7296A_R^{0.65}$, where $A_R = \frac{Q_R}{U_R \Delta T_R}$	- A_R is the heat transfer area of the reboiler (m^2); - Q_R is the heat duty of the reboiler (kW); - U_R is the global heat transfer coefficient for the reboiler, assumed as $1.419 \frac{Btu}{m^2K}$; - ΔT_R is the temperature difference, considered constant in 20 K;
Condenser Cost (\$) = $7296A_C^{0.65}$, where $A_C = \frac{Q_C}{U_C \Delta T_C}$	- A_C is the heat transfer area of the condenser (m^2); - Q_C is the heat duty of the condenser (kW); - U_C is the global heat transfer coefficient for the condenser, assumed as $0.852 \frac{Btu}{m^2K}$; - ΔT_C (K) is the logarithmic mean temperature difference (LMTD), calculated as: $\Delta T_C = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}}$;
Compressor Cost (\$) = $\frac{M\&S}{200} 517.5(bhp)^{0.02}(3.11)$ where $bhp = \frac{hp}{\eta_{comp}}$ $hp = \frac{3.03 \times 10^{-5} \mu}{\mu - 1} V_i P_i \left[\left(\frac{P_o}{P_i} \right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 1 \right]$	- The Marshall and Swift (M&S) index of 1108.1 (2002) is used in the calculation; - hp (horse-power) is the theoretical power of the pump; - bhp (Brake horse-power) is the real power; - V_i is the steam flowrate ($\frac{ft^3}{min}$); - P_i is the inlet pressure ($\frac{lbf}{ft^2}$); - P_o is the outlet pressure ($\frac{lbf}{ft^2}$); - μ is the polytropic coefficient;
Operating Cost	
Steam Cost (\$/year) = $m_{steam} \$C_v h$, where $m_{steam} = \frac{Q_R}{q}$	- Q_R is the heat duty of the reboiler ($\frac{kJ}{hr}$); - q is the latent heat ($\frac{kJ}{kg}$); - $\$C_v$ is the cost of medium pressure steam (14.50\$/1000kg); - h is the total amount of operating hours;
Cooling water Cost (\$/year) = $m_{CW} \$C_w \Delta T$, where $m_{CW} = \frac{Q_C}{c_p \Delta T}$	- Q_C is the heat duty of the condenser ($\frac{kJ}{hr}$); - c_p is the heat capacity of water ($4.183 \frac{kJ}{kgK}$); - $\$C_w$ is the cost of cooling water (0.02\$/1000kg); - ΔT is the temperature difference between the water entering and leaving the condenser;
Compressor electrical cost = $\frac{0.045}{kWh} \frac{1 kW}{1.341 hp} \frac{bhp}{\eta_m} h$	- The operating cost of a compressor is based on engine efficiency and energy cost. ($\frac{0.045}{kWh}$); - η_m is the efficiency of the compressor engine considered 0.6.

Source: Authors (2021).

In the RDVR configuration, the electrical energy used in the compressor may come from two sources, the local power grid or gas turbines. Considering the use of the gas turbines as power supply, the amount of fuel required is calculated from the ratio between the efficiency of a gas turbine (η_{GT}) and the Carnot factor (η_c), as described in Eq. 9. To calculate CO₂ emissions, the equations described above were implemented in the *Calculator* tool of Aspen Plus™.

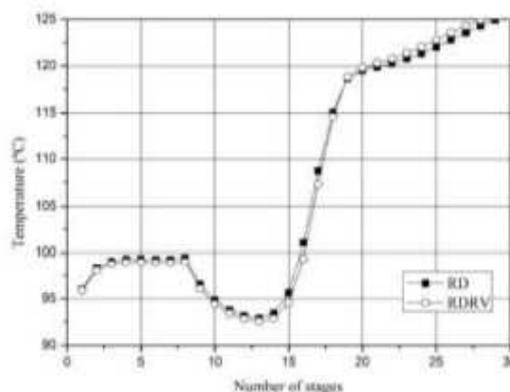
$$Q_{\text{fuel}} = \frac{Q_{\text{process}}}{\eta_{\text{GT}}} \frac{1}{1 - \eta_c} \quad (9)$$

3. Results and Discussion

The operating conditions obtained in the simulation of the two evaluated configurations are presented in Figures 1 and 2.

