



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia Química

JOSÉ OSCAR FERREIRA DIAS DA SILVA

**PRODUÇÃO DE ACETATO DE ETILA COM DESTILAÇÃO REATIVA**

CAMPINAS - SP

2019

JOSÉ OSCAR FERREIRA DIAS DA SILVA

PRODUÇÃO DE ACETATO DE ETILA COM DESTILAÇÃO REATIVA

*Dissertação apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química da  
Universidade Estadual de Campinas como  
parte dos requisitos exigidos para  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.*

Supervisor/Orientador: ADILSON PIRES AFONSO

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO  
ALUNO JOSÉ OSCAR FERREIRA DIAS DA  
SILVA, E ORIENTADA PELO PROF. DR.  
ADILSON PIRES AFONSO.

CAMPINAS – SP

2019

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Si38p Silva, José Oscar Ferreira Dias da, 1973-  
Produção de acetato de etila com destilação reativa / José Oscar Ferreira  
Dias da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Adilson Pires Afonso.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Mistura. 3. Cinética química. 4. Reações químicas. 5.  
Processos químicos. I. Afonso, Adilson Pires, 1955-. II. Universidade Estadual  
de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Production of ethyl acetate using reactive distillation

**Palavras-chave em inglês:**

Distillation

Mixture

Chemical kinetics

Chemical reactions

Chemical processes

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Adilson Pires Afonso [Orientador]

Antonio Carlos Luz Lisbôa

José Luís de Paiva

**Data de defesa:** 31-05-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-2906-2603>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4964667591515817>

Folha de Aprovação da Defesa de Tese de Mestrado defendida por José Oscar Ferreira Dias da Silva aprovada em 31 de maio de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Adilson Pires Afonso  
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa  
FEQ / UNICAMP

Dr. José Luís de Paiva  
Escola Politécnica / USP

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação à minha família, a minha esposa Mara Lúcia Kanashiro e ao meu filho Gustavo Kanashiro Gueiros Dias, que sempre me apoiaram e tiveram paciência durante a execução deste trabalho.

Dedico, também, aos meus irmãos Samuel Ferreira Dias da Silva e Cesar Augusto Ferreira Dias da Silva, pelo companheirismo e pela força de sempre.

Dedico este trabalho à memória de meus queridos pais, Manoel Dias da Silva e Hilda Ferreira da Silva, que me ensinaram o caminho certo a ser percorrido nesta vida, sempre me encorajando a buscar e vencer novos desafios, o qual, entendo que este é só mais um.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado força e saúde para não desistir e vencer mais esta etapa da minha vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Adilson Pires Afonso pelo apoio e sabedoria com que me orientou.

Agradeço ao Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa pela orientação em geral e também pelas suas aulas e lição de vida.

Agradeço aos demais Professores Doutores da FEQ, pelas ótimas aulas, as quais somaram e me nortearam na execução deste trabalho.

## RESUMO

O processo de separação de misturas homogêneas e não ideais é um problema comum nas indústrias. A separação de misturas complexas pode ser realizada a baixa pressão, para evitar a degradação de componentes sensíveis ou ainda, com a utilização de destilação com reação química para eliminar azeótropos e/ou aumentar a volatilidade relativa dos componentes a serem separados.

A destilação reativa é uma técnica utilizada há muitos anos na indústria, porém, somente recentemente é que a modelagem matemática do problema permitiu que se desenvolvessem algoritmos para calcular e simular o processo de destilação em que ocorre simultaneamente o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio químico. Neste contexto, a destilação reativa é uma das aplicações industriais mais efetivas para separar misturas complexas, uma vez que é baseada no conceito de reatores multifuncionais, isto é, na combinação de reações químicas com a destilação fracionada em um mesmo equipamento.

A destilação reativa pode ser aplicada em uma infinidade de reações químicas, tais como:

Acetilação, condensação de ALDOL, alquilação, aminação, desidratação, esterificação, eterificação, hidrólise, isomerização, oligomerização, transesterificação, entre outros.

O simulador de processo *ASPENPLUS*® foi utilizado para simular as destilações com reação de esterificação da mistura de etanol com ácido acético, obtendo acetato de etila e água.

Palavras Chave: Destilação com reação química, destilação reativa, Simulação em estado estacionário, Produção de acetato de etila a partir de etanol com ácido acético.

## ABSTRACT

The separation process of homogeneous and non ideal mixtures is a common problem in chemical industries. The complex mixture separations may happen at low pressure to prevent thermal degradation or using reactive distillation to eliminate existing azeotropes and/or in order to increase the relative volatility of the components to be separated.

Reactive distillation has been used in industrial applications for many years ago, but only recently, with the availability of mathematical models, it is possible to develop algorithms in order to calculate and to simulate the distillation process where the vapor-liquid and the chemical equilibria occur simultaneously. So, in this way, reactive distillation is one of the most effective industrial applications in order to separate complex mixtures, since it is based on the concept of multifunction reactors or, in other words, on the combination of chemical reactors with fractionating distillation in a single equipment.

Reactive distillation may be applied in a multitude of chemical reactions such as: Acetylation, aldol condensation, alkylation, amination, dehydration, esterification, etherification, hydrolysis, isomerization, oligomerization, transesterification, and many others.

The ASPENPLUS® process simulator was used to simulate the distillation esterification reaction with the mixture of ethanol with acetic acid to give ethyl acetate and water

Key Words: chemical reaction with distillation, reactive distillation simulation in steady state production of ethyl acetate from ethanol with acetic acid.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Divisão de uma coluna de destilação reativa em três secções.....	20
<b>Figura 2.2.</b> Esquemas de processamento para a reação $A + B \leftrightarrow C + D$ .....	27
<b>Figura 2.3.</b> Esquemas de processamento para a produção de acetato de metila.....	29
<b>Figura 2.4.</b> Complexidade do processo de destilação reativa: escalas de tempo e de comprimento .....	41
<b>Figura 2.5.</b> Complexidade do modelo utilizado nas simulações do processo de destilação reativa.....	44
<b>Figura 2.6.</b> Estágio de equilíbrio j.....	45
<b>Figura 2.7.</b> Coluna de destilação multiestágios.....	45
<b>Figura 5.1.</b> – Configuração da coluna de destilação reativa.....	59
<b>Figura 5.2.</b> – Figura esquemática de um estágio da coluna de destilação reativa.....	60
<b>Figura 6.1.</b> – Fluxograma de processo da instalação.....	64

### GRÁFICOS

<b>Gráfico 6.1</b> – Comportamento de temperatura na coluna reativa utilizando UNIQUAC....	65
<b>Gráfico 6.2</b> – Composição de fase líquida na coluna reativa utilizando UNIQUAC.....	65
<b>Gráfico 6.3</b> – Composição de fase vapor na coluna reativa utilizando UNIQUAC.....	65
<b>Gráfico 6.4</b> – Comportamento de temperatura na coluna reativa utilizando WILSON.....	67
<b>Gráfico 6.5</b> – Composição de fase líquida na coluna reativa utilizando WILSON.....	67
<b>Gráfico 6.6</b> – Composição de fase vapor na coluna reativa utilizando WILSON.....	67
<b>Gráfico 6.7</b> – Comportamento de temperatura na coluna reativa utilizando NRTL.....	69
<b>Gráfico 6.8</b> – Composição de fase líquida na coluna reativa utilizando NRTL.....	69
<b>Gráfico 6.9</b> – Composição de fase vapor na coluna reativa utilizando NRTL.....	69
<b>Gráfico 6.10</b> – Comportamento de temperatura na coluna reativa utilizando UNIFAC.....	71
<b>Gráfico 6.11</b> – Composição de fase líquida na coluna reativa utilizando UNIFAC.....	71
<b>Gráfico 6.12</b> – Composição de fase vapor na coluna reativa utilizando UNIFAC.....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 6.1</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando UNQUAC.....	66
<b>Tabela 6.2</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando WILSON.....	68
<b>Tabela 6.3</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando NRTL.....	70
<b>Tabela 6.4</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando UNIFAC.....	72
<b>Tabela 6.5</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando razão de refluxo = 3,1.....	73
<b>Tabela 6.6</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando razão de refluxo = 3,2.....	74
<b>Tabela 6.7</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando razão de refluxo = 3,3.....	75
<b>Tabela 6.8</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando razão de refluxo = 3,4.....	76
<b>Tabela 6.9</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando o método STANDARD.....	77
<b>Tabela 6.10</b> – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando o método azeotrópico.....	78
<b>Tabela 7.1</b> – Tabela de comparação de resultados de produção de acetato de etila X modelos aplicados.....	79
<b>Tabela 7.2</b> – Tabela de comparação de resultados de produção de acetato de etila X razão de refluxo.....	80
<b>Tabela 7.3</b> – Tabela de comparação de resultados de produção de acetato de etila X métodos de convergência.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### ABREVIATURAS

HAc - Ácido Acético

ETHAN-01 – Etanol

ACETI-01 – Ácido Acético

ETHYL-01 – Acetato de Etila

WATER – Água

SULFUR-01 – Ácido Sulfúrico

### SIGLAS

**LHHW** – Langnuir- Hinshelwood- Hogen- Watson

**MTBE** – methyl terc butyl ether ( eter metil terc butílico )

**CSTR** - *continuous stirred tank reactor* (reator do tipo vaso agitado contínuo)

**Depro** - Departamento de Processos Químicos

**ETBE** - *ethyl tert-butyl-ether* (éter etil-terc-butílico)

**FEQ** - Faculdade de Engenharia Química

**MSS** - *multiple steady-states* (múltiplos estados estacionários), multiplicidade de estados estacionários

**NO<sub>x</sub>** - óxidos de nitrogénio

**NRTL** - *non-random, two-liquid*

**ppm** - partes por milhão

**TAME** - *methyl tert-amyl-ether* (éter metil-terc-amílico)

**UNICAMP** - Universidade Estadual de Campinas

## LISTA DE SIMBOLOS

### LETRAS LATINAS

a - atividade

$A_i$  - coeficiente de Antoine

$A_{ij}$ ,  $A_{ji}$  - parâmetros da equação de Wilson e da equação NRTL

B - vazão de produto de fundo

$B_i$  - coeficiente de Antoine

c - número de componentes que participam da reação química

C - número de componentes total do sistema reativo

$C_i$  - coeficiente de Antoine

$C_p$  - calor específico

CP - capacidade calorífica à pressão constante

CV - capacidade calorífica a volume constante

D - vazão de destilado

$D_a$  - número de Damköhler

$E_a$  = energia de ativação

$\Delta H$  - entalpia da reação química

G = taxa de acúmulo de líquido ou energia livre de Gibbs

$\Delta G$  - energia livre de Gibbs da reação química

$\Delta S$  - entropia da reação química

F - número de graus de liberdade do sistema reativo

$F_j$  (ou  $f_j$ ) - vazão de alimentação

f-função

H - entalpia absoluta ou entalpia molar da fase líquida

h – entalpia molar da fase vapor

K ou  $K^P$  - constante de equilíbrio de fases

k ou  $K^R$  – constante da taxa da reação química

krate - constante da taxa da reação química

$K_{eq}$  - constante de equilíbrio termodinâmico da reação química

$L_j$  - vazão de líquido

L - vazão de refluxo

M - inventário de líquido

$m_e$  = número de reações em equilíbrio

$n_c$  = número de componentes

P - pressão

Q - calor, carga térmica

q - calor de reação

r - número de reações químicas independentes presentes no sistema reativo

r - taxa da reação química

rate - taxa da reação química

R - constante dos gases ideais

$R_j^L$  = Razão total da taxa de reação na fase líquida que sai do estágio j e alimenta o estágio abaixo.

$R_j^V$  = Razão total da taxa de reação na fase vapor que sai do estágio j e alimenta o estágio acima

$r_j$  - razão entre vazões

$S_j$  - vazão da retirada lateral

S - entropia absoluta

t - tempo

T - temperatura

$V_j$  - vazão de vapor

$V_i, V_j$  - parâmetros da equação de Wilson

vol - volume

W - número de configurações distintas de um composto químico

x - fração molar na fase líquida

X - fração molar transformada na fase líquida

y - fração molar na fase vapor

Y - fração molar transformada na fase vapor

z - fração molar na alimentação

## LETRAS GREGAS

$\alpha^i$  = coeficiente para cinética que segue a lei exponencial

v - coeficiente estequiométrico

$\epsilon$  - extensão da reação química ( $\xi_{kj}$  = extensão da taxa da reação k)

$\gamma$  - coeficiente de atividade

$\pi_i$  - constante de Henry para o componente i

$\Phi$ - coeficiente de fugacidade  
 $\varphi$  - número de fases presentes no sistema reativo  
 $\tau$ - tempo adimensional  
 $\theta$  -fração de vapor no destilado  
 $\sigma$  - número de simetria  
 $\eta$  - número de isômeros óticos  
 $v$  - volume da reação química  
 $\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$  - parâmetros da equação de Wilson  
 $\alpha_{ij}, \alpha_{ji}$  - parâmetros da equação NRTL

### **SUPER ESCRITOS**

sat - saturação  
0 - padrão  
L - do líquido  
V - do vapor  
F - da alimentação  
m - número de carbonos assimétricos

### **SUBSCRITOS**

az - azeótropo  
bolha - ponto de bolha da mistura reativa  
cond - condensador  
e - no estado elementar  
ext - externo  
f - de formação  
int - interno  
ij - do componente i no estágio de equilíbrio j  
i - componente i  
j - estágio de equilíbrio j  
j+1 - estágio de equilíbrio j+1  
j-1 - estágio de equilíbrio j-1

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1. ASPECTOS GERAIS DA DESTILAÇÃO REATIVA .....	19
2.2. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA.....	26
2.3. SÍNTESE E PROJETO CONCEITUAL DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	30
2.4. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA ...	35
2.5. LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA .....	40
2.6. COMPLEXIDADE DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	41
2.7. MODELO DE ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO E EQUACIONAMENTO DO PROBLEMA .....	42
2.8. ESCOLHA DE EQUIPAMENTOS .....	49
2.9. CONSIDERAÇÕES PRÁTICAS NO PROJETO DE COLUNAS REATIVAS .....	51
3. ACETATO DE ETILA.....	53
4. CINÉTICA QUÍMICA.....	56
5. MODELAGEM .....	58
6. SIMULAÇÕES.....	64
7. RESULTADOS .....	79
8. CONCLUSÕES .....	82
9. SUGESTÕES .....	83
10. REFERÊNCIAS .....	84

## 1. INTRODUÇÃO

As indústrias Químicas, Petroquímicas, Farmacêuticas e de Alimentos apresentam, comumente, diferentes tipos de misturas, as quais necessitam de tecnologia apropriada para sua separação. Essas misturas incluem componentes que formam azeótropos, ou que possuem pontos de ebulição próximos, ou são diluídas em algum componente, ou incluem diferentes espécies químicas, ou são termicamente sensíveis. Estes comportamentos fazem com que elas não possam ser separadas por destilação convencional.

