

Simulação de coluna de destilação azeotrópica para produção de ácido acético glacial

ALBERTO MANUEL DE JESUS VALENTE GOMES
(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, na Área de Especialização de Processos Químicos

Orientador:

Doutor João Miguel Alves da Silva

Júri:

Presidente: Doutora Ana Maria Barreiros

Vogais:

Doutor Teodoro José Trindade

Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

Doutor João Miguel Alves da Silva

Março de 2025

Simulação de coluna de destilação azeotrópica para produção de ácido acético glacial

ALBERTO MANUEL DE JESUS VALENTE GOMES
(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, na Área de Especialização de Processos Químicos

Orientador:

Doutor João Miguel Alves da Silva, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IPL

Júri:

Presidente: Doutora Ana Maria Barreiros, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IPL

Vogais:

Doutor Teodoro José Trindade, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IPL

Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IPL

Doutor João Miguel Alves da Silva, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IPL

Março de 2025

Agradecimentos

Alcançar esta etapa não seria possível sem a colaboração, auxílio, carinho e dedicação por parte de várias pessoas ao longo de todo o percurso da minha formação. Por esta mesma razão, não quero deixar passar a oportunidade para agradecer a todos aqueles que, directa ou indirectamente, contribuíram para o meu sucesso e à minha chegada até aqui. Assim agradeço...

...ao meu orientador, por todo o conhecimento e apoio que me transmitiu e pelo tempo dedicado que permitiu concluir este trabalho.

...à minha madrinha, Lurdes Dias, a quem dedico esta tese, por me ter representado o papel de mãe, por me incentivar e acreditar que seria capaz de superar os obstáculos que a vida me apresentou.

...à Soraia Rodrigues, que apesar de não ser irmã de sangue sempre a vi como tal e que sempre me incentivou a não desistir de concretizar os meus objectivos.

...à Cheila Parreira, por todo o carinho que me demonstrou e pela companhia prestada durante a realização desta tese, que de certa forma me incentivou a concluir esta etapa.

...ao meu irmão, Miguel Gomes, pelos conselhos e experiência de vida que me transmitiu e por me ter apoiado ao longo do meu percurso.

...às minhas colegas, Inês Matias e Catarina Oliveira, pela amizade que demonstraram e pelo companheirismo que tivemos ao longo do meu percurso académico.

...ao professor Velez, pelo conhecimento prático e profissional que me transmitiu e que de certa forma me despertou o interesse pela investigação.

A todos um muito obrigado.

Declaração de integridade

Declaro que esta(e) dissertação é o resultado da minha investigação pessoal e independente. O seu conteúdo é original e todas as fontes listadas nas referências bibliográficas foram consultadas e estão devidamente mencionadas no texto. Mais declaro que todas as referências científicas e técnicas relevantes para o desenvolvimento do trabalho estão devidamente citadas e constam das referências bibliográficas.

O autor

Alberto Gomes

Lisboa, 30 de Janeiro de 2025

Resumo

Com o presente trabalho pretendeu-se estudar um processo de produção de ácido acético através de destilação azeotrópica de soluções aquosas, recorrendo ao software de simulação Aspen Hysys. Considerou-se uma corrente de alimentação de 100 kg/h com uma composição de 10 % (m/m) de ácido acético e 90 % (m/m) de água com o objectivo de obter ácido acético a 99.5 % (m/m).

Simulou-se o processo em estado estacionário, utilizando o modelo UNIQUAC, ao qual se efectuou uma avaliação económica utilizando três solventes, o acetato de n-propilo, MTBE e dietil éter, obtendo-se um custo total de 51.03, 52.21 e 64.01 USD/h, respectivamente. Verificou-se assim que o acetato de n-propilo é o solvente mais favorável para o qual se dimensionou uma coluna de destilação com um total de 25 pratos, com diâmetro de 0.4 m do prato 1 ao prato 17 e 0.6 m do prato 18 ao prato 25, seguido de um separador trifásico na corrente de destilado, com um volume de 0.08 m³, para recuperação e reciclo do solvente.

Ainda em estado estacionário identificou-se as variáveis manipuladas do processo e estudou-se o melhor emparelhamento das respectivas variáveis de controlo. Seguidamente implementou-se um total de dez controladores, do tipo PI, para efectuar o controlo do processo em modo dinâmico, para os quais se determinou os respectivos parâmetros Kc e Ti, através do algoritmo do simulador.

Por fim, estando o processo devidamente em controlo, efectuou-se alterações ao set point da composição de ácido acético no resíduo, com o objectivo de verificar a capacidade de resposta do sistema de controlo implementado, ao alterar as condições operatórias do processo. Concluiu-se que este atinge facilmente a estabilidade, sendo o caudal de refluxo da coluna de destilação a variável manipulada mais crítica no processo, uma vez que é a variável que requer mais tempo para atingir a estabilidade.

Palavras-Chave: Ácido Acético, Destilação Azeotrópica, UNIQUAC, Simulação, Controlo de Processo.

Abstract

With the present work, the aim was to study an acetic acid production process through azeotropic distillation of aqueous solutions, using the Aspen Hysys simulation software. A feed stream of 100 kg/h with a composition of 10% (m/m) acetic acid and 90% (m/m) water was considered with the aim of obtaining acetic acid at 99.5% (m/m).

The steady-state process was simulated using the UNIQUAC model, to which an economic evaluation was carried out using three solvents, n-propyl acetate, MTBE and diethyl ether, obtaining a total cost of 51.03, 52.21 and 64.01 USD/h, respectively. It was thus found that n-propyl acetate is the most favorable solvent for which a distillation column was designed with a total of 25 stages, with a diameter of 0.4 m from stage 1 to stage 17 and 0.6 m from stage 18 to stage 25, followed by a three-phase separator in the distillate stream, with a volume of 0.08 m³, for recovery and recycling of the solvent.

Still in steady state, the manipulated process variables were identified and the best pairing of the respective control variables was studied. Then, a total of ten PI-type controllers were implemented to perform process control in dynamic mode, for which the respective K_c and T_i parameters were determined through the simulator algorithm.

Finally, with the process properly under control, changes were made to the set point of the acetic acid composition in the residue, with the aim of verifying the response capacity of the implemented control system by changing the operating conditions of the process. It was concluded that this easily reaches stability, with the reflux flow of the distillation column being the most critical manipulated variable in the process, as it is the variable that requires the most time to reach stability.

Keywords: Acetic Acid, Azeotropic Distillation, UNIQUAC, Simulation, Process Control.

Índice

1. Enquadramento Temático.....	1
2. O Mercado do Ácido Acético.....	3
3. Evolução da Síntese de Ácido Acético.....	7
4. Processos de Fermentação Acética.....	11
5. Processos de Separação.....	15
6. Destilação Azeotrópica	17
6.1. Escolha de Solventes	18
6.2. Modelo Termodinâmico	24
6.3. Ajuste Coeficientes de Interação Binários.....	26
7. Simulação em Estado Estacionário.....	33
8. Simulação em Modo Dinâmico	39
8.1. Emparelhamento das variáveis de controlo	41
8.2. Sintonização dos Controladores	46
8.3. Alterações ao Set Point	54
9. Conclusões.....	61
10. Referências	65
11. Anexos	73

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Previsão de mercado para o ácido acético entre 2022 e 2030. ¹⁸	3
Figura 2.2 – Principais aplicações do ácido acético em 2022. ¹⁵	4
Figura 4.1 – Método de Orleans para produção de vinagre. ⁴¹	11
Figura 4.2 – Processo de gotejamento para produção de vinagre. ⁴¹	12
Figura 4.3 – Reactor utilizado no processo submerso para produção de vinagre. ⁷	13
Figura 6.1 – Coeficiente de distribuição para os ésteres.	19
Figura 6.2 – Selectividade para os ésteres.	19
Figura 6.3 – Coeficiente de distribuição para os álcoois.....	20
Figura 6.4 – Selectividade para os álcoois.	20
Figura 6.5 – Coeficiente de distribuição para as cetonas.	20
Figura 6.6 – Selectividade para as cetonas.....	21
Figura 6.7 – Coeficiente de distribuição para os hidrocarbonetos.	21
Figura 6.8 – Selectividade para os hidrocarbonetos.....	21
Figura 6.9 – Coeficiente de distribuição para os éteres.....	22
Figura 6.10 – Selectividade para os éteres.	22
Figura 6.11 – Coeficiente de distribuição para os halogenados.	22
Figura 6.12 – Selectividade para os halogenados.....	23
Figura 6.13 – Equilíbrio vapor-líquido estimado e de literatura ⁸⁴ para o sistema binário água / ácido acético a 1 atm.	26
Figura 6.14 – Curvas de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água - ácido acético e: a) acetato de n-propilo a 25 °C; b) MTBE a 20 °C; c) dietil éter a 15 °C.....	27
Figura 6.15 – Análise de sensibilidade ao parâmetro: a) a_{12} e b) a_{21}	28
Figura 6.16 – Áreas calculadas para o parâmetro a_{12}	29
Figura 6.17 – Equilíbrio vapor-líquido após reajuste do parâmetro a_{12}	29
Figura 6.18 – Análise de sensibilidade a 25 °C ao parâmetro: a) a_{13} ; b) a_{31} ; c) a_{23} e d) a_{32}	30
Figura 6.19 – Curva de equilíbrio líquido-líquido ajustada para o sistema água – ácido acético – acetato de n-propilo a 25 °C.....	31
Figura 6.20 – Curva de equilíbrio líquido-líquido ajustada para o sistema água – ácido acético e: a) MTBE a 20 °C; b) dietil éter a 15 °C.....	32
Figura 7.1 – Processo de produção de ácido acético implementado.....	33
Figura 7.2 – Influência do número de pratos no custo total.	35
Figura 7.3 – Influência do prato da alimentação no custo total.....	35

Figura 7.4 – Influência do prato do solvente no custo total.....	35
Figura 7.5 – Influência da especificação de recuperação de ácido acético no custo total.	36
Figura 7.6 – Influência do caudal de solvente no custo total.	36
Figura 7.7 – Influência da pressão de funcionamento da coluna no custo total.	36
Figura 7.8 – Influência da temperatura do separador trifásico no custo total.....	37
Figura 8.1 - Diagrama do processo de produção de ácido acético implementado para simulação dinâmica.	40
Figura 8.2 – Variáveis de controlo para o caudal de refluxo.....	42
Figura 8.3 – Variáveis de controlo para a energia removida no condensador.	42
Figura 8.4 – Controlo de caudal de: a) destilado à saída da válvula V1 (a) e b) resíduo à saída da válvula V2.	43
Figura 8.5 – Níveis do condensador (a) e do ebulidor (b) com controlo de caudal.	43
Figura 8.6 – Controlo de nível do: a) condensador e b) ebulidor.	44
Figura 8.7 – Caudal de destilado (a) e resíduo (b) com controlo de nível.....	44
Figura 8.8 – Efeito do caudal de água fria na temperatura da corrente de destilado à saída do permutador.	45
Figura 8.9 – Diagrama de controlo da coluna de destilação.....	46
Figura 8.10 – Controlo de: a) pressão do condensador; b) temperatura no prato 2; c) temperatura no prato 24; d) caudal de destilado e e) caudal de resíduo.	47
Figura 8.11 – Diagrama de controlo da coluna de destilação e permutador de calor.	48
Figura 8.12 – Controlo da temperatura do destilado à saída do permutador de calor.	48
Figura 8.13 – Diagrama de controlo da coluna de destilação, permutador de calor e separador trifásico.	49
Figura 8.14 – Controlo de: a) pressão do separador trifásico; b) caudal da fase orgânica e c) caudal da fase aquosa.....	50
Figura 8.15 – Diagrama final de controlo do processo implementado.	51
Figura 8.16 – Controlo com reciclo de: a) caudal da corrente de solvente; b) pressão do condensador; c) temperatura no prato 2; d) temperatura no prato 24; e) caudal de destilado e f) caudal de resíduo.	52
Figura 8.17 – Controlo com reciclo de: a) temperatura do destilado à saída do permutador; b) pressão do separador trifásico; c) caudal da fase orgânica e d) caudal da fase aquosa.	53
Figura 8.18 – Controlo da pressão do condensador com alterações ao set point.....	55
Figura 8.19 – Controlo de: a) temperatura no prato 2; b) temperatura no prato 24 e c) caudal de destilado com alterações ao set point.	56

Figura 8.20 – Controle de: a) caudal de resíduo; b) temperatura do destilado à saída do permutador e c) pressão do separador trifásico com alterações ao set point.	57
Figura 8.21 – Controle de: a) caudal da fase orgânica; b) caudal de fase aquosa e c) caudal da corrente de solvente com alterações ao set point.	58
Figura 8.22 – Variação da composição de ácido acético com alterações ao set point.....	59
Figura 11.1 – Curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema água-ácido acético e: a) acetato de n-propilo a 25 °C; b) acetato de etilo a 20 °C; c) MTBE a 20 °C; d) acetato de iso-butilo a 20 °C.	73
Figura 11.2 – Curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema água-ácido acético e: a) dimetil carbonato a 25 °C; b) acetato de sec-butilo a 25 °C; c) 2-butanol a 30 °C; d) 1-butanol a 30 °C; e) iso-butanol a 10 °C; f) 2-metil 2-butanol a 25 °C.....	74
Figura 11.3 – Curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema água-ácido acético e: a) MIBK a 20 °C; b) MIPK a 25 °C; c) 3,3-dimetil 2-butanona a 25 °C; d) tolueno a 25 °C; e) benzeno a 30 °C; f) ciclohexano a 30 °C.	75
Figura 11.4 – Curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema água - ácido acético e: a) dietil éter a 15 °C; b) 2-metoxi 2-metilbutano a 25 °C; c) ciclopentil metiléter a 25 °C; d) clorofórmio a 15 °C; e) tricloro etileno a 15 °C.....	76
Figura 11.5 – Análise de sensibilidade para o sistema água – ácido acético – MTBE a 20 °C para o parâmetro: a) a_{13} ; b) a_{31} ; c) a_{23} e d) a_{32}	77
Figura 11.6 – Análise de sensibilidade para o sistema água – ácido acético – dietil éter a 15 °C para o parâmetro: a) a_{13} ; b) a_{31} ; c) a_{23} e d) a_{32}	78

Índice de Tabelas

Tabela 6.1 – Coeficientes de interação binários ajustados para o sistema água – ácido acético – acetato de n-propilo.	31
Tabela 6.2 – Coeficientes de interação binários ajustados para o sistema água – ácido acético – MTBE.....	32
Tabela 6.3 – Coeficientes de interação binários ajustados para o sistema água – ácido acético – dietil éter.	32
Tabela 7.1 – Preços dos solventes.	34
Tabela 7.2 – Condições de operação ótimas de acordo com o custo total.	38
Tabela 7.3 – Condições de operação ótimas de acordo com o custo total (Continuação).	38
Tabela 8.1 – Perdas de carga da coluna de destilação.	39
Tabela 8.2 – Parâmetros dos controladores da coluna de destilação.....	46
Tabela 8.3 – Parâmetros do controlador do permutador de calor.....	48
Tabela 8.4 – Parâmetros dos controladores do separador trifásico.....	49
Tabela 8.5 – Parâmetros do controlador de caudal da corrente de solvente.	51
Tabela 8.6 – Set points dos controladores para as diferentes fracções mássicas de ácido acético	54

1. Enquadramento Temático

A engenharia química é uma área dinâmica e diversa que combina os princípios da química, da física, da biologia e da matemática para desenvolver e implementar processos que transformam matérias-primas em produtos de maior utilidade, focando-se também em projectar, otimizar e operar processos industriais que envolvam transformação química, energética e de materiais. Os engenheiros químicos desempenham um papel fundamental em diversas indústrias, tais como, farmacêutica, petroquímica, alimentos e bebidas, produção de energia, proteção ambiental, entre muitos outros, focando-se essencialmente para o desenvolvimento de soluções inovadoras para enfrentar os desafios relacionados à sustentabilidade, eficiência e segurança.

A grande produção e consumo de produtos químicos à base de petróleo e os efeitos negativos associados ao nosso planeta levantaram preocupações em todo o mundo. Embora a escassez de recursos tenha estado no topo da lista global de preocupações por décadas, de acordo com o Acordo de Paris de 2015, a redução de emissões assumiu a posição de prioridade máxima recentemente. Além disso, para reduzir o desperdício e preservar a qualidade de vida na Terra, a economia circular tornou-se um tópico popular de pesquisa. Na tentativa de reduzir a pegada de carbono, a produção de produtos químicos a partir de recursos renováveis, ou de resíduos, tem sido estudada intensivamente¹⁻⁵, um exemplo claro na procura de processos mais verdes e sustentáveis é a síntese do ácido acético, onde actualmente, cerca de 90% da produção mundial deste composto deriva de compostos com origem fóssil, como o metanol, etileno ou butano^{6,7}.

A fermentação permite a produção de produtos químicos a partir de resíduos e recursos renováveis, com alta eficiência e potencialmente a baixo custo, existindo numerosos tipos de microorganismos disponíveis para serem usados na fermentação. Uma grande variedade de produtos químicos podem ser produzidos por esta via, variando de commodities químicas a intermediários farmacêuticos.^{8,9} Existem várias fontes de carbono, tais como, águas residuais da indústria de alimentos ou papel^{10,11} e fluxos ricos em açúcar isolados do óleo de pirólise que podem ser alimentados a um fermentador,¹² contudo, apesar da diversidade de produtos e a flexibilidade da matéria-prima estejam entre os principais benefícios da fermentação, a baixa concentração do produto é uma grande desvantagem devido aos custos de downstream associados.¹³

2. O Mercado do Ácido Acético

O ácido acético é um ácido carboxílico contendo dois carbonos, é um líquido claro e incolor com um odor forte e pungente, como o vinagre. O mercado global de ácido acético foi avaliado em cerca de 20 bilhões de dólares no ano de 2022 e espera-se que testemunhe uma taxa de crescimento anual de aproximadamente 5% no período de 2023 a 2030, como ilustrado na figura 2.1. A pandemia da COVID-19 impactou negativamente o mercado em 2020, devido a diversas restrições impostas por governos de todo o mundo. Devido ao impacto negativo da pandemia, o mercado do ácido acético assistiu ao encerramento de indústrias químicas em todo o mundo, que são os principais usuários finais do produto. No entanto, o sector recuperou bem com o relaxamento das restrições comerciais transfronteiriças e a reabertura de vários setores em todo o mundo, tendo crescido significativamente no período de 2021-22.¹⁴⁻¹⁸

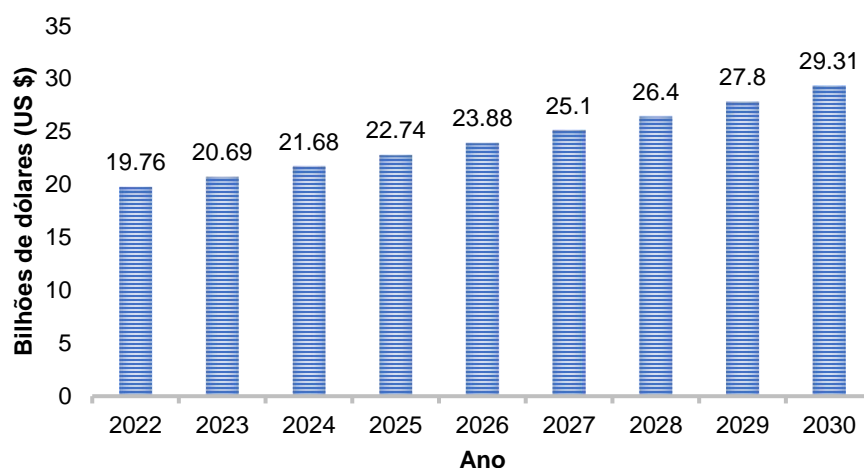
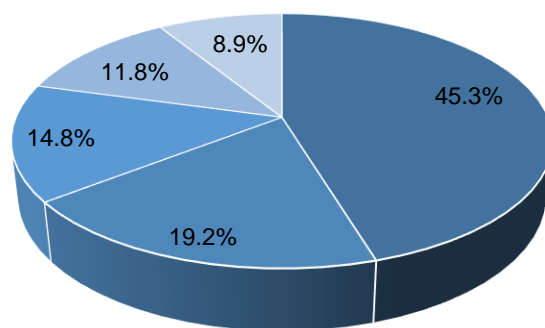


Figura 2.1 – Previsão de mercado para o ácido acético entre 2022 e 2030.¹⁸

O crescimento é atribuído à sua importância na construção de blocos para a fabricação de vários produtos químicos e usabilidade em várias indústrias, como plásticos, borrachas, tintas e têxteis e prevê-se que o desenvolvimento de novas tecnologias de separação, para aumentar a eficiência da produção de ácido acético, crie novas oportunidades de mercado.^{6,7,14-18} O ácido acético é utilizado como reagente químico para produzir vários compostos químicos, sendo os principais o acetato de vinilo, anidrido acético, ésteres e ácido tereftálico, como ilustrado na figura 2.2.



■ Acetato de Vinilo ■ Anidrido Acético ■ Ésteres ■ Ácido Tereftálico ■ Outros

Figura 2.2 – Principais aplicações do ácido acético em 2022.¹⁵

A aplicação de ácido acético para produção do monómero de acetato de vinilo dominou o mercado com uma participação de cerca de 45% em 2022. O seu alto contributo é atribuído à crescente demanda por tintas, revestimentos de papel e produtos impressos que estão a impulsionar a procura de acetato de vinilo. O ácido acético é uma das principais matérias-primas utilizadas na produção de monómero de acetato de vinilo, que é posteriormente utilizado para a produção de acetato de polivinilo. As melhorias no estilo de vida do consumidor e o número crescente de decorações de casas estão também a impulsionar a procura por tintas e revestimentos, influenciando diretamente a procura de acetato de vinilo.

O anidrido acético registou a segunda maior contribuição na aplicação de ácido acético em 2022, com uma participação de cerca de 19%. Esta procura é atribuída à sua ampla utilização em filmes fotográficos e vários outros materiais revestidos, na fabricação de filtros de cigarro e é também uma matéria-prima fundamental para o desenvolvimento de medicamentos, como a aspirina, que auxilia no tratamento de dores de cabeça.

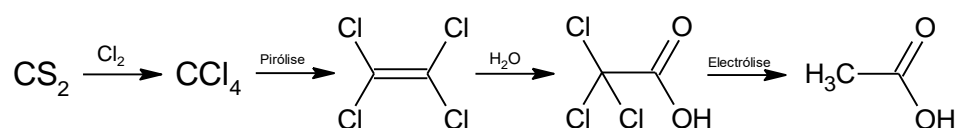
Os ésteres de acetato são desenvolvidos a partir do ácido acético e são utilizados principalmente na fabricação de tintas, revestimentos e tintas de impressão, sendo que o aumento do desejo dos consumidores de elevar a estética das suas casas está a impulsionar a demanda global por estes materiais. A indústria automotiva também está a elevar a procura por tintas devido ao aumento das vendas de veículos, o que impacta positivamente no mercado de ésteres de acetato em todo o mundo.

O ácido tereftálico purificado é geralmente consumido no desenvolvimento de revestimentos de poliéster para aplicações em recipientes alimentares e para produção de polietileno tereftálico,

utilizado na produção de garrafas de plástico. Boa resistência química e a manchas, alta resistência a intempéries e bom balanceamento de transição vítrea, juntamente com faixas de temperatura apropriadas para alta flexibilidade, são algumas das características que impulsionam o mercado de ácido tereftálico purificado globalmente. Também o crescimento populacional aumentou a necessidade de alimentos e bebidas, o que gera maior necessidade de garrafas plásticas e recipientes de poliéster.

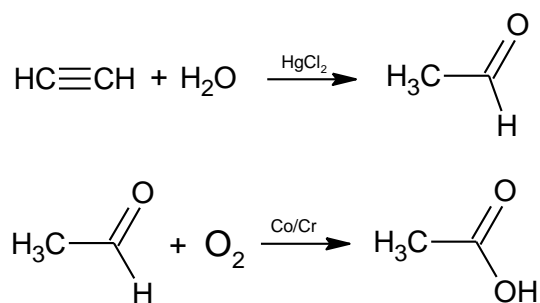
3. Evolução da Síntese de Ácido Acético

Embora a utilização de ácido acético esteja evidenciada à mais de 10000 anos¹⁹, apenas em 1845 este composto foi sintetizado pela primeira vez, através de matéria inorgânica, pelo químico alemão Hermann Kolbe²⁰. Kolbe utilizou como fonte de carbono o dissulfeto de carbono (CS_2), o qual por reação de cloração originou o tetracloreto de carbono, seguidamente a pirólise originou o tetracloroetileno que por cloração aquosa resulta no ácido tricloroacético, sendo então reduzido a ácido acético por electrólise, como apresentado na equação 3.1.



Equação 3.1 – Esquema da síntese de ácido acético descoberto por Hermann Kolbe.²⁰

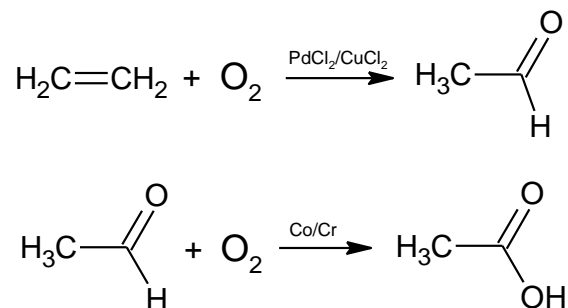
A descoberta da hidrólise de alcinos pelo químico russo Mikhail Kucherov em 1881, onde o carbeto de cálcio é primeiramente hidrolisado, obtendo-se o acetileno, e este é seguidamente hidratado sob sais de mercúrio (II), gerando o acetaldeído, possibilitou o desenvolvimento de processos baseados neste composto²¹. Assim a 1914 veio surgir o primeiro grande processo de produção de ácido acético, industrializado na Alemanha, que consistia na oxidação direta do acetaldeído, o qual está ilustrado na equação 3.2. Operando a 150°C e 55 atm, sob catalise de metais de cobalto ou crómio^{22,23}, apresenta um rendimento de 95%, sendo o acetato de etilo, ácido fórmico e formaldeído os principais subprodutos.⁶



Equação 3.2 – Produção de ácido acético a partir de acetileno.²¹

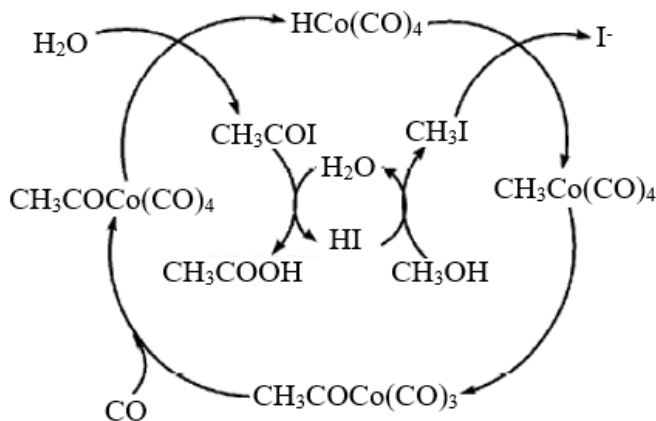
Tendo em conta o preço reduzido do etileno comparativamente ao acetileno e as problemáticas ambientais face à utilização de mercúrio, as indústrias procuraram novas formas de obter o acetaldeído a partir do etileno, assim a 1959 a houve a substituição da hidratação do

acetileno pelo processo de Wacker, onde o etileno é oxidado sob catalise de paládio e cobre, como ilustrado na equação 3.3.^{24,25}



Equação 3.3 – Produção de ácido acético a partir de etileno.⁶

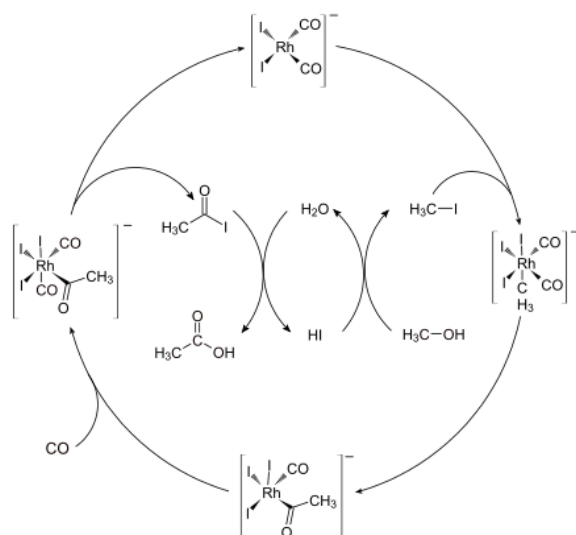
Ainda na década de 50 novos processos de produção de ácido acético foram desenvolvidos, como a oxidação do n-butano e a mais importante até aos dias de hoje, a carbonilação do metanol. O processo de carbonilação do metanol, ilustrado na equação 3.4, foi introduzido pela BASF a 1960 e requer uma pressão de 600 atm para manter a estabilidade do catalisador de cobalto a temperaturas de 230°C, conseguindo-se um rendimento de 90% em relação ao metanol e 70% em relação ao monóxido de carbono²⁶. Novos complexos catalíticos foram estudados com o objectivo de otimizar as condições reacionais, destas pesquisas surgiram os dois processos mais eficientes e importantes até à actualidade, o processo Monsanto e Cativa.