The temperature profiles for the RD and RDVR configurations are shown in Figure 4. The addition of the vapor recompression system did not affect the temperature profile of the n-butyl acetate production process. The azeotrope formation tends to lower the reaction temperature in the reactive section (Cho *et al.*, 2014). This decrease prevents catalyst degradation and explains the temperature drop around stages 8-15. The temperature in the reactive section of the column varies between 99°C and 115°C. This range comprises the operating temperature values suitable for using the Amberlyst-15 catalyst. According to the manufacturer, the maximum recommended operating temperature is 125°C (Steinigeweg & Gmehling, 2002).

Figure 4. Temperature profiles for RD and RDVR configurations.



Source: Authors (2021).

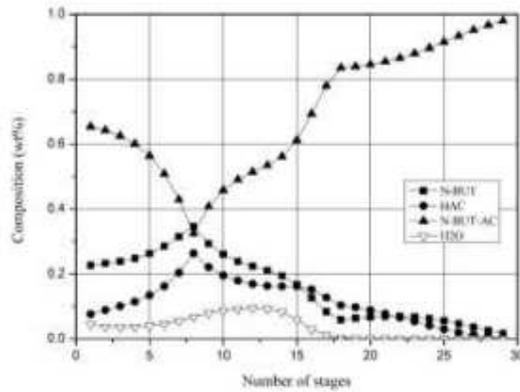
Figure 5 presents the composition profile for the RD and RDVR configurations. The addition of the vapor recompression system did not affect the composition profile. In the reactive section, as acetic acid and butanol are consumed, acetate and water are formed. The maximum composition value of the reagents (n-But and HAc) occurs in stage 8 (feed stage).

N-butyl acetate is produced throughout the entire distillation column. As it approaches the bottom, where it is removed, its composition increases to the desired purity (around 97.9 wt%). The ternary azeotrope formed is responsible for dragging the water to the top of the column, shifting the equilibrium to favor the desired reaction. It is possible to see that the composition and temperature of the top are almost the same as those of the ternary azeotrope. A 96.6% n-butanol conversion was obtained.

An important variable to be analyzed in the RDVR system is the compressor output pressure. Two essential criteria were considered for choosing this pressure: 1) a minimum pressure sufficient to reach a temperature that vaporizes the entire boil-up of the column; 2) the lowest TAC value for the RDVR configuration, which minimizes costs. Figure 6 shows the behavior of TAC for the RDVR system as a function of the compressor output pressure. In all cases, the boil-up is completely

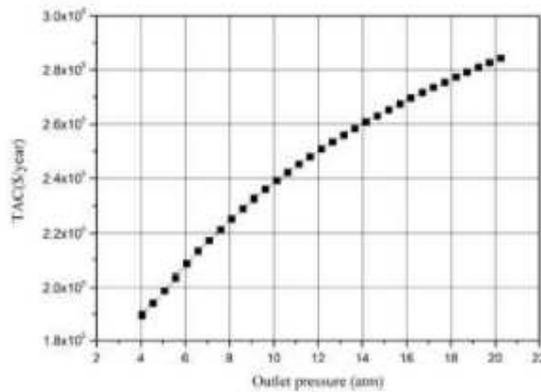
vaporized. As can be seen, the minimum compressor output pressure of 405300 N/m² allows full boil-up vaporization and results in the lowest annual cost for the RDVR system.

Figure 5. Composition profile for RD and RDVR configurations.



Source: Authors (2021).

Figure 6. TAC behavior for RDVR configuration.



Source: Authors (2021).

The obtained polytropic coefficient (μ) was equal to 1.11. Considering that all the input data of the compression system remained fixed for every scenario, it is possible to state that the variation in the compression ratio (CR) directly influences the TAC, as shown in Eq. 10:

$$CR = \frac{P_o}{P_i} = \left(\frac{T_o}{T_i}\right)^{\frac{\mu}{\mu-1}} \quad (10)$$

Considering a fixed input pressure (P_i) of 101325 N/m², the CR changing to achieve the desired output temperature (T_o) relative to a fixed input temperature (T_i) increases the required energy by compressor ($Q_{compressor}$) and the output pressure (P_o); therefore, increasing TAC.