A destilação reativa é o processo em que a reação química e a separação dos componentes ocorrem ao mesmo tempo. Estas reações ocorrem na fase líquida ou na superfície de um catalisador sólido em contato com a fase líquida. Esta técnica é interessante, visto que ocorrem duas operações unitárias em um único equipamento.

Em processos que utilizam reações químicas, é importante o conhecimento da cinética, a qual, normalmente, é determinada experimentalmente. Quando não existem dados experimentais é necessário utilizar métodos que permitam estimar esta cinética.

A modelagem da destilação com reação química é complexa, pois envolve equilíbrio químico e equilíbrio líquido-vapor. Muitos artigos surgiram nos últimos anos na literatura para permitir que o fenômeno fosse modelado, possibilitando, assim, que alguns algoritmos fossem criados e a destilação reativa fosse representada em vários simuladores de Processo como o HYSYS, ASPEN e PRO II.

Estes simuladores comerciais de processo incorporaram os algoritmos e, desta forma, representam uma ferramenta útil e robusta para permitir os cálculos da destilação com reação química, pois além de apresentarem estes algoritmos, eles também possuem um grande banco de dados de componentes com propriedades físicas e termodinâmicas. O simulador comercial de processos ASPENPLUS será utilizado neste trabalho de dissertação.

### 1.1. OBJETIVOS

#### 1.1.1. GERAIS

O objetivo geral desta dissertação é apresentar o modelo e a simulação de um sistema de destilação com reação química para a produção de acetato de etila utilizando o software ASPENPLUS.

### 1.1.2. ESPECÍFICOS

- Avaliar a destilação reativa como alternativa tecnologia;
- Avaliar as limitações e a complexidade do processo;
- Propor algumas considerações práticas para o projeto de colunas reativas;
- Propor alguns aspectos construtivos do equipamento;
- Avaliar a termodinâmica do processo;
- Avaliar modelo de estágio de equilíbrio e as equações de modelagem do mesmo;
- Simular a coluna de destilação reativa.

### 1.2. JUSTIFICATIVA

Esta dissertação é importante para um melhor entendimento do processo de destilação reativa e suas implicações, tais como a ocorrência dos fenômenos de azeotropia e o projeto de colunas de destilação reativa.

A utilização desta solução nas indústrias pode trazer muitos benefícios em relação à melhora de produção (aumento da produção), menor custo de investimento (menos equipamentos para produção), menor consumo de energia, menor perda de produtos, entre outros.

### 1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Para melhorar a compreensão deste trabalho, será citado um breve comentário do que será relatado nos capítulos seguintes.

No **Capítulo 2** será apresentada uma revisão sobre os métodos de destilação com reação química. O trabalho será iniciado com uma pesquisa bibliográfica abrangente sobre as operações unitárias envolvidas no processo proposto. Isso garantirá que todas as etapas do projeto terão como base as informações da literatura.

No **Capítulo 3** será apresentada uma introdução sobre o acetato de etila, suas propriedades e usos.

No **Capítulo 4** serão apresentadas algumas cinéticas químicas da reação em questão, proveniente da literatura.

No **Capítulo 5** será apresentada a modelagem utilizando o ASPEN.

No **Capítulo 6** apresentam-se as simulações realizadas na coluna utilizando o ASPENPLUS.

No **Capítulo 7** apresentam-se os resultados obtidos com as simulações realizadas na coluna.

No **Capítulo 8** apresentam-se as conclusões obtidas com as simulações realizadas na coluna.

No **Capítulo 9** serão apresentadas sugestões para os próximos estudos na continuação do desenvolvimento deste trabalho.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. ASPECTOS GERAIS DA DESTILAÇÃO REATIVA

Destilação reativa é um processo no qual a reação química e a separação por destilação acontecem continuamente em uma única operação unitária (KHALEDI & BISHNOI, 2006).

A separação de produtos é parte essencial da grande maioria dos processos químicos industriais, e a destilação é a técnica de separação mais largamente utilizada para separar componentes de misturas que apresentam diferentes graus de volatilidade (GOUVÊA, 1999). Vários estudos têm mostrado que grande parte da energia consumida na indústria química é usada na geração de vapor, sendo que a maior parcela deste vapor é consumida nos refeedores das colunas de destilação. Este excessivo consumo de energia característico dos equipamentos de destilação pode ser justificado fundamentalmente pela grande necessidade de aquecimento aliada à baixíssima eficiência apresentada por eles (NETTO, 1991). Por outro lado, a destilação permite obter altas taxas de produtos e é essencialmente isto que a torna bastante utilizada (GOUVÊA, 1999). Neste sentido nota-se a importância da integração energética proporcionada pela destilação reativa.

#### 2.1.1. CLASSIFICAÇÕES DA DESTILAÇÃO REATIVA

Os equipamentos típicos de destilação reativa são formados por um esquema não híbrido em que a reação e a separação ocorrem simultaneamente em todos os estágios, e um sistema híbrido em que a coluna é dividida em três regiões (MERCADO, 2008). O sistema híbrido ocorre quando a reação química envolvida no processo necessita de catálise sendo esta feita heterogeneamente, ou seja, nem todos os estágios são recheados com catalisador e a reação sem a presença do catalisador ocorre muito lentamente, podendo ser considerada desprezível.

Uma coluna híbrida é dividida em três seções: reativa, de retificação e de esgotamento. Na seção reativa os reagentes são convertidos em produtos e também ocorre a separação dos produtos da zona reativa por meio de destilação. As tarefas das seções de retificação e “stripping” dependem dos pontos de bolha dos reagentes e produtos. Quando os produtos contêm o componente de menor ponto de bolha no processo, a seção de retificação é usada para purificação dos produtos e reciclo de reagente. Neste caso na seção de esgotamento ocorre a remoção de inertes e subprodutos assim

como reciclo de reagentes. Caso os produtos contenham o componente de maior ponto de bolha, as secções de retificação e “stripping” têm suas funções invertidas (HIGLER, TAYLOR & KRISHNA, 1999). A divisão da coluna em três secções é apresentada na Figura 2.1.

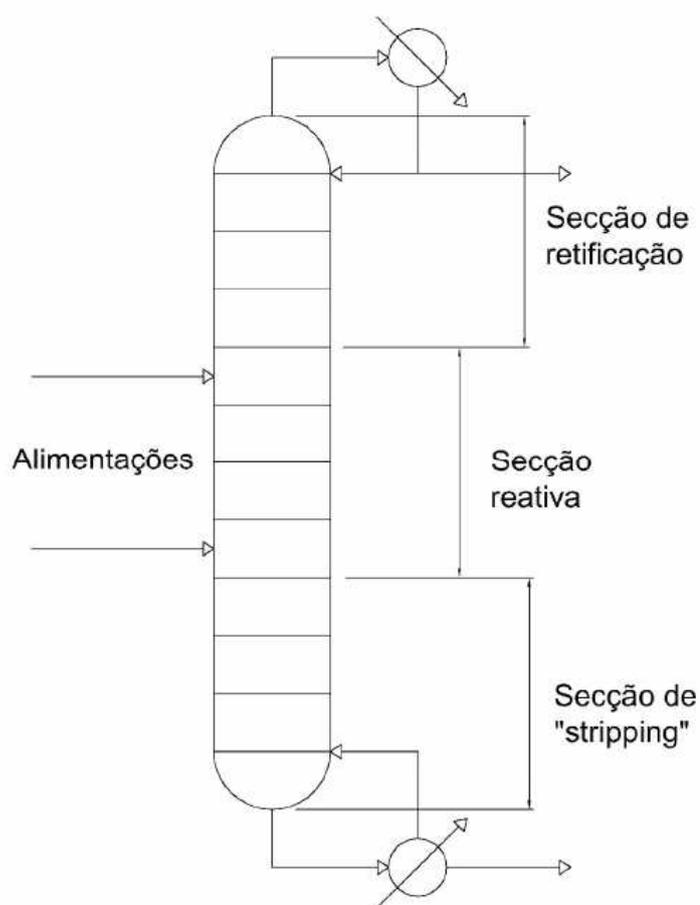


Figura 2.1. Divisão de uma coluna de destilação reativa em três secções.

O processo de destilação reativa enquadra-se nos chamados “processos intensificados”, dentre os quais é o mais largamente aplicado atualmente (KEIL, 2007; REAY, RAMSHAW & HARVEY, 2008). A expressão “intensificação de processos” se refere às tecnologias que substituem equipamentos grandes, onerosos e com alto consumo de energia por outros menores, mais baratos e mais eficientes, ou por processos que combinem múltiplas operações em um menor número de unidades ou, ainda, em uma única unidade. Assim, este conceito emerge como uma nova filosofia de projeto, a qual se aplica tanto a novos tipos de equipamentos, quanto a novas técnicas de

processamento e a métodos de desenvolvimento de processos e/ou unidades industriais (REIS, 2006).

A intensificação de processos implica processos mais baratos, particularmente em termos dos custos devido à aquisição de áreas industriais (maior capacidade de produção e maior número de produtos fabricados por unidade de área); custos de investimento mais baixos (equipamentos menores, menor quantidade de tubulações, etc.) e custos menores com matérias-primas (maior rendimento e/ou seletividade), com utilidades (em particular com energia), com o tratamento de correntes residuais e com a disposição de resíduos. Além disso, a intensificação de processos pode aumentar sua segurança, uma vez que “menor pode ser mais seguro” (REIS, 2006).

A constante utilização também oferece melhores possibilidades de manter os processos sob controle, por exemplo, pela remoção mais eficiente do calor oriundo de reações químicas rápidas e fortemente exotérmicas. Assim, há a possibilidade de obtenção de novos produtos por meios mais seguros, fator de grande importância no caso de unidades industriais localizadas próximas a áreas residenciais. Além disso, tais processos mostram-se economicamente mais viáveis, através da sua melhor controlabilidade, o que implica maiores rendimentos, conversões e purezas dos produtos finais desejados (REIS, 2006).

Nas áreas de química fina e farmacêutica, a intensificação de processos pode oferecer uma diminuição substancial no tempo gasto entre a pesquisa e o desenvolvimento de novos produtos e sua efetiva colocação no mercado (REIS, 2006).

Por último, porém não menos importante, a intensificação de processos, fortemente ancorada no conceito de desenvolvimento sustentável e de caráter inovador, apresenta um dos mais simples e óbvios caminhos para a melhoria da imagem das empresas, fator que atualmente é de grande importância na garantia da aprovação de suas atividades por parte da opinião pública em geral (REIS, 2006).

Sendo assim, as vantagens que a intensificação de processos oferece para as empresas que a adotam como filosofia estão distribuídas em seis áreas distintas: custos, compactação de unidades, segurança, controlabilidade, competitividade e boa imagem (REIS, 2006).

A destilação reativa faz parte de uma área mais ampla de processos de separação reativa, que inclui qualquer combinação de reação química com separação tais como destilação, “stripping”, absorção, extração, adsorção, cristalização e separação por membrana. Separações reativas são operações difundidas. Em processos de separação reativa típica, a superposição de reação e separação é empregada. Em outros casos, reação e separação simultâneas simplesmente não podem ser evitadas. Este é, por exemplo, o caso quando reações laterais ocorrem no equipamento de separação. Além disso, em muitos reatores os produtos são diretamente removidos, o que é basicamente uma separação reativa (SUNDMACHER & KIENLE, 2003).

### **2.1.2 APLICAÇÕES, BENEFÍCIOS E DESVANTAGENS DA DESTILAÇÃO REATIVA**

Muitos sistemas de reações tecnicamente importantes consistem em reações competitivas irreversíveis do tipo A reagindo com B formando C e A reagindo com C formando D, no qual C é o produto e D é um subproduto indesejado. Um processo reativo geralmente tem por objetivo a conversão total dos reagentes. Entretanto, se houver várias reações laterais, a conversão total pode corresponder em baixa seletividade. Para aumentar a seletividade, excesso de um dos reagentes (B) geralmente é usado. Neste caso, para atingir a conversão total em todo o processo, o reciclo do reagente excedente é necessário (BLAGOV et al., 2000).