Equação 3.4 – Ciclo catalítico do processo de carbonilação do metanol à base de cobalto.²⁶

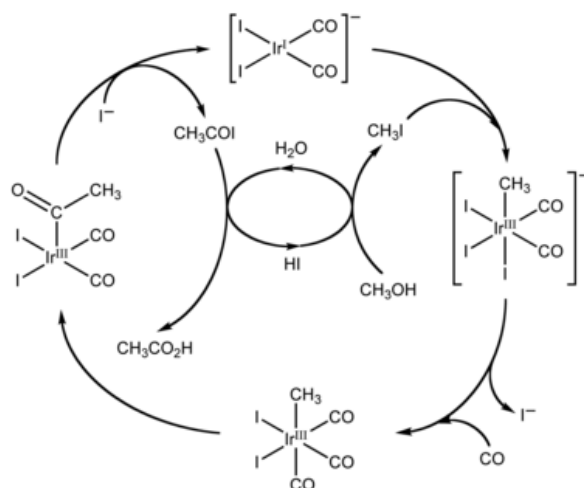
A companhia Monsanto a 1970 implementou pela primeira vez um catalisador homogéneo, à base de ródio promovido por iodeto de metilo, que apresentou um grande desempenho, obtendo-se um rendimento de 99%, baseado no metanol, em condições de reação moderadas (150-200°C e 30-60 atm)^{27,28}, sendo o ciclo catalítico deste processo ilustrado na equação 3.5. Este processo necessita de uma concentração mínima de 10% de água no meio reacional para prevenir a formação de espécies inativa $\text{RH}(\text{III})$ do catalisador, que em etapas com baixa pressão de CO

levam à formação de RhI_3 , uma espécie insolúvel.^{26,28,29} A água impede a perda do catalisador por precipitação, pois reage com estas espécies inativas Rh (III) restaurando as espécies ativas Rh (I), no entanto, a sua utilização torna o processo mais dispendioso devido à maior quantidade de água a ser destilada. Além disso, ocorre também uma reação lateral importante, a reação de troca água-gás, que reduz a quantidade disponível de CO no meio reacional, reduzindo assim o rendimento do processo.³⁰



Equação 3.5 – Ciclo catalítico do processo Monsanto.²⁶

A 1986 a BP Chemicals comprou os direitos de carbonilação, até então exclusivos da Monsanto, e a 1996 desenvolveu um novo processo, denominado de processo Cativa, o qual utiliza um complexo catalítico à base de irídio ao invés de ródio.³¹ O processo Cativa, ilustrado na equação 3.6, é muito semelhante ao processo Monsanto, sendo a principal vantagem a maior estabilidade do complexo de irídio, permitindo reduzir a quantidade de água no reactor sem o inconveniente da precipitação do catalisador. Assim, a planta industrial pode ser reduzida no número de colunas de destilação, tornando o processo mais económico. Outras vantagens são também o preço reduzido do irídio em comparação ao ródio, a redução da formação de subprodutos e a redução da reacção água-gás, com o consequente aumento do rendimento do processo.³¹⁻³³



Equação 3.6 – Ciclo catalítico do processo Cativa.²⁶

Actualmente cerca de 70% do ácido acético é produzido por vias de carbonilação de metanol e 90% da produção mundial deriva de percussores de origem fóssil,⁶ contudo face aos desafios actuais na redução da pegada de carbono, a atenção dos investigadores tem sido cada vez mais direccionada para os processos de fermentação, os quais permitem obter ácido acético a partir fontes renováveis.⁷

4. Processos de Fermentação Acética

O vinagre é a mais antiga aplicação de ácido acético relatada, consiste numa solução aquosa contendo 4 a 8% de ácido acético, sendo actualmente produzido por fermentação de vários substratos como o vinho, o malte e algumas frutas. O processo fermentativo compreende uma primeira etapa de conversão anaeróbia dos açúcares em etanol por acção de bactérias, vulgarmente as *Saccharomyces sp.*, e uma segunda etapa de oxidação aeróbica do etanol a ácido acético por bactérias denominadas de bactérias do ácido acético.^{7,34-36}

Existem três tipos de processos de fermentação acética, o método de Orleans, o método de gotejamento e o método de cultura submersa.³⁷ O processo de Orleans, ilustrado na figura 4.1, teve origem na França e é um dos mais antigos e bem conhecidos métodos de produção de vinagre. É um processo lento e contínuo, que utiliza vinagre de alta qualidade como cultura inicial, à qual o vinho é adicionado em intervalos semanais. O vinagre é fermentado em barris de 200 litros, aos quais são adicionados aproximadamente 65 a 70 litros de vinagre de alta qualidade juntamente com 15 litros de vinho, depois de uma semana são adicionados mais 10 a 15 litros de vinho, repetindo-se o processo em intervalos semanais. Após cerca de quatro semanas, o vinagre pode ser retirado do barril (10 a 15 litros por semana) sendo o volume repostado com vinho. A fermentação acética é lenta, tendo efeito apenas na superfície do líquido, onde há oxigênio dissolvido suficiente que garante a conversão de álcool em ácido acético. Um dos problemas encontrados neste método é o de como adicionar mais líquido ao barril sem perturbar a cultura flutuante, este inconveniente foi resolvido usando um tubo de vidro, que chega ao fundo do barril, para que o vinho seja adicionado sem perturbar a cultura de bactérias superficial. O tempo de fermentação depende também de vários fatores, como a temperatura de fermentação, a composição inicial da solução alcoólica, a natureza dos microrganismos e a suficiência de oxigênio fornecido.³⁷⁻⁴⁰

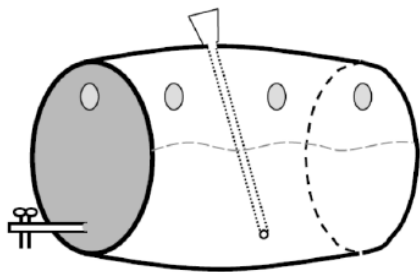


Figura 4.1 – Método de Orleans para produção de vinagre.⁴¹

O método de gotejamento, desenvolvido na Alemanha em 1823 por Schutzenbach,⁴² utiliza um reactor em formato de tanque cilíndrico dividido em três compartimentos, como ilustrado na figura 4.2. Na parte superior, o vinho é introduzido no reactor por um borrifador e passa por um material inerte, usualmente aparas de madeira de faia, onde as bactérias do ácido acético estão suspensas. O material inerte é suportado por um fundo falso perfurado, permitindo a passagem de um fluxo de ar da base do cilindro para o topo e que separa a seção intermediária da seção final, onde o vinagre se deposita e pode ser retirado ou novamente bombeado para o topo do cilindro, iniciando outro ciclo de acetificação. Uma vantagem comparativamente ao processo de Orleans é que após cerca de uma semana já é possível obter-se vinagre de qualidade razoável. Os inconvenientes deste método incluem a acumulação de bactérias mortas sobre a material inerte, as dificuldades de controlar a temperatura e a evaporação do substrato alcoólico.^{38,39,42}

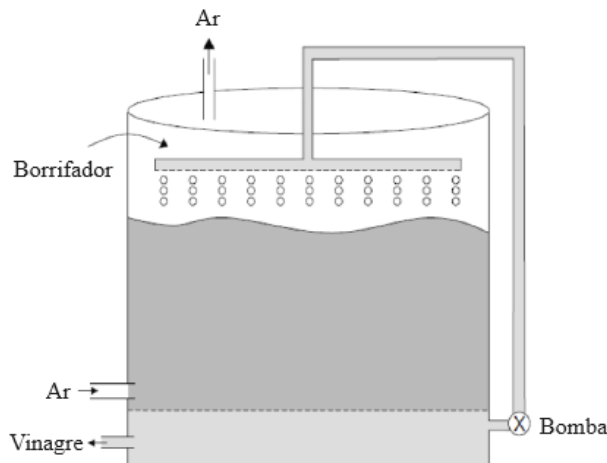


Figura 4.2 – Processo de gotejamento para produção de vinagre.⁴¹

O método submerso foi introduzido a 1952 para a produção de vinagre, este sistema consiste na fermentação em tanques de aço inoxidável com capacidade de 10000 a 40000 L, ilustrado na figura 4.3.⁷ O processo é composto por três etapas, primeiro o carregamento da matéria-prima e a inoculação no meio de fermentação, a fermentação e finalmente a descarga do meio fermentado. Neste processo, as bactérias acéticas encontram-se suspensas no meio líquido, o ar é forçado a passar num difusor (placa perfurada) na base da coluna garantido assim a boa oxigenação e agitação do meio. A oxidação do etanol ocorre na interface líquido-ar das bolhas formadas pelo fluxo de ar, possuindo também dispositivos para manter o meio a cerca de 30°C. Usualmente o processo opera em modo semi-contínuo, ou seja, são feitos vários ciclos de acetificação sendo que no final cada ciclo retira-se cerca de metade do vinagre produzido sendo que o restante fica no tanque como iniciador do processo fermentativo no novo ciclo. As suas principais vantagens são a rapidez, produção de vinagre em ciclos de 24 horas, e a acidez, pois

o produto pode alcançar um maior teor de ácido acético comparativamente aos outros processos.^{7,39,43-45}

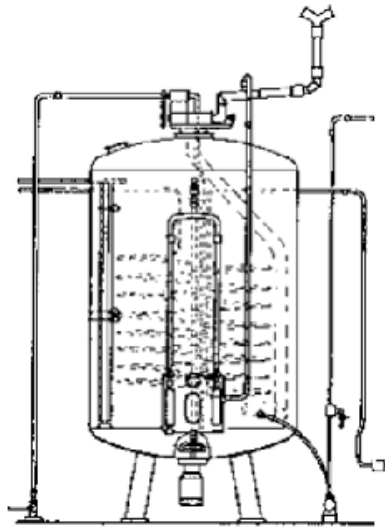


Figura 4.3 – Reactor utilizado no processo submerso para produção de vinagre.⁷

Ambos os processos acima descritos são utilizados para produção de vinagre, ou seja, uma solução diluída de ácido acético em água, contudo para a produção de ácido acético glacial através de fermentação é necessário implementar um processo de downstream que seja economicamente favorável, sendo esta uma matéria estudada por longos anos.

5. Processos de Separação

A oportunidade que a fermentação oferece em produzir ácido acético através de fontes renováveis e resíduos industriais tem despertado o interesse dos investigadores por várias décadas, tendo-se testado técnicas de separação tais como destilação simples, destilação extractiva e azeotrópica, destilação reactiva, extração líquido-líquido e membranas.

A destilação simples dada a sua simplicidade é um dos processos de separação mais utilizados na indústria química, apesar da mistura ácido acético – água não resultarem num azeótropo a sua volatilidade relativa é baixa, ou seja, possuem pontos de ebulição próximos (100 °C para a água e 118 °C para o ácido acético, à pressão de 1 atm), resultando assim numa coluna de destilação com muitos andares de equilíbrio e a operar com alta razão de refluxo, o que torna o processo demasiado dispendioso. O facto de a água ser também o composto mais volátil e em maior quantidade, possuindo uma entalpia de vaporização alta, é outro factor que aumenta os custos de operação na destilação simples.^{7,46–48}

A destilação extractiva e azeotrópica tendem a ser uma alternativa à destilação simples para reduzir o número de andares de equilíbrio e a razão de refluxo, no qual é adicionado um terceiro componente para perturbar o comportamento termodinâmico da mistura inicial, de modo a facilitar a sua separação, contudo é necessário adicionar outra coluna de destilação de modo a recuperar o solvente adicionado.^{47,49} A vantagem da destilação extractiva, comparativamente à azeotrópica é que não é necessário evaporar o solvente, uma vez que utiliza solvente de baixa volatilidade, apresentando grande eficácia para soluções entre 30 e 70% de ácido acético.⁵⁰

A destilação reactiva é uma alternativa estudada recentemente para aproveitamento de ácido acético em baixa concentração, no qual é adicionado um reagente da família dos álcoois, tal como o metanol ou etanol, de modo a produzir um éster, o qual vai sendo recuperado por destilação à medida que é formado na coluna. Apesar de não ser recuperado o ácido acético, este processo é uma alternativa para obter compostos de alto interesse económico e com elevada eficiência para concentrações muito diluídas de ácido acético.^{51–53}

A extração líquido-líquido é um processo de simples implementação e o mais antigo utilizado na recuperação de ácido acético de soluções muito diluídas. Neste processo é utilizado um solvente, tipicamente um éster, o qual deve ter elevado coeficiente de distribuição e selectividade, podendo ser um solvente de baixo ou alto ponto de ebulição. A utilização de um

solvente de alto ponto de ebulição torna-se mais vantajosa devido ao facto do ácido acético ser o composto em menor quantidade, assim não há a necessidade de vaporizar o solvente utilizado. A extracção líquido-líquido, embora seja um processo eficiente na recuperação de ácidos carboxílicos diluídos, apenas deve ser utilizada para concentrações abaixo de 30% de ácido acético.^{7,54,55}

A separação por membranas é uma das técnicas mais recentes da indústria química, revelando elevada eficiência na recuperação de ácido acético de soluções muito diluídas. Contudo a degradação das membranas causadas pelo ácido acético e colmatação pelo caldo fermentativo tornam-se uma desvantagem no processo, devido ao seu tempo de paragem para regeneração das mesmas.⁵⁶⁻⁵⁸

6. Destilação Azeotrópica

A destilação azeotrópica é um processo alternativo à destilação simples quando a mistura apresenta um azeótropo ou uma volatilidade relativa muito baixa, neste processo um terceiro componente é adicionado à coluna, denominado de entrainer, o qual altera os coeficientes de actividade líquido e conseqüentemente altera também o equilíbrio vapor-líquido da mistura em direcção favorável à sua separação. A escolha de um solvente adequado é a chave deste processo, pelo qual é necessário ter em conta os seguintes factores para a selecção do mesmo⁵⁹⁻⁶²:

- Elevado coeficiente de distribuição
- Elevada selectividade
- Estável e inerte
- Disponível no mercado e a preço acessível
- Não tóxico

6.1. Escolha de Solventes

Como primeiro critério para pré-seleção de solventes calculou-se o coeficiente de distribuição do soluto (ácido acético) pelas fases orgânica e aquosa, e a selectividade dos seguintes solventes, para os quais a curvas de equilíbrio líquido-líquido disponíveis na literatura, em fracções mássicas, estão representadas no Anexo 1:

- Ésteres
 - Acetato de etilo⁶³
 - Acetato de n-propilo⁶⁴
 - Acetato de iso-butilo⁶³
 - Dimetil Carbonato⁶⁶
 - Acetato de sec-butilo⁶⁷
- Álcoois
 - 1-butanol⁶⁸
 - 2-butanol⁶⁸
 - Iso-butanol⁶⁹
 - 2-metil 2-butanol⁷⁰
- Cetonas
 - MIBK⁷¹
 - MIPK⁷²
 - 3,3-Dimetil 2-butanona⁷³
- Hidrocarbonetos
 - Tolueno⁷⁴
 - Benzeno⁷⁵
 - Ciclohexano⁷⁶
- Éteres
 - Dietil éter⁷⁷
 - 2-Metoxi-2-metilbutano⁷⁸
 - Ciclopentil metil éter⁷⁹
 - MTBE⁶⁵
- Halogenados
 - Clorofórmio⁷⁷
 - Tricloro etileno⁷⁷

O coeficiente de distribuição e selectividade são dados pelas equações 6.1 e 6.2^{80,81}:

$$\text{Coeficiente de Distribuição} = \frac{x_{\text{solute na fase orgânica}}}{x_{\text{solute na fase aquosa}}} \quad (6.1)$$

$$\text{Selectividade} = \frac{x_{\text{solute na fase orgânica}}}{x_{\text{solute na fase aquosa}}} \times \frac{x_{\text{solvente na fase aquosa}}}{x_{\text{solvente na fase orgânica}}} \quad (6.2)$$

Com os dados de equilíbrio líquido-líquido calculou-se e representou-se nas figuras 6.1 a 6.12, os coeficientes de distribuição e selectividade, em função da concentração de ácido acético (solute) na fase aquosa.

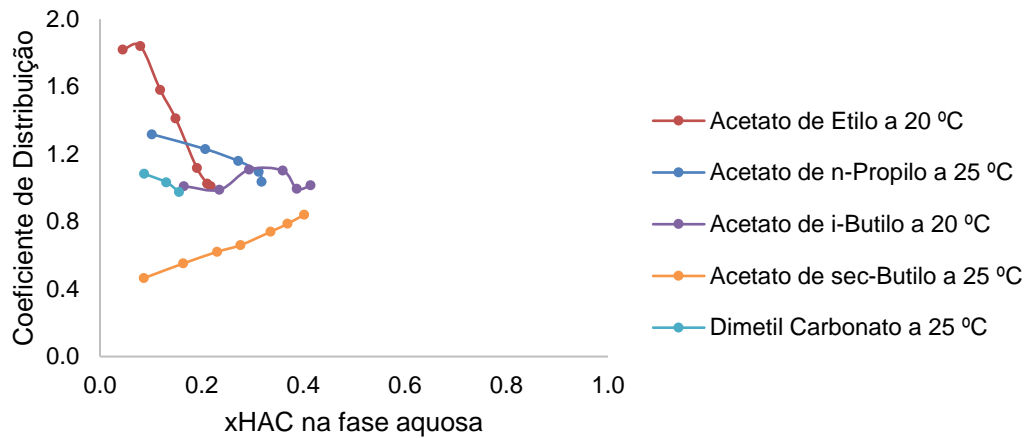


Figura 6.1 – Coeficiente de distribuição para os ésteres.

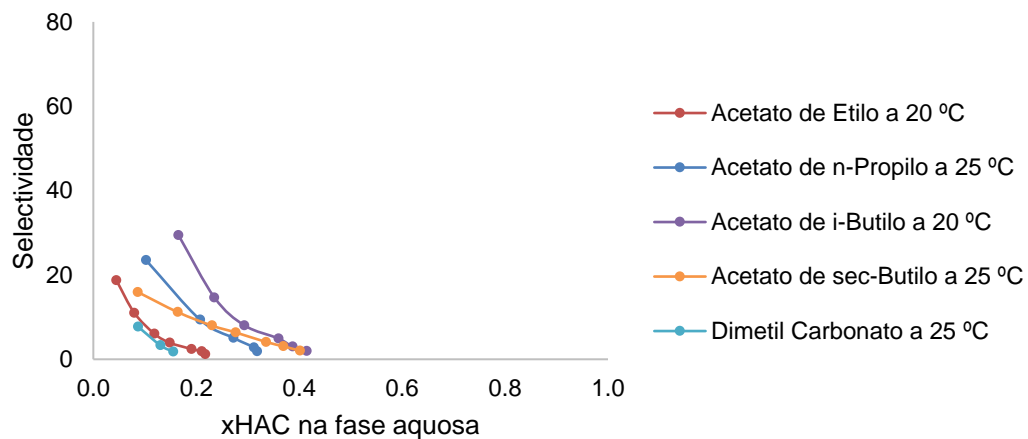


Figura 6.2 – Selectividade para os ésteres.

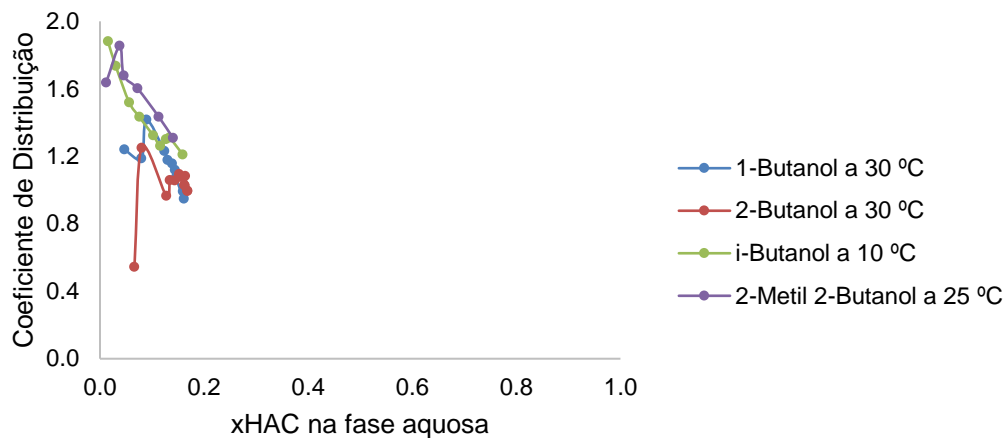


Figura 6.3 – Coeficiente de distribuição para os álcoois.

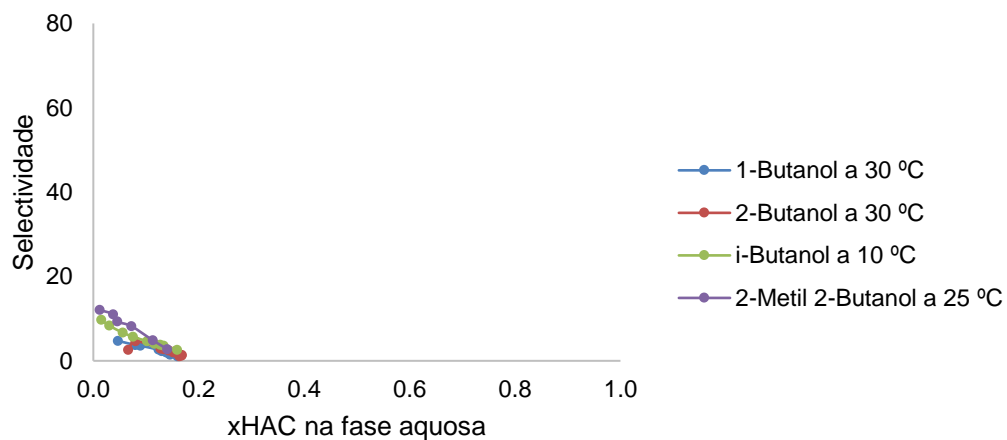


Figura 6.4 – Selectividade para os álcoois.

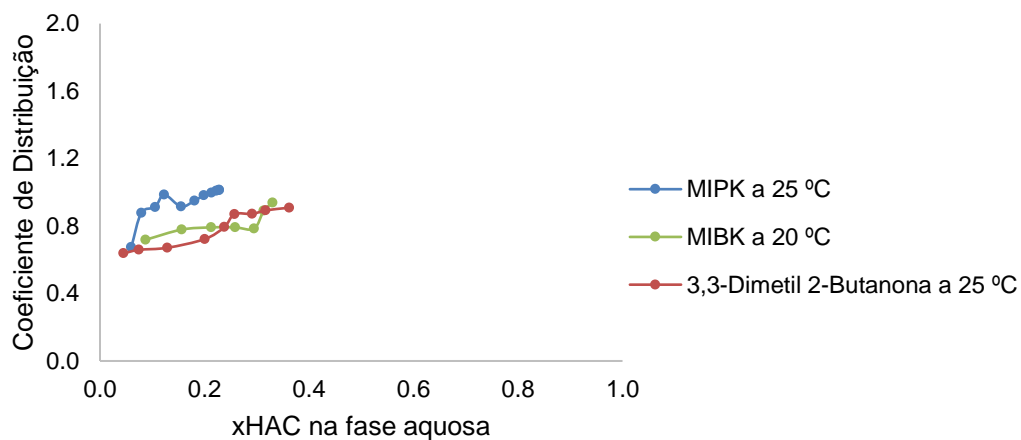


Figura 6.5 – Coeficiente de distribuição para as cetonas.

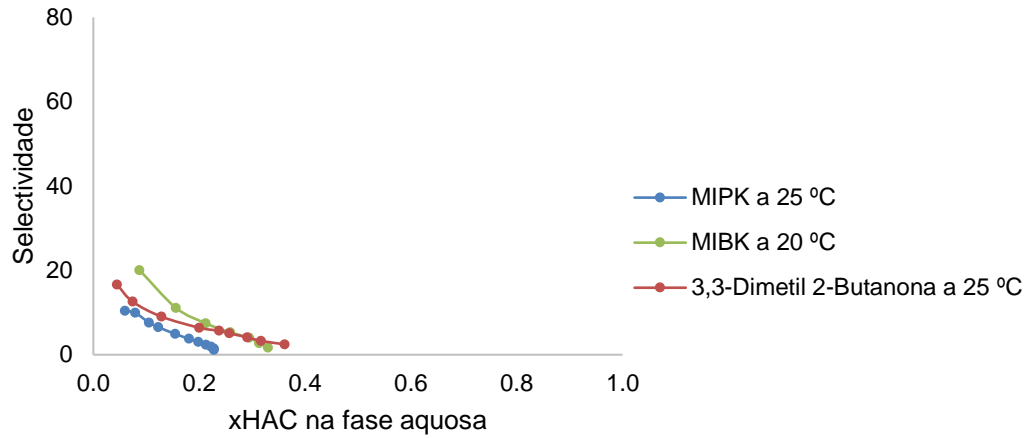


Figura 6.6 – Selectividade para as cetonas.

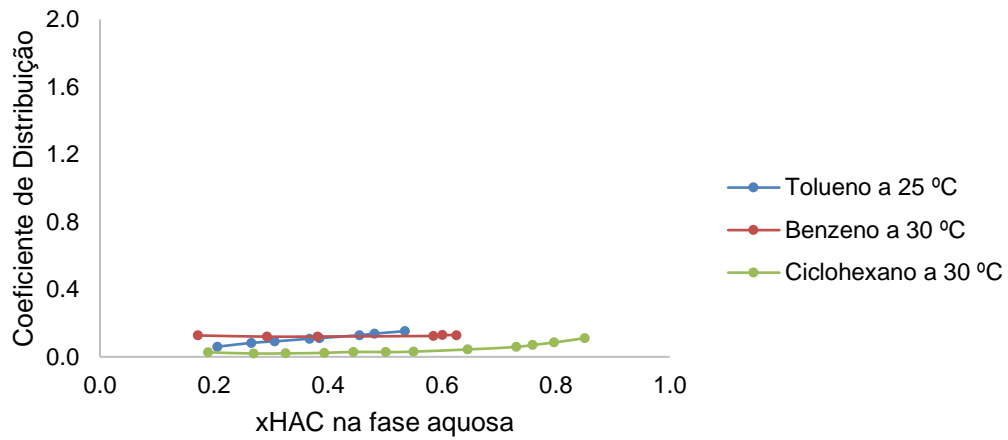


Figura 6.7 – Coeficiente de distribuição para os hidrocarbonetos.

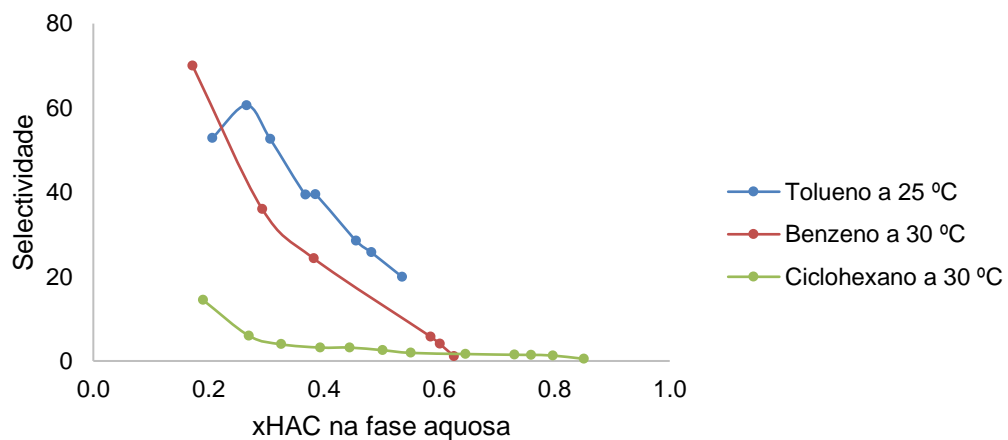


Figura 6.8 – Selectividade para os hidrocarbonetos.