Although there are no significant changes in the operating conditions of the process, the inclusion of the MVR impacts its costs. On one hand, there is the acquisition of equipment, and, on the other hand, there is the possibility of saving on utilities. In this context, the economic analysis provides a preliminary insight into the advantages of one process over another. Table 6 presents the operating and capital costs for the RD and RDVR configurations. It is observed that the inclusion of the vapor recompression system resulted in a reduction of 33.65% in the total annual cost, considering the n-butanol esterification process. Even though the RDVR configuration requires a greater capital investment and generates an electrical energy cost for compressor operation, there is a reduction in operating costs due to the decrease in the total utility consumption. The operating cost of steam is not required anymore, and the cost of cooling water is considerably reduced because the steam condensation takes place in the HEATX through heat exchange. This reduction reflects positively on the TAC, making the use of the RDVR system more advantageous.

Table 6. Costs for RD and RDVR configurations.

	RD	RDVR
	Capital Cost (\$)	
Shell	175,373.95	170,102.31
Stages	5,317.98	5,116.89
Reboiler	64,386.60	68,807.22
Condenser	39,516.03	10,530.62
Compressor	-	302,999.30
	Operating Cost (\$/year)	
Steam	169,108.42	-
Cooling water	22,893.02	3,670.43
Compressor electrical cost	-	67,495.83
Catalyst	1,565.591	1,842.37
	Total Annual Cost (\$/year)	
TAC	288,431.90	191,364.92

Source: Authors (2021).

Due to the distillation's low efficiency, it is necessary to input high quality energy (steam) into the reboiler. The steam used in the reboiler for the RD configuration comes from boilers, which burn fossil fuels. The choice of natural gas is motivated by its lowest $Fuel_{fact}$ (0.051 kJ/h), calculated using the equations provided by Gadalla *et al.* (2006). The RD system presented a CO₂ emission of 168.02 kg/h.

While distillation requires an energy supply, a similar amount of heat is rejected in the condenser. In the RDVR configuration, that wasted heat is reused to provide energy to the reboiler. In this case, CO₂ is generated by a gas turbine responsible for supplying energy to the compressor. This RDVR system presented a CO₂ emission of 146.70 kg/h.

The inclusion of the vapor recompression system resulted in a 12.69% reduction in CO₂ emissions. This reduction is approximately 173 tons/year of CO₂ – considering 8150 hours of annual operation. Due to the reuse of wasted energy and, consequently, a lower energy consumption in the process, which directly impacts the required amount of fossil fuel for steam/energy generation, a significant reduction in CO₂ emission is achieved.

4. Conclusion

The n-butanol esterification process through reactive distillation was simulated in Aspen Plus™. Configurations with and without direct vapor recompression were compared. In both configurations, n-butanol conversion of 96.6% was achieved and an n-butyl acetate purity of 97.9% by mass was obtained. The addition of mechanical vapor recompression resulted in a 33.65% reduction in the total annual cost and a 12.69% reduction in CO₂ emissions when compared to conventional reactive distillation. As widely reported in the literature, mechanical vapor recompression reduces not only plant operating costs, but also the environmental impacts associated with energy generation.

As future work, it is suggested to evaluate more complex configurations of the classical mechanical vapor recompression in order to obtain higher savings in terms of TAC and CO₂ emissions.

Acknowledgments

The authors thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for financial support for this work.