As principais características da destilação reativa que tornam esses processos atrativos são os seguintes: a simplificação do processo pode levar a economia de capital; maiores conversões podem ser obtidas para reações limitadas pelo equilíbrio químico devido ao deslocamento do equilíbrio para a direita, diminuindo os custos com reciclo, por trabalhar com alimentações próximas das estequiométricas evitando excesso de um dos reagentes; maiores seletividades são obtidas devido à remoção de pelo menos um dos produtos da zona reativa ou mantendo nesta mesma zona a concentração de um dos reagentes baixa, assim prevenindo que ocorra formação de subprodutos por reações laterais; utilização de menor quantidade de catalisador para o mesmo grau de conversão; condições reacionais podem evitar possíveis azeótropos de mistura de produtos de reação, evitando assim a utilização de solventes auxiliares; benefícios da integração do calor são obtidos pela utilização do calor gerado na reação química para vaporização, onde zonas de aquecimento adicionais são evitadas (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

A separação de misturas que envolvem azeótropos e isômeros por destilação convencional requer elevados gastos com energia, enquanto que a separação por destilação com solvente requer um solvente adequado, o qual em alguns casos pode não estar disponível. Este solvente pode também contaminar o produto (PILAVACHI et al., 1997). O curso de reações seletivas reversíveis muda as volatilidades relativas dos compostos fazendo a separação de sistemas tais como de isômeros (ALEJSKI & DUPRAT, 1996).

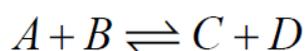
A destilação reativa, por reduzir o número de equipamentos e o número de conexões entre equipamentos, reduz o risco de emissões de gases devido a vazamentos: além disso, como requer menor quantidade de energia, também apresenta menores emissões de dióxido de carbono; conseqüentemente, trata-se de um processo menos danoso ao meio ambiente (HARMSSEN, 2007).

Na destilação reativa o calor de reação é utilizado na evaporação. Altas taxas de reação resultam em elevadas taxas de evaporação: contudo, a temperatura de reação muda muito pouco. Desta forma, anomalias no processo de destilação reativa são em geral menos intensas que em um reator convencional. Isto significa que os processos em coluna de destilação reativa requerem uma menor quantidade de medidas de segurança na operação do equipamento (HARMSSEN, 2007).

Dentre as desvantagens deste processo destacam-se: (i) - os reagentes e produtos devem ter uma volatilidade compatível para manter altas concentrações de reagentes e baixas concentrações de produtos na zona reativa; (ii) - nos casos em que o tempo de residência da reação é elevado, é necessário uma coluna que tenha elevados volumes de retenção em cada estágio: nesta situação, pode ser mais vantajoso usar um arranjo convencional composto por um reator seguido de uma coluna de destilação; (iii) - é difícil projetar colunas de destilação reativa para altas taxas de fluxo devido à problemas de distribuição do líquido em colunas empacotadas; (iv) - em alguns processos as condições ótimas de temperatura e pressão para a destilação podem estar muito longe das condições ótimas para a reação e vice-versa (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

A destilação reativa é um processo alternativo que tem grande potencial para ser aplicado quando a reação em fase líquida convencional exhibe uma ou mais destas características: reação química limitada pelo equilíbrio, reação exotérmica que exige o resfriamento de um reator convencional, mau uso da matéria-prima devido a perdas por seletividade ou excessiva complexidade no fluxograma, presença de reações paralelas, formação de azeótropos (CHEN et al., 2000; HARMSSEN, 2007).

A destilação reativa é normalmente aplicada a sistemas nos quais as volatilidades relativas dos reagentes e dos produtos são tais que os produtos podem ser, de forma razoavelmente fácil, removidos da mistura reativa (ou zona reativa) enquanto mantém os reagentes dentro da coluna. Por exemplo, considere o sistema clássico de destilação reativa com os reagentes A e B reagindo para formar os produtos C e D numa reação reversível (LUYBEN, 2006).



Para destilação reativa ser efetiva, a volatilidade relativa de um dos produtos deve ser maior que a dos reagentes e a volatilidade relativa do outro produto deve ser menor. Supondo que as volatilidades relativas sejam

$$\alpha_C > \alpha_A > \alpha_B > \alpha_D$$

O reagente A deve ser alimentado em um estágio inferior ao estágio de alimentação do reagente B. No decorrer da reação o Produto C é destilado e sai da coluna como produto de topo e o produto D retirado da coluna como produto de fundo, mantendo as reagentes A e B dentro da coluna.

O MTBE foi o principal responsável pela pesquisa e desenvolvimento nesta área, assim como pelo atual estado da arte do processo de destilação reativa. Para uma coluna de destilação reativa projetada de forma apropriada, conversões próximas de 100% podem ser atingidas, além de promover a recuperação mais eficiente das iso-olefinas presentes nas correntes de refinaria, que de outra forma seriam muito difíceis de separar. Tal separação se faz necessária uma vez que n-butenos são requeridos para a obtenção de 1-buteno puro, o qual tem aplicação como um comonômero na polimerização do etileno e como carga para a produção de acrilatos e de butadieno via oxidação (TAYLOR & KRISHNA, 2000; REIS, 2006).

Muitas reações de alquilação são melhor conduzidas em uma coluna de destilação reativa não apenas pelo deslocamento do equilíbrio químico devido à separação, mas também devido à

inibição das reações laterais indesejadas. A reação do propeno com benzeno para formar cumeno apresenta vantagens ao ser conduzida em uma coluna de destilação reativa devido à inibição da formação de di-isopropilbenzeno, bem como por evitar os problemas que ocorrem quando a reação, altamente exotérmica, é conduzida em um reator de leito recheado convencional (BUZAD & DOHERTY, 1994).

Atualmente, muitas pesquisas e atividades em desenvolvimento estão a caminho de introduzir a destilação reativa em outros processos químicos. Mas apesar do convincente sucesso das aplicações da destilação reativa na esterificação e eterificação, é importante notar que a destilação reativa nem sempre é vantajosa (SUNDMACHER & KIENLE, 2003).

Os processos de destilação reativa comercial têm demonstrado reduções no capital de investimento e/ou consumo de energia. Mas, é difícil trazer um novo processo de destilação reativa para linhas de produção por causa da complexidade no projeto, síntese e operabilidade do processo de destilação reativa resultante da interação da reação e destilação. A análise do processo e operabilidade é efetivamente tratada através da simulação. Como a coluna de destilação tem diversas variáveis que podem ser controladas, a simulação é uma importante ferramenta para a otimização do equipamento (CHEN et al., 2000).

Nos últimos anos a destilação reativa tem recebido um interesse cada vez maior não apenas da indústria química e petroquímica, mas também de pesquisas acadêmicas e um aumento no número de publicações (STEINIGEWEG & GMEHLING, 2004). Este processo se tornou muito importante na produção de aditivos de combustíveis tais como MTBE, ETBE, TAME e também na produção de muitos outros produtos químicos tais como ésteres e álcoois (KHALEDI & BISHNOI, 2006).

Geralmente a reação é induzida pela adição de uma alimentação contendo compostos reativos. Estes reagem seletivamente com um dos componentes no interior da coluna formando produtos que são removidos. Para uma mistura binária de difícil separação, por exemplo, seria necessária uma coluna com muitos pratos e alta razão de refluxo. Com a alimentação adicional de uma mistura reagente apropriada, o tamanho da coluna e a razão de refluxo podem ser significativamente reduzidos para obter a separação desejada, com um menor custo (HOLLAND, 1980; THOMAZ, 1998). Um exemplo de “separação difícil”, que pode ser solucionada

alternativamente pela destilação reativa, é a purificação de águas fenólicas, buscando atender às questões econômicas e ambientais (REIS, 2006).

A literatura mostra que as aplicações mais comuns de destilação reativa são reações de esterificação e esterificação. A maior parte dos trabalhos focam em sistemas químicos reais, e cada sistema tem uma complexidade distinta, devido às não idealidades do equilíbrio líquido-vapor, cinética química, propriedades físicas, etc. (CHENG & YU, 2005).

A comercialização bem sucedida da tecnologia de destilação reativa requer uma atenção especial com relação aos aspectos de modelagem, incluindo a dinâmica da coluna de destilação. Muitos dos paradigmas advindos dos processos de reação e de destilação convencional não são facilmente traduzidos para a destilação reativa. As potenciais vantagens deste processo poderiam ser anuladas pela escolha inadequada do estágio de alimentação, refluxo, quantidade de catalisador empregado, etc. (REIS, 2006). Assim, é possível diminuir a conversão atingida pelo aumento da quantidade de catalisador empregado (HIGLER et al., 1999), uma vez que a capacidade de separação maior poderia diminuir o desempenho do processo (SNEESBY et al., 1998).

## 2.2. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA

As primeiras patentes relativas a este tipo de processo datam da década de 20 (BACKHAUS, 1921, 1922, 1923a e 1923b). Um pouco mais tarde, surgiram os primeiros artigos técnicos (KEYES, 1932; LEYES & OTHMER, 1945a e 1945b; SCHNIEP et al., 1945; BERMAN et al., 1948a e 1948b). As primeiras publicações referiam-se, em sua maioria, a reações homogêneas auto-catalisadas, tais como esterificações, transesterificações e hidrólises. A partir daí, as reações químicas começaram a ser introduzidas deliberadamente, com o objetivo de tornar possível uma dada separação. A catálise heterogênea aplicada à destilação reativa, por outro lado, é um desenvolvimento mais recente (FAIR, 1998) e foi, primeiramente, abordada por SPES (1966).

Numa reação reversível do tipo  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , na qual as temperaturas de ebulição dos componentes aumentam na seguinte ordem: A, C, D e B, o processo de obtenção dos produtos desejados, C e D, através de uma configuração convencional, consiste de uma etapa de reação seguida por uma seqüência de colunas de destilação, conforme pode ser visto na Fig. 4.2a. A mistura dos componentes A e B é inserida no reator, no interior do qual a reação ocorre na presença

de um catalisador, até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido. Após esta etapa, uma seqüência de colunas de destilação se faz necessária para a obtenção dos componentes C e D puros. Os componentes A e B não reagidos são, então, reciclados de volta para o reator. Na prática, tal seqüência de colunas poderia ser muito mais complexa do que a mostrada na Fig. 2.2a se um ou mais azeótropos se formassem a partir dos componentes presentes na mistura efluente do reator.

A configuração alternativa proposta, utilizando-se o processo de destilação reativa para tal sistema, é mostrada na Fig. 2.2b. A coluna de destilação reativa consiste de uma seção reativa, localizada na porção intermediária da mesma, e duas seções de separação não reativas, sendo uma de retificação e outra de esgotamento, localizadas no topo e no fundo da coluna, respectivamente. O papel da seção de retificação é a recuperação do reagente B da corrente de produto C. Na seção de esgotamento, A é retirado da corrente de produto D. Na seção reativa, os produtos são separados *in situ*, deslocando o equilíbrio químico no sentido da formação de produtos e evitando o aparecimento de reações paralelas indesejáveis entre os reagentes A (ou B) e os produtos C (ou D). Para uma coluna de destilação reativa projetada de forma apropriada, uma conversão de 100% pode, praticamente, ser atingida (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

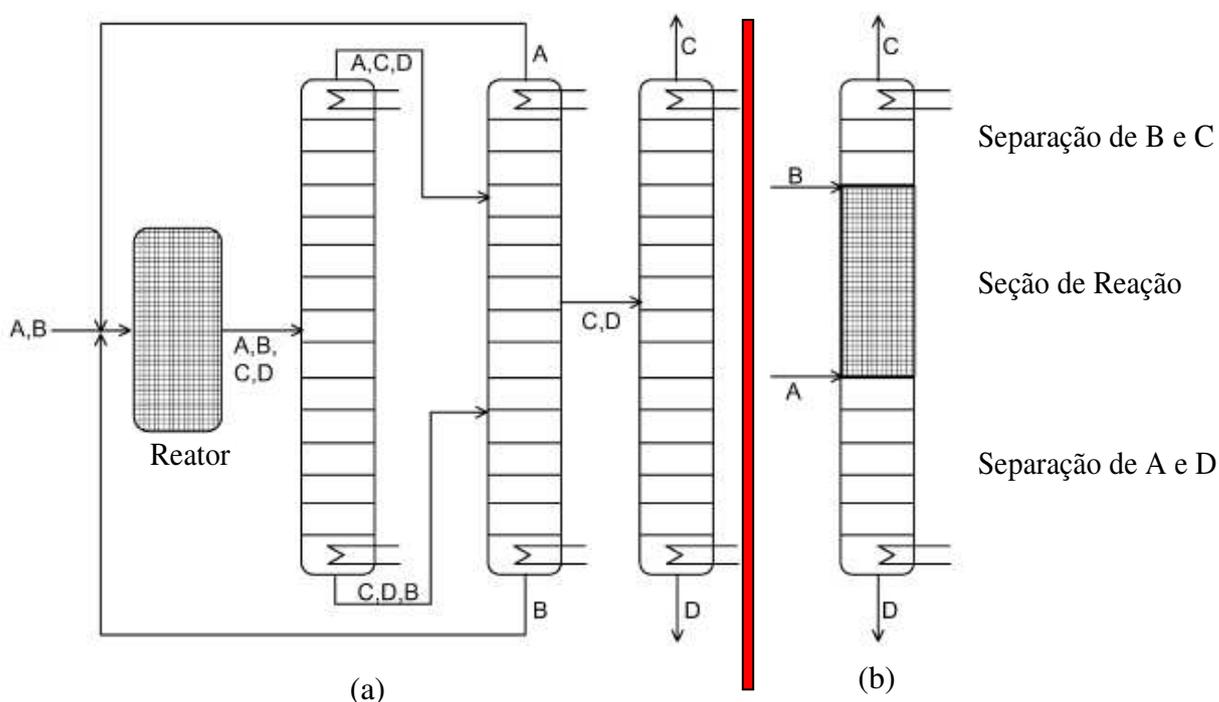


Figura 2.2. Esquemas de processamento para a reação  $A + B \leftrightarrow C + D$ , em que C e D são os produtos desejados, (a) Configuração típica de um processo convencional;

(b) configuração da destilação reativa (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

O melhor exemplo dos benefícios do processo de destilação reativa é a sua aplicação para a produção de acetato de metila, reação que, tradicionalmente, utiliza-se do esquema de processamento mostrado na Fig. 2.3a, o qual consiste de um reator e de uma seqüência de nove colunas de destilação. Na implementação do processo de destilação reativa (Fig. 2.3b), apenas uma coluna se faz necessária e a conversão dos reagentes atinge valores próximos a 100%.

No caso da reação entre isobuteno e metanol para a formação do MTBE, a qual é catalisada por um ácido forte, o conceito tradicional de reator seguido de coluna de destilação é particularmente complexo, porque a mistura reativa que deixa o reator apresenta três azeótropos de pontos de ebulição mínimos.

A implementação do processo de destilação reativa requer somente uma coluna na qual a alimentação de butenos e a de metanol são introduzidas próximas à porção inferior da seção reativa. A coluna de destilação reativa, neste caso, é capaz de atingir conversões de isobuteno e de metanol de, aproximadamente, 100%, além da supressão da formação de éter dimetílico. Neste caso, alguns dos azeótropos presentes na mistura desaparecem devido à reação química que aí ocorre, uma vez que os componentes destes azeótropos são consumidos (DOHERTY & BUZAD, 1992).

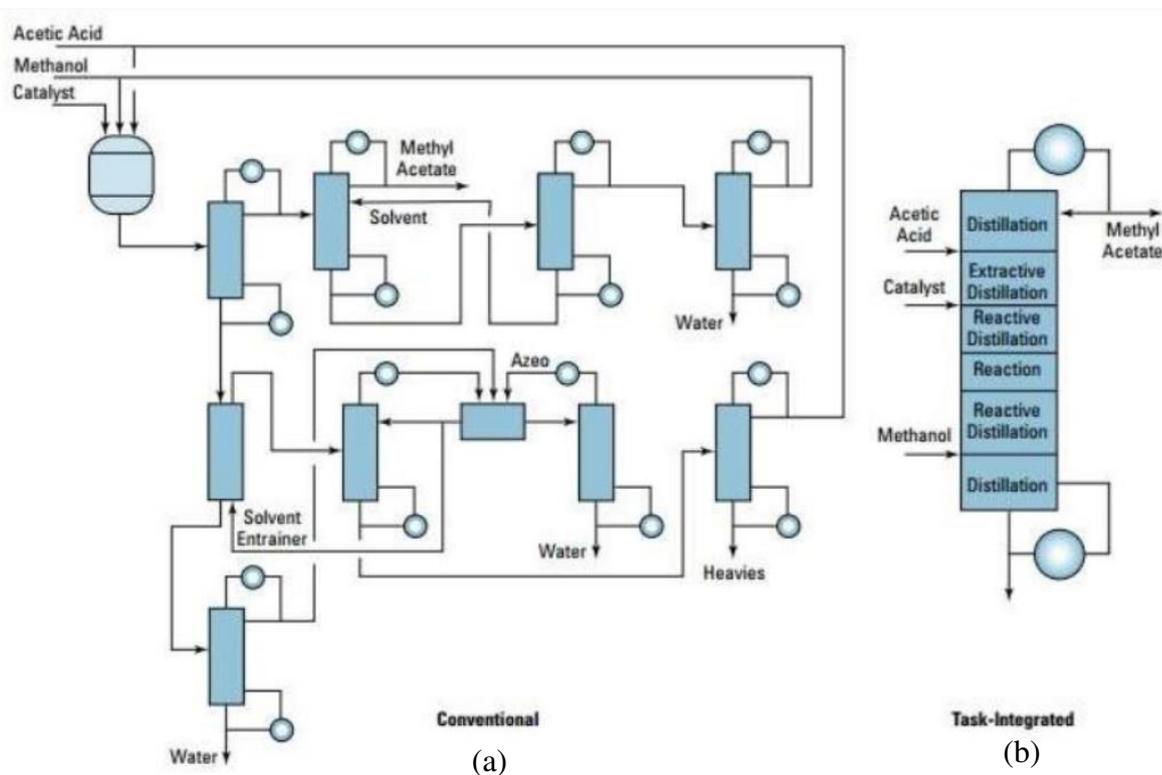


Figura 2.3. Esquemas de processamento para a produção de acetato de metila.

(a) Configuração convencional;

(b) configuração da destilação reativa (A. STANKIEWICZ, 2000).

Partindo-se dos exemplos vistos acima, os benefícios do processo de destilação reativa podem ser resumidos conforme segue (TUCHLENSKI et al., 2001):

- A simplificação ou a eliminação do sistema de separação pode acarretar uma economia significativa no investimento fixo e nos custos de operação e manutenção da unidade;
- Há aumento considerável na conversão dos reagentes, a qual passa a valores próximos de 100%, reduzindo, assim, os custos relativos a reciclo de correntes de não reagidos;
- A remoção dos produtos da mistura reativa ou a manutenção de baixas concentrações dos reagentes pode levar a reduções nas taxas de eventuais reações paralelas indesejadas, aumentando a seletividade no sentido dos produtos desejados, com conseqüente redução da formação de produtos secundários;

- Há redução significativa na quantidade de catalisador utilizada para um mesmo grau de conversão;
- O processo é, particularmente, vantajoso quando o efluente do reator é composto por uma mistura de espécies que formam diversos azeótropos entre si, uma vez que há a quebra deles devido à reação química;
- Se a reação é exotérmica, o calor de reação pode ser utilizado como fonte de energia adicional para a vaporização da mistura reativa, reduzindo, assim, a quantidade de calor que deve ser fornecida ao refeedor da coluna;
- A constante movimentação de correntes internas devido à vaporização do líquido impede a formação de pontos quentes localizados, como pode ocorrer no caso de reatores.

### 2.3. SÍNTESE E PROJETO CONCEITUAL DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA

Devido ao grande interesse que a destilação reativa vem recebendo, o número de artigos, dissertações e teses na área é muito grande: também há publicações de livros que tratam apenas deste processo inovador, como é o caso de SUNDMACHER & KIENLE (2003) e LUYBEN & YU (2008). A revisão feita por TAYLOR & KRISHNA (2000) trata a modelagem de destilação reativa com vários graus de complexidade, fornecendo um ótimo entendimento sobre o assunto.

Existem na literatura vários trabalhos (ESPINOSA, AGUIRRE & PÉREZ, 1995; CISNEROS, GANI & MICHELSEN, 1997; MOHL, KIENLE & GILLES, 1997; GANI, JEPSEN & PÉREZ-CISNEROS, 1998; THOMAZ, 1998; BAUR et al., 2000; FERNHOLZ et al., 2000; TANSKANEN & POHJOLA, 2000; SMEJKAL, HANIKA & KOLENA, 2001; SMEJKAL & ŠOÓŠ, 2002; ALFRADIQUE, 2003; BURRI & MANOUSIOUTHANKIS, 2004; QI et al., 2004; STEINIGEWEG & GMEHLING, 2004; CHENG & YU, 2005; KHALEDI & BISHNOI, 2006; GANGADWALA & KIENLE, 2007) que investigaram a modelagem e a simulação de colunas de destilação reativa.

ALFRADIQUE (2003) adotou o método de correção simultânea utilizando o algoritmo de Newton-Raphson, resolvendo todo o conjunto de equações simultaneamente, utilizando como estimativas iniciais um perfil linear de temperatura e, para outras variáveis, soluções obtidas disponíveis na literatura. Este autor empregou computação algébrica para geração automática de

subrotinas em FORTRAN para facilitar a obtenção do programa computacional para solução do modelo em estado estacionário de colunas de destilação convencional e reativa, sendo as colunas de destilação reativa tratadas com equilíbrio químico e cinética de reação.

KHALEDI & BISHNOI (2006) desenvolveram um algoritmo iterativo para simulação em estado estacionário para processos de destilação reativa, limitados pelo equilíbrio químico, em duas e três fases. Neste algoritmo, são realizados simultaneamente cálculos de estabilidade de fases, equilíbrio de fases e equilíbrio químico. Apresentaram em seus casos de estudo vários processos de duas e três fases. Como estimativas iniciais assumiram o perfil linear de temperatura e pressão e para as vazões molares o sistema é resolvido considerando um sistema não reacional.

GANI, JEPSEN & PÉREZ-CISNEROS (1998) simularam em regime transiente o processo de separação reativa. No modelo matemático foram consideradas múltiplas configurações (reação e a separação podem ocorrer simultaneamente ou apenas um destes processos pode ocorrer). O método da colocação ortogonal foi utilizado pelos autores para resolver o sistema de equações diferenciais.

THOMAZ (1998) estudou a modelagem matemática e simulação de colunas de destilação reativa em regime transiente, utilizando como caso de estudo o processo de polimerização do nylon 6,6. Apesar de ser fundamental para a solução do modelo, o método de obtenção de estimativas iniciais é pouco tratado nos trabalhos publicados. No trabalho de CISNEROS, GANI & MICHELSEN (1997), que investigaram a destilação reativa flash, as “boas” estimativas iniciais são obtidas pela solução de um problema simplificado. Ou seja, o problema é primeiro resolvido assumindo equilíbrio físico e químico para um sistema ideal (gás ideal e solução ideal) e a solução obtida é tomada como estimativa inicial.

O método da continuação homotópica pode ser utilizado com estimativas iniciais grosseiras, e tem sido muito utilizado também no estudo de múltiplos estados estacionários, merecendo destaque a destilação reativa no projeto, controle e otimização de problemas da engenharia química como reatores, trocadores de calor, processos em batelada e também a destilação convencional e reativa.

Para resolver as equações envolvidas em uma coluna de destilação reativa, TANSKANEN & POHJOLA (2000) elaboraram um método rigoroso. Para isto utilizaram o método da continuação homotópica, reformulando as equações MESH pela adição do parâmetro da homotopia e de funções homotópicas auxiliares, para solução do sistema de equações não lineares e testaram o método desenvolvido num sistema com comportamento não ideal acentuado. Estes autores avaliaram a metodologia em dois estudos de casos: síntese do MTBE e a hidratação do óxido de etileno a etileno glicol.

BAUR et al. (2000) fizeram uma comparação dos resultados de simulação computacional de destilação reativa de dois modelos: equilíbrio e não-equilíbrio. As equações do modelo em estado estacionário foram resolvidas com o método de Newton-Raphson. O programa desenvolvido foi equipado com o método da continuação homotópica para análise do comportamento de múltiplos estados estacionários.

Métodos de continuação homotópica foram utilizados por QI et al. (2004) para estudar a influência dos parâmetros operacionais e determinar as condições ótimas de operação. O sistema investigado por estes autores foi a decomposição de MTBE em colunas de destilação reativa, com ênfase especial às reações laterais.

MOHL, KIENLE & GILLES (1997) apresentam uma análise numérica de bifurcação e estabilidade de processos de destilação reativa para produção de éteres combustíveis MTBE e TAME. A bifurcação é estudada em termos de condições de operação tais como razão de refluxo e produto de fundo ou calor fornecido ao refeedor. Os autores realizaram simulação dinâmica para identificar o comportamento dos estados estacionários estáveis.

A utilização de simuladores comerciais facilita a modelagem de processos químicos, dentre os quais os mais utilizados são ASPEN PLUS E HYSYS. O simulador comercial ASPEN PLUS foi empregado por SMEJKAL, HANIKA & KOLENA (2001) para analisar a produção de 2-metil-propil acetato via destilação reativa e também realizaram experimentos para comprovar a viabilidade do processo. Os softwares comerciais HYSYS e ASPEN PLUS foram empregados por SMEJKAL & ŠOÓŠ (2002) para a simulação computacional do processo de esterificação de ácido acético e 1-butanol a acetato butílico e água por destilação reativa, os resultados obtidos pelos autores foram comparados com os resultados obtidos experimentalmente. A versão 7.3 do simulador comercial ASPEN PLUS foi empregada por STEINIGEWEG & GMEHLING (2004) para avaliar a aplicação de um novo processo via destilação reativa para a produção de acetato n-butílico pela

transesterificação do acetato de metila com n-butanol. Este novo processo é a combinação da destilação reativa com a pervaporação.

FERNHOLZ et al. (2000) apresentaram um trabalho de otimização da conversão de um processo semi-batelada de destilação reativa, usando batelada mínima e máxima produtividade como variáveis para minimização das funções de custo. O sistema investigado pelos autores foi a esterificação catalisada heterogeneamente do metanol e ácido acético a acetato de metila e água. Para obtenção das estimativas iniciais consideraram que a coluna é inicialmente preenchida com metanol na forma de líquido saturado. BURRI & MANOUSIOUTHANKIS (2004) apresentam uma metodologia para otimização do “holdup” molar global da destilação reativa, o sistema investigado foi a síntese do MTBE a partir de iso-butano e metanol.

No projeto de colunas de destilação em regime transiente, CHENG & YU (2005) exploraram o efeito da localização do estágio de alimentação. Na modelagem os autores consideraram o comportamento ideal de ambas as fases com o intuito de ilustrar as vantagens da otimização do estágio de alimentação no projeto e controle destes sistemas; e tentando encontrar possíveis generalizações, variaram parâmetros tais como volatilidades relativas entre reagentes, volatilidades relativas entre produtos, pressão da coluna, energias de ativação, fatores pré-exponenciais da constante da taxa de reação.

Para todos os sistemas estudados, a porcentagem de economia de energia variou de 6% a 47% pelo simples rearranjo da localização da alimentação. Na destilação catalítica de síntese de acetato butílico, GANGADWALA & KIENLE (2007) apresentaram um estudo usando otimização MINLP (número total de estágios, número de estágios reativos, estágio de alimentação, carga de catalisador, calor fornecido ao refeedor, etc.). Dois processos alternativos foram investigados: uma coluna de destilação reativa e um sistema formado por um reator e uma coluna de destilação não reativa. Os autores usaram como estimativa inicial a solução de um modelo que considera fluxo equimolar entre as fases e para resolver este modelo partiram de resultados disponíveis na literatura. A presença de inertes no meio reacional do processo de destilação reativa é, às vezes necessária e às vezes inevitável; neste sentido, ESPINOSA, AGUIRRE & PÉREZ (1995) apresentaram alguns aspectos do projeto de colunas de destilação reativa multicomponente incluindo inertes e discutiram também a possibilidade de colunas em seqüência para se obter o produto livre de inertes.

Nos trabalhos de BAUR et al. (2000), FERNHOLZ et al. (2000), QI et al. (2004) e CHENG & YU (2005) não foi discutida a metodologia utilizada para gerar as estimativas iniciais. Existem na literatura vários trabalhos que têm investigado a simulação e otimização de processos de destilação reativa: todavia, muitos dos trabalhos não apresentam as estimativas iniciais para resolver o sistema

de equações. Também não foram encontrados na literatura trabalhos que tenham proposto uma metodologia para gerar as estimativas iniciais: isso mostra a necessidade do desenvolvimento de pesquisas abordando o tema.

HUANG et al. (2004) realizaram a comparação entre o processo de separação através de membranas reativas e o processo de destilação reativa utilizando os mapas de curvas residuais reativas como ferramenta, sob o efeito da cinética da reação, bem como da transferência de massa entre as fases. Seus resultados foram incentivadores a novas pesquisas. Todos estes trabalhos apresentaram ótimos resultados e incentivaram novos pesquisadores. Estes trabalhos são marcos importantes desta área de pesquisa.

Como visto, a síntese de processos propicia o conhecimento de pontos de referência com valor qualitativo sobre eles. Entretanto, sua implementação industrial necessita de resultados quantitativos, tão exatos quanto possíveis.

Em caso de viabilidade positiva para um determinado sistema, é na etapa do projeto conceitual que se determina a configuração necessária para a realização do serviço (um ou dois pontos de alimentação, combinações de zonas reativas e não-reativas, vazões, posição da alimentação na coluna, etc.).

MASCOLO (2005) apresentou um estudo sobre destilação reativa envolvendo o sistema de Separação do Fenol da água utilizando um reator químico e posteriormente uma coluna de destilação para separar os reagentes.

BETÂNIA (2015) apresentou um estudo para produção de ácido láctico como precursor de derivados químicos de alto valor agregado, mostrando uma estimativa bastante interessante referente a produção mundial deste produto. Neste estudo é utilizada a destilação reativa com duas colunas em série, sendo que na primeira ocorre a esterificação e na segunda a hidrólise, com o objetivo de intensificar o processo.

JOSIVAN (2013) utilizou em seu estudo a destilação reativa para produção de biodiesel, em que, a coluna constituída de pratos, cada uma contendo uma determinada quantidade de líquido, o álcool não reagido é vaporizado constantemente, sendo levado ao prato superior. Dentro da coluna parte do vapor de álcool reage e parte sobe para o topo da coluna; no topo da coluna há um condensador no qual o álcool é condensado e parte do fluxo retorna e o resto pode ser recirculado, ou seja, combinado com o fluxo de alimentação: esta porção de álcool recirculado é que cria o seu excesso local, deslocando o equilíbrio da reação e favorecendo a produção de biodiesel: com isso o excesso de álcool necessário na alimentação é reduzido consideravelmente. Esta técnica também reduz o tempo da reação em relação ao processo convencional e aumenta a produtividade.

Para eliminar o fenol presente em águas residuais, (AFONSO et al., 2004) estudaram a reação de esterificação do fenol com anidrido acético a qual forma acetato de fenila e ácido acético. O estudo apresentou uma proposta para separar fenol presente em águas residuais, em concentração azeotrópica. O processo de destilação reativa foi usado. O processo de purificação (eliminação do fenol da água), por sua vez, mostrou-se efetivo na solução do problema proposto, uma vez que se obteve água pura no fundo da primeira coluna e acetato de fenila praticamente puro no fundo da segunda coluna e, principalmente, eliminou-se o fenol da água. (AFONSO, 2005)

#### 2.4. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA

Apesar de este ser um conceito bastante antigo, conforme visto anteriormente, e utilizado com bastante sucesso em muitos processos tradicionais, a área de aplicação da destilação reativa só vem aumentando significativamente nos últimos anos. Muitas pesquisas e atividades de desenvolvimento em andamento objetivam aplicar o processo de destilação reativa aos mais diversos sistemas químicos. Além disso, o desenvolvimento de ferramentas confiáveis para o projeto de processos de destilação reativa é uma das mais importantes áreas de pesquisa na atualidade.

Um número muito maior de processos envolvendo reações e separações já está, atualmente, em vias de ser conduzido por destilação reativa. Na literatura existem vários processos, contendo reações, que hoje já são realizadas através do processo de destilação reativa, em escala comercial, ou investigadas em escala laboratorial. Esses processos podem ser encontrados em DOHERTY & MALONE (2001) e em SHARMA & MAHAJANI (2003).

Alguns desses processos são apresentados abaixo e comprovam a aplicabilidade do processo de destilação reativa.

##### **a) Eterificação: MTBE, ETBE e TAME**

A formulação de gasolinas automotivas através da utilização de éteres tais como MTBE (JACOBS & KRISHNA, 1993; NIJHUIS et al., 1993; HAUAN et al., 1995a e 1995b; HAUAN et

al., 1997; SUNDMACHER & HOFFMANN, 1994a, 1994b, 1995; BECKMANN et al., 2002), ETBE (SNEESBY et al., 1998a e 1998b; TADÉ & TIAN, 2000; YANG et al., 2001; DÁVILA & ORTIZ, 2004) e TAME (BRAVO et al., 1993; RIHKO & KRAUSE, 1995; RIHKO et al., 1997; SUNDMACHER & HOFFMANN, 1999; BAUR et al., 2003), foi orquestrada pelo *Clean Air Act* americano durante o final da década de 70, o que fez com que a produção de MTBE sofresse um aumento considerável logo no início dos anos 80.

O EAI (*US Energy information administration*), no final de 2007, publicou o relatório anual referente à demanda de combustível, prevendo um aumento de 37% até 2030. (SALIM, 2010)

O processo de destilação reativa na produção de MTBE oferece mais de 99% de conversão dos reagentes, além de promover a recuperação mais eficiente das iso-olefinas presentes nas correntes de refinaria, que de outra forma seriam muito difíceis de separar. Tal separação se faz necessária uma vez que n-butenos são requeridos para a obtenção de 1-buteno puro, o qual tem aplicação como um co-mônômero na polimerização do etileno e como carga para a produção de acrilatos e de butadieno via oxidação. A coluna reativa apresenta a capacidade de lidar de forma bastante efetiva com a mistura de olefinas, de modo a explorar a presença de inertes no sentido de melhorar a separação desejada (ESPINOSA et al., 1995a).

#### **b) Dimerização, oligomerização, condensação e alquilação**

A decisão de banir o MTBE do Estado da Califórnia em meados de 2003 fez com que as refinarias passassem a procurar novas alternativas para a formulação de gasolinas automotivas. Entretanto, o MTBE foi o principal responsável pela pesquisa e desenvolvimento nesta área, assim como pelo atual estado da arte do processo.

Assim, durante algum tempo, tendo em vista a instabilidade do mercado do MTBE, muitos projetos de unidades de destilação reativa foram deixados em estado de espera. Além disso, algumas das unidades hoje existentes estão sendo modificadas para a obtenção de produtos alternativos como, por exemplo, o iso-octano, um alquilado de alta octanagem que também serve como matéria-prima na formulação de gasolinas automotivas (GIROLAMO & TAGLIABUE, 1999; MARCHIONNA et al., 2000).

Outra aplicação nesta área são as reações de condensação de aldeídos, por exemplo, para a obtenção de paracetaldeído a partir de acetaldeído e para a produção de trioxano a partir de formaldeído. Ambas as reações citadas são fortes candidatas ao processo de destilação reativa. Pode-se citar também a reação de condensação de butaraldeído para a obtenção de 2-etil-hexanal.

Mais recentemente, pode-se citar também a aplicação da destilação reativa para a produção de alquil-benzenos lineares (KNIFTON et al., 2003).

### **c) Esterificação**

Além do conhecido processo Eastman Kodak (AGREDA & PARTIN, 1984; SAWISTOWSKI & PILAVAKIS, 1988) para a produção de acetato de metila, a destilação reativa pode ser utilizada na obtenção de outros ésteres, tais como acetato de etila (KENIG et al., 2001; OKUR & BAYRAMOGLU, 2001; KLÖKER et al., 2004), acetato de isopropila e acetato de butila (ZHICAI et al., 1998; JIMÉNEZ et al., 2002; JIMÉNEZ & COSTA-LÓPEZ, 2002; GANGADWALA et al., 2004), normalmente com o objetivo de recuperação de ácido acético e de outros ácidos carboxílicos a partir de soluções altamente diluídas (SAHA et al., 2000).

### **d) Hidrólise de ésteres e hidratação**

O melhor exemplo é o da hidrólise de acetato de metila, o qual é obtido em grande quantidade como subproduto da purificação de ácido tereftálico, bem como da síntese do álcool polivinílico. Entretanto, comparativamente, o acetato de metila apresenta-se como um solvente de baixo valor agregado, de modo que é comercialmente interessante a proposição de uma alternativa de transformação deste subproduto em outros que possam ser reciclados ao processo.

Na área das hidratações, o exemplo mais significativo é a hidratação de óxido de etileno para a produção de etileno glicol (CIRIC & MIAO, 1994; MONROY & ALVAREZ, 1999) e de óxido de propileno para a produção de propileno glicol (BEZZO et al., 1999).

A possibilidade de hidratação de diversas olefinas, tais como isobuteno, propileno, isoamileno e ciclohexeno, também tem sido explorada com sucesso. Este último caso representa um exemplo bastante peculiar de equilíbrio líquido-líquido-vapor em uma coluna de destilação reativa, um fenômeno ainda não estudado em profundidade.

### **e) Hidrogenação, hidrodessulfurização e hidrocraqueamento**

A hidrogenação é uma classe típica de sistemas reativos nos quais um dos componentes é não-condensável sob certas condições de operação.

A destilação reativa para a conversão de isoforona em trimetil-hexanona tem sido realizada desde a década de 60. Recentemente, muitas reações de hidrogenação e de hidrodessulfurização têm sido investigadas e comercializadas com sucesso através do processo de destilação reativa.

Entre os exemplos mais importantes também podem ser citadas a conversão de benzeno em ciclohexano, a hidrogenação seletiva de butadieno presente na corrente C4 de refinaria (butanos e butenos) e a hidrogenação de pentadieno presente na corrente C5 de refinaria (pentanos e pentenos).

Assim como a hidrogenação, a hidrodessulfurização (HDS) de diversas frações de petróleo oriundas da destilação atmosférica, da destilação a vácuo e do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) pode ser conduzida em uma coluna de destilação reativa. Paralelamente, há a ocorrência de hidrogenitrogenação (HDN) nestas unidades.

Além das aplicações na área de refino, a hidrogenação através da destilação reativa pode também ser aplicada na síntese de diversos petroquímicos básicos. Um exemplo recente é a produção de metil-isobutil-cetona através da hidrogenação de óxido de mesitila (LOWSON & NKOSI, 1999).

#### **f) Cloração**

Muitas reações de cloração que seguem o mecanismo de radicais livres estão associadas a problemas de baixa seletividade e de formação de produtos intermediários. Uma vez que, na maior parte do tempo, a volatilidade relativa entre os diversos produtos clorados obtidos é bastante significativa, o processo de destilação reativa apresenta-se como uma alternativa viável para a separação destes compostos. Um exemplo de importante aplicação comercial é a fotocloração de aromáticos, tais como benzeno e tolueno.

#### **g) Acetalização e cetalização**

A acetalização e a cetalização são reações que apresentam potencial para serem conduzidas em colunas de destilação reativa. São reações reversíveis entre um aldeído e um álcool ou entre uma cetona e um álcool, as quais geram uma molécula de água e uma molécula de acetal/cetal, geralmente solventes largamente utilizados na indústria química.

#### **h) Recuperação e purificação de compostos químicos**

Além de sua importância na síntese de alguns acetais/cetais com vasta aplicação, as reações de acetalização e cetalização são uma ferramenta potencialmente importante na recuperação de certos aldeídos, cetonas e álcoois de alto valor agregado, assim como as reações de esterificação. O componente a ser removido reage no interior da coluna de destilação reativa, enquanto os produtos formados (acetais/cetais ou ésteres) são separados simultaneamente. Tais compostos podem ser,

então, convenientemente hidrolisados para dar lugar ao aldeído/cetona ou ao ácido carboxílico original sob condições operacionais diversas.

Ácido acético diluído é produzido em grandes quantidades a partir de diversos processos, tais como a manufatura de ésteres de celulose, ácido tereftálico e dimetil-tereftalato, bem como por reações de acetilação e nitração. Os métodos convencionais de recuperação do ácido acético diluído, por sua vez, são basicamente a destilação azeotrópica, a destilação convencional e a extração líquido-líquido. Com o advento da destilação reativa, entretanto, a recuperação do ácido acético diluído através da sua esterificação na presença de metanol mostrou-se uma alternativa bastante atraente.

Além da esterificação com metanol, outros álcoois foram estudados para a recuperação do ácido acético como, por exemplo, o n-butanol. Os ácidos que apresentam alto peso molecular, tais como ácido láctico e mistérico podem ser recuperados através da esterificação com metanol e isopropanol, respectivamente. A mesma lógica deve ser utilizada na avaliação de sistemas reativos para a recuperação dos seguintes ácidos: adípico, succínico, cloroacético, tri-fluoroacético e glicólico.

O processo de destilação reativa pode ser aplicado na recuperação de muitos outros químicos a partir de correntes diluídas. A indústria de polímeros frequentemente se defronta com o problema de tratar correntes diluídas de formaldeído, altamente prejudiciais ao meio ambiente. A utilização de metanol, etanol ou etileno glicol para a recuperação do formaldeído aí presente não somente faz com que a concentração do mesmo caia a níveis muito baixos, mas também promove a formação de acetais de alto valor agregado. Por outro lado, álcoois com pontos de ebulição altos presentes em correntes diluídas, tais como etileno glicol e propileno glicol, as quais são oriundas de processos de fermentação, podem ser recuperados através de reações de acetalização na presença de formaldeído ou acetaldeído (BROEKHUIS et al., 1994).

Além disso, o processo é aplicável à purificação do fenol para a produção de bisfenol grau polímero, de modo que as impurezas presentes podem atingir valores ínfimos (< 10 ppm).

A destilação reativa, quando aplicada à hidrogenação, pode ser útil na remoção de impurezas, tais como o benzeno e o  $\alpha$ -metil-estireno, de correntes formadas por misturas, como reformados leves, e de produtos puros, como cumeno, respectivamente.

Correntes de acrilonitrila podem ser purificadas pela reação entre os aldeídos (impurezas) e as aminas mais indicadas para cada caso. Similarmente, acetona pode ser purificada pela reação entre aldeídos e diaminas.

### **i) Separações difíceis**

O processo de destilação reativa é uma excelente ferramenta para aplicações a sistemas cuja separação é considerada difícil, mas apresentam diferença de reatividade entre seus componentes. Um retrospecto bastante abrangente a respeito de separações através de reações seletivas foi publicado no final da década de 80 (GAIKAR & SHARMA, 1989), tendo coberto inúmeros sistemas que se enquadram nesta categoria, a das separações difíceis.

O uso de reações químicas reversíveis na separação de isômeros (TERRIL et al., 1985; CLEARY & DOHERTY, 1985), por exemplo, reporta à década de 70 e ainda está sob investigação, isto é, novos sistemas reativos têm sido propostos com este objetivo.

### **j) Destilação Reativa Envolvendo Fluidos Supercríticos**

Os fluidos supercríticos são conhecidos por possuírem diversas características úteis requeridas para a condução de separações eficientes e taxas de reação significativas. É, pois, quase óbvio que a introdução de uma fase supercrítica adicional possa ser benéfica para o processo de destilação reativa em certos casos.

Entre as reações que se apresentam como candidatas em potencial para esta classe encontram-se aquelas que envolvem componentes em condições próximas às condições críticas. Alguns exemplos são hidratação de etileno, propileno, n-butenos e isobuteno, esterificação de ácidos carboxílicos com estas olefinas e até mesmo algumas alquilações, tais como a produção de cumeno e a produção de alquilados C8 a partir de correntes C4 (butanos e butenos) (BECKMANN et al., 1969).

## **2.5. LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA**

Apesar das inúmeras vantagens apresentadas pelo processo de destilação reativa, há algumas limitações e dificuldades previsíveis (TOWLER & FREY, 2000):

- Os reagentes e produtos devem apresentar pressões de vapor apropriadas, de modo que altas concentrações de reagentes e baixas concentrações de produtos sejam mantidas na zona de reação;
- Se o tempo de residência necessário para que a reação atinja o equilíbrio termodinâmico for muito longo, são necessários uma coluna de grandes dimensões e um acúmulo de líquido considerável no estágio de equilíbrio, de modo que a

utilização de um arranjo de reação e separação subseqüentes se mostra mais econômica;

- há dificuldade no projeto de processos que envolvem altas vazões devido aos problemas relativos à má distribuição de líquido no caso de colunas recheadas;
- para alguns sistemas, as condições de temperatura e pressão ótimas para a destilação podem estar longe daquelas consideradas ótimas para a reação desejada e vice-versa.

## 2.6. COMPLEXIDADE DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA

Os aspectos relacionados ao projeto e à operação de sistemas de destilação reativa são consideravelmente mais complexos do que os envolvidos tanto em reatores como nos processos de destilação convencionais. A introdução de um processo de separação na presença de uma reação química acarreta o surgimento de interações complexas entre o equilíbrio líquido-vapor, a transferência de massa líquido-vapor, a difusão intra-partícula (no caso de catálise heterogênea) e a cinética da reação. A Figura 2.4 mostra os diversos processos de transferência para a destilação reativa homogênea e heterogênea.

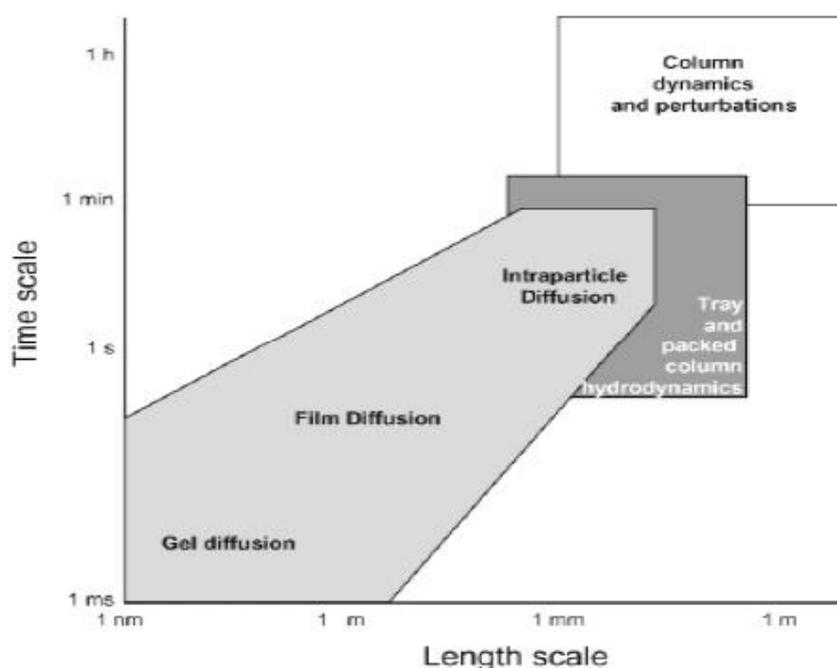


Figura 2.4. Complexidade do processo de destilação reativa: escalas de tempo e de comprimento (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

No processo de destilação reativa heterogênea, o problema é agravado pelo fato de que os processos de transferência ocorrem em escalas de comprimento que variam entre 1 nanômetro (relativo aos poros do catalisador, por exemplo) e alguns poucos metros (dimensões da coluna de destilação). Por outro lado, as escalas de tempo variam de 1 milissegundo (difusão no interior das partículas de catalisador) até algumas horas (dinâmica da coluna de destilação). Os fenômenos em diferentes escalas interagem uns com os outros, sendo tais interações, juntamente com as não linearidades introduzidas pelo acoplamento entre a difusão e a cinética da reação no contato contracorrente, as responsáveis pelo aparecimento de multiplicidade de estados estacionários e dinâmica complexa neste tipo de processo, fatores que têm sido verificados experimentalmente em laboratórios e plantas-piloto (BRAVO et al., 1993; MOHL et al., 1999; e RAPMUND et al., 1998).

A comercialização bem sucedida da tecnologia de destilação reativa requer uma atenção especial com relação aos aspectos de modelagem, incluindo-se a dinâmica da coluna de destilação, envolvendo equilíbrio de fases e equilíbrio químico, mesmo no estágio de projeto conceitual (DOHERTY & BUZAD, 1992; ROAT et al., 1996). Muitos dos paradigmas advindos dos processos de reação e de destilação convencional não são facilmente traduzidos para a destilação reativa. As potenciais vantagens deste processo poderiam ser anuladas pela escolha inadequada do estágio de alimentação, refluxo, quantidade de catalisador empregado, etc.; assim, é possível diminuir a conversão atingida através do aumento da quantidade de catalisador empregada sob certas circunstâncias (HIGLER et al., 1999b) e uma capacidade de separação maior poderia diminuir o desempenho do processo (SNEESBY et al., 1998a).

## 2.7. MODELO DE ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO E EQUACIONAMENTO DO PROBLEMA

Os modelos matemáticos aplicáveis à destilação reativa devem levar em consideração tanto o mecanismo químico quanto o físico do processo.

Dois tipos básicos de modelos são comumente utilizados: modelos baseados em estágios, cuja premissa é o emprego do modelo de estágio de equilíbrio, no qual as correntes de saída encontram-se em equilíbrio de fases, e modelos baseados em taxas, os quais explicitamente consideram a transferência de massa e de calor. Similarmente, as reações químicas são também modeladas assumindo-se que o equilíbrio químico é atingido ou considerando-se os efeitos da cinética das reações sobre o sistema.

Deve-se lembrar que qualquer modelo de não equilíbrio utilizado, tanto para a descrição das fases como das reações químicas presentes, sempre inclui um modelo de equilíbrio, sendo esta uma solução estacionária do modelo cinético, para o qual todas as derivadas com relação à variável tempo são nulas. Assim, qualquer que seja o modelo adotado, o mesmo deve ser baseado em um profundo conhecimento do equilíbrio químico e de fases, os quais são descritos via métodos termodinâmicos. A partir daí, efeitos cinéticos podem ser incluídos.

Uma quantidade limitada de informação se faz necessária no desenvolvimento do processo de destilação reativa se o pressuposto dos equilíbrios químico e de fases for adotado. A quantidade de informações necessárias ao desenvolvimento de modelos cinéticos confiáveis excede aquelas usadas nos modelos de equilíbrio, de modo que a determinação de parâmetros confiáveis para os modelos adotados é, muitas vezes, a etapa mais complexa do desenvolvimento de modelos.

Na Figura 2.5 encontra-se um esquema representativo da complexidade dos modelos adotados para a descrição do processo de destilação reativa via simulação.

O desenvolvimento e a aplicação do modelo de estágios de equilíbrio para o processo de destilação convencional (não reativa) foi descrito em diversos livros (HOLLAND, 1981; HENLEY & SEADER, 1981; e SEADER & HENLEY, 1998) e revisões da literatura (SEADER, 1985; e TAYLOR & LÚCIA, 1994). Neste trabalho, enfoca-se a extensão deste modelo clássico ao processo de destilação reativa.

Similarmente ao processo de destilação convencional, o conhecimento do equilíbrio de fases é também essencial para a modelagem de um sistema de destilação reativa. Neste caso, porém, a modelagem se apresenta muito mais complexa à medida que o equilíbrio químico interage com o equilíbrio líquido-vapor.

Neste trabalho será adotado o modelo de estágio de equilíbrio, baseado em VENKATAMARAN (1990), que será apresentado a seguir.

Um esquema de estágio de equilíbrio é mostrado na Figura 2.6 Vapor oriundo do estágio  $j+1$  líquido oriundo do estágio  $j-1$  são contatados no estágio  $j$ , juntamente com outras correntes, tais como cargas frescas e reciclo. As correntes de vapor e líquido que deixam o estágio  $j$  são consideradas como estando em equilíbrio entre si. Um processo de separação completo é modelado como uma seqüência de vários estágios de equilíbrio (2.7).

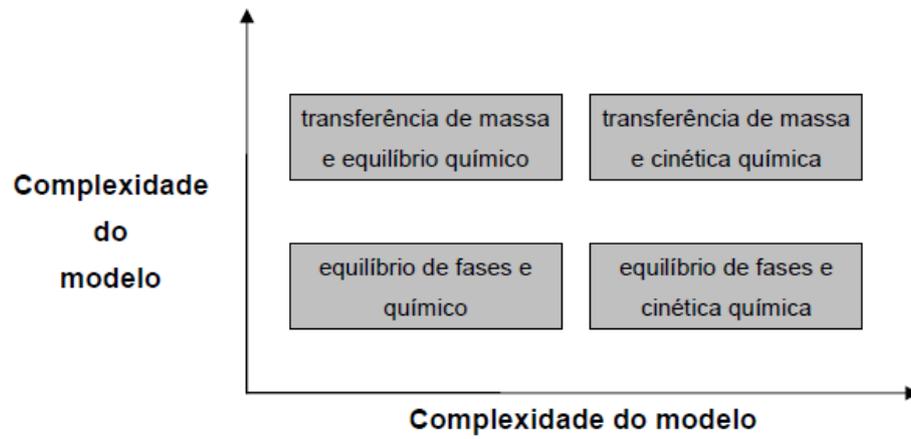


Figura 2.5: Complexidade do modelo utilizado nas simulações do processo de destilação reativa (SUNDMAKER & KIENDLE., 2003).

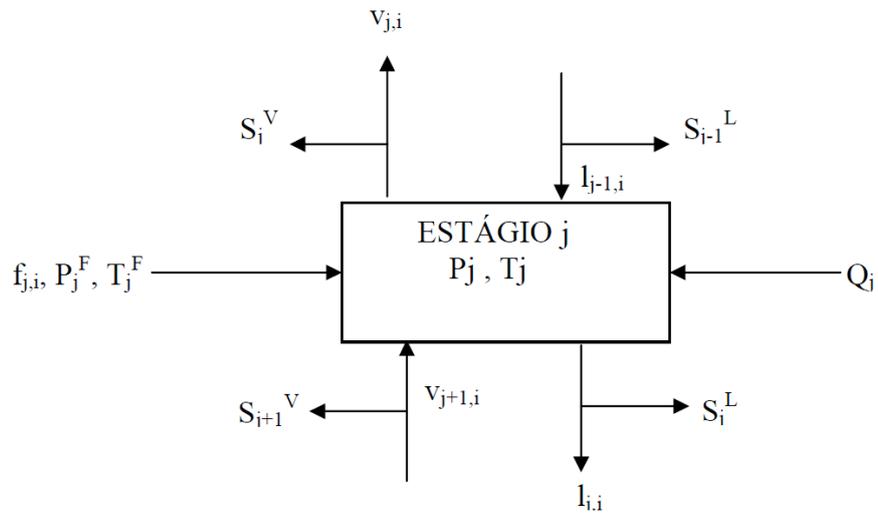


Figura 2.6: Estágio de equilíbrio j.

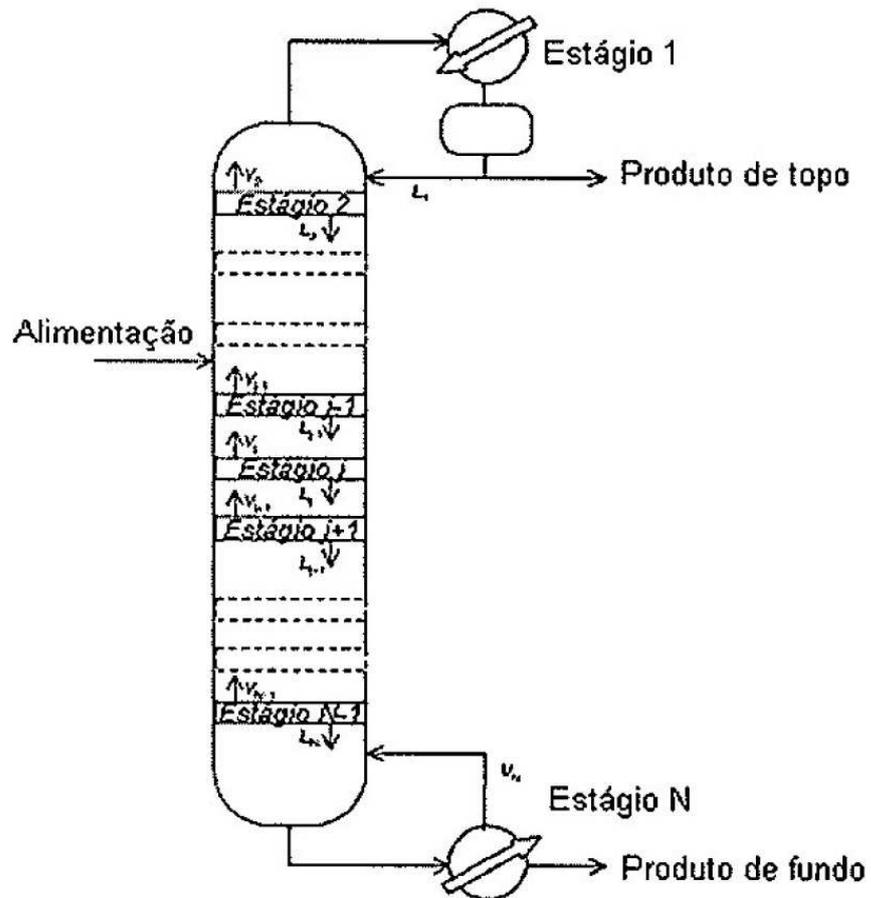


Figura 2.7: Coluna de destilação multiestágios.

As variáveis fundamentais associadas com cada estágio são as vazões de líquido e vapor, o equilíbrio das reações envolvidas, a temperatura do estágio e as razões de retiradas e alimentadas no estágio.

A fase líquida e a fase vapor são consideradas totalmente homogêneas. As propriedades físicas, tais como entalpia das fases líquida e vapor e o valor da constante de equilíbrio, são calculadas nestas condições de fase homogênea.

No caso de controle de cinética de reações, as taxas das reações são também calculadas nestas condições médias.

Os estágios são numerados do topo ao fundo da coluna.

As equações associadas a cada estágio  $j$  são apresentadas abaixo :

Balço de Massa para cada componente  $i$  :

$$l_{j-1,i} - R_j^L * l_{j,i} - R_j^V * v_{j,i} + r_{j,i}^K + \sum_K \xi_{Kj} * v_{Kj} + v_{j+1,i} + f_{j,i} = 0, \quad i=1,2, \dots, nc \quad (2.1)$$

em que  $nc$  é o número de componentes

$l$  é vazão do componente na fase líquida (kmol/s)

$f$  é a vazão do componente na alimentação (kmol/s)

$v$  é a vazão do componente na fase vapor (kmol/s)

$r$  é a taxa da reação (kmol/s)

$R_j^L$  é a Razão total da taxa de reação na fase líquida que sai do estágio  $j$  e alimenta o estágio abaixo.

$R_j^V$  é a Razão total da taxa de reação na fase vapor que sai do estágio  $j$  e alimenta o estágio acima.

$T_j$  é a temperatura do estágio (K)

$p$  é a pressão parcial (pa)

$P_j$  é a pressão do estágio (pa)

$\xi_{Kj}$  = taxa de equilíbrio a reação  $k$

Subscritos:

$j$  índice do estágio

$i$  índice do componente

$k$  índice de reações

Equilíbrio de fases

$$K_{j,i}^P * l_{j,i} / \sum_i l_{j,i} - v_{j,i} / \sum_i v_{j,i} = 0 ; i = 1, 2, \dots, nc \quad (2.2)$$

em que  $K^P$  é a constante de equilíbrio de fases

Equilíbrio Químico de reações

$$K_{j,K}^R - \prod_i a_{j,i}^{v_{j,i}^{Kj}} = 0 ; K = 1, 2, \dots, me. \quad (2.3)$$

em que  $K^R$  é a constante de equilíbrio da reação

$a$  é a atividade do componente

$me$  é o número de reações em equilíbrio

Balanco de Energia

$$(\sum_i l_{j-1,i})H_{j-1} - R_j^L (\sum_i l_{j,i})H_j - R_j^V (\sum_i v_{j,i})h_j - (\sum_i v_{j+1,i})h_{j+1} + (\sum_i f_{j,i})H_j^F + Q_j = 0 \quad (2.4)$$

em que  $H$  é a entalpia molar da fase líquida

$h$  é a entalpia molar da fase vapor

É importante notar que o estado de referência é utilizado para calcular as entalpias da mistura, uma vez que os dados de calor de reação não são necessários para os cálculos da coluna. Na Equação 2.3, a constante de equilíbrio é função da temperatura e pode ser calculada a partir da energia livre de Gibbs de referência. Frequentemente, a constante de equilíbrio é determinada experimentalmente e é corrigida utilizando-se uma correlação similar.

O termo de atividade da Equação 2.3 pode ser substituído por outras grandezas como fração molar, fugacidade ou pressão parcial. Os simuladores de processo como o ASPEN e o HYSYS utilizam expressões polinomiais ou logarítmicas em função da temperatura para calcular a constante de equilíbrio e podem também utilizar diferentes formas da Equação 2.3.

As equações de balanço de energia associadas com o condensador e o refeedor são substituídas pelas especificações da coluna. Duas especificações da coluna linearmente independentes são necessariamente fixadas para permitir o cálculo da coluna. Estas especificações

devem ser escolhidas na seguinte ordem: taxa de retirada do fundo da coluna, taxa de destilação, razão de refluxo, taxa de evaporação, taxa de refluxo de líquido, taxa de refluxo de vapor, fluxo de energia no condensador e fluxo de energia no refeedor. As equações de cada estágio são estabelecidas uma após a outra seguida pelas equações de especificação das retiradas laterais às intermediárias.

Para um estágio intermediário  $j$ , as seguintes equações são utilizadas:

$$(R_j^L - 1) * \sum_i l_{j,i} - S_j^L = 0 \quad (2.5)$$

$$(R_j^V - 1) * \sum_i v_{j,i} - S_j^V = 0 \quad (2.6)$$

em que  $S$  é a vazão de retirada lateral (kmol/s)

O fluxo de energia em um estágio intermediário é zero (0) caso não seja especificado em contrário. Assim, as seguintes equações podem também ser escritas para a fração de vapor do destilado :

$$(1 - \theta) * \sum_i v_{j,i} - (R_j^L - 1) * \theta * \sum_i l_{j,i} = 0 \quad (2.7)$$

em que  $\theta$  é a fração de vapor no destilado

A taxa de produção do componente devido ao controle cinético da reação pode ser explicitamente calculada pela seguinte expressão exponencial :

$$r = G * k T^n * \text{EXP} (-E_a / R * T) * \prod_i (c_i)^{\alpha_i} \quad (2.8)$$

em que  $G$  é a taxa de acúmulo de líquido

$k$  é a constante pré exponencial

$E_a$  é a energia de ativação

$\alpha_i$  é o coeficiente para cinética que segue a lei exponencial

Genericamente, os parâmetros da Equação (2.8) são calculados a partir de dados experimentais, e as concentrações das fases podem ser medidas utilizando-se diferentes bases. Para calcular a taxa da reação utilizando-se a Equação (2.8), a retenção de líquido em cada estágio precisa ser especificada, que pode ser calculada quando se utilizam detalhes do estágio e do fluxo de fluídos na coluna, determinando a hidráulica. Por outro lado, se o tempo de residência em cada estágio for especificado, não é necessário saber a retenção em cada estágio e, assim, não se necessita da hidráulica.

Se a cinética não seguir a equação exponencial (Equação 2.8), os simuladores de processo comercial ASPEN ou HYSYS permitem que se construam sub-rotinas para representar a cinética encontrada.

A formulação matemática apresentada acima é geral e pode ser utilizada para representar ambos os casos, com e sem reação. Um diferente conjunto de reações químicas pode ser, independentemente, especificado para cada estágio.

Uma reação individual pode estar em equilíbrio ou pode ser controlada pela cinética. As reações podem também ocorrer em soluções eletrolíticas. Desta forma, não existe restrição para a fase onde a reação ocorre.

## 2.8. ESCOLHA DE EQUIPAMENTOS

Para a combinação entre reações químicas e destilação, diversos tipos de equipamentos podem ser escolhidos se forem avaliadas a velocidade da reação, a volatilidade relativa e o mecanismo de catálise, conforme apresentado por SCHOENMAKERS & BESSLING (2003).

Uma reação é considerada lenta quando o tempo decorrido até o equilíbrio termodinâmico é maior que o tempo de residência típico no interior de colunas de destilação. Se uma reação lenta ocorre em uma fase homogênea então, devido ao tempo de residência, um CSTR ou uma cascata de CSTR são necessários. Se, por outro lado, a volatilidade relativa do componente a ser separado é alta, apenas um estágio de separação é requerido; porém, à medida que esta se apresenta mais baixa, a separação requer um maior número de estágios, de modo que uma coluna deve ser acoplada ao topo de um reator.

No caso de reações rápidas, isto é, reações que atingem o equilíbrio termodinâmico em um intervalo de tempo menor do que o tempo de residência típico de colunas de destilação, o equipamento pode ser selecionado levando-se em consideração o aspecto da eficiência de separação.

Se a volatilidade relativa do componente a ser removido é baixa, o número de estágios necessário é considerável, de modo que o único equipamento apropriado é a coluna reativa. Já uma volatilidade relativa intermediária permite que o número de estágios seja reduzido, ainda que o inventário total tenha que ser mantido constante. Em altos valores de volatilidade relativa, entretanto, um simples evaporador é suficiente para fornecer ao sistema a energia necessária para a separação do componente desejado. Este assunto também foi abordado por SCHOENMAKERS & BESSLING (2003).

TOWLER & FREY (2000) apresentaram uma abrangente discussão acerca dos aspectos relativos à configuração física de colunas de destilação reativa, no que diz respeito à escolha de internos. No intervalo de velocidades de reação intermediárias, configurações mistas apresentam-se como a solução ideal.

Os princípios resultantes da escolha dos equipamentos para sistemas homogêneos podem ser aplicados a sistemas heterogêneos, de modo que possam ser tratados similarmente. Entretanto, volumes de reação adicionais são requeridos para a disposição adequada do catalisador sólido, os quais podem se localizar no interior do equipamento, bem como em uma posição lateral, acoplados através de correntes de reciclo.

#### **a) Escolha de internos**

AVRAMENKO et al. (2004) desenvolveram, recentemente, um método para a definição do tipo e da especificação das características geométricas, de internos de colunas reativas.

Para processos de destilação reativa homogêneos, o contato líquido-vapor é satisfatoriamente realizado em colunas de pratos ou em colunas com recheios estruturados ou randômicos. As informações para o projeto dos equipamentos aplicáveis a tal processo podem ser obtidas a partir de fontes padrão das quais obtêm-se as informações para o projeto de equipamentos aplicáveis ao processo de destilação convencional (LOCKETT, 1986; STICHLMAIR & FAIR, 1998). O *froth flow* (regime de escoamento do tipo espuma) é usualmente preferido em colunas de pratos devido ao desejo de manter grandes inventários de líquido nos mesmos. Além disso, grandes volumes de líquido podem ser obtidos pelo uso de borbulhadores e pratos providos de dispositivos que aumentam o tempo de residência nele.

#### **b) Colunas recheadas**

Para processos catalisados por catalisadores sólidos (catálise heterogênea), o projeto de equipamentos apresenta desafios consideráveis. Os tamanhos de partículas de catalisador utilizadas

em tais operações estão, usualmente, entre 1 e 3 milímetros. Partículas maiores implicam em limitações na difusão intra-partícula. Com o objetivo de superar as limitações devido ao fenômeno de “*flooding*”, as partículas de catalisador devem ser agrupadas em "envelopes". Os "envelopes" de catalisador são, então, introduzidos no interior da coluna. Quase todas as formas possíveis destes "envelopes" já foram patenteadas.

## 2.9. CONSIDERAÇÕES PRÁTICAS NO PROJETO DE COLUNAS REATIVAS

A introdução e a remoção do catalisador do interior do equipamento de destilação reativa deve ser bem acessível para permitir a operação. Caso o catalisador sofra desativação, a regeneração é mais convenientemente realizada fora do local. O processo de destilação reativa é, às vezes, questionado como alternativa tecnológica, uma vez que a vida do catalisador requer freqüente parada da unidade.

Um equipamento no qual fosse possível a remoção no local do catalisador poderia ser uma solução para este impasse.

O projeto do equipamento para destilação reativa deve assegurar:

Boa distribuição de líquido e de gás. Espera-se que a má distribuição de líquido apresente um efeito mais severo sobre o processo de destilação reativa do que sobre o processo de destilação convencional (PODREBARAC et al., 1988a e 1988 b);

Boa dispersão radial do líquido através do leito de catalisador, o que se faz necessária com o objetivo de evitar o aparecimento de pontos quentes, causando o envelhecimento do catalisador. O requisito de boa mistura radial apresenta impacto na escolha da configuração e da geometria do recheio.

Se a taxa de reação for rápida e a reação for do tipo limitada pelo equilíbrio, o tamanho requerido para a seção reativa é fortemente influenciado pela efetividade do contato entre a fase líquida e a fase vapor. Este contato torna-se menos importante para reações lentas. Equipamentos comumente utilizados em aplicações que requerem bom contato líquido-vapor são os mesmos utilizados na destilação convencional e incluem recheios estruturados, randômicos (aleatórios) e colunas de pratos.

A perda de carga através da seção reativa de colunas recheadas é um problema que surge devido à necessidade de utilização de catalisadores com tamanhos de partículas muito pequenos, entre 1 e 3 milímetros, com o objetivo de evitar as limitações devido à difusão intra-partícula. A operação contra-corrente de leitos catalíticos recheados com tais partículas necessita de

configuração especial, uma vez que podem aparecer problemas de perda de carga excessiva e *flooding* (inundação da coluna).

O inventário de líquido, o tempo de residência médio e a distribuição dos tempos de residência são parâmetros importantes na determinação da conversão e da seletividade de processos de destilação reativa, o que contrasta radicalmente com os processos de destilação convencionais, nos quais o inventário de líquido e a distribuição dos tempos de residência não são, freqüentemente, tão importantes à medida que a transferência de massa entre a fase líquida e a fase vapor normalmente é "controlada" pela resistência do vapor. Para colunas de pratos, o regime de operação preferido em destilação reativa é o *froth flow* (do tipo espuma), enquanto que, em destilação convencional, o *spray flow* (do tipo pulverizado) é usualmente adotado.

Apesar da idéia de regeneração *on-stream* do catalisador ser desejável, tais equipamentos ainda não estão disponíveis no mercado. A desativação do catalisador deve, portanto, ser considerada quando do projeto do estágio através da utilização de excesso de catalisador. Além disso, a severidade da reação pode ser aumentada por um refluxo maior, o que implica em tempos de residência maiores, e por uma temperatura de reação maior, o que se obtém através do aumento da pressão na coluna.

Neste capítulo apresentou-se uma revisão geral sobre o assunto de destilação reativa. Estes conceitos serão considerados no desenvolvimento de um processo para obtenção de acetato de etila a partir de ácido acético e etanol.

### 3. ACETATO DE ETILA

O acetato de etila é um composto orgânico com a fórmula  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Este líquido incolor tem odor característico e pungente, como o de certas colas ou removedores, nos quais é utilizado como matéria prima.

Ele é fabricado em larga escala para uso como solvente. É moderadamente polar, volátil, relativamente não tóxico e não higroscópico.

O acetato de etila pode dissolver até 3% de água e tem uma solubilidade de 8% em água à temperatura ambiente. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos, tais como álcool, acetona, éter e clorofórmio.

#### 3.1 - Propriedades:

Fórmula Molecular	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
Massa molar	88,105 g / mol
Massa específica	0,897 g / $\text{cm}^3$
Ponto de fusão	-83,6 ° C
Ponto de ebulição	77 ° C
Viscosidade	0,426 cp a 25 ° C

#### 3.2 – Aplicações:

**Revestimento superficial e diluentes:** O acetato de etila é um dos solventes mais populares aplicado na fabricação de vernizes, diluentes de nitrocelulose, esmaltes de unhas, etc. Apresenta altas taxas de diluição com ambos os diluentes aromáticos e alifáticos e é o menos tóxico dos solventes orgânicos industriais.

**Produtos Farmacêuticos:** O acetato de etila é um componente importante na concentração e purificação de antibióticos. Também é usado como um intermediário na fabricação de vários medicamentos.

**Sabores e essências:** Acetato de etila é aplicado amplamente na preparação de essências de frutas sintéticas, sabores e perfumes.

**Embalagem flexível:** Quantidades substanciais de acetato de etila são usadas na fabricação de embalagens, de filmes de poliéster e filmes de BOPP. Também é usado no tratamento de folhas de alumínio.

**Ocorrência nos vinhos:** O acetato de etila é o éster mais comum encontrado no vinho. O aroma do acetato de etila é mais sentido nos vinhos mais novos e contribui para a percepção geral de "frutado" no vinho. A sensibilidade varia com a maioria pessoas que têm uma percepção em torno de 120 mg/l. Uma quantidade excessiva de acetato de etila é considerada uma falha de produção do vinho. A exposição ao oxigênio pode agravar a falha devido à oxidação de etanol criando acetaldeído. Isso pode deixar o vinho com gosto de vinagre forte.

**Diversos:** O acetato de etila é utilizado na fabricação de adesivos, fluidos de limpeza, tintas, removedores, papéis revestidos, explosivos, couro artificial, filmes e placas fotográficas.

No campo da entomologia, o acetato de etila é um veneno eficaz para uso na coleta de insetos para estudo. Em um frasco para armazenar insetos, carregado com acetato de etila, os vapores matam os insetos coletados rapidamente (geralmente adultos) sem destruí-los. Por não ser higroscópico, o acetato de etila também mantém a inseto macio o suficiente para permitir a montagem adequada para uma coleção ou estudo.

### 3.3- Produção de acetato de etila:

O acetato de etila é produzido pela reação de esterificação do etanol e do ácido acético em presença de catalisadores tais como ácido sulfúrico ou resinas de troca iônica. A reação de etanol (EtOH) com ácido acético (AcOH) produzindo acetato de etila (EtAc) e água (H<sub>2</sub>O), a qual é uma reação de equilíbrio.



O sistema é fortemente não ideal devido à presença de etanol, ácido acético e água. A separação de componentes puros é muito difícil devido à existência de cinco azeótropos normais, a saber, etanol-água; água-ácido acético, acetato de etilo-etanol, acetato de etilo-água e etanol-acetato de etila. (Sujuki et al. -1971) também determinaram o equilíbrio de fases do sistema levando em conta a reação (eles ajustaram 16 coeficientes nas equações de Margules Modificadas, para cálculo do modelo VLE desta mistura).

Os pontos de ebulição normal do acetato de etila, etanol, água e ácido acético são de 77,1°C, 78,4°C, 100°C e 118,1°C respectivamente.

A ordem de volatilidade é acetato de etila, etanol, água e ácido acético. Etanol e água não diferem muito na volatilidade, dificultando a movimentação do etanol pela coluna.

Os azeótropos homogêneos binários com mínimo ponto de ebulição são formados por etanol-água a 78,2 °C Com 10,57% em peso de água e com acetato de etila-etanol a 71,8 °C com 46% em moles de etanol. Um azeótropo heterogêneo binário de ponto de ebulição mínimo é formado por acetato de etila-água a 70,4 °C com 24 mol% de água, e um azeotrópo ternário, ponto de ebulição mínimo é formado por etanol-etil acetato-água a 70,3 °C com 12,4 mol% de etanol e 60,1 mol% de acetato de etila.

Os principais problemas encontrados na obtenção de produtos de alta pureza no reativo de acetato de sistema de destilação são posteriormente resumidos (Bock et al. 1997), (Chang e Seader 1998)

#### 4. CINÉTICA QUÍMICA

Foram obtidas na literatura as seguintes cinéticas de reação de esterificação e hidrólise:

##### 4.1 - Cinética Química 1 para a produção de acetato de etila:

(I-KUAN LAI, et. al, 2008)

Modelo Cinético                      Modelo pseudo- homogêneo (Amberlyst 35 úmido),  
 $r = m_{cat} (k_1 C_{HAc} C_{EtOH} - k_{-1} C_{EtAc} C_{H2O})$ ,  
 $k_1 = 1,24 \times 10^9 \exp(-6105,6/T)$ , e  
 $k_{-1} = 1,32 \times 10^8 \exp(-5692,1/T)$

$K_1 (T= 363 \text{ K})$                       61,47 ( $\text{cm}^6 \text{mol}^{-1} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$K_{eq} (T = 363 \text{ K})$                       2,96

$\text{Ln } k_{eq} = 1,085$

##### 4.2 - Cinética Química 2 para a produção de acetato de etila:

(AHMAD, KHAIRUL – 2015)

$$k_1 = 3317,28 \exp\left(\frac{-53740}{RT}\right)$$

$$k_2 = 4619,43 \exp\left(\frac{-60500}{RT}\right)$$

$K_{eq} (T = 363 \text{ K}) = 6,75$

$\text{Ln } k_{eq} = 1,91$  ( este é o valor que foi adotado para as simulações, após avaliação das demais cinéticas)

**4.3 - Cinética Química 3 para a produção de acetato de etila:**  
(CUSTODIO, ALINE F, et. al, 2007)

$$r_1 = k_1 C_{HAc} C_{EtOH} - k_2 C_{EtAc} C_{H_2O}$$

$$k_1 = 0,485 \exp\left(\frac{-59774}{RT}\right)$$

$$k_2 = 0,123 \exp\left(\frac{-59774}{RT}\right)$$

$$K_{eq} (T = 363 \text{ K}) = 3,94$$

$$\text{Ln } k_{eq} = 1,372$$

**4.4 - Cinética Química 4 para a produção de acetato de etila:**  
(LONE, SOHAIL RASOOL , et. al, 2012)

$$k_1 = 4,76 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-59774}{RT}\right)$$

$$k_2 = 1,63 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-59774}{RT}\right)$$

$$K_{eq} (T = 363 \text{ K}) = 2,92$$

$$\text{Ln } k_{eq} = 1,07$$

## 5. MODELAGEM

Será considerada uma coluna genérica, contínua, que consiste em N estágios (multiestágios), disposta em cascata em contra corrente separando C componentes. Uma representação esquemática da coluna de destilação reativa é mostrada na Figura 5.1, onde o estágio 1 é um condensador de topo que produz um líquido saturado e o estágio N é o refeedor. Além disso, as reações químicas ocorrem em cada estágio na fase líquida.

Algumas premissas foram adotadas no desenvolvimento do modelo proposto:

- 1- Cada estágio está completamente misturado, ou seja, a composição líquida em cada estágio possui a mesma composição de líquido que sai do referido estágio;
- 2- O vapor e líquido que deixam qualquer estágio estão em equilíbrio físico;
- 3- A quantidade de bolhas no vapor e a quantidade de