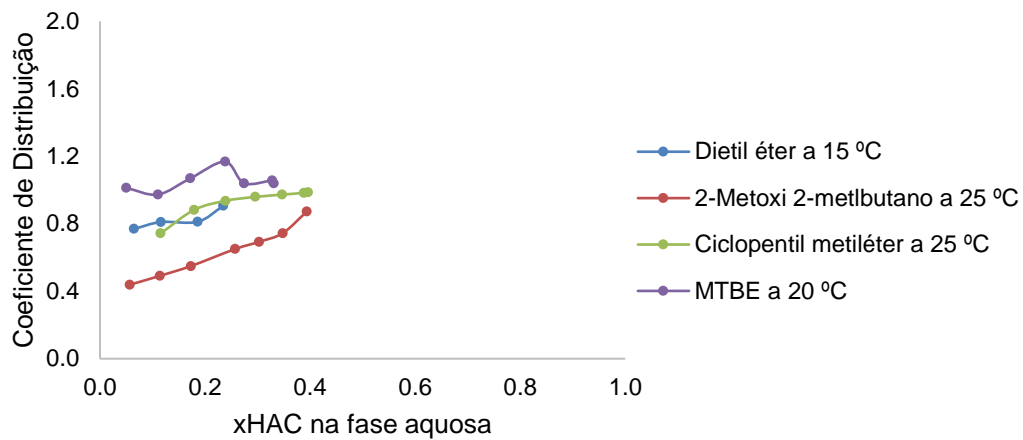


Figura 6.9 – Coeficiente de distribuição para os éteres.

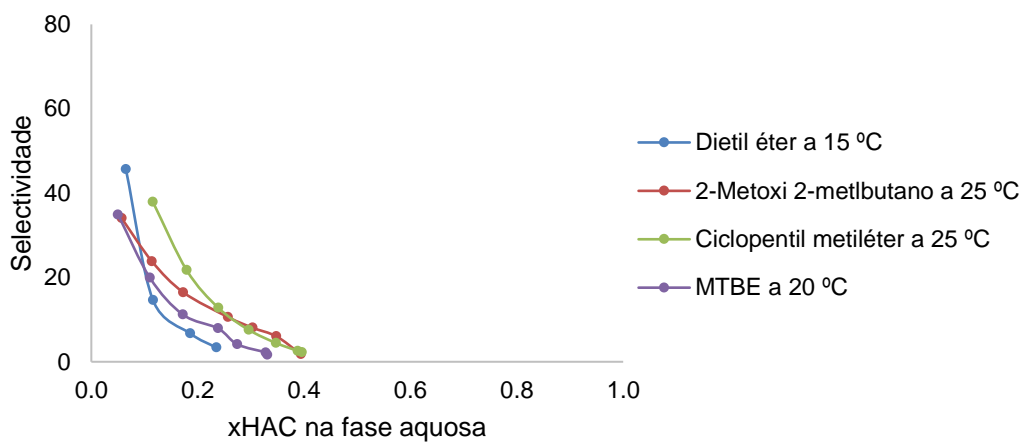


Figura 6.10 – Selectividade para os éteres.

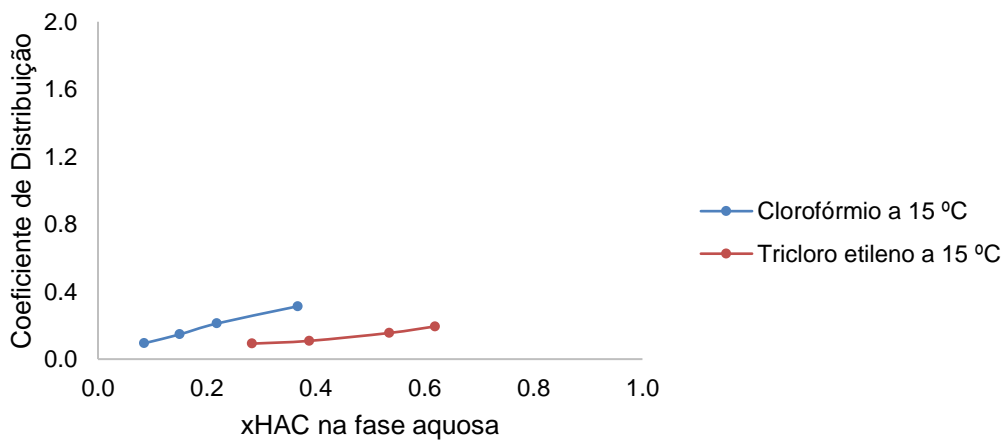


Figura 6.11 – Coeficiente de distribuição para os halogenados.

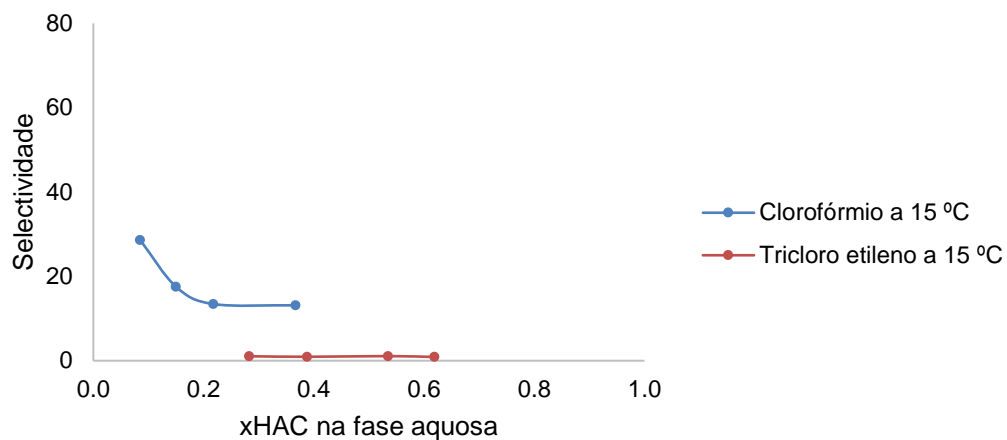


Figura 6.12 – Selectividade para os halogenados.

O ácido acético e a água são ambos compostos polares, exibindo várias interações entre si, tais como reacções ácido-base e ligações por pontes de hidrogénio, motivo pelo qual não é possível determinar um solvente que exiba alta selectividade e coeficiente de dispersão em simultâneo, como se pode verificar pelas figuras 6.1 a 6.12. A utilização de solventes apolares aumentam substancialmente a selectividade, uma vez que a solubilidade mútua com a água é menor, por outro lado também exibem menor afinidade com o ácido acético, comparativamente à água, reduzindo assim a transferência de massa deste composto para a fase orgânica, conduzindo a coeficientes de dispersão baixos. Para compostos mais polares à uma maior transferência de massa de ácido acético para a fase orgânica, no entanto aumenta também a solubilidade mútua dos solventes com a água, reduzindo assim o parâmetro de selectividade. Assim optou-se por seleccionar um conjunto de três solventes que obtiveram parâmetros de selectividade e coeficiente de distribuição intermédios, sendo estes o acetato de n-propilo, o MTBE e o dietil éter.

6.2. Modelo Termodinâmico

Os modelos de coeficientes de actividade líquido, tais como Wilson, NRTL, UNIQUAC e muitos outros, fornecem uma ferramenta útil de previsão de equilíbrio de fases no design e controlo de processos de destilação, extracção e processos similares. O modelo UNIQUAC é considerado um modelo de segunda geração, pois a sua expressão para o cálculo de excesso de energia de Gibbs consiste num termo de entalpia e outro de entropia. O UNIQUAC é aplicável a uma vasta gama de misturas, tendo como vantagem em relação ao NRTL o facto de recorrer apenas a dois parâmetros ajustáveis, sendo este último mais indicado para cálculos de entalpia do que excesso de energia de Gibbs⁸². Apesar do modelo UNIQUAC não acrescentar nada à equação do modelo de Wilson no que diz respeito a equilíbrio vapor-líquido, para sistemas completamente miscíveis, tem a vantagem de representar também o equilíbrio líquido-líquido para misturas multicomponentes, assim o modelo UNIQUAC é mais indicado para o caso em estudo.^{82,83}

O desvio da idealidade é frequentemente expresso por coeficientes de actividade, numa mistura o coeficiente de actividade do componente i , γ_i , está relacionado com a energia livre de Gibbs, g^E , pela equação 6.3:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (6.3)$$

onde, x_i é a fração molar do componente i . O modelo UNIQUAC subdivide o excesso de energia de Gibbs, em dois termos, o termo combinatório e o residual, pela equação 6.4:

$$g^E = g^E(\text{combinatório}) + g^E(\text{residual}) \quad (6.4)$$

O termo combinatório diz respeito ao termo entrópico, baseado na forma e volume das moléculas através do modelo de rede, no qual é utilizado parâmetros fixos como o volume relativo de Van der Waals, r_i , e as áreas de superfície, q_i . O termo residual é o termo entálpico o qual possui um modelo empírico, τ_{ij} , dependente da temperatura o qual é ajustado a partir dos dados experimentais de equilíbrio. Assim o modelo UNIQUAC é representado pela equação 6.5:

$$\ln(\gamma_i) = \left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{Z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\Phi_i}\right) + L_i - \left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) \sum_{j=1}^n L_j x_j + q_i - q_i \ln \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} - q_i \sum_{j=1}^n \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}}\right) \quad (6.5)$$

Para validação do modelo é necessário o ajuste dos coeficientes de interação binários, a_{ij} e b_{ij} , do modelo empírico, apresentado na equação 6.6, através de dados experimentais.

$$\tau_{ij} = e^{-\frac{a_{ij}+b_{ij}T}{RT}} \quad (6.6)$$

6.3. Ajuste Coeficientes de Interação Binários

Para o ajuste dos coeficientes de interação binários foi utilizado o software Aspen Hysys, o qual permite estimar os coeficientes e representar o equilíbrio de fases, assim começou-se por adicionar os três sistemas em estudo, com os três solventes selecionados anteriormente, e comparar as curvas estimadas com as da literatura. Estas curvas são o equilíbrio vapor-líquido para o sistema binário água (1) / ácido acético (2) e as curvas de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários dos solventes (3) anteriormente seleccionados, apresentadas nas figuras 6.13 e 6.14. Verificou-se que o simulador estimou os coeficientes $b_{ij} = 0$, isto significa que por defeito o simulador estima os coeficientes na forma simplificada do modelo, apresentada na equação 6.7.

$$\tau_{ij} = e^{-\frac{a_{ij}}{RT}} \quad (6.7)$$

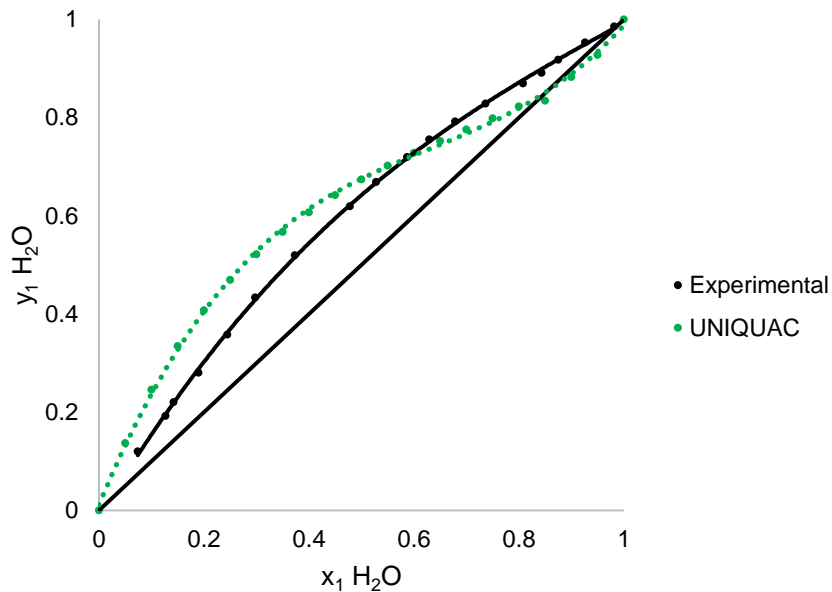


Figura 6.13 – Equilíbrio vapor-líquido estimado e de literatura⁸⁴ para o sistema binário água / ácido acético a 1 atm.

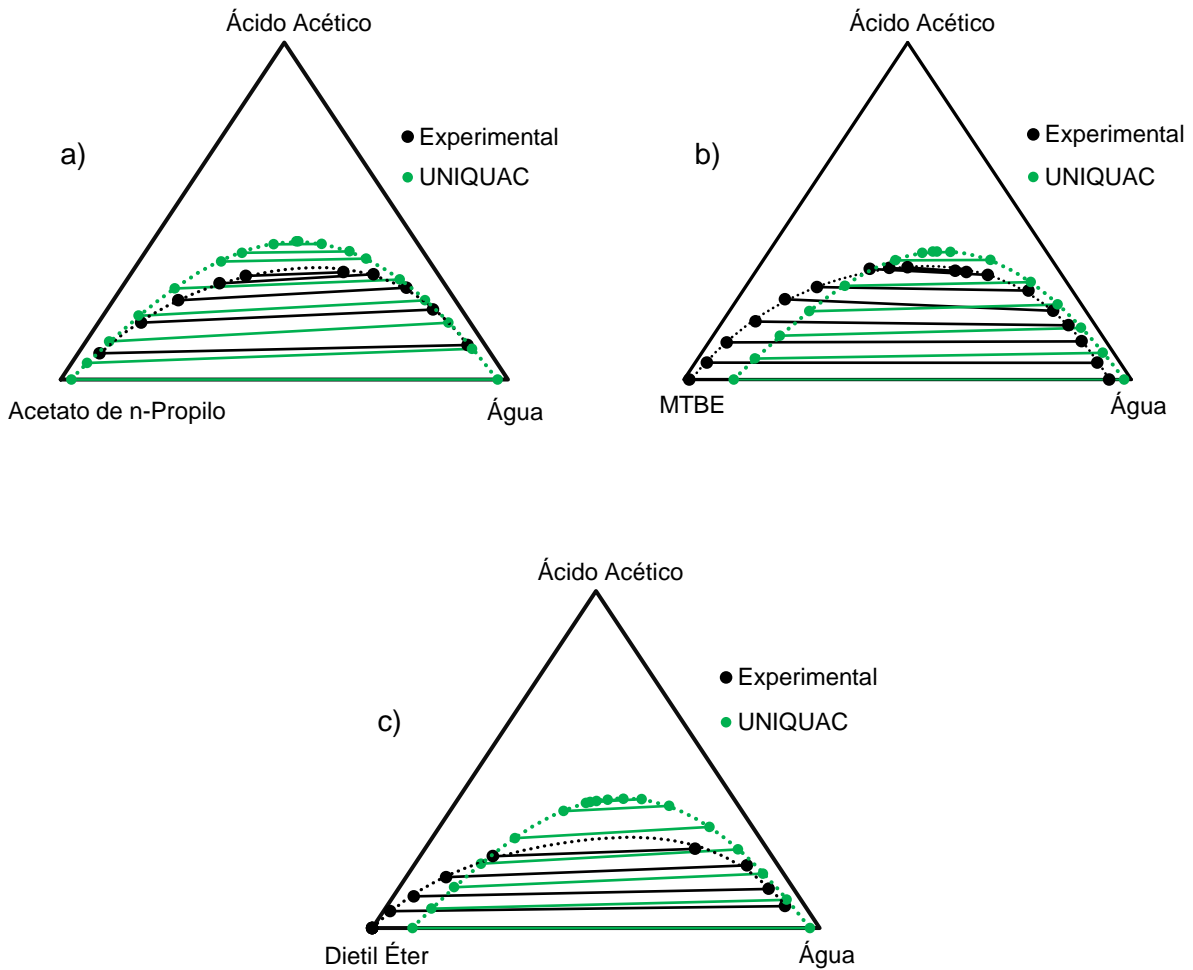


Figura 6.14 – Curvas de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água - ácido acético e: a) acetato de n-propilo a 25 °C; b) MTBE a 20 °C; c) dietil éter a 15 °C.

Pelas curvas apresentadas na figuras 6.13 e 6.14 observa-se que os equilíbrios estimados diferem substancialmente dos valores reais, assim é necessário reajustar os coeficientes de interação binários. Para o reajuste procedeu-se a uma análise de sensibilidade aos coeficientes, na qual se variou cada parâmetro individualmente de modo a perceber a influência nas curvas de equilíbrio. Começou-se então por variar os coeficientes de interação binários entre a água e o ácido acético, a_{12} e a_{21} , e representou-se na figura 6.15 essas variações na curva de equilíbrio vapor-líquido.

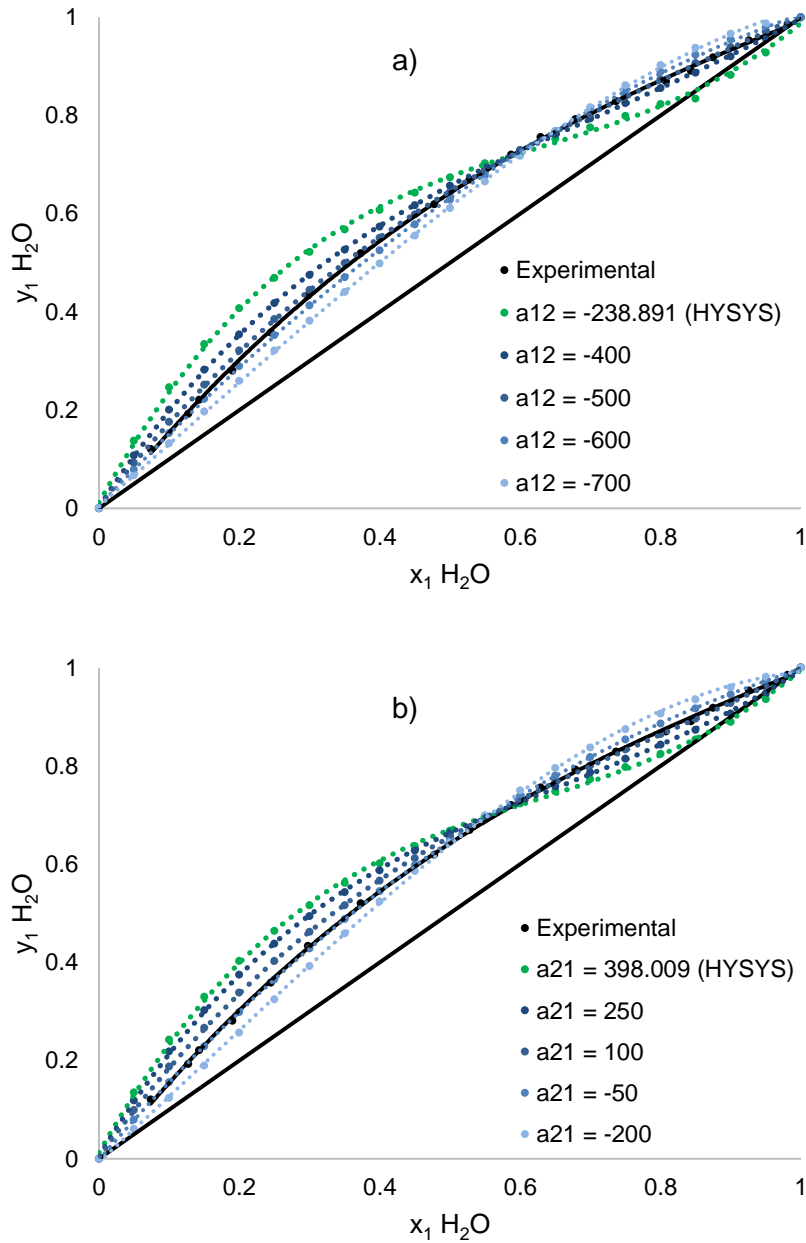


Figura 6.15 – Análise de sensibilidade ao parâmetro: a) a_{12} e b) a_{21} .

Pelos gráficos apresentados na figura 6.15 nota-se que é possível ajustar a curva de equilíbrio variando qualquer um dos dois coeficientes, assim optou-se por reajustar o parâmetro a_{12} . Através de cálculo integral calculou-se a área entre as curvas estimadas e a experimental, a qual está representada graficamente na figura 6.16.

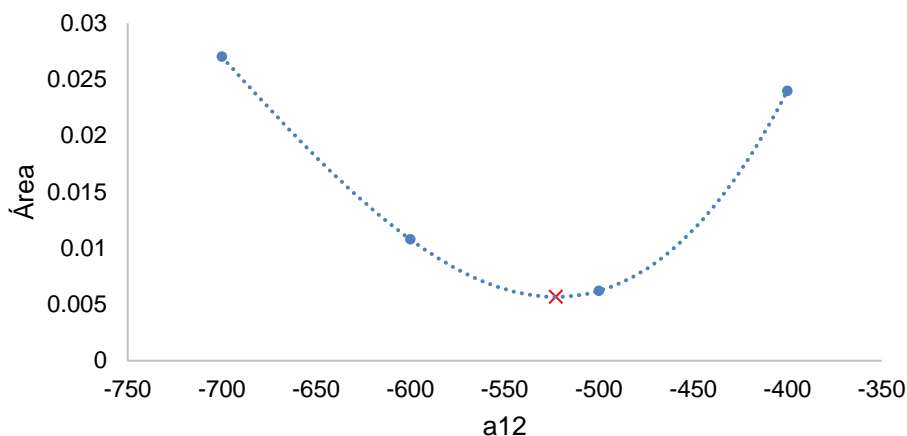


Figura 6.16 – Áreas calculadas para o parâmetro a_{12} .

Através de métodos regressivos de 3ª ordem calculou-se a curva que descreve o comportamento das áreas calculadas, ilustrada na figura 6.16, e minimizando esta curva obtém-se o parâmetro a_{12} ajustado, o qual corresponde a -522.836. Alterou-se este parâmetro no simulador e representou-se novamente o novo equilíbrio vapor-líquido, o qual está ilustrado na figura 6.17, para o qual se obteve uma área relativa de 0.0057.

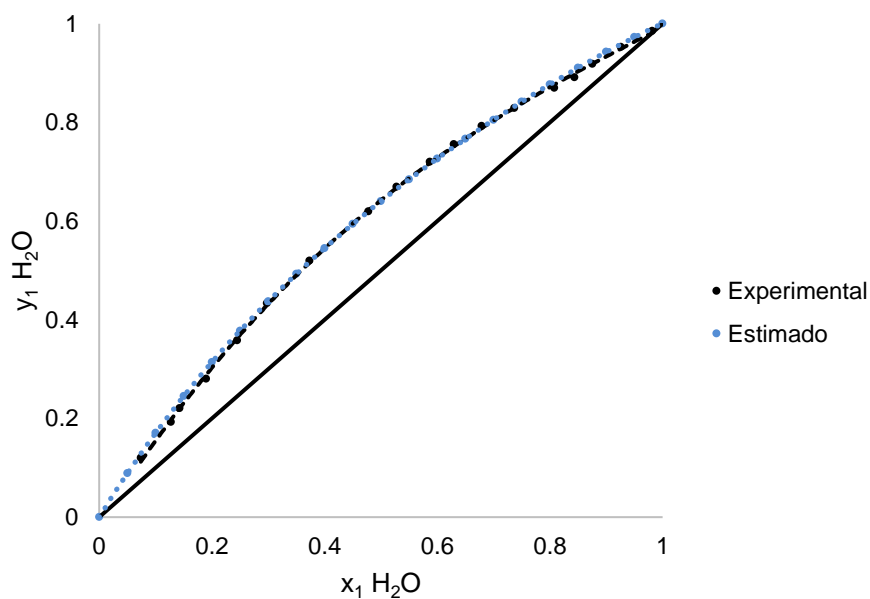


Figura 6.17 – Equilíbrio vapor-líquido após reajuste do parâmetro a_{12} .

Após o reajuste do parâmetro a_{12} nota-se que houve uma melhoria significativa na curva estimada relativamente ao obtido experimentalmente. Seguidamente efectuou-se também uma análise de sensibilidade aos parâmetros a_{13} , a_{31} , a_{23} e a_{32} e verificou-se o impacto na curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário, os quais estão ilustrados na figura 6.18.

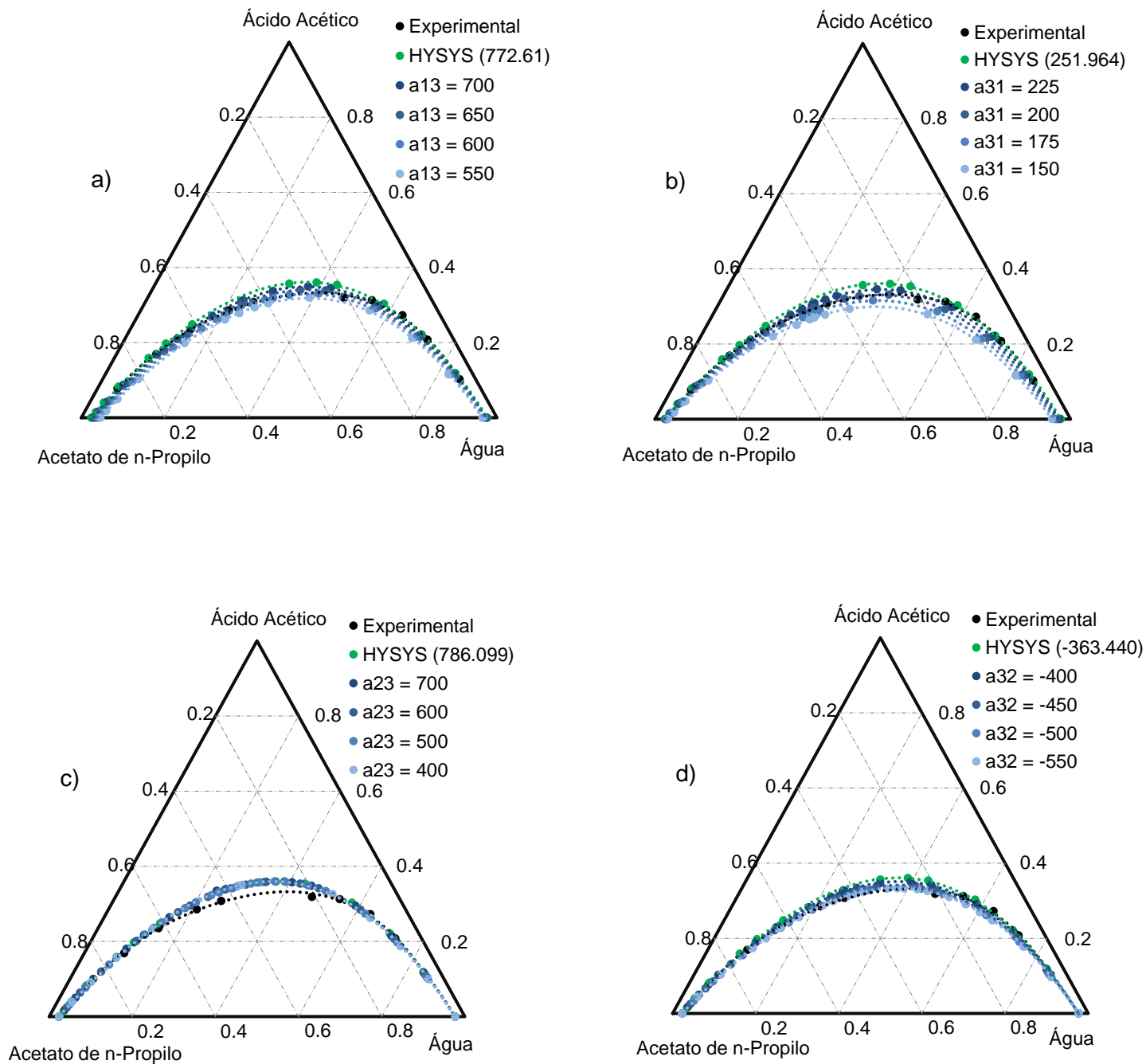


Figura 6.18 – Análise de sensibilidade a 25 °C ao parâmetro: a) a_{13} ; b) a_{31} ; c) a_{23} e d) a_{32} .

Do mesmo modo utilizado anteriormente, calculou-se as áreas entre gráficos através de cálculo integral para os parâmetros a_{13} , a_{23} e a_{32} , os quais estão apresentados na tabela 6.1 e representou-se a curva de equilíbrio obtida, a qual está apresentada na figura 6.19.

Tabela 6.1 – Coeficientes de interação binários ajustados para o sistema água – ácido acético – acetato de n-propilo.

a_{ij}	Água	Ácido Acético	Acetato n-Propilo
Água	-	-522.836	772.610
Ácido Acético	398.009	-	457.689
Acetato n-Propilo	251.964	-483.781	-

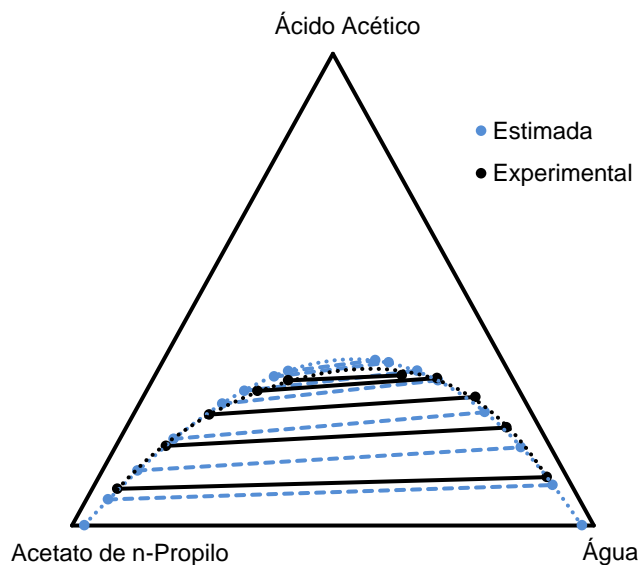


Figura 6.19 – Curva de equilíbrio líquido-líquido ajustada para o sistema água – ácido acético – acetato de n-propilo a 25 °C.

Pela análise da curva representada na figura 6.19, nota-se que também esta se conseguiu diminuir consideravelmente a área entre a curva estimada e a curva experimental, sendo esta uma aproximação já aceitável para se iniciar uma simulação. Para os restantes solventes (MTBE e dietil éter) foi aplicado o mesmo método de reajuste dos coeficientes de interação binários, as análises de sensibilidade estão representadas no Anexo 2, os coeficientes de interação binários estão apresentados na tabela 6.2 e 6.3 e as curvas de equilíbrio líquido-líquido ilustradas na figura 6.20.

Tabela 6.2 – Coeficientes de interação binários ajustados para o sistema água – ácido acético – MTBE.

a_{ij}	Água	Ácido Acético	MTBE
Água	-	-522.836	811.179
Ácido Acético	398.009	-	983.521
MTBE	298.791	-645.812	-

Tabela 6.3 – Coeficientes de interação binários ajustados para o sistema água – ácido acético – dietil éter.

a_{ij}	Água	Ácido Acético	Dietil Éter
Água	-	-522.836	1005.089
Ácido Acético	398.009	-	-413.458
Dietil Éter	174.699	236.198	-

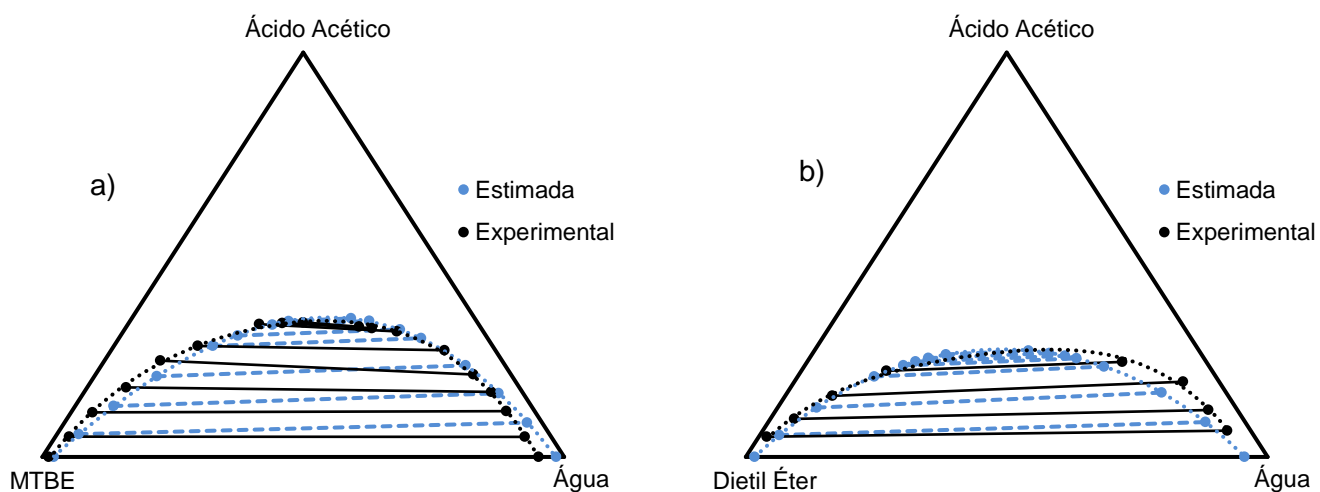


Figura 6.20 – Curva de equilíbrio líquido-líquido ajustada para o sistema água – ácido acético e: a) MTBE a 20 °C; b) dietil éter a 15 °C.

7. Simulação em Estado Estacionário

Iniciou-se a simulação por implementar o processo apresentado na figura 7.1, no qual é alimentado a uma coluna de destilação uma corrente de 100 kg/h contendo 90% de água e 10% de ácido acético e outra corrente contendo o solvente. Na base da coluna pretende-se obter ácido acético com uma pureza mássica de 99.5%, a recuperação e reciclo do solvente no destilado é feita através do equilíbrio de fases líquido-líquido. Devido à inexistência de separadores bifásicos no simulador recorreu-se a um separador trifásico para este processo, no qual não se obtém fase gasosa. Para minimizar perdas de solvente na fase aquosa, uma vez que a solubilidade do solvente na água aumenta com a temperatura, o destilado é previamente arrefecido, através de um cooler, antes de alimentar o separador trifásico.

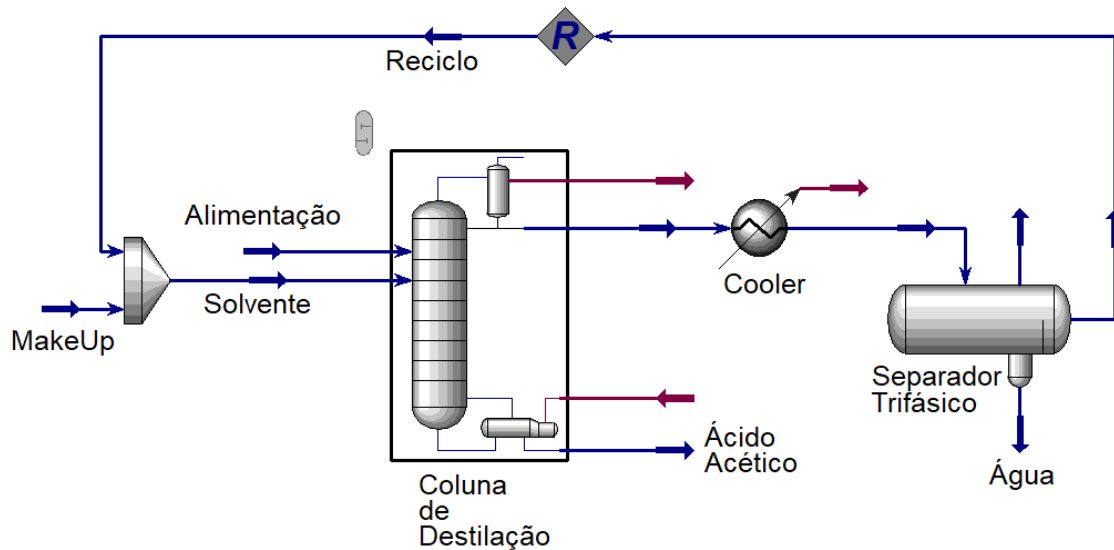


Figura 7.1 – Processo de produção de ácido acético implementado.

Este processo foi implementado para os três solventes anteriormente selecionados e através da ferramenta “Economic Analyzer” do simulador estimou-se os custos de capital (USD) e custo de utilidades (USD/ano), para se otimizar as condições operatórias e dimensão da coluna. Considerou-se um investimento a 10 anos e um funcionamento de 8000 horas por ano, deste modo converteu-se os custos para USD/h através das equações 7.1 e 7.2, permitindo assim obter o custo total pela equação 7.3.

$$\text{Custo Investimento (USD/h)} = \frac{\text{Custo Capital (USD)}}{10 \text{ anos} \times 8000 \text{ horas}} \quad (7.1)$$

$$\text{Custo Operação (USD/h)} = \frac{\text{Utilidades (USD/ano)}}{8000 \text{ horas}} + \text{MakeUp(kg/h)} \times \frac{\text{Preço Solvente (USD/ton)}}{1000 \text{ kg}} \quad (7.2)$$

$$\text{Custo Total (USD/h)} = \text{Custo Investimento} + \text{Custo Operação} \quad (7.3)$$

Os preços dos solventes, listados na tabela 7.1, correspondem ao preço médio na europa, no período entre Maio de 2018 e Maio de 2019, uma vez que este parâmetro é muito flexível e dependente de vários factores políticos e económicos.

Tabela 7.1 – Preços dos solventes.

Solvente	Preço (USD/ton)
MTBE ⁸⁵	683
Acetato de n-Propilo ⁸⁶	981
Dietil Éter ⁸⁷	3110

Estudou-se então a influência no custo total de modo a otimizar as condições operatórias do processo, sendo estas o número de pratos da coluna, o prato de entrada da alimentação, o prato de entrada do solvente, a especificação de recuperação de ácido acético, a pressão de funcionamento da coluna, o caudal de solvente e a temperatura de funcionamento do separador trifásico. Para tal, utilizou-se como condições iniciais as alimentações no prato a meio da coluna, a especificação de recuperação de 99 % de ácido acético na corrente de resíduo, a pressão de 1 atm, um caudal de 100 kg/h de solvente e uma temperatura de 20 °C à entrada do separador trifásico e começou-se por variar o número de pratos da coluna. A condição óptima determinada foi mantida sucessivamente para o estudo seguinte, estando os resultados obtidos representados graficamente nas figuras 7.2 a 7.8.

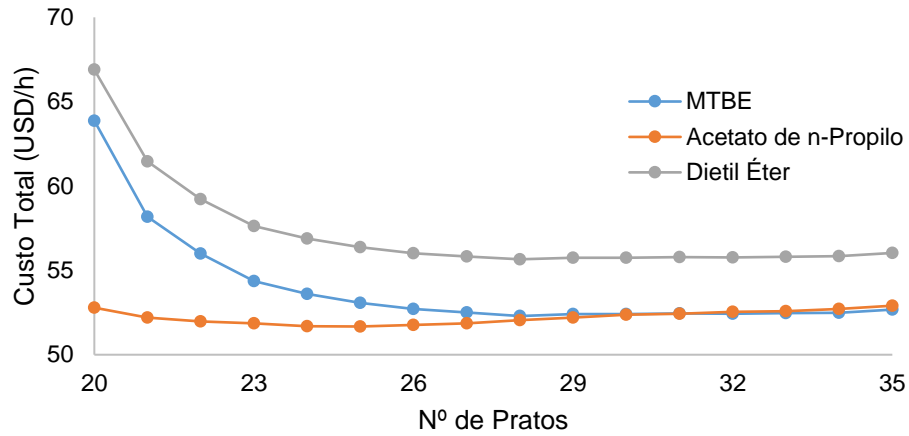


Figura 7.2 – Influência do número de pratos no custo total.

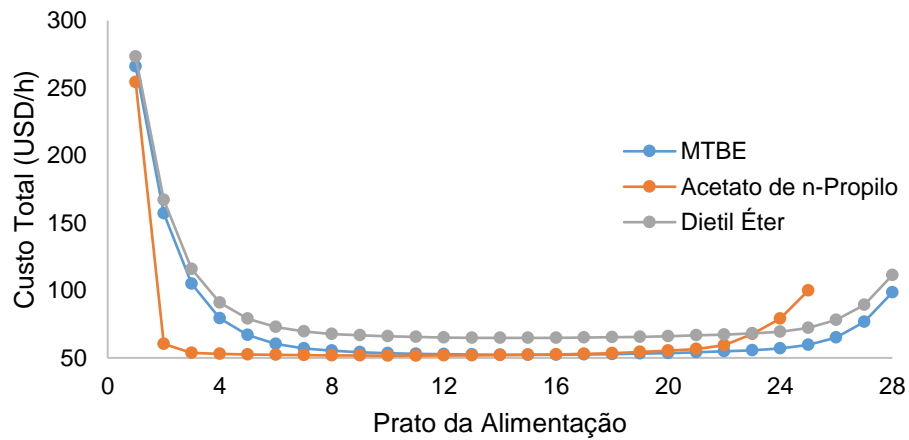


Figura 7.3 – Influência do prato da alimentação no custo total.

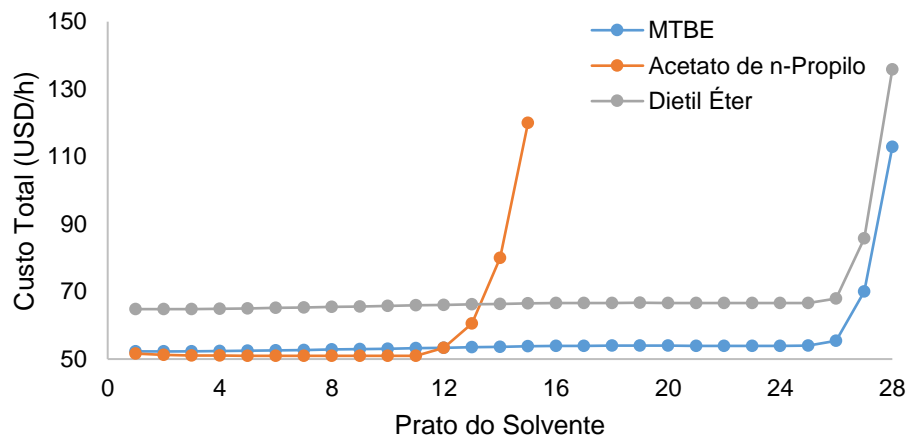


Figura 7.4 – Influência do prato do solvente no custo total.

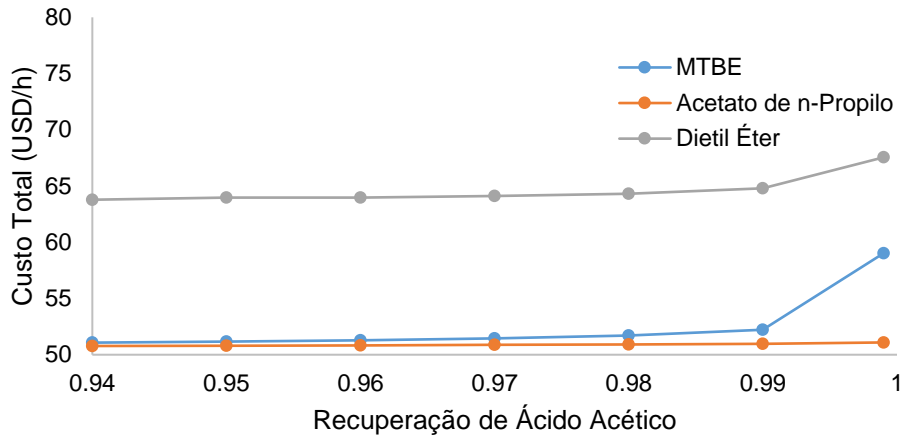


Figura 7.5 – Influência da especificação de recuperação de ácido acético no custo total.

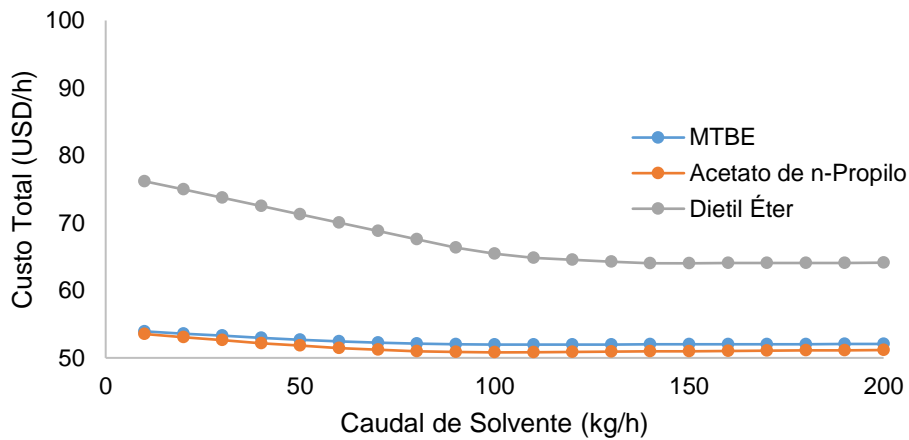


Figura 7.6 – Influência do caudal de solvente no custo total.

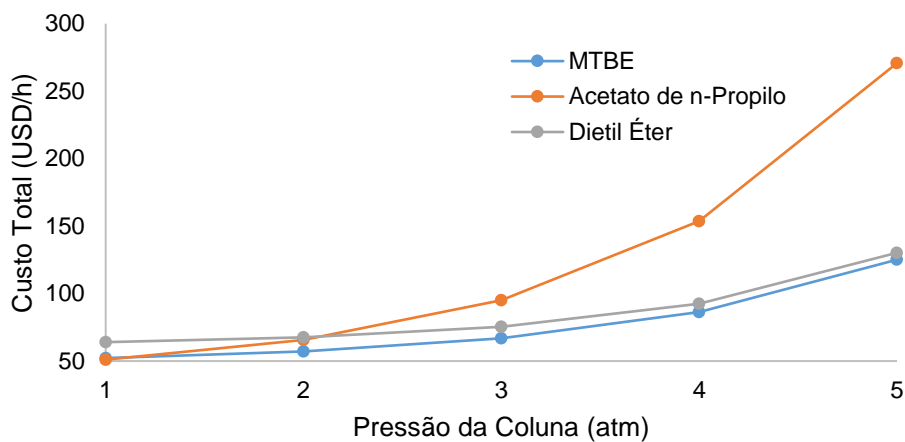


Figura 7.7 – Influência da pressão de funcionamento da coluna no custo total.

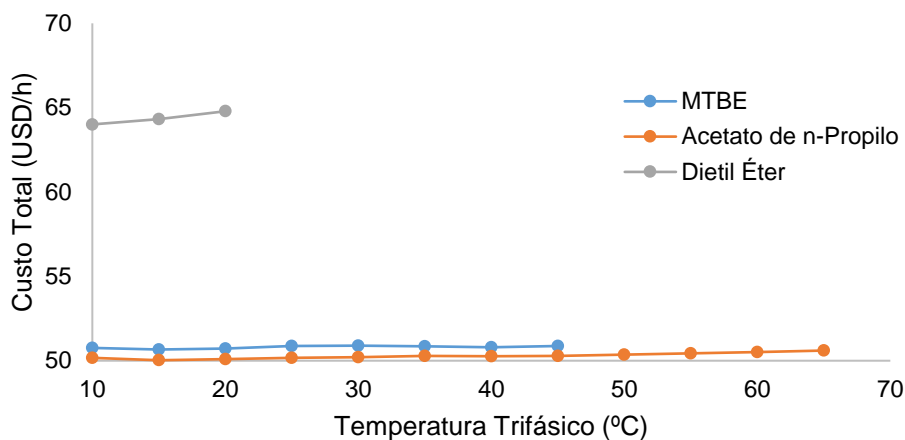


Figura 7.8 – Influência da temperatura do separador trifásico no custo total.

Analisando as figuras 7.2 a 7.8 observa-se que aumentando o número de pratos da coluna permite reduzir os custos operacionais, uma vez que se reduz a razão de refluxo, por outro lado, aumenta também o custo de capital da mesma. A posição da alimentação e do solvente tendem a minimizar os custos operacionais nas zonas da coluna em que a composição do interior da coluna seja mais semelhante com a corrente de entrada. Aumentando especificação de recuperação de ácido acético aumenta também a razão de refluxo da coluna, causando assim consumos energéticos superiores para recuperações mais altas. Para o caudal de solvente observa-se que para caudais inferiores obtém-se custos mais elevados, estes devem-se a maiores caudais de make-up, assim aumentando o caudal consegue-se reduzir o make-up, no entanto para caudais mais elevados implica mais quantidade de solvente a ser evaporado, pelo que o custo operacional aumenta com o caudal de solvente. Para a pressão de coluna observa-se que os custos aumentam com a pressão, tal facto deve-se ao aumento do ponto de ebulição dos componentes que implicam maior fornecimento de energia para evaporar a mistura. Para a temperatura de funcionamento do trifásico obtém-se custos inferiores para temperaturas mais baixas, uma vez que a solubilidade mútua dos solventes baixa com a temperatura, resulta em menores perdas de solvente para a fase aquosa, reduzindo assim o caudal necessário de make-up. Assim, as condições óptimas de funcionamento obtidas para cada solvente estão representadas nas tabelas 7.2 e 7.3.

Tabela 7.2 – Condições de operação ótimas de acordo com o custo total.

Solvente	Número de Pratos	Prato da Alimentação	Prato do Solvente	Recuperação de Ácido Acético
MTBE	28	15	2	0.99
Acetato de n-Propilo	25	11	10	0.999
Dietil Éter	28	15	2	0.99

Tabela 7.3 – Condições de operação ótimas de acordo com o custo total (Continuação).

Solvente	Caudal de Solvente (kg/h)	Pressão da Coluna (atm)	Temperatura do Trifásico (°C)	Caudal de Make-Up (kg/h)	Custo Total (USD/h)
MTBE	110	1	15	1.34	52.21
Acetato de n-Propilo	100	1	15	1.89	51.03
Dietil Éter	140	1	10	4.03	64.01

Analisando as condições ótimas de funcionamento conclui-se que o acetato de n-propilo é o solvente mais adequado, uma vez que permite operar com uma coluna de dimensões inferiores, menor caudal de solvente e permite obter uma recuperação de ácido acético superior, tendo também obtido menores custos totais.

8. Simulação em Modo Dinâmico

Após determinação das variáveis ótimas de funcionamento do processo, através da simulação em estado estacionário, podemos dar início a simulação em modo dinâmico, ou seja, simular o comportamento do sistema em função do tempo para que se possa efectuar o controlo do processo. Para tal, é ainda necessário definir o interior da coluna de destilação, determinar o volume do separador trifásico, substituir o cooler utilizado por um permutador de calor e adicionar ao processo as válvulas permitam o controlo do mesmo.

Para determinar o tipo de enchimento da coluna, e as respectivas perdas de carga associadas, utilizou-se a função “Auto Section” na configuração do interior da coluna, para uma coluna de enchimento com anéis de Pall, tendo-se obtido uma coluna de múltiplo diâmetro composto por duas secções. A primeira secção do prato 1 ao prato 17 com diâmetro de 0.4 metros e a segunda secção do prato 18 ao prato 25 com diâmetro de 0.6 metros, considerando para ambas as secções um espaçamento de 0.5 metros por prato teórico. Seguidamente exportou-se para os parâmetros da coluna as perdas de carga associadas ao enchimento da coluna, as quais estão apresentadas abaixo na tabela 8.1.

Tabela 8.1 – Perdas de carga da coluna de destilação.

	Pressão (atm)		Pressão (atm)		Pressão (atm)
Condensador	1.000	Prato 9	1.008	Prato 18	1.020
Prato 1	1.000	Prato 10	1.009	Prato 19	1.020
Prato 2	1.001	Prato 11	1.010	Prato 20	1.021
Prato 3	1.002	Prato 12	1.011	Prato 21	1.022
Prato 4	1.003	Prato 13	1.012	Prato 22	1.023
Prato 5	1.004	Prato 14	1.013	Prato 23	1.025
Prato 6	1.005	Prato 15	1.015	Prato 24	1.027
Prato 7	1.006	Prato 16	1.016	Prato 25	1.029
Prato 8	1.007	Prato 17	1.018	Ebulidor	1.029

O cooler utilizado anteriormente, para efectuar o arrefecimento da corrente de destilado até à temperatura de 15 °C, foi substituído por um permutador de calor utilizando água fria a 5 °C, a qual atinge a temperatura de 10 °C à saída do permutador, com uma perda de carga de 0.01 atm em ambos os fluidos. Para realizar esta troca de calor, o ideal seria efectuar o arrefecimento em duas etapas, primeiramente utilizando água para arrefecer até cerca de 25 °C e seguidamente utilizar um ciclo de refrigeração para o arrefecimento até 15 °C, no entanto por motivos de simplificação, utilizou-se apenas água fria como fluido de arrefecimento. Foram introduzidas no processo as válvulas necessárias ao controlo do processo, para as quais se definiu também uma perda de carga de 0.01 atm e efectuou-se o dimensionamento das mesmas utilizando a função “Size Valve” nas configurações das válvulas. O separador trifásico foi também dimensionado através do simulador pela opção de “Quick Sizing”, no qual se obteve um volume de 0.08 m³ para um separador do tipo esférico. Por não existir fase gasosa à saída do separador, foi colocado nesta corrente uma válvula (V4) na qual se definiu com 0% de abertura, ou seja, a válvula está totalmente fechada. Por fim, foi adicionada uma bomba à corrente de reciclo do solvente, com o objectivo de compensar todas as perdas de carga introduzidas no processo. O diagrama do processo com as respectivas alterações está ilustrado na figura 8.1.

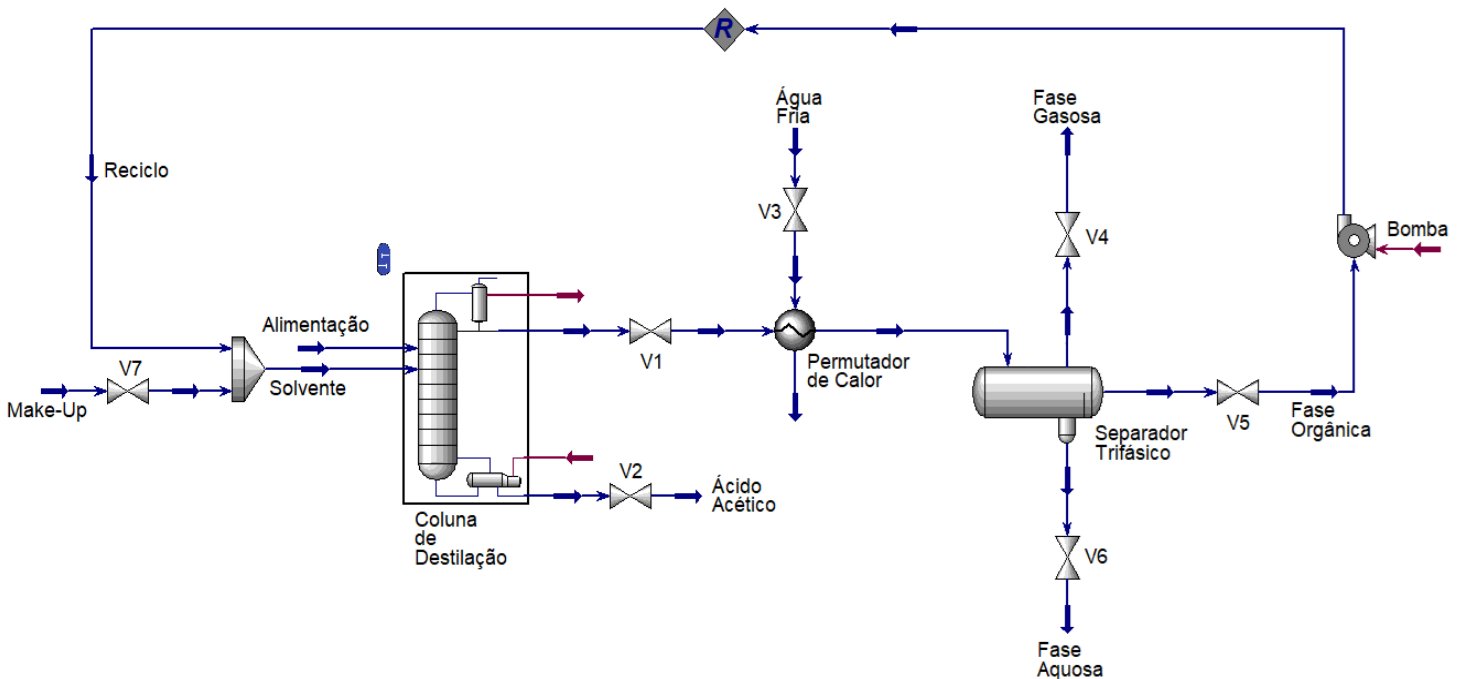


Figura 8.1 - Diagrama do processo de produção de ácido acético implementado para simulação dinâmica.

8.1. Emparelhamento das variáveis de controlo

Após as devidas alterações ao processo é necessário identificar as variáveis manipuladas do processo bem como as possíveis variáveis de controlo, ou seja, identificar as variáveis que podemos efectivamente manusear no processo para manter uma determinada variável controlada dentro de um limite desejável. Assim, como variáveis manipuladas para a coluna de destilação temos:

- O caudal de refluxo no condensador
- A energia removida no condensador
- A energia fornecida no ebulidor
- A abertura da válvula V1
- A abertura da válvula V2

Para o permutador de calor temos:

- A abertura da válvula V3

Para o separador trifásico temos:

- A abertura da válvula V5
- A abertura da válvula V6

Por fim, para o caudal de makeup temos:

- A abertura da válvula V7

Seguidamente foram identificadas as possíveis variáveis de controlo, para cada variável manipulada, e ainda em estado estacionário efectuou-se uma análise à sensibilidade das mesmas para identificar o melhor emparelhamento. Para o caudal de refluxo foi estudado o efeito na temperatura do prato 1 e do prato 2 e na fracção mássica de água e acetato de n-propilo na corrente de destilado, estando os resultados apresentados na figura 8.2.

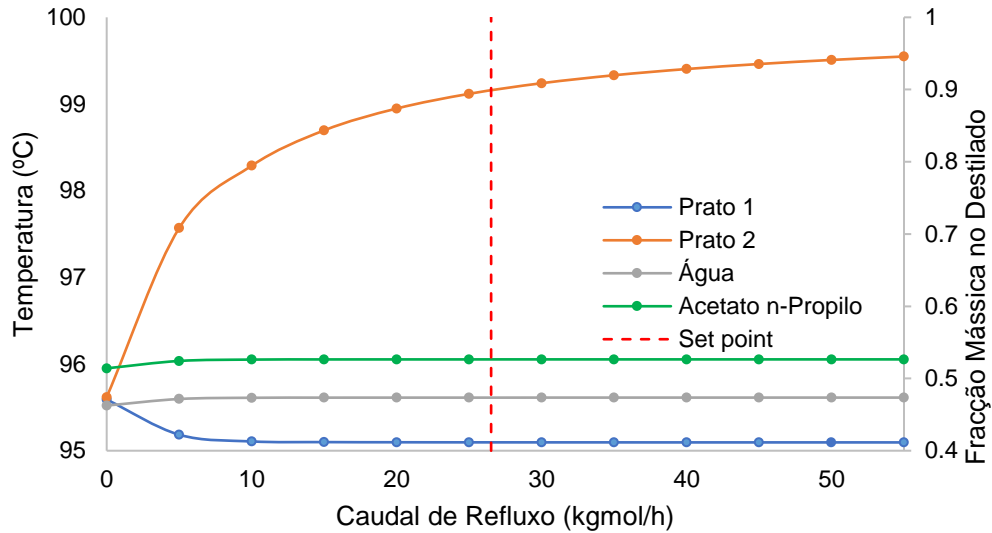


Figura 8.2 – Variáveis de controlo para o caudal de refluxo.

Pelos gráficos obtidos na figura 8.2, verificou-se assim que a melhor variável de controlo para o caudal de refluxo no condensador é a temperatura do prato 2, uma vez que para as restantes variáveis não há variação em torno do set point obtido no estado estacionário. Para a energia removida no condensador verificou-se o efeito na fracção mássica de água e acetato de n-propilo e a pressão do condensador, estando os resultados obtidos ilustrados na figura 8.3.

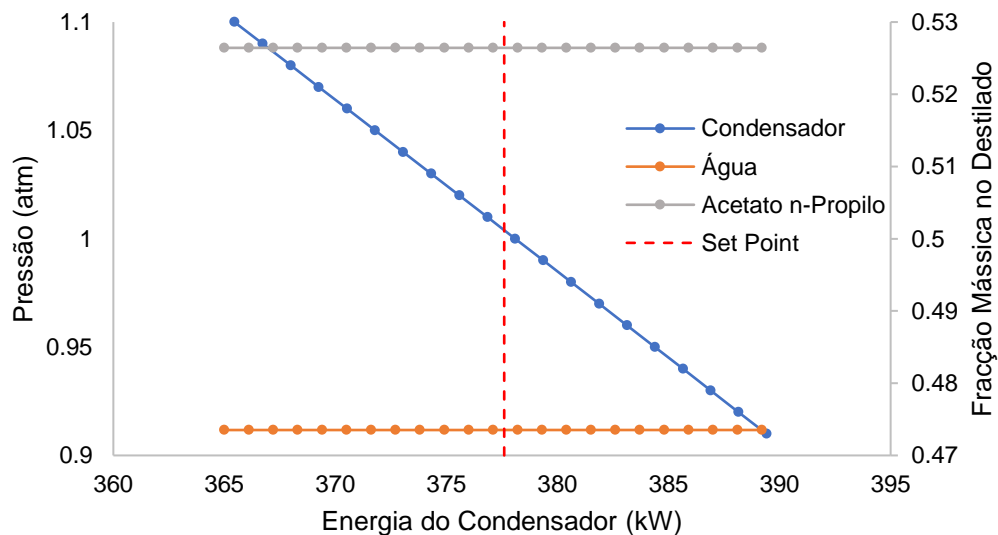


Figura 8.3 – Variáveis de controlo para a energia removida no condensador.

Pelos resultados apresentados na figura 8.3, conclui-se que a pressão é a melhor variável de controlo para a energia do condensador, uma vez que não há sensibilidade nas variáveis de composição do destilado. Para as aberturas das válvulas é necessário efectuar o estudo em modo dinâmico, uma vez que as válvulas em simulação no estado estacionário apenas servem para introduzir perdas de carga, não permitindo controlar a abertura das mesmas. Para tal estudou-se duas opções de controlo, controlar o caudal à saída das válvulas V1 e V2 ou controlar o nível do ebulidor e condensador, de modo a verificar qual a opção de controlo mais eficiente. Assim, colocou-se primeiramente controladores de caudal para ambas as válvulas e verificou-se o efeito nos níveis do ebulidor e condensador, para o quais os resultados obtidos estão ilustrados nas figuras 8.4 e 8.5.

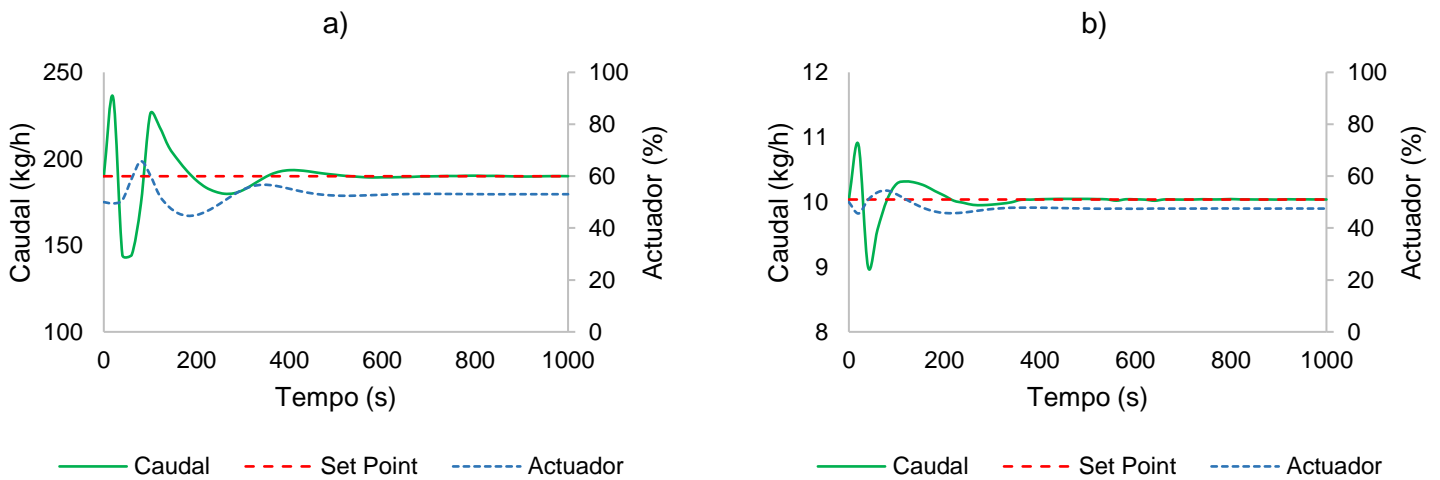


Figura 8.4 – Controlo de caudal de: a) destilado à saída da válvula V1 (a) e b) resíduo à saída da válvula V2.

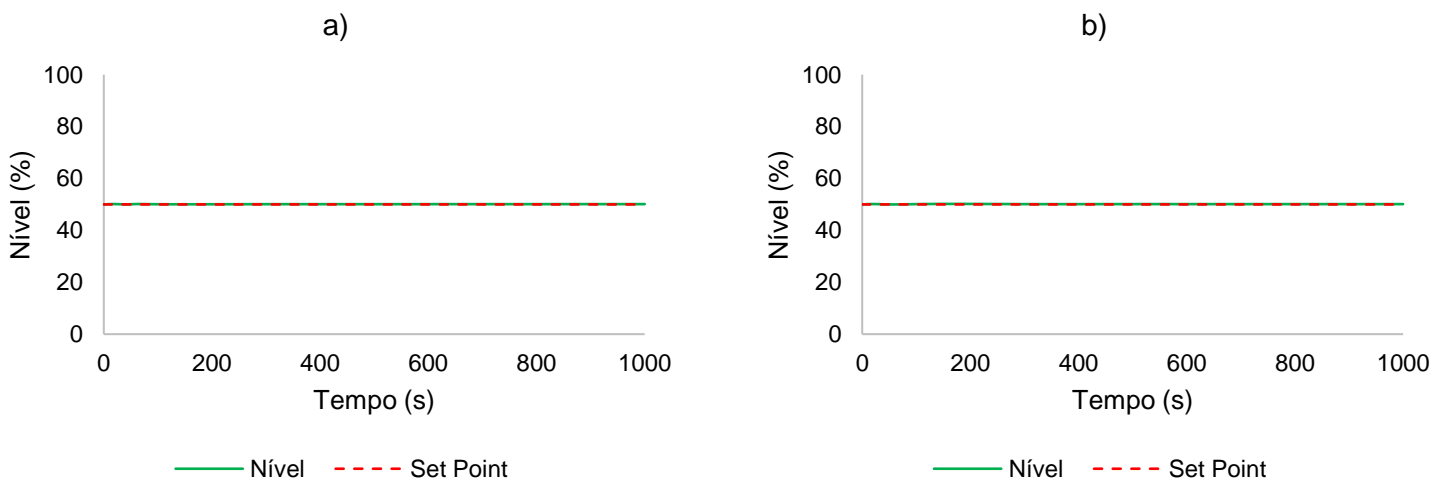


Figura 8.5 – Níveis do condensador (a) e do ebulidor (b) com controlo de caudal.

Analisando os gráficos das figuras 8.4 e 8.5, observa-se que é possível o controlo dos caudais à saída das válvulas sem grandes influências nos níveis dos reservatórios. Seguidamente estudou-se a segunda opção de controlo, introduzindo-se dois controladores de nível para regular a abertura das válvulas e verificou-se o efeito nos caudais à saída das mesmas. Os resultados obtidos estão ilustrados nas figuras 8.6 e 8.7.

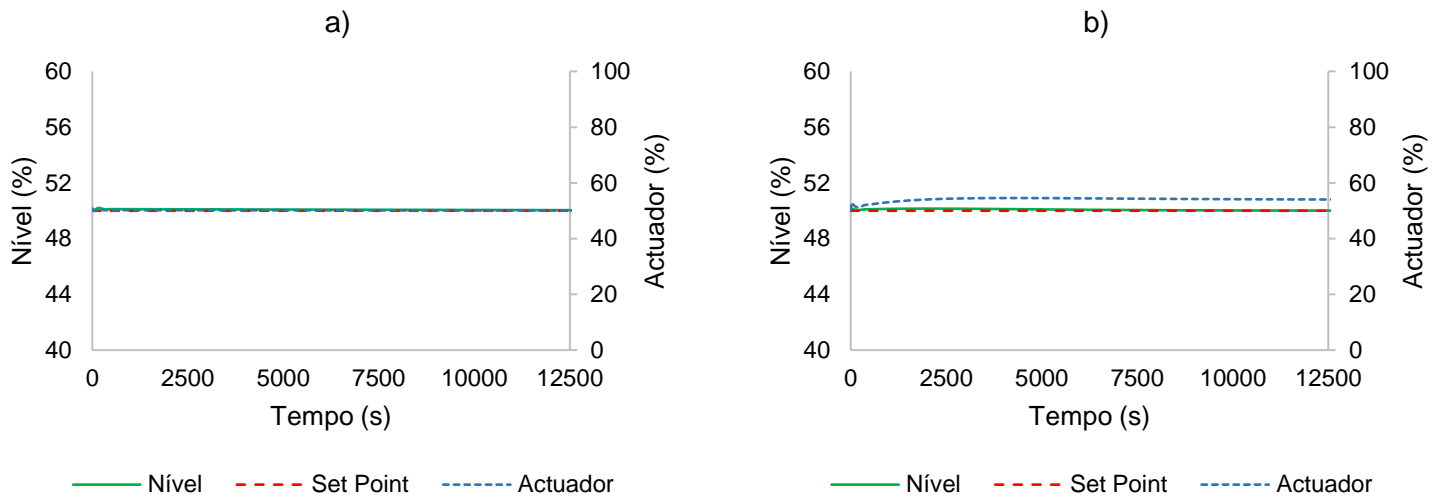


Figura 8.6 – Controlo de nível do: a) condensador e b) ebulidor.

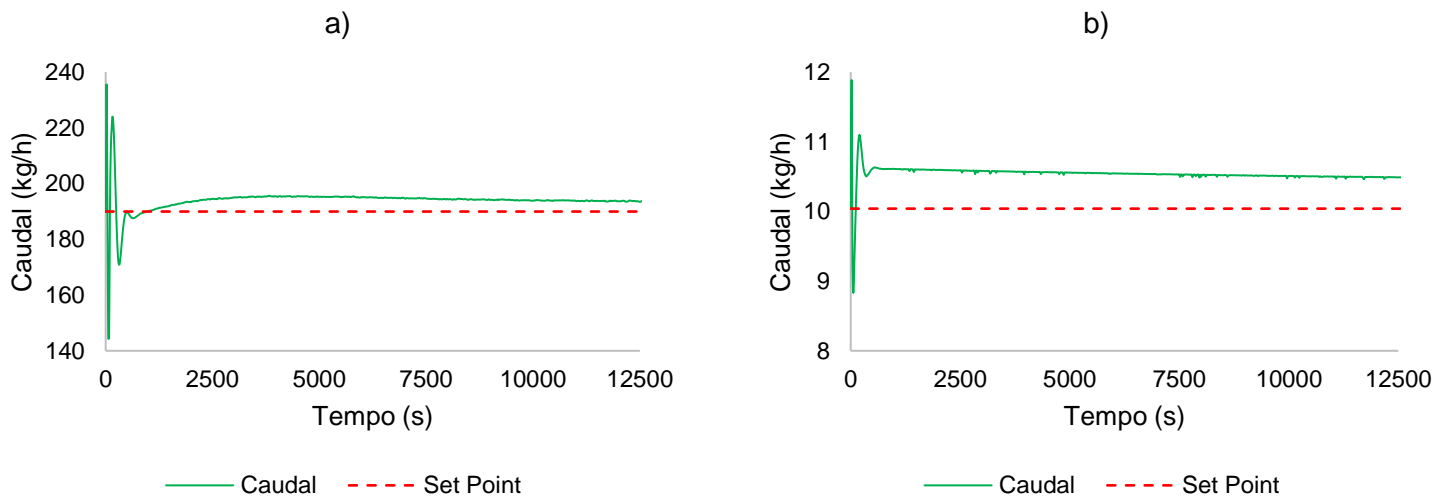


Figura 8.7 – Caudal de destilado (a) e resíduo (b) com controlo de nível.

Analisando os gráficos das figuras 8.6 e 8.7, verifica-se que ao fim de 12 mil segundos de simulação os caudais à saída das válvulas ainda não estabilizaram para os valores de set point, obtidos na simulação em estado estacionário, assim concluiu-se que a melhor opção para

manipulação das válvulas V1 e V2 é o controlo do caudal à saída das mesmas. Para a abertura da válvula V3 a única variável que se pode controlar é a temperatura da corrente de destilado à saída do permutador de calor, como se pode verificar na figura 8.8, a temperatura é inversamente proporcional ao caudal de água fria.

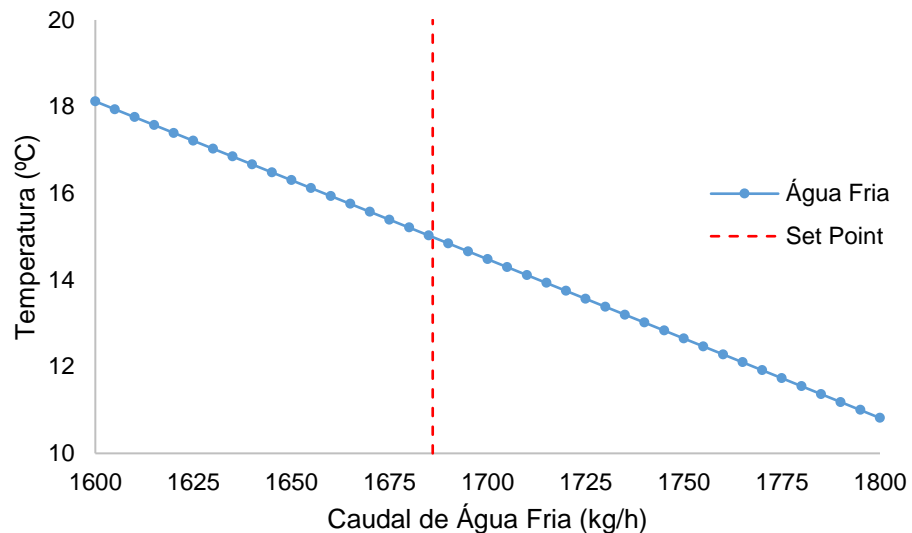


Figura 8.8 – Efeito do caudal de água fria na temperatura da corrente de destilado à saída do permutador.

Para a abertura das válvulas V5 e V6 temos como opção de variáveis de controlo os níveis das fases ou o caudal à saída das válvulas, como em estado estacionário não se obtém os set points dos níveis no separador trifásico optou-se por controlar o caudal à saída das válvulas. Por fim, para a abertura da válvula V7, que irá estabelecer o caudal de makeup, a variável que se pode controlar é o caudal da corrente de solvente. Após o emparelhamento das variáveis de controlo com as respectivas variáveis manipuladas seguiu-se para a instalação dos respectivos controladores, sendo estes do tipo PI.

8.2. Sintonização dos Controladores

Para proceder à simulação em modo dinâmico começou-se por adicionar os 5 controladores à coluna de destilação, como ilustrado na figura 8.9, os quais foram sintonizados recorrendo à ferramenta “Autotuner” disponível na configuração do controlador.

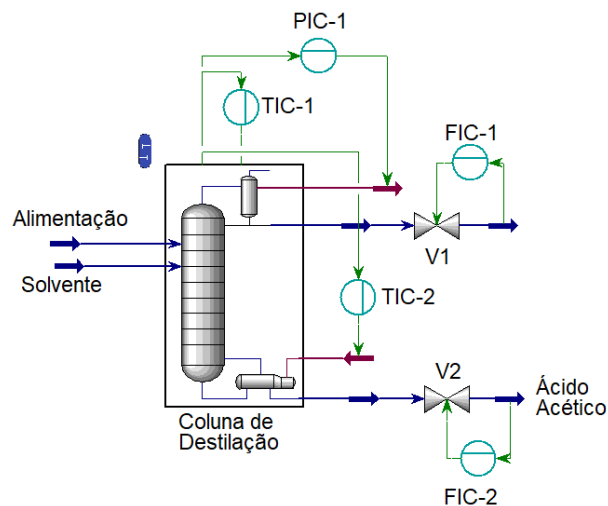


Figura 8.9 – Diagrama de controlo da coluna de destilação.

Os parâmetros obtidos para os controladores estão apresentados na tabela 8.2.

Tabela 8.2 – Parâmetros dos controladores da coluna de destilação.

Controlador	Variável Manipulada	Variável Controlada	Kc	Ti	Actuação
PIC-1	Energia do condensador	Pressão condensador	1.320	0.367	Directa
TIC-1	Caudal de refluxo	Temperatura no prato 2	0.217	4.670	Inversa
TIC-2	Energia do ebulidor	Temperatura no prato 24	1.010	0.733	Inversa
FIC-1	Abertura da válvula V1	Caudal de destilado	0.040	0.073	Inversa
FIC-2	Abertura da válvula V2	Caudal de resíduo	0.163	0.073	Inversa

Com todos os controladores sintonizados iniciou-se a simulação em modo dinâmico, estando os resultados apresentados na figura 8.10.

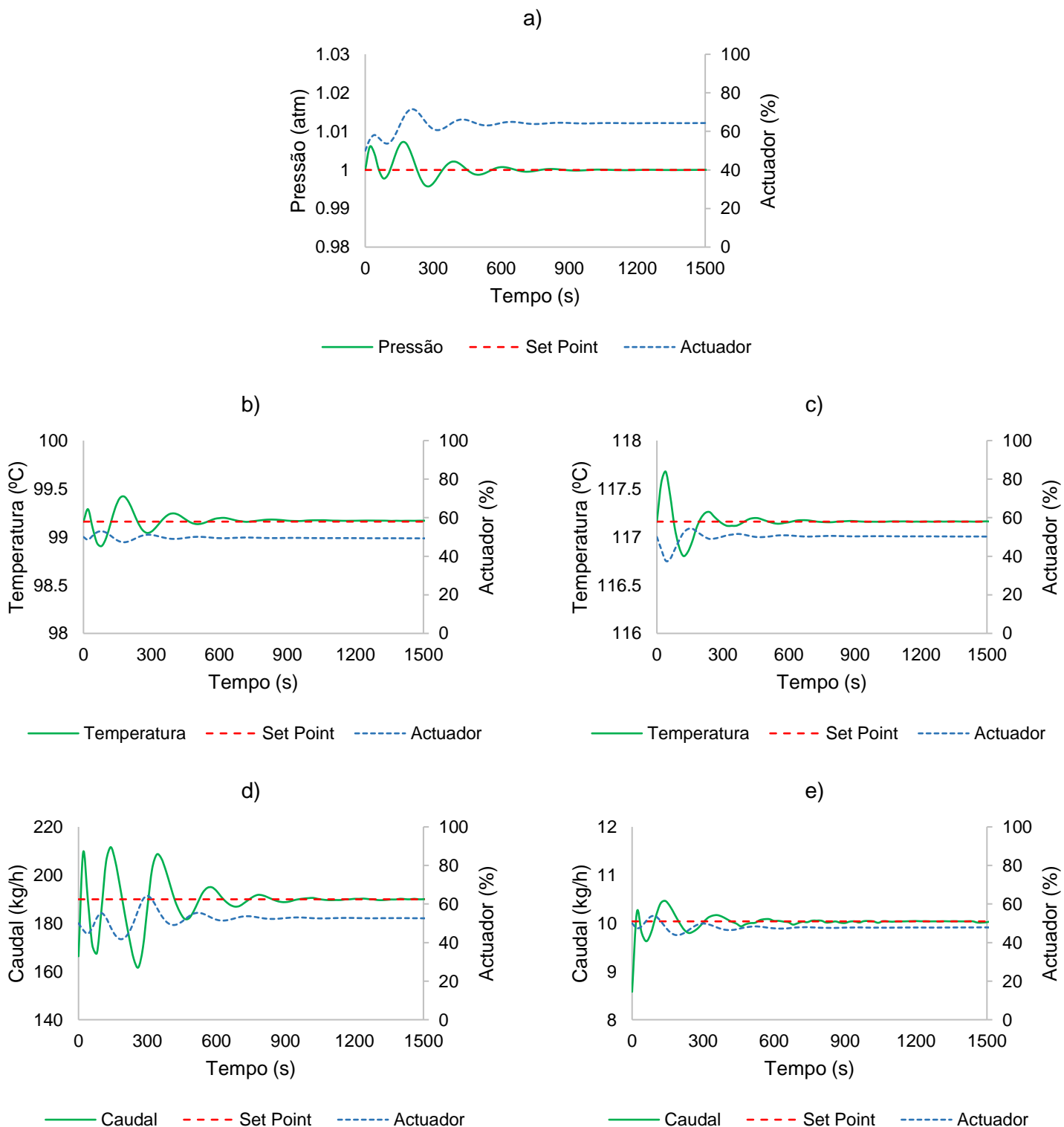


Figura 8.10 – Controle de: a) pressão do condensador; b) temperatura no prato 2; c) temperatura no prato 24; d) caudal de destilado e e) caudal de resíduo.

Pelos resultados ilustrados na figura 8.10, nota-se que a coluna de destilação atinge rapidamente a estabilidade, pelo que o controlo da mesma está estabelecido com um emparelhamento correcto. Seguidamente adicionou-se o permutador de calor e respectivo controlador à válvula V3, como ilustrado na figura 8.11.

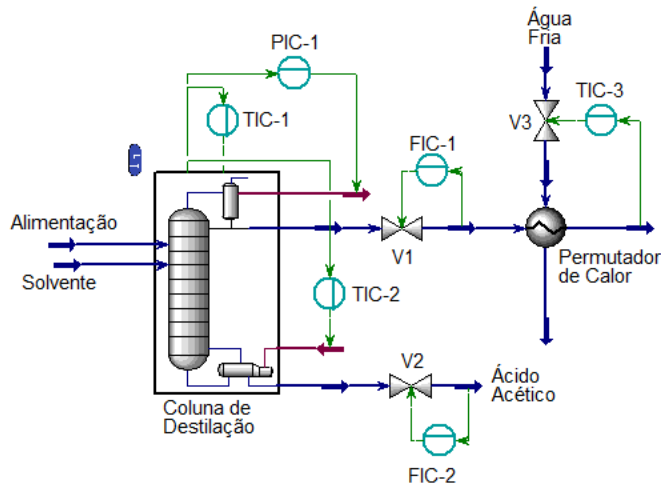


Figura 8.11 – Diagrama de controlo da coluna de destilação e permutador de calor.

Os parâmetros do controlador associado ao permutador de calor estão apresentados na tabela 8.3, e os resultados obtidos na simulação dinâmica representados na figura 8.12.

Tabela 8.3 – Parâmetros do controlador do permutador de calor.

Controlador	Variável Manipulada	Variável Controlada	Kc	Ti	Actuação
TIC-3	Abertura da válvula V3	Temperatura do destilado à saída do permutador	12.500	0.559	Directa

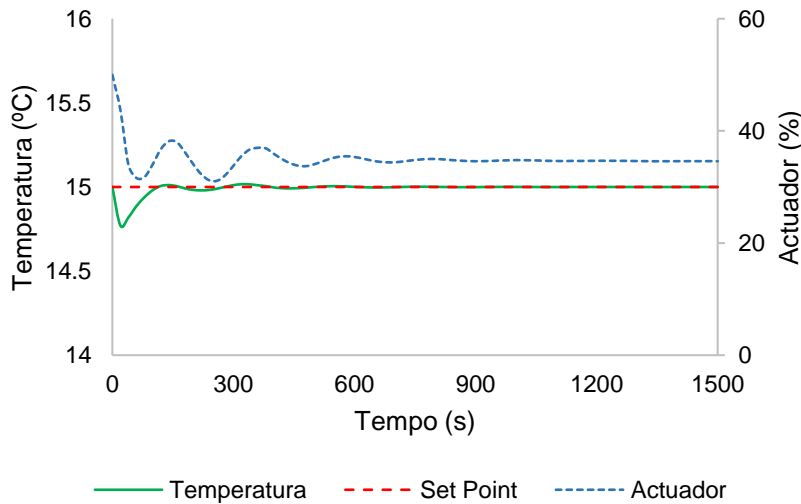


Figura 8.12 – Controlo da temperatura do destilado à saída do permutador de calor.

Pelo gráfico ilustrado na figura 8.12, observa-se que também se alcança a estabilidade no controlo da temperatura do destilado após o permutador de calor. Seguidamente adicionou-se o separador trifásico ao processo, para o controlo deste equipamento começou-se por introduzir os dois controladores de caudal das válvulas V5 e V6, lembrando que se tinha definido a válvula V4 como fechada. No entanto não foi possível o controlo do separador utilizando apenas os dois controladores, para tal é necessário efectuar também o controlo da pressão do equipamento, assim foi necessário introduzir uma nova corrente ao processo, a qual é composta por uma corrente de ar atmosférico que alimenta o separador trifásico, com um caudal de 0.01 kmol/h, o qual é o caudal mínimo necessário que permite o controlo da pressão do separador, manipulando a abertura da válvula V4, sem causar interferências no restante processo. O diagrama de controlo implementado está abaixo ilustrado na figura 8.13.

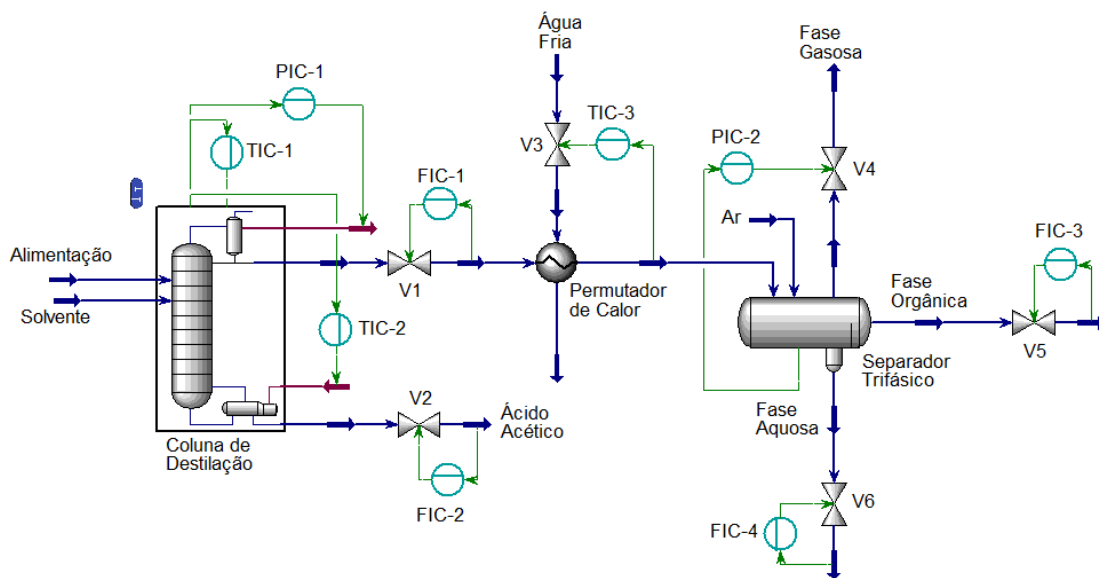


Figura 8.13 – Diagrama de controlo da coluna de destilação, permutador de calor e separador trifásico.

Os parâmetros dos controladores do separador trifásico estão apresentados na tabela 8.4 e os respectivos resultados da simulação dinâmica na figura 8.14.

Tabela 8.4 – Parâmetros dos controladores do separador trifásico.

Controlador	Variável Manipulada	Variável Controlada	Kc	Ti	Actuação
PIC-2	Abertura da válvula V4	Pressão do separador	19.900	0.947	Directa
FIC-3	Abertura da válvula V5	Caudal da fase orgânica	0.183	0.073	Inversa
FIC-4	Abertura da válvula V6	Caudal da fase aquosa	0.198	0.073	Inversa

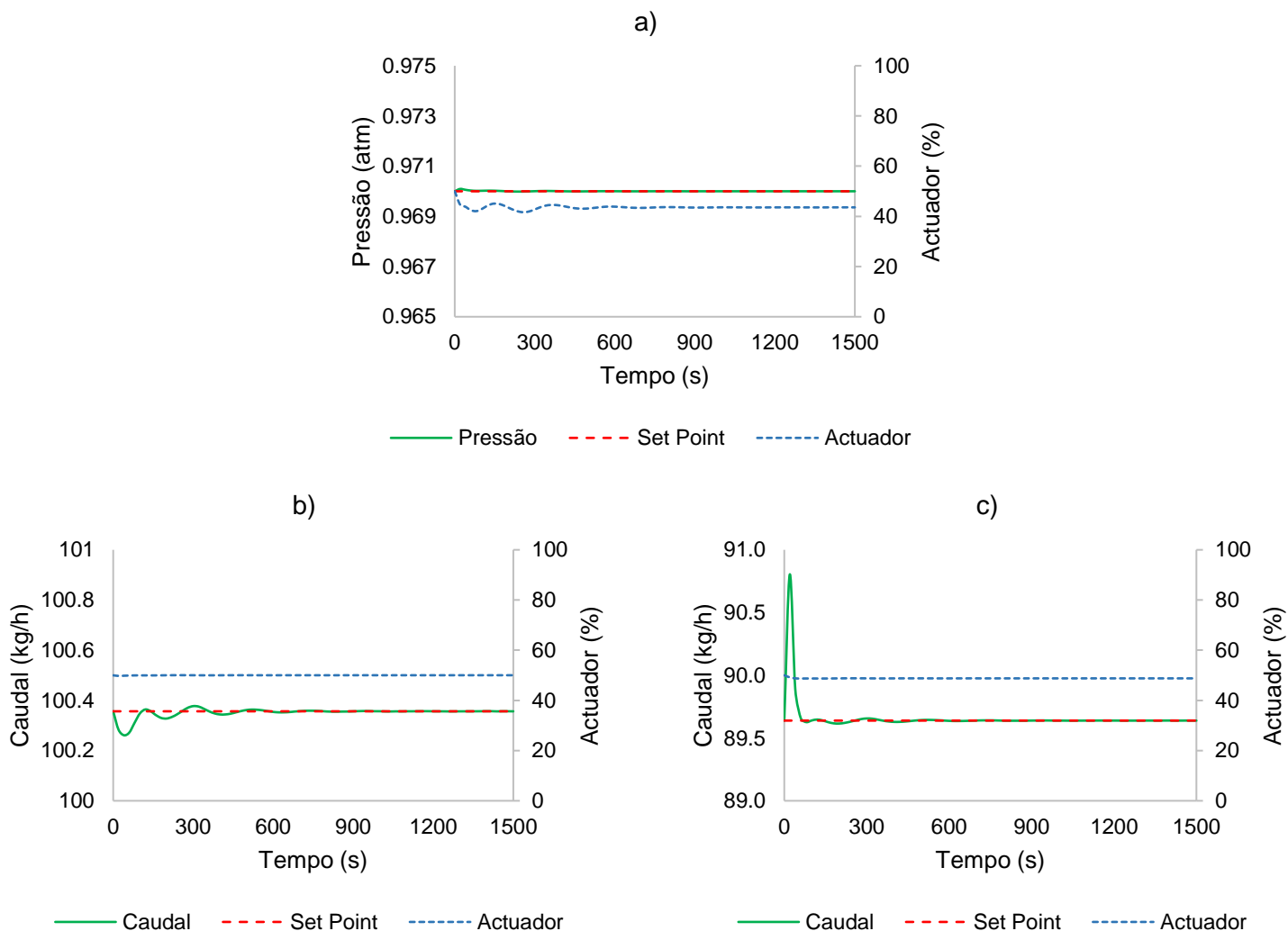


Figura 8.14 – Controlo de: a) pressão do separador trifásico; b) caudal da fase orgânica e c) caudal da fase aquosa.

Pelos resultados apresentados na figura 8.14, observa-se uma vez mais a estabilidade no controlo das variáveis associadas ao separador trifásico. Por fim, resta adicionar o controlador associado à válvula do caudal de makeup, para tal é necessário proceder ao reciclo de solvente e neste ponto é de notar que ao fechar o ciclo do processo os controladores passaram a estar em interferência, pelo que é necessário verificar se após o reciclo, todo o processo se encontra estável e alterar os set points dos controladores para os resultados obtidos, com reciclo, na simulação em estado estacionário. Assim, após se efectuar o reciclo do solvente, introduziu-se o respectivo controlador de caudal à válvula V7, como ilustrado na figura 8.15.

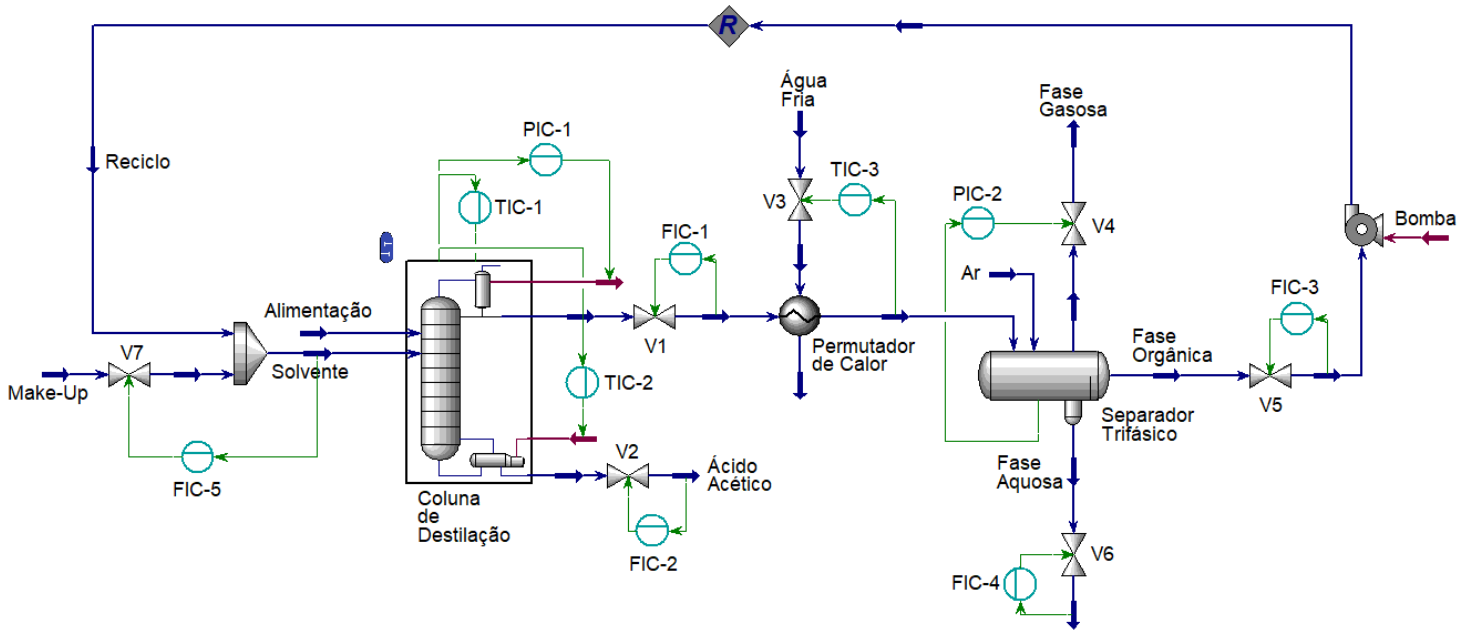


Figura 8.15 – Diagrama final de controlo do processo implementado.

Os parâmetros do controlador de caudal da corrente de solvente estão apresentados na tabela 8.5.

Tabela 8.5 – Parâmetros do controlador de caudal da corrente de solvente.

Controlador	Variável Manipulada	Variável Controlada	Kc	Ti	Actuação
FIC-5	Abertura da válvula V7	Caudal da corrente de Solvente	0.049	0.073	Inversa

Após a sintonização do controlador da válvula V7 inicializou-se a simulação no modo dinâmico e verificou-se a estabilidade de todos os controladores, estando os resultados ilustrados nas figuras 8.16 e 8.17.

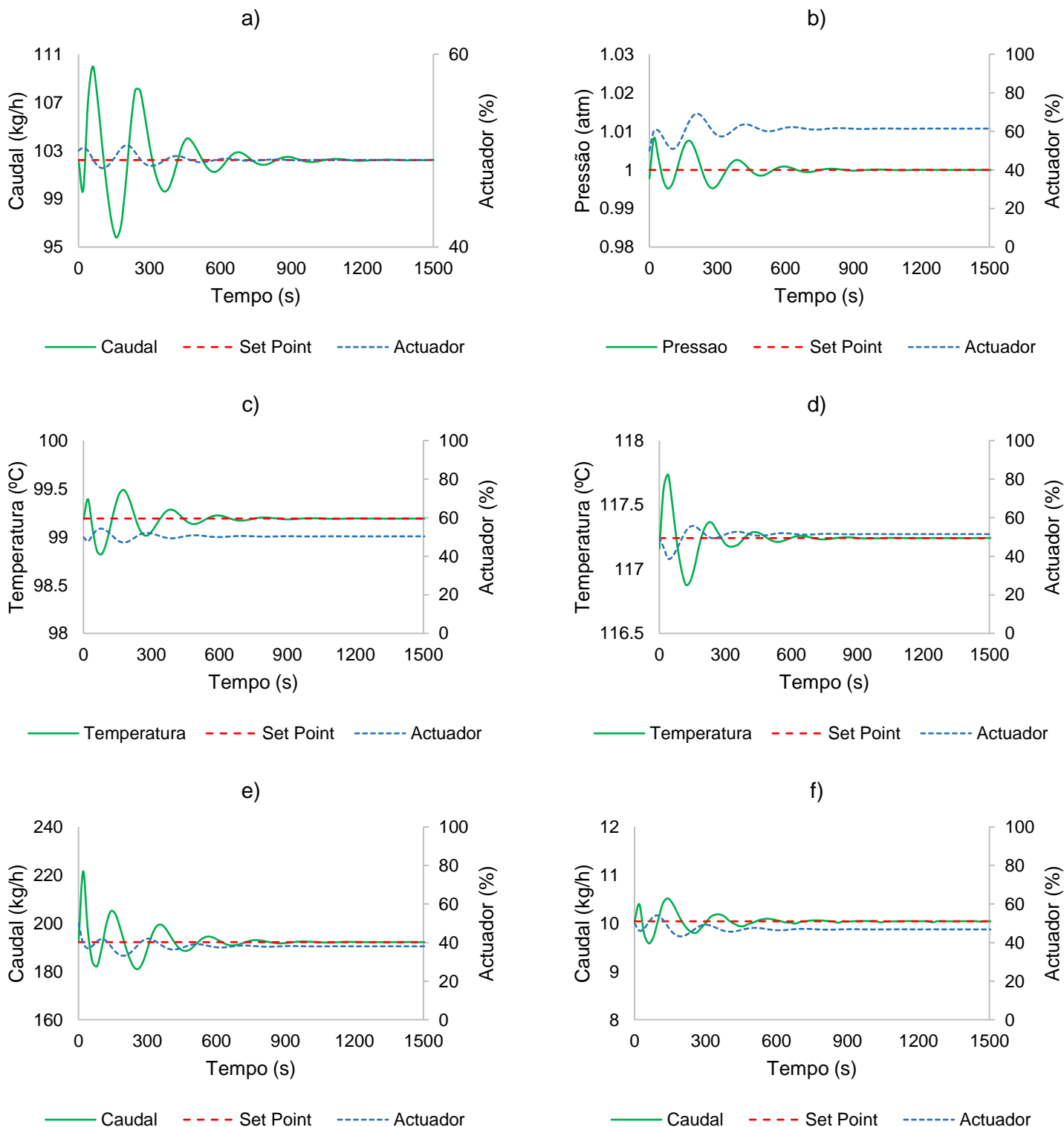


Figura 8.16 – Controlo com reciclo de: a) caudal da corrente de solvente; b) pressão do condensador; c) temperatura no prato 2; d) temperatura no prato 24; e) caudal de destilado e f) caudal de resíduo.

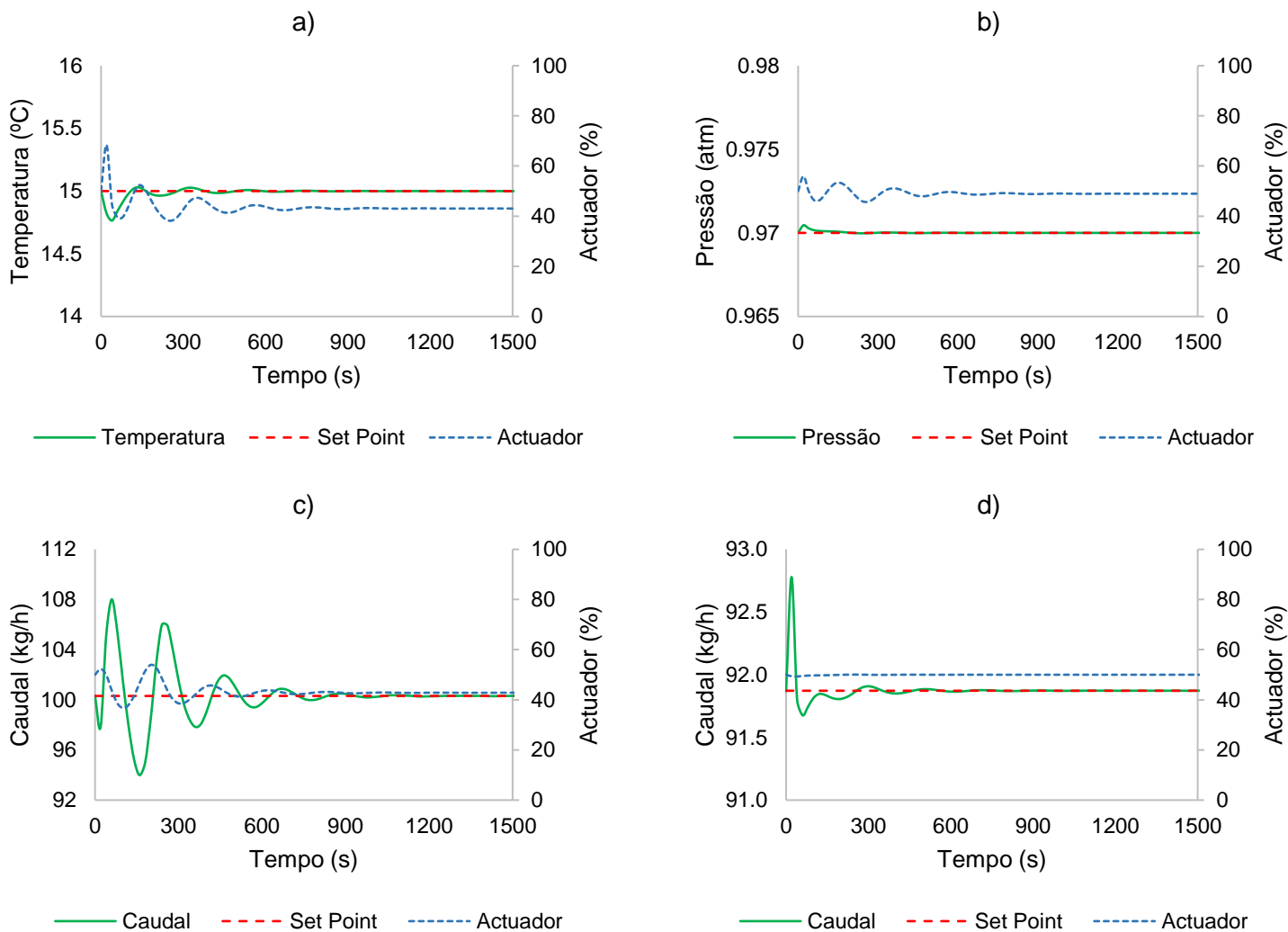


Figura 8.17 – Controlo com reciclo de: a) temperatura do destilado à saída do permutador; b) pressão do separador trifásico; c) caudal da fase orgânica e d) caudal da fase aquosa.

Analisando os resultados ilustrados nas figuras 8.16 e 8.17, verifica-se que após se introduzir o reciclo de solvente ao processo à uma maior oscilação no controlo das variáveis, tal facto deve-se às interferências dos controladores por estarem a funcionar em reciclo, contudo, o processo continua a atingir a estabilidade.

8.3. Alterações ao Set Point

Após se verificar a estabilidade do processo procedeu-se à alteração ao set point para confirmar se o processo se mantém estável ao alterar as condições de funcionamento do mesmo. Relembrando que este processo foi definido para produzir ácido acético com uma fracção mássica de 99.5%, assim analisou-se o efeito ao alterar esta condição em três passos, de 99.5% para 99%, seguidamente para 98.5% e por fim retornando novamente aos 99.5%. Para tal é necessário recorrer novamente a simulação em estado estacionário para se obter os respectivos set points de cada controlador, que permitem obter as diferentes fracções mássicas de ácido acético, estes set points estão apresentados na tabela 8.6.

Tabela 8.6 – Set points dos controladores para as diferentes fracções mássicas de ácido acético

	Set Point 1 (99.5 %)	Set Point 2 (99 %)	Set Point 3 (98.5 %)	Set Point 4 (99.5 %)
Pressão Condensador (atm)	1	1	1	1
Temperatura no Prato 2 (°C)	99.19	99.09	99.06	99.19
Temperatura no Prato 24 (°C)	117.24	115.75	114.64	117.24
Caudal de Destilado (kg/h)	192.18	192.12	192.07	192.18
Caudal de Resíduo (kg/h)	10.04	10.10	10.16	10.04
Temperatura do Permutador (°C)	15	15	15	15
Pressão do Separador Trifásico (atm)	0.97	0.97	0.97	0.97
Caudal da Fase Orgânica (kg/h)	100.31	100.31	100.31	100.31
Caudal da Fase Aquosa (kg/h)	91.87	91.81	91.75	91.87
Caudal da Corrente de Solvente (kg/h)	102.22	102.22	102.22	102.22

Note-se que a pressão de funcionamento da coluna de destilação não está sujeita a variação, uma vez que esta é estipulada ao processo tendo-se concluído, pela análise económica, que esta seria a pressão óptima de funcionamento. No caso do separador trifásico também se manteve a pressão, esta variável não interfere no funcionamento do equipamento uma vez que

esta variável não tem efeito no equilíbrio líquido-líquido e apenas se efectuou o controlo da mesma devido à inexistência de separadores de duas fases no simulador, tendo-se recorrido alternativamente a este tipo de separador o qual necessita de controlo de pressão para funcionar em modo dinâmico, como referido anteriormente. Repara-se também que o caudal da fase orgânica não sofre alteração significativa no set point e consequentemente como esta corrente é a que recicla ao processo, o makeup associado também deverá manter-se constante e como tal não se observa também alterações significativas ao set point do caudal da corrente de solvente. Determinados os respectivos set points dos controladores iniciou-se a simulação em modo dinâmico e após estabilização alterou-se os valores dos mesmos, ao mesmo instante de tempo. Foi também adicionado um controlador de composição, em modo “off”, à corrente de ácido acético, para se poder observar o comportamento desta variável durante a simulação e os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 8.18 a 8.22.

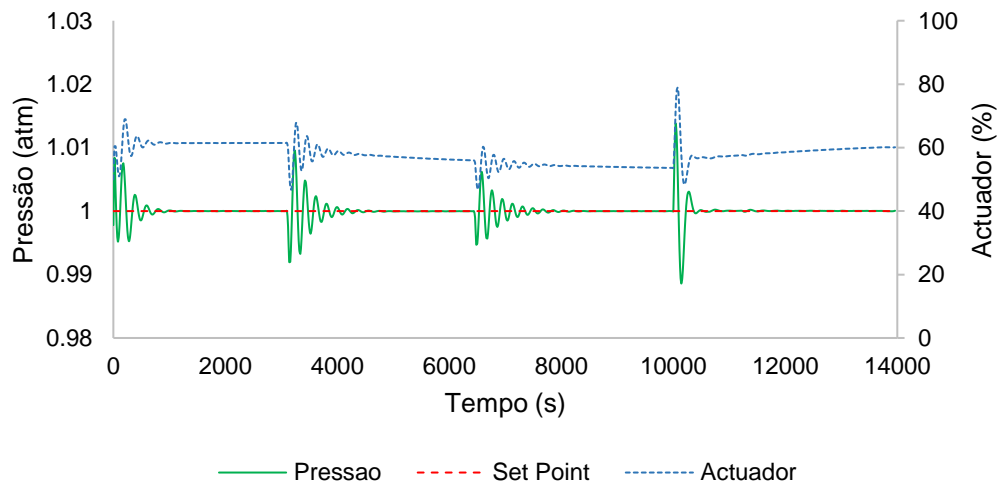


Figura 8.18 – Controlo da pressão do condensador com alterações ao set point.

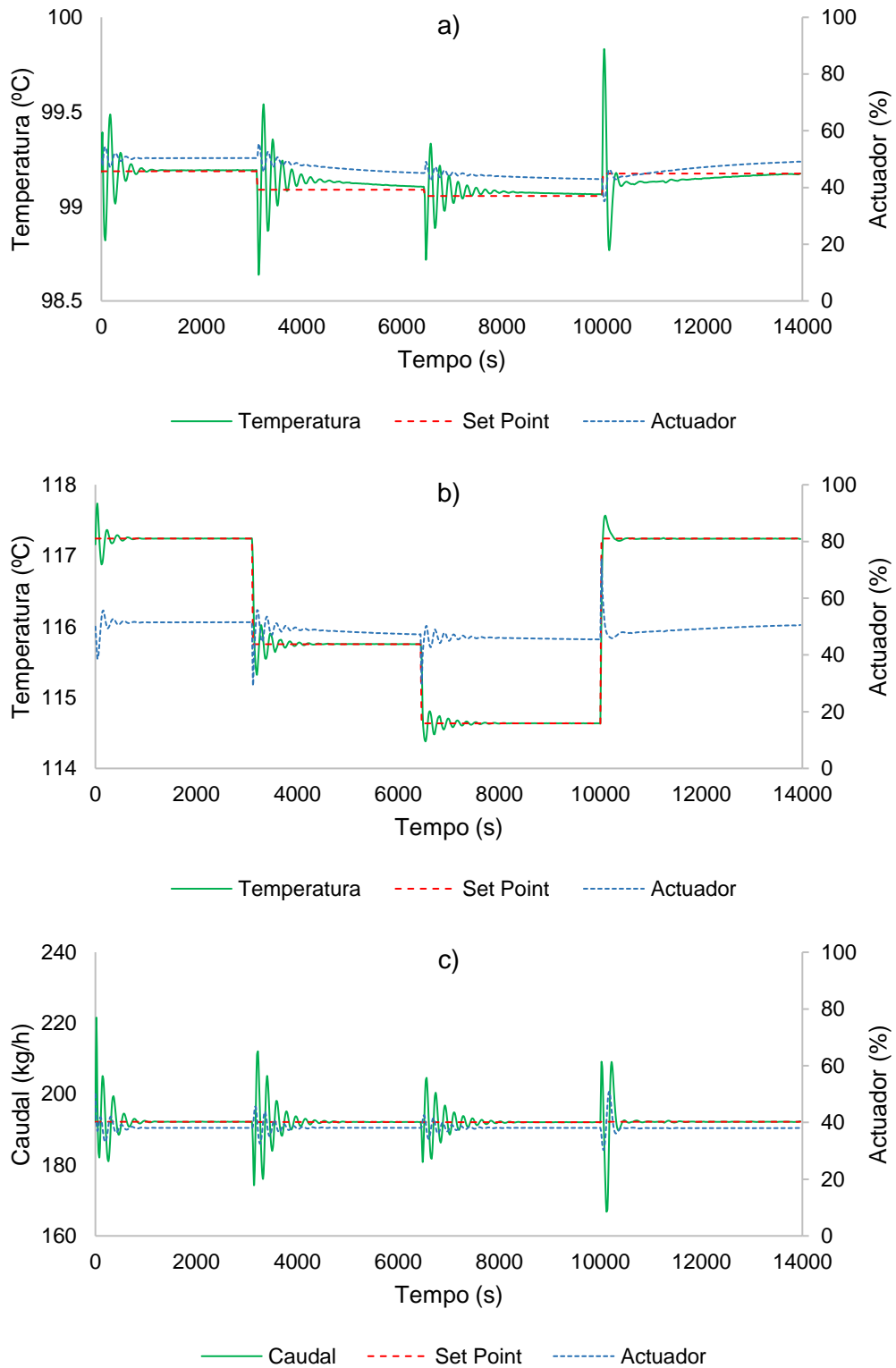


Figura 8.19 – Controle de: a) temperatura no prato 2; b) temperatura no prato 24 e c) caudal de destilado com alterações ao set point.

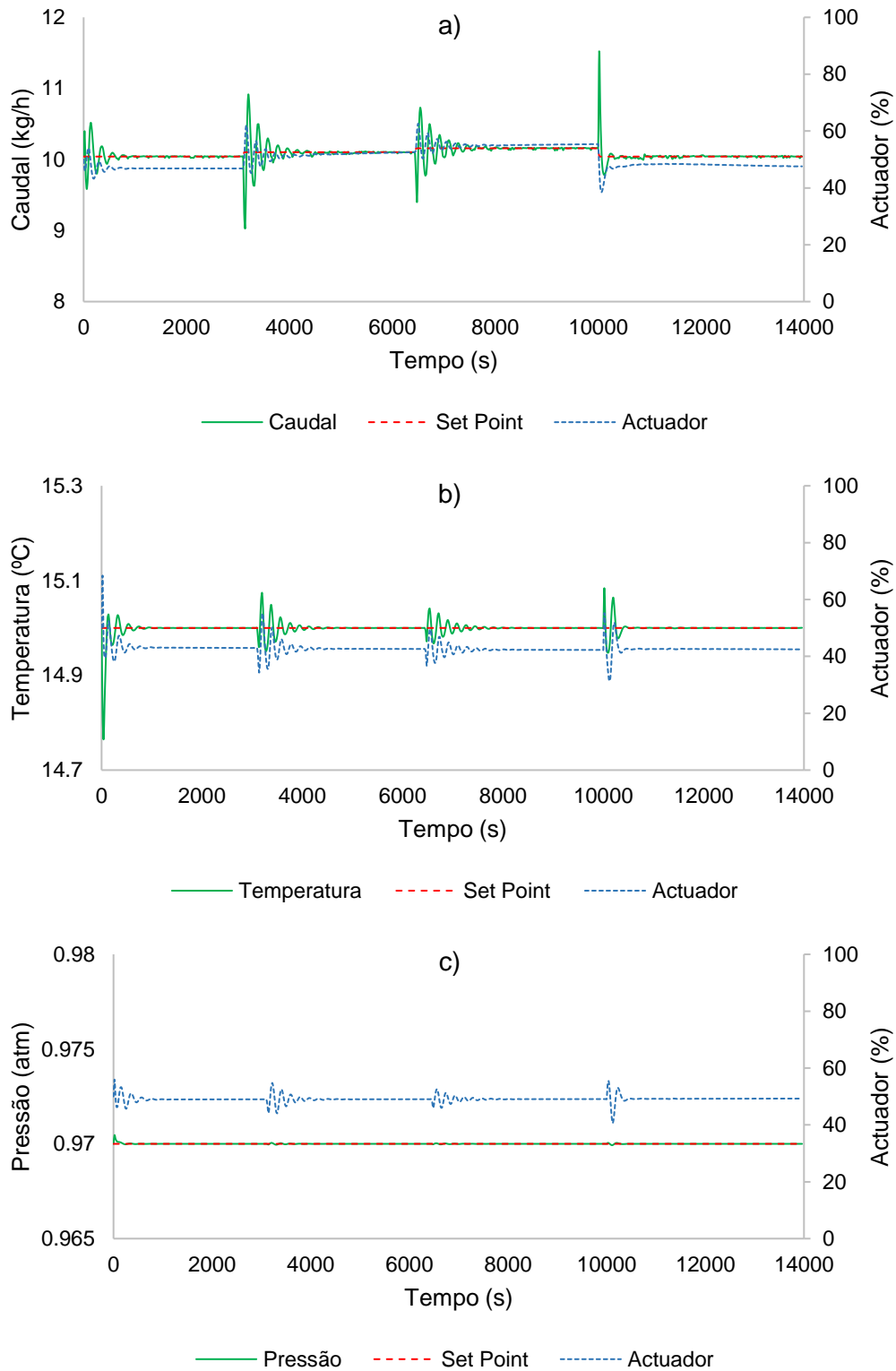


Figura 8.20 – Controle de: a) caudal de resíduo; b) temperatura do destilado à saída do permutador e c) pressão do separador trifásico com alterações ao set point.

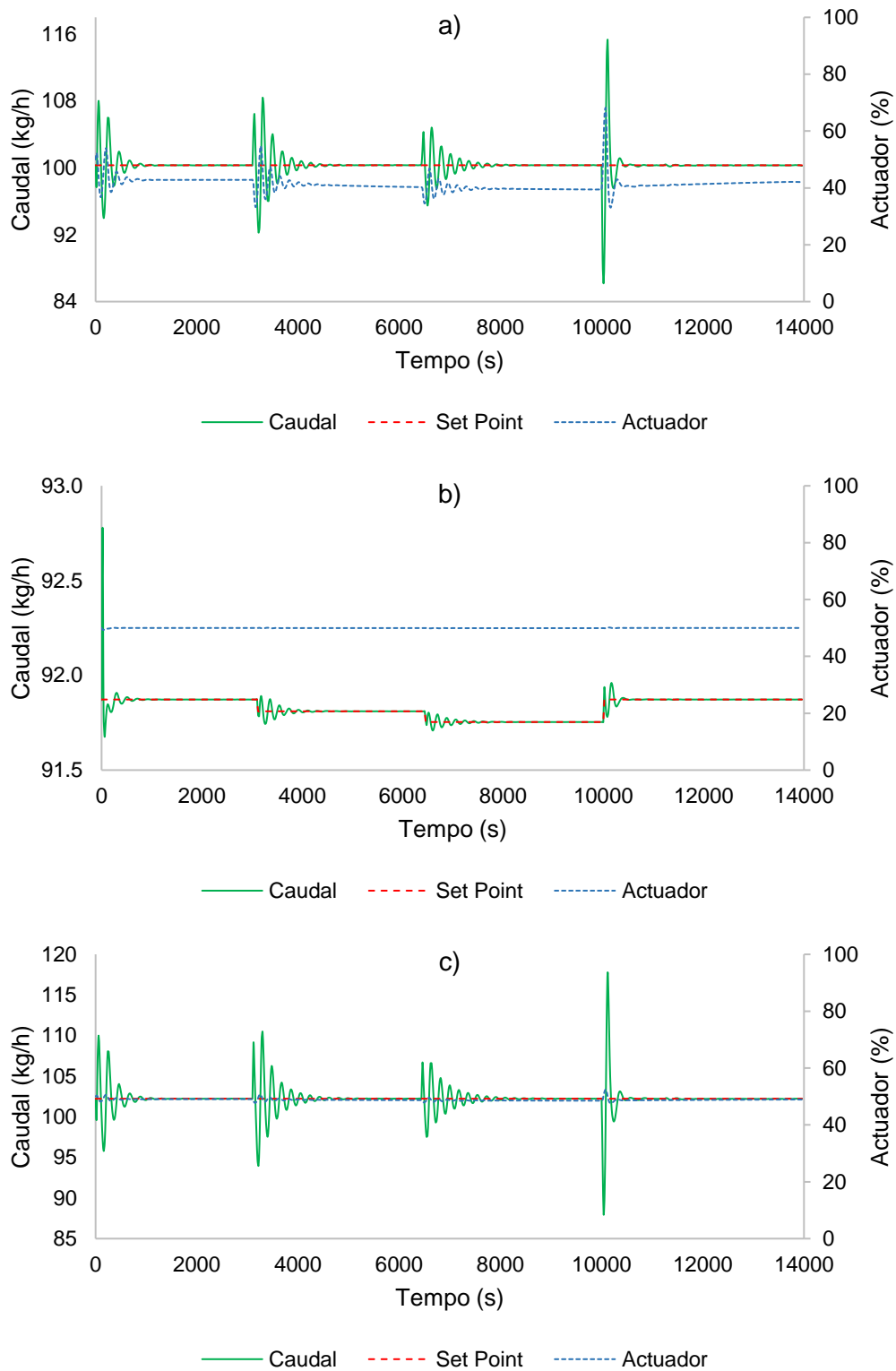


Figura 8.21 – Controle de: a) caudal da fase orgânica; b) caudal de fase aquosa e c) caudal da corrente de solvente com alterações ao set point.

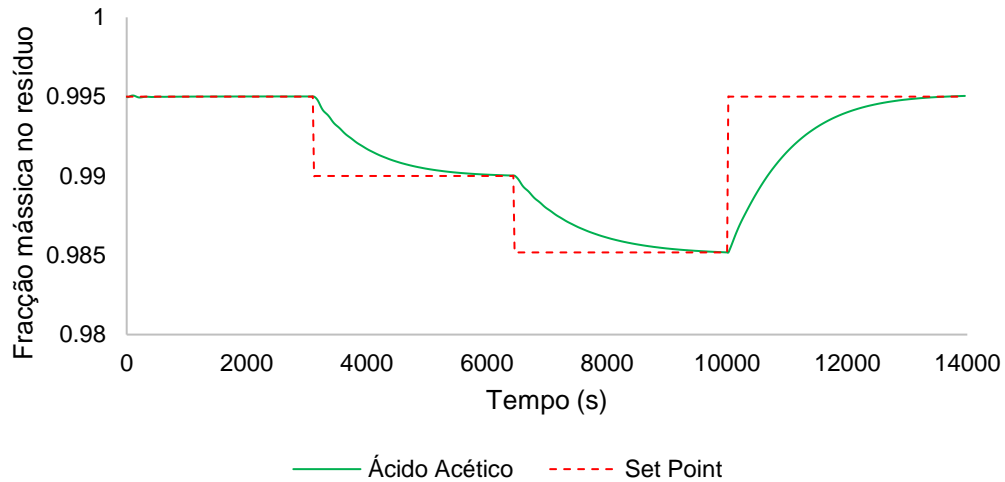


Figura 8.22 – Variação da composição de ácido acético com alterações ao set point.

Pelos resultados ilustrados nas figuras 8.18 a 8.22, verifica-se que o sistema de controlo implementado consegue alcançar a estabilidade para funcionar a diferentes condições, ainda assim repara-se que são necessários cerca de 60 minutos para o processo atingir o set point. Esta demora é devido ao controlo da temperatura no prato 2, que está representado na figura 8.19 gráfico a), onde se observa que é a variável que requer mais tempo para alcançar o set point, condicionando assim a velocidade do processo em alcançar as diferentes composições de ácido acético impostas.

9. Conclusões

Com a realização deste trabalho pretendeu-se explorar a simulação e optimização de processos, recorrendo ao software de simulação Aspen Hysys. Abordou-se um processo de recuperação de ácido acético de soluções diluídas, sendo este um tópico de elevado interesse na indústria química dada a larga disponibilidade em produzir este composto através de fontes renováveis e sustentáveis. A destilação azeotrópica foi o método escolhido para proceder à separação de uma mistura composta por 10% de ácido acético e 90% de água, tendo-se escolhido esta composição uma vez que é o que facilmente se obtém através de processos de fermentação, para se obter ácido acético glacial com uma pureza mássica de 99.5%.

A destilação azeotrópica é um dos métodos frequentemente utilizados na indústria para facilitar a separação de compostos onde ocorra a formação de um azeótropo ou, como no caso em estudo, os componentes a separar possuam uma volatibilidade relativa baixa. O critério fundamental para este processo é a selecção do agente de separação a utilizar, pelo que se analisou várias famílias de solventes tendo em conta os critérios de selectividade e coeficiente de dispersão, optando-se por seleccionar inicialmente os três solventes mais promissores sendo estes o MTBE, o acetato de n-propilo e o dietil éter, seguindo-se para uma avaliação económica mais detalhada, recorrendo á simulação, para identificar qual o solvente mais favorável.

Simular um processo envolve etapas importantes para que os resultados sejam os mais precisos e concordantes com a realidade, assim, após identificar o objectivo do processo a implementar é necessário definir um modelo que consiga prever as propriedades essenciais ao funcionamento do processo. De entre os modelos disponíveis seleccionou-se o UNIQUAC devido à versatilidade em prever o equilíbrio vapor-líquido e equilíbrio de fases líquido-líquido em simultâneo, recorrendo apenas a dois parâmetros ajustáveis. O ajuste destes coeficientes, utilizando dados experimentais, são de extrema importância uma vez que os resultados da simulação são dependentes da previsão de propriedades obtidas pelo modelo, assim para se obter resultados mais rigorosos efectuou-se uma análise de sensibilidade aos parâmetros do modelo, conseguindo-se reduzir substancialmente os desvios, em relação aos dados experimentais da literatura, resultantes da estimativa calculada pelo algoritmo do simulador.

Como etapa seguinte procedeu-se à simulação em estado estacionário, onde se dimensionou os equipamentos a utilizar e as condições óptimas de funcionamento, para cada um dos solventes, com o objectivo de identificar qual dos três solventes será o mais favorável. Para tal,

efectuou-se uma análise económica ao processo onde se teve em conta os custos de investimento e custos operatórios, onde se verificou que para o dietil éter, o preço do solvente foi o principal motivo de exclusão, uma vez que para além de ter um custo relativamente alto, comparado aos restantes, também resulta em perdas relativas no separador trifásico, devido à maior solubilidade em água, resultando assim em custos excessivos de makeup. O acetato de n-propilo e MTBE, exibiram custos muito próximos, no entanto, para o acetato de n-propilo obteve-se uma coluna de dimensões inferiores e um caudal de solvente menor, concluindo-se que este seria o mais indicado. Um outro factor de decisão foi que para o ajuste dos coeficientes do modelo termodinâmico conseguiu-se uma melhor aproximação, comparativamente aos dados experimentais, para o acetato de n-propilo em relação ao MTBE, assim os desvios associados também serão menores para este solvente, levando a um maior grau de confiança dos resultados simulados.

Por fim, através da simulação em estado estacionário, obteve-se as condições de equilíbrio do processo, as quais são fundamentais para a transição à simulação em modo dinâmico, ou seja, para avaliar o comportamento do processo em função do tempo. Assim, é de salientar a importância de realizar primeiramente uma simulação em estado estacionário para avaliar a sensibilidade das variáveis do processo, permitindo assim identificar o melhor emparelhamento de variável manipulada / variável de controlo, bem como para obter os set points dos respectivos controladores. Após a escolha de um possível emparelhamento introduziu-se um sistema de controlo composto por dez controladores do tipo PI, para o qual se determinou os respectivos parâmetros K_c e T_i , recorrendo ao algoritmo disponível no simulador. Com os resultados da simulação em modo dinâmico concluiu-se que o sistema de controlo implementado garante a estabilidade do processo e alterou-se também o set point do mesmo, de modo a produzir diferentes composições de ácido acético. Para estas alterações ao set point observou-se novamente a capacidade do processo em responder e alcançar as condições impostas, onde se concluiu que o controlo da temperatura no prato 2 é a variável que condiciona a velocidade de resposta em atingir o set point desejado, uma vez que é a variável que requer mais tempo a estabilizar.

A simulação de processos desempenha assim um papel crítico em vários setores ao fornecer um ambiente virtual para modelar, analisar e otimizar processos antes da sua implementação, permitindo identificar ineficiências e otimizar operações sem a necessidade de testes físicos dispendiosos. Isso permite que as empresas tomem decisões informadas que levam à economia de custos, ajudando também a identificar riscos e perigos potenciais em um sistema antes que

eles ocorram na vida real, essa capacidade preditiva é inestimável para garantir segurança, conformidade e evitar acidentes. Permite testar diferentes cenários e condições em ambiente controlado, fornecendo dados necessários para tomada de decisões sobre design, operações e solução de problemas. Para desenvolvimento de novos produtos ou processos, a simulação pode ser usada para validar designs antes de se comprometer com protótipos dispendiosos. Simulações podem ser usadas para avaliar o impacto ambiental de vários processos, ajudando as empresas a desenvolver práticas sustentáveis minimizando o desperdício, reduzindo o consumo de energia e garantindo a conformidade com as regulamentações ambientais. Em resumo, a simulação de processos é uma poderosa ferramenta para melhorar a eficiência, reduzir custos, garantir a segurança e otimizar as operações, permitindo que as empresas planejem, testem e melhorem os processos antes de implementar mudanças no mundo real, permitindo assim maior confiança para realizar investimentos.

10. Referências

1. Du Y, Schuur B, Kersten SRA, Brilman DWF. Opportunities for switchable solvents for lipid extraction from wet algal biomass: An energy evaluation. *Algal Res.* 2015;11:271-283. doi:10.1016/j.algal.2015.07.004
2. Garcia Alba L, Torri C, Samori C, et al. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept. In: *Energy and Fuels.* Vol 26. ; 2012:642-657. doi:10.1021/ef201415s
3. Luque L, Westerhof R, Van Rossum G, et al. Pyrolysis based bio-refinery for the production of bioethanol from demineralized ligno-cellulosic biomass. *Bioresour Technol.* 2014;161:20-28. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.009
4. Van Putten RJ, Van Der Waal JC, De Jong E, Rasrendra CB, Heeres HJ, De Vries JG. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chem Rev.* 2013;113(3):1499-1597. doi:10.1021/cr300182k
5. Zakzeski J, Bruijninx PCA, Jongerius AL, Weckhuysen BM. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem Rev.* 2010;110(6):3552-3599. doi:10.1021/cr900354u
6. Pal P, Nayak J. Acetic Acid Production and Purification: Critical Review Towards Process Intensification. *Separation and Purification Reviews.* 2017;46(1):44-61. doi:10.1080/15422119.2016.1185017
7. Vidra A, Németh Á. Bio-produced acetic acid: A review. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering.* 2018;62(3):245-256. doi:10.3311/PPch.11004
8. Ajikumar PK, Tyo K, Carlsen S, Mucha O, Phon TH, Stephanopoulos G. Terpenoids: Opportunities for biosynthesis of natural product drugs using engineered microorganisms. *Mol Pharm.* 2008;5(2):167-190. doi:10.1021/mp700151b
9. Straathof AJJ. Transformation of biomass into commodity chemicals using enzymes or cells. *Chem Rev.* 2014;114(3):1871-1908. doi:10.1021/cr400309c
10. Angenent LT, Karim K, Al-Dahhan MH, Wrenn BA, Domínguez-Espinosa R. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends Biotechnol.* 2004;22(9):477-485. doi:10.1016/j.tibtech.2004.07.001
11. Corma Canos A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem Rev.* 2007;107(6):2411-2502. doi:10.1021/cr050989d
12. Li X, Luque-Moreno LC, Oudenhoven SRG, Rehmann L, Kersten SRA, Schuur B. Aromatics extraction from pyrolytic sugars using ionic liquid to enhance sugar fermentability. *Bioresour Technol.* 2016;216:12-18. doi:10.1016/j.biortech.2016.05.035

13. Kiss AA, Lange JP, Schuur B, Brilman DWF, van der Ham AGJ, Kersten SRA. Separation technology—Making a difference in biorefineries. *Biomass Bioenergy*. 2016;95:296-309. doi:10.1016/j.biombioe.2016.05.021
14. Mordor Intelligence, MI. (2022). ACETIC ACID MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2022 - 2027). Consultado a 17 de Agosto de 2024. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/acetic-acid-market>
15. Grand View Research, GVR. (2022). Acetic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Vinyl Acetate Monomer, Acetic Anhydride, Acetate Esters, Ethanol), By Region, And Segment Forecasts, 2022 – 2030. Consultado a 17 de Agosto de 2024. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/acetic-acid-market>
16. GlobeNewswire by notiyed, GN. (2023). Acetic Acid Market Size – USD 12.48 Billion in 2018, CAGR of 6.2%, Acetic Acid Industry Trends – Growing demand for textiles and packaging in China. Consultado a 17 de Agosto de 2024. Disponível em: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/01/07/1967588/0/en/Acetic-Acid-Market-To-Reach-USD-21-65-Billion-By-2027-Reports-And-Data.html>
17. Vantage Market Research, VMR. (2023). Acetic Acid Market - Global Industry Assessment & Forecast. Consultado a 17 de Agosto de 2024. Disponível em: <https://www.vantagemarketresearch.com/industry-report/acetic-acid-market-1914>
18. Precedence Research, PR. (2023). Acetic Acid Market (By Application: Vinyl Acetate Monomer, Acetic Anhydride, Acetate Esters, Purified Terephthalic Acid, Ethanol, Others; By End-Use: Food and beverages, Paints and coating, Plastics & Polymers, Pharmaceutical, Chemicals, Others) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2022-2030. Consultado a 17 de Agosto de 2024. Disponível em: <https://www.precedenceresearch.com/acetic-acid-market>
19. Tan, San Chiang. Vinegar fermentation. Louisiana State University Master's Theses. Department of Food Science, LSU Master's Theses, 1225. 2005. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses/1225
20. Johnson JA, Rocke AJ. The Quiet Revolution: Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry. *Am Hist Rev*. 1995;100(1):177. doi:10.2307/2168053
21. Rulev AY, Ponomarev DA. Mikhail Kucherov: “The Experiment Confirmed my Hypothesis.” *Angewandte Chemie - International Edition*. 2019;58(24):7914-7920. doi:10.1002/anie.201813398
22. Sano KI, Uchida H, Wakabayashi S. *A New Process for Acetic Acid Production by Direct Oxidation of Ethylene*. Vol 3.; 1999.
23. Han S, Shin K, Henkelman G, Buddie Mullins C. Selective Oxidation of Acetaldehyde to Acetic Acid on Pd-Au Bimetallic Model Catalysts. *ACS Catal*. 2019;9(5):4360-4368. doi:10.1021/acscatal.9b00079
24. Rajeshwaran P, Trouvé J, Youssef K, Gramage-Doria R. Sustainable Wacker-Type Oxidations. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2022;61(50). doi:10.1002/anie.202211016

25. Jira R. Acetaldehyde from ethylene - A retrospective on the discovery of the wacker process. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2009;48(48):9034-9037. doi:10.1002/anie.200903992
26. Kumar Dutta D. *Carbonylation of Methanol to Produce Acetic Acid: A Versatile Reaction to Study*. Vol 95.; 2018.
27. Ren Z, Lyu Y, Feng S, Song X, Ding Y. A highly efficient single site Rh-POL-PPh₃ catalyst for heterogeneous methanol carbonylation. *Molecular Catalysis*. 2017;442:83-88. doi:10.1016/j.mcat.2017.09.007
28. Yoneda N, Kusano S, Yasui M, Pujado P, Wilcher S. *Recent Advances in Processes and Catalysts for the Production of Acetic Acid*. Vol 221.; 2001.
29. Haynes A. Acetic acid synthesis by catalytic carbonylation of methanol. *Top Organomet Chem*. 2006;18:179-205. doi:10.1007/3418_021
30. Thomas CM, Süß-Fink G. Ligand effects in the rhodium-catalyzed carbonylation of methanol. *Coord Chem Rev*. 2003;243(1-2):125-142. doi:10.1016/S0010-8545(03)00051-1
31. Kinnunen T, Laasonen K. *Reaction Mechanism of the Reductive Elimination in the Catalytic Carbonylation of Methanol. A Density Functional Study*. Vol 628.; 2001. www.elsevier.nl/locate/jorganchem
32. Sunley GJ, Watson DJ. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium. The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid. *Catal Today*. 2000;58(4):293-307. doi:10.1016/S0920-5861(00)00263-7
33. Haynes A, Maitlis PM, Morris GE, et al. Promotion of Iridium-Catalyzed Methanol Carbonylation: Mechanistic Studies of the Cativa Process. *J Am Chem Soc*. 2004;126(9):2847-2861. doi:10.1021/ja039464y
34. Saha, P.; Banerjee, S. Optimization of process parameters for vinegar production using banana fermentation. *International Journal of Research in Engineering and Technology* 2013, 2, 501. doi:10.15623/ijret.2013.0209076
35. Gullo M, Verzelloni E, Canonico M. Aerobic submerged fermentation by acetic acid bacteria for vinegar production: Process and biotechnological aspects. *Process Biochemistry*. 2014;49(10):1571-1579. doi:10.1016/j.procbio.2014.07.003
36. Wang Z, Yan M, Chen X, et al. Mixed culture of *Saccharomyces cerevisiae* and *Acetobacter pasteurianus* for acetic acid production. *Biochem Eng J*. 2013;79:41-45. doi:10.1016/j.bej.2013.06.019
37. Ho CW, Lazim AM, Fazry S, Zaki UKHH, Lim SJ. Varieties, production, composition and health benefits of vinegars: A review. *Food Chem*. 2017;221:1621-1630. doi:10.1016/j.foodchem.2016.10.128

38. Xu Z, Shi Z, Jiang L. Acetic and Propionic Acids. In: *Comprehensive Biotechnology, Second Edition*. Vol 3. Elsevier Inc.; 2011:189-199. doi:10.1016/B978-0-08-088504-9.00162-8
39. Raspor P, Goranovič D. Biotechnological applications of acetic acid bacteria. *Crit Rev Biotechnol*. 2008;28(2):101-124. doi:10.1080/07388550802046749
40. Rogers P, Chen JS, Zidwick MJ. Organic Acid and Solvent Production. In: *The Prokaryotes*. Springer New York; 2006:511-755. doi:10.1007/0-387-30741-9_19
41. Hutkins, R. W. Vinegar Fermentation. In: *Microbiology and Technology of Fermented Foods*. (pp. 397–417). Blackwell Publishing, USA. 2006. doi:10.1002/9780470277515.ch11
42. Hidalgo C, García D, Romero J, Mas A, Torija MJ, Mateo E. Acetobacter strains isolated during the acetification of blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) wine. *Lett Appl Microbiol*. 2013;57(3):227-232. doi:10.1111/lam.12104
43. Gullo M, Verzelloni E, Canonico M. Aerobic submerged fermentation by acetic acid bacteria for vinegar production: Process and biotechnological aspects. *Process Biochemistry*. 2014;49(10):1571-1579. doi:10.1016/j.procbio.2014.07.003
44. Tesfaye, W., Morales, M. L., García-Parrilla, M. C., Troncoso, A. M. Wine vinegar: Technology, authenticity and quality evaluation. *Trends in Food Science and Technology*. 13(1), pp. 12–21. 2002. doi:10.1016/S0924-2244(02)00023-7
45. Hromatka, O., Ebner, H. Vinegar by Submerged Oxidative Fermentation. *Industrial & Engineering Chemistry*. 51(10), pp. 1279–1280. 1959. doi:10.1021/ie50598a033
46. Bhatt, R. P., Thakore, P. S. B., Engg, L. D. C. Extractive Distillation of Acetic Acid from its Dilute Solution using Lithium Bromide. *International Journal of Scientific Engineering and Technology*. 1(2), pp. 46–50. 2012.
47. Patil, K. D., Kulkarni, B. D. Review of Recovery Methods for Acetic Acid from Industrial Waste Streams by Reactive Distillation. *Journal of Water Pollution & Purification Research*. 1(2), pp. 13–18. 2014.
48. Gangadwala J, Radulescu G, Kienle A, Steyer F, Sundmacher K. New processes for recovery of acetic acid from waste water. *Clean Technol Environ Policy*. 2008;10(3):245-254. doi:10.1007/s10098-007-0101-z
49. Lei Z, Li C, Li Y, Chen B. Separation of acetic acid and water by complex extractive distillation. *Sep Purif Technol*. 2004;36(2):131-138. doi:10.1016/S1383-5866(03)00208-9
50. Demiral, H., Recovery of acetic acid from waste streams by extractive distillation. *Water Sci Technol*, 2003. 47(10). pp. 183-8.
51. Xu, Z.P., Removal of Acetic Acid from Water by Catalytic Distillation. Part 1: Experimental Studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1999. 77: p. 676-681.

52. Singh A, Tiwari A, Mahajani SM, Gudi RD. Recovery of acetic acid from aqueous solutions by reactive distillation. *Ind Eng Chem Res.* 2006;45(6):2017-2025. doi:10.1021/ie0505514
53. Singh A, Tiwari A, Bansal V, Gudi RD, Mahajani SM. Recovery of acetic acid by reactive distillation: Parametric study and nonlinear dynamic effects. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research.* Vol 46. ; 2007:9196-9204. doi:10.1021/ie071070i
54. Reyhanitash E, Brouwer T, Kersten SRA, van der Ham AGJ, Schuur B. Liquid–liquid extraction-based process concepts for recovery of carboxylic acids from aqueous streams evaluated for dilute streams. *Chemical Engineering Research and Design.* 2018;137:510-533. doi:10.1016/j.cherd.2018.07.038
55. Ijmker HM, Gramblička M, Kersten SRA, Van Der Ham AGJ, Schuur B. Acetic acid extraction from aqueous solutions using fatty acids. *Sep Purif Technol.* 2014;125:256-263. doi:10.1016/j.seppur.2014.01.050
56. Sofiya K, Poonguzhali E, Kapoor A, Delfino P, Prabhakar S. Separation of carboxylic acids from aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science and Research.* 2019;5(3):233-239. doi:10.22079/JMSR.2018.88804.1199
57. Wee SL, Tye CT, Bhatia S. Membrane separation process-Pervaporation through zeolite membrane. *Sep Purif Technol.* 2008;63(3):500-516. doi:10.1016/j.seppur.2008.07.010
58. Hong H, Chen L, Zhang Q, Zhang Z. Acetic acid/water separation by pervaporation with silica filled PDMS membrane. *Polym Eng Sci.* 2011;51(5):819-825. doi:10.1002/pen.21894
59. King, C.J. 1981. Separation Processes. (2nd ed.). McGraw-Hill Book Company. pp. 325-359.
60. Wang SJ, Wong DSH. Online switching of entrainers for acetic acid dehydration by heterogeneous azeotropic distillation. *J Process Control.* 2013;23(1):78-88. doi:10.1016/j.jprocont.2012.09.009
61. Chien IL, Zeng KL, Chao HY, Liu JH. Design and control of acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation. *Chem Eng Sci.* 2004;59(21):4547-4567. doi:10.1016/j.ces.2004.06.041
62. Wang SJ, Lee CJ, Jang SS, Shieh SS. Plant-wide design and control of acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation and divided wall distillation. *J Process Control.* 2008;18(1):45-60. doi:10.1016/j.jprocont.2007.05.008
63. Roque LR, Pinto RR, de Oliveira LH, Rabelo SC. Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of water + acetic acid+ acetate esters at 293.2 K and 303.2 K and \approx 95 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 2018;463:34-47. doi:10.1016/j.fluid.2018.02.003
64. Xiao X, Wang L, Ding G, Li X. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Water + Acetic Acid + Propyl Acetate. Published online 2006. doi:10.1021/je050409
65. Miao X, Zhang H, Wang T, He M. Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + methyl tert-butyl ether. *J Chem Eng Data.* 2007;52(3):789-793. doi:10.1021/je060409p

66. Ince E, Lalikoglu M, Constantinescu D. Liquid phase equilibria of the water + acetic acid + dimethyl carbonate ternary system at several temperatures. *J Chem Eng Data*. 2014;59(11):3353-3358. doi:10.1021/je500332k
67. Hu S, Chen Q lin, Zhang B jian, Liang Y lan, Gao X nong. Liquid-liquid equilibrium of the ternary system water + acetic acid + sec-butyl acetate. *Fluid Phase Equilib*. 2010;293(1):73-78. doi:10.1016/j.fluid.2010.01.005
68. Esquelvel, M.M. and Bemardo-Gil, M.G., Liquid-liquid equilibria for the systems water-alcohols-acetic acid, *Fluid Phase Equilibria*, 1990;57:307-316. doi:10.1016/0378-3812(90)85129-X
69. Cháfer A, Lladosa E, de la Torre J, Burguet MC. Study of liquid-liquid equilibrium of the systems isobutyl acetate + acetic acid + water and isobutyl alcohol + acetic acid + water at different temperatures. *Fluid Phase Equilib*. 2008;271(1-2):76-81. doi:10.1016/j.fluid.2008.07.001
70. Fahim, M.A. and Al-Muhtsaeb, S.A., Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 2-Methyl-2-butanol. *J Chem Eng Data*. 1996;41(6):1311-1314. doi:10.1021/je960145e
71. Hadlich de Oliveira L, Morgado GP, Boni R, Roque LR, Pinto RR, Rabelo SC. Liquid-liquid equilibrium data and thermophysical properties for ternary systems composed of water, acetic acid and different solvents. *Fluid Phase Equilib*. 2019;482:48-63. doi:10.1016/j.fluid.2018.10.021
72. Correa, J.M., Blanco, A. And Arce, A., Liquid-Liquid Equilibria of the System Water + Acetic Acid + Methyl Isopropyl Ketone between 25 and 55 °C. *J Chem Eng Data*. 1989;34(4):415-419. doi:10.1021/JE00058A013
73. Liu D, Li L, Luo L, Chen Y. Liquid-Liquid Phase Equilibria for the Ternary Water + Acetic Acid + 3,3-Dimethyl-2-butanone System at (298.15, 313.15 and 323.15) K. *J Chem Eng Data*. 2015;60(11):3187-3192. doi:10.1021/acs.jced.5b00370
74. Saien J, Mozafarvandi M, Daliri S, Norouzi M. (Liquid + liquid) equilibria for the ternary (water + acetic acid + toluene) system at different temperatures: Experimental data and correlation. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013;57:76-81. doi:10.1016/j.jct.2012.08.017
75. Boddu VM, Krishnaiah A, Viswanath DS. Liquid-liquid equilibria of the benzene + water + acetic acid ternary system and solubility of benzene in water: Effect of calcium chloride. *J Chem Eng Data*. 2001;46(5):1172-1175. doi:10.1021/je000196i
76. Lei F, Wang Q, Gong X, Shen B, Mao B, Ye X. Liquid-liquid equilibrium for ternary system water + cyclohexane + acetic acid at (303.2 to 333.2) K. *J Chem Eng Data*. 2013;58(12):3489-3493. doi:10.1021/je400704a
77. Arabi A, Mahmoudi J, Saradar H, Jafarzade A, Ghasemi M. Liquid+liquid equilibria of ternary water+carboxylic acid+solvent systems at 288.15 K. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2011;28(3):917-922. doi:10.1007/s11814-010-0425-y

78. Männistö M, Pokki JP, Haapaniemi H, Alopaeus V. Quaternary, Ternary and Binary LLE Measurements for 2-Methoxy-2-methylbutane + Furfural + Acetic Acid + Water at Temperatures between 298 and 341 K. *J Chem Eng Data*. 2016;61(11):3730-3739. doi:10.1021/acs.jced.6b00150
79. Zhang H, Liu G, Li C, Zhang L. Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + cyclopentyl methyl ether (cpme) system at different temperatures. *J Chem Eng Data*. 2012;57(11):2942-2946. doi:10.1021/je300676w
80. Klimenko K, Inês JM, Esperança JMSS, Aires-De-Sousa J, Carrera GVSM. SelinfDB: A Database of Selectivity at Infinite Dilution for Liquid-Liquid Extraction. *Ind Eng Chem Res*. 2021;60(22):8209-8217. doi:10.1021/acs.iecr.1c00326
81. Kürüm S, Fonyo Z, Kut M. Design strategy for acetic acid recovery. *Chem Eng Commun*. 1995;136(1):161-176. doi:10.1080/00986449508936359
82. Abrams DS, Prausnitz JM. *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New P Texpression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. Vol 21.; 1975.
83. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.G. 1999. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. (3rd ed.). Prentice Hall PTR. pp. 287-293.
84. Chang W, Guan G, Li X, Yao H. Isobaric vapor-liquid equilibria for water + acetic acid + (n-pentyl acetate or isopropyl acetate). *J Chem Eng Data*. 2005;50(4):1129-1133. doi:10.1021/je049711t
85. Intratec, Intratec Solutions, LLC. (2024). MTBE Prices | Current and Forecast. Consultado a 25 de Junho de 2024. Disponível em: <https://www.intratec.us/chemical-markets/mtbe-price>
86. Chemanalyst, CA. (2024). N_Propyl Acetate Price Trend and Forecast. Consultado a 25 de Junho de 2024. Disponível em: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/n-propyl-acetate-1133>
87. Intratec, Intratec Solutions, LLC. (2024). Diethyl Ether Prices | Historical and Current. Consultado a 25 de Junho de 2024. Disponível em: <https://www.intratec.us/chemical-markets/diethyl-ether-price>

11. Anexos

Anexo 1 – Curvas de Equilíbrio Líquido-Líquido

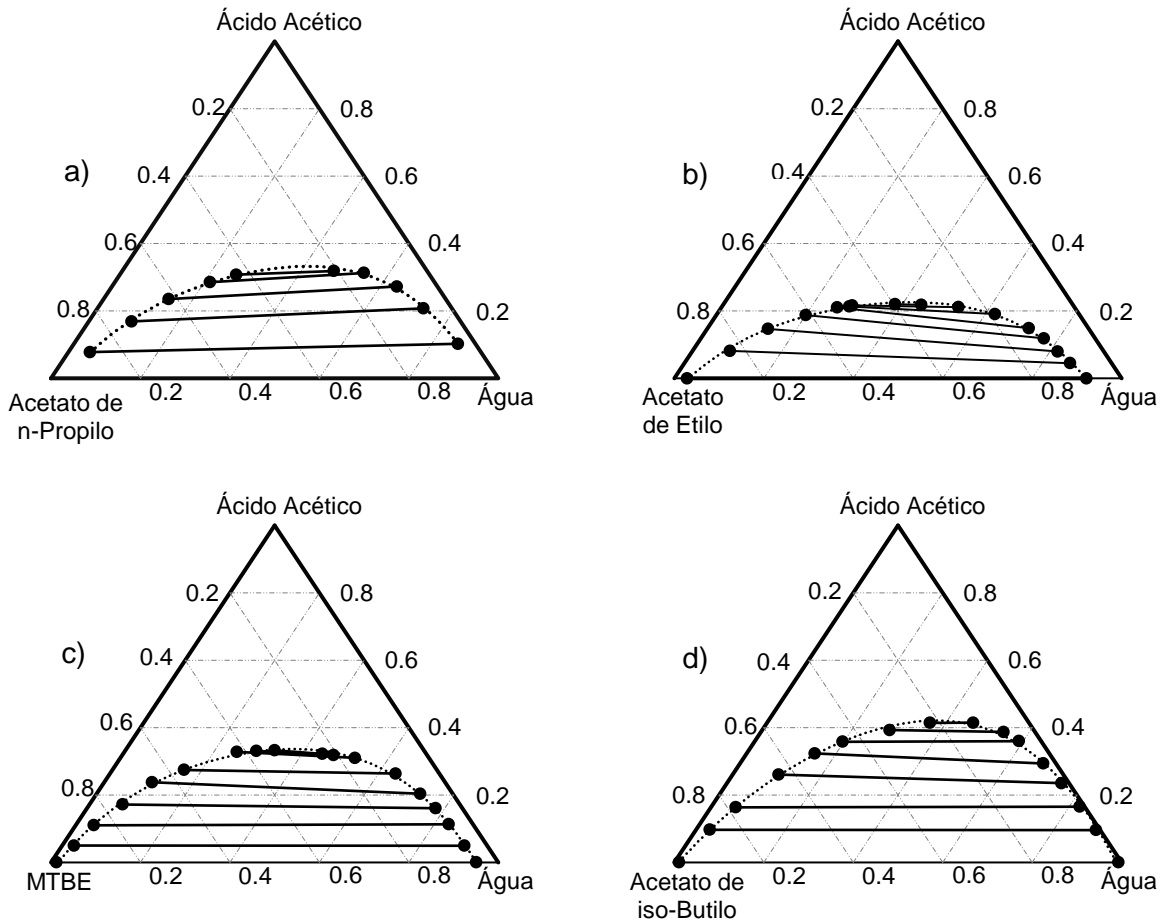


Figura 11.1 – Curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema água-ácido acético e: a) acetato de n-propilo a 25 °C; b) acetato de etilo a 20 °C; c) MTBE a 20 °C; d) acetato de iso-butilo a 20 °C.

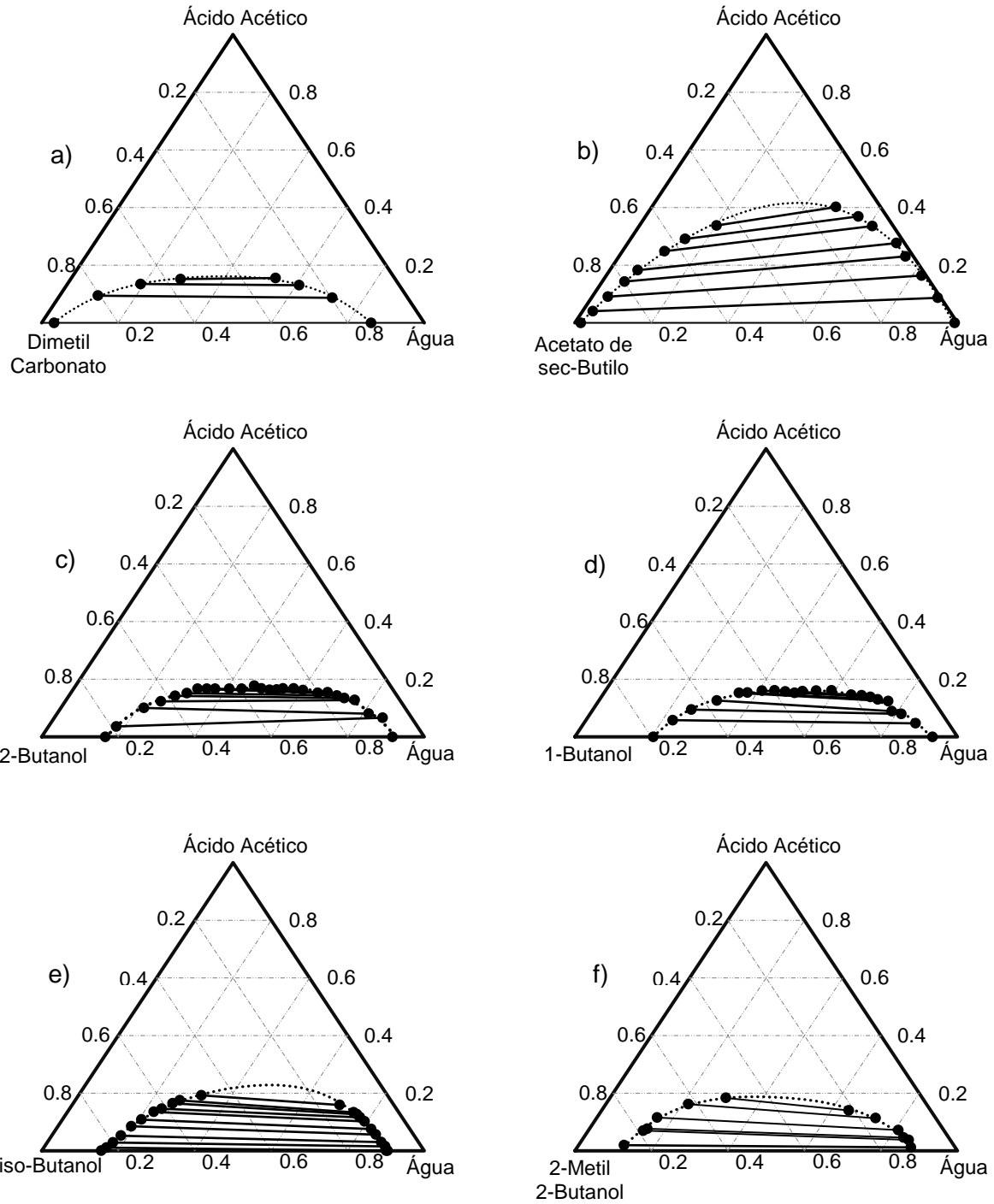


Figura 11.2 – Curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema água-ácido acético e: a) dimetil carbonato a 25 °C; b) acetato de sec-butilo a 25 °C; c) 2-butanol a 30 °C; d) 1-butanol a 30 °C; e) iso-butanol a 10 °C; f) 2-metil 2-butanol a 25 °C.

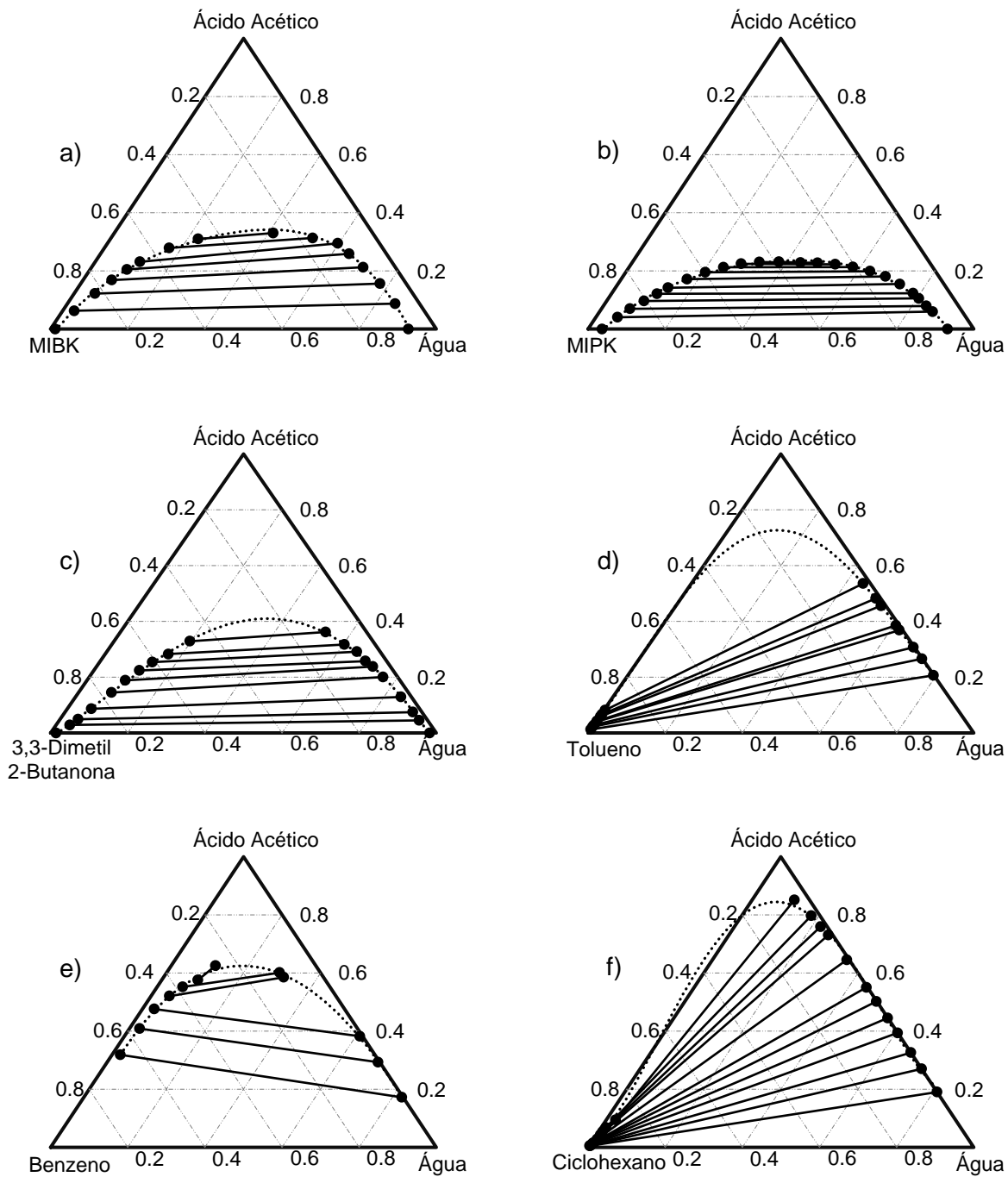


Figura 11.3 – Curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema água-ácido acético e: a) MIBK a 20 °C; b) MIPK a 25 °C; c) 3,3-dimetil 2-butanona a 25 °C; d) tolueno a 25 °C; e) benzeno a 30 °C; f) ciclohexano a 30 °C.

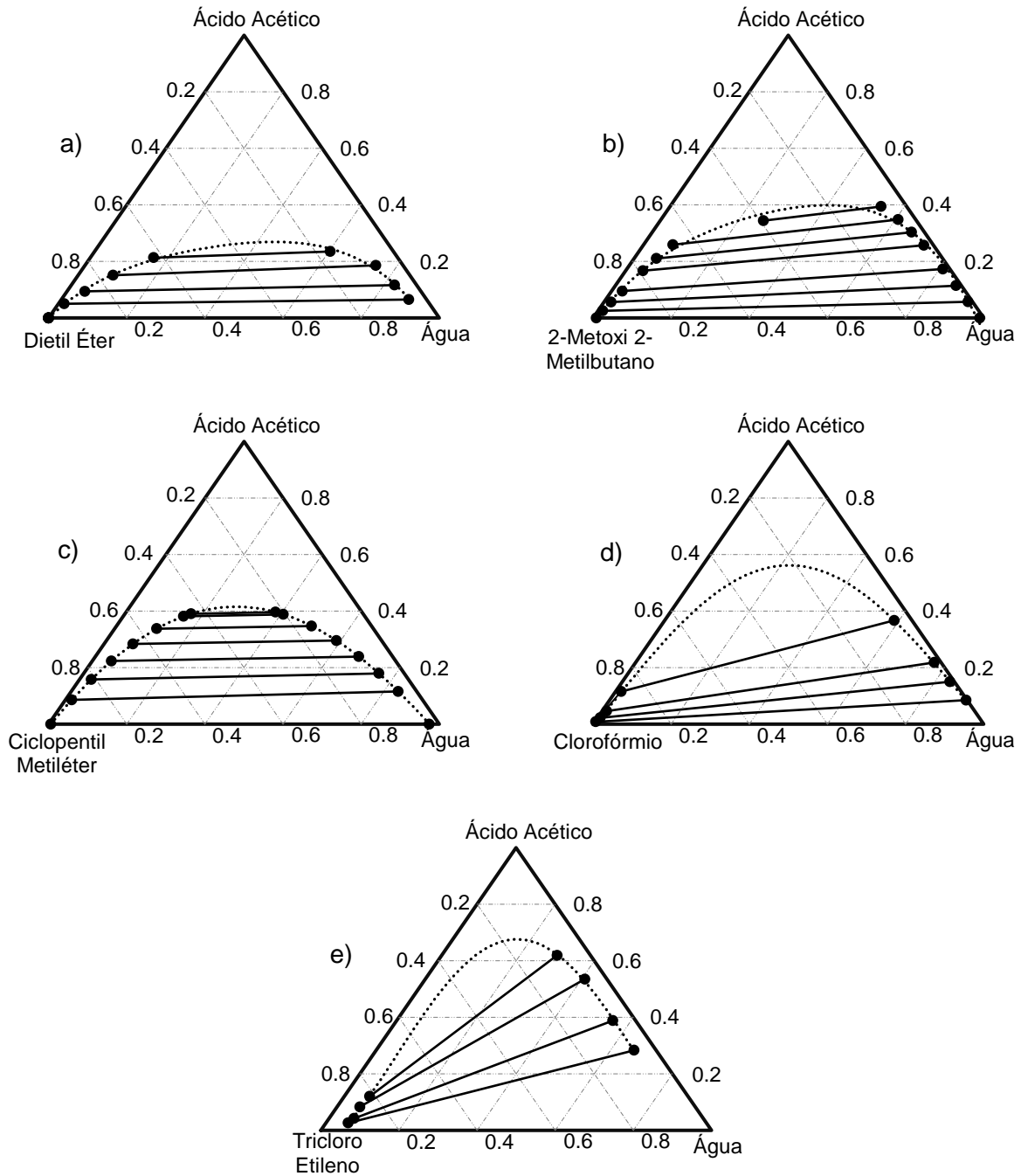


Figura 11.4 – Curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema água - ácido acético e: a) dietil éter a 15 °C; b) 2-metoxi 2-metilbutano a 25 °C; c) ciclopentil metiléter a 25 °C; d) clorofórmio a 15 °C; e) tricloro etileno a 15 °C.

Anexo 2 – Análises de Sensibilidade

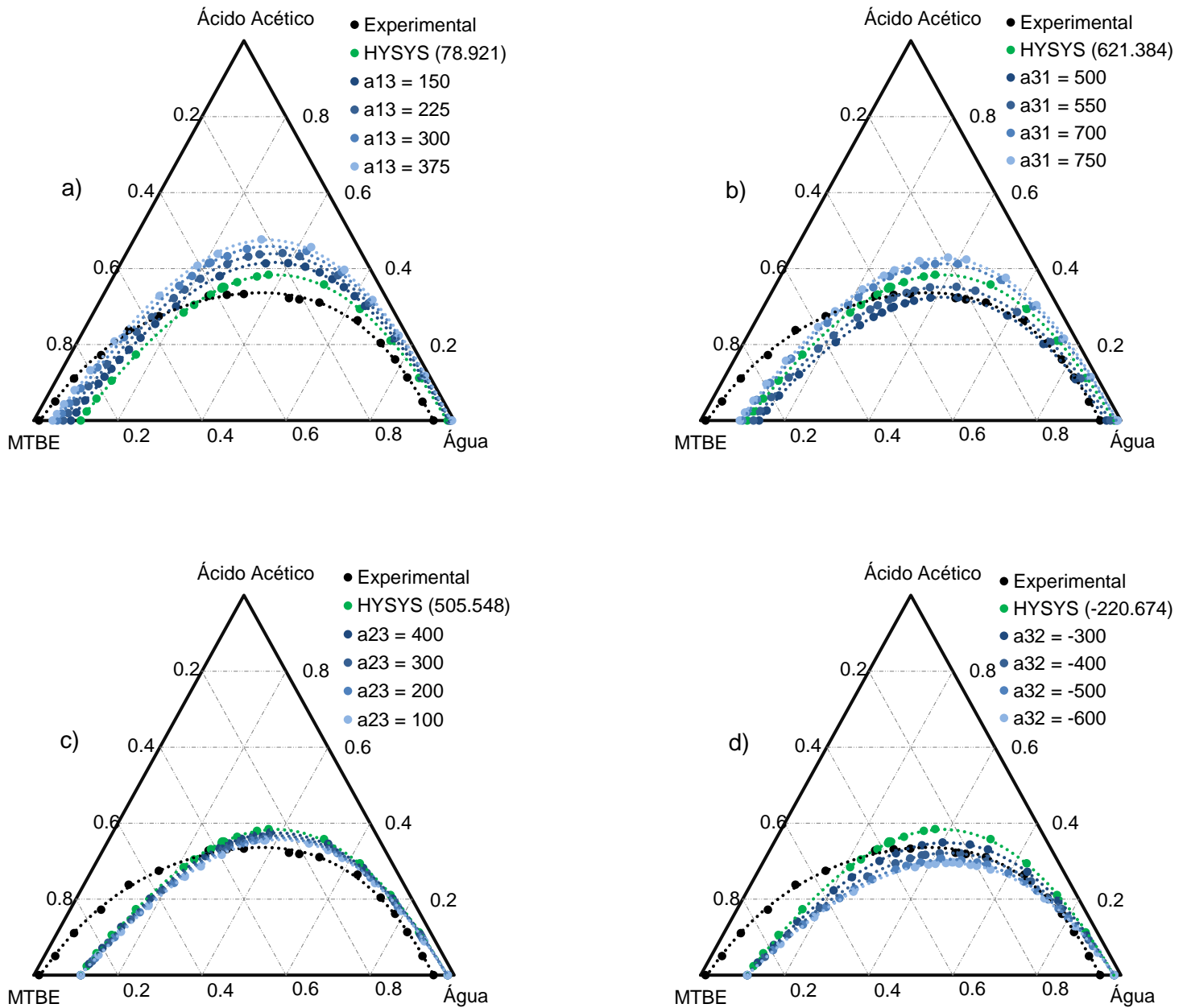


Figura 11.5 – Análise de sensibilidade para o sistema água – ácido acético – MTBE a 20 °C para o parâmetro: a) a_{13} ; b) a_{31} ; c) a_{23} e d) a_{32} .

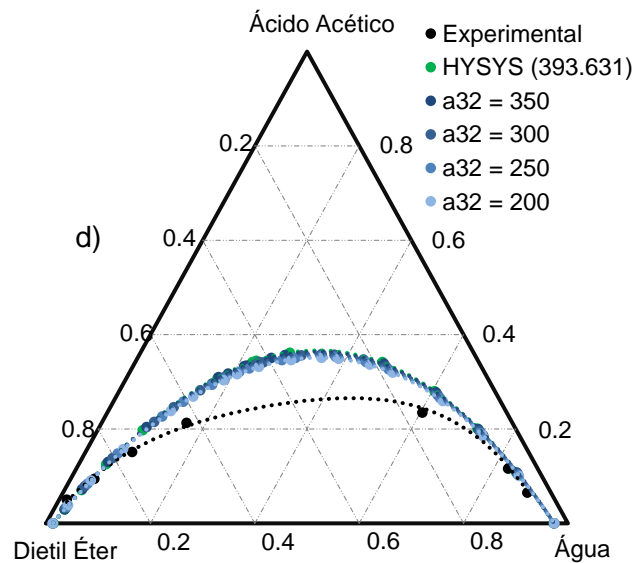
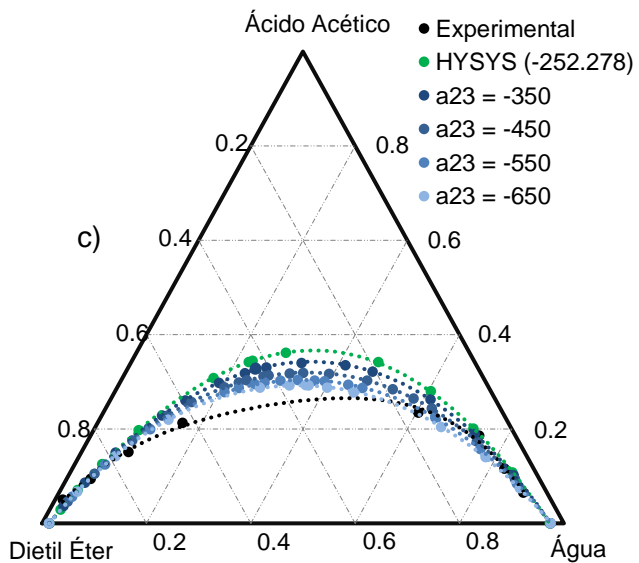
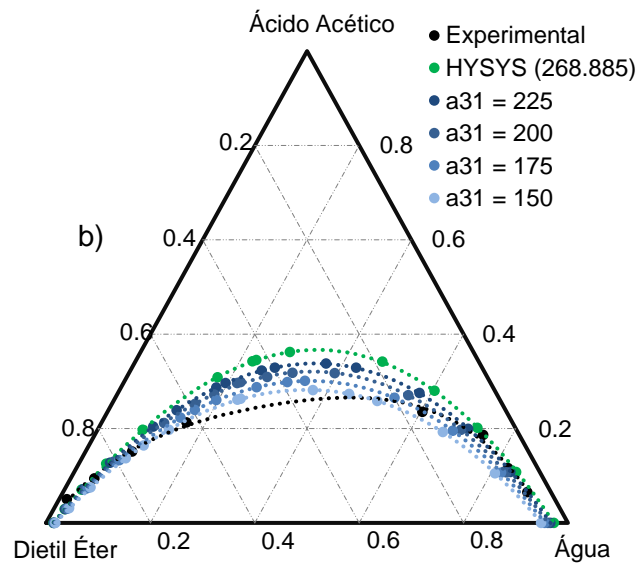
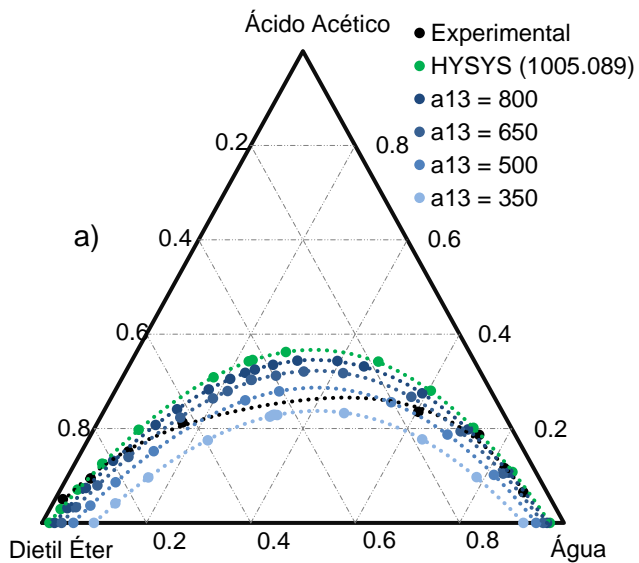


Figura 11.6 – Análise de sensibilidade para o sistema água – ácido acético – dietil éter a 15 °C para o parâmetro: a) a₁₃; b) a₃₁; c) a₂₃ e d) a₃₂.