References

- Andrade, M. D. (2012). *Modelagem Cinética da Esterificação de Sec-Butanol com Ácido Acético e Estudo de Monitoramento em Linha da Reação com Espectroscopia de Infravermelho Próximo*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Arthur A Backhaus. (1921). *Continuous Processes for the Manufacture of Esters* (Patent No. 1,403,224).
- Arthur A Backhaus. (1922). *Apparatus for Producing High Grade Esters* (Patent No. 1,454,462).
- Arthur A Backhaus. (1923). *Process for Producing High Grade Esters* (Patent No. 1,454,462).
- Bravim Junior, V., & Pires Afonso, A. (2019). Produção De Acetato De N-Butila Via Destilação Reativa. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 5(1). <https://doi.org/10.18540/joeev15n1pp0001-0012>
- Cho, M., Jo, S., Kim, G., & Han, M. (2014). Entrainer-Enhanced Reactive Distillation for the Production of Butyl Acetate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(19), 8095–8105. <https://doi.org/10.1021/ie403049z>
- Douglas, J. M. (1998). *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw.
- G. JanHarmoen. (2007). Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(9), 774–780.
- Gao, X., Chen, J., Ma, Z., & Yang, L. (2014). Simulation and Optimization of Distillation Processes for Separating a Close-Boiling Mixture of n-Butanol and Isobutanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(37), 14440–14445. <https://doi.org/10.1021/ie502695x>
- Gao, X., Chen, J., Tan, J., Wang, Y., Ma, Z., & Yang, L. (2015). Application of Mechanical Vapor Recompression Heat Pump to Double-Effect Distillation for Separating N,N-Dimethylacetamide/Water Mixture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(12), 3200–3204. <https://doi.org/10.1021/ie504664h>
- Giwa, A. (2012). Steady-state modeling of n-butyl acetate transesterification process using Aspen Plus: conventional versus integrated. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 7, 1555–1564.
- Giwa, A., & Giwa, S. O. (2017). Steady-State Modelling and Simulation of a Reactive Distillation Process for n-Butyl Acetate Production Using CHEMCAD. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 29, 70–80. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.29.70>
- Hanika, J., Kolena, J., & Smejkal, Q. (1999). Butylacetate via reactive distillation — modelling and experiment. *Chemical Engineering Science*, 54(21), 5205–5209. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00241-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00241-9)
- Kiss, A. A., Jobson, M., & Gao, X. (2019). Reactive Distillation: Stepping Up to the Next Level of Process Intensification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(15). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05450>
- Luyben, W. L., & C. Y. (2008). *Reactive Distillation Design and Control*. John Wiley & Sons, Inc.
- M.Gadalla, Ž.Ohujic, R.Smith. (2006). Estimation and reduction of CO₂ emissions from crude oil distillation units. *Energy*, 31, 2398–2408.
- Martinez, A. F., Rodriguez, J. S., Sánchez, C. A., Orjuela, A., & Rodriguez, G. (2020). Isobutyl acetate by reactive distillation. Part III. Conceptual design, simulation and optimization. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 155. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108059>

Muthia, R., Reijnveld, A. G. T., van der Ham, A. G. J., ten Kate, A. J. B., Burgeman, G., Kersten, S. R. A., & Kiss, A. A. (2018). Novel method for mapping the applicability of reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 128, 263–275. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.04.001>

PeterMizey, O. (1995). Rigorous Investigation of Heat Pump Assisted Distillation. *Heat Recovery Systems and CHP*, 3, 241–247.

Souza, A. E. C., Cerqueira, D. A., Sousa, N. G., & Cardoso, C. R. (2021). Simulação do processo de destilação extrativa para produção de etanol amido utilizando etilenoglicol como agente de separação. *Research, Society and Development*, 10(4). <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i4.14228>

Steinigeweg, S., & Gmehling, J. (2002). n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(22), 5483–5490. <https://doi.org/10.1021/ie020179h>

Tian, H., Huang, Z., Qiu, T., Wang, X., & Wu, Y. (2012). Reactive Distillation for Producing n-Butyl Acetate: Experiment and Simulation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(5), 980–987. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(12\)60426-1](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(12)60426-1)

Venimadhavan, G., F. Malone, M., & F. Doherty, M. (1999). A Novel Distillate Policy for Batch Reactive Distillation with Application to the Production of Butyl Acetate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(3), 714–722. <https://doi.org/10.1021/ie9804273>

Vivek, K., Bandaru, K., Amiya K. J., & Amar, N. S. (2012). A Novel Multistage Vapor Recompression Reactive Distillation System with Intermediate Reboilers. *AIChE Journal*, 59, 761–771.

Zheng, H., Tian, H., Shen, Y., Wang, J., & Zhao, S. (2018). Conceptual design of n-butyl acetate synthesis process by reactive distillation using residue curve maps. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 37(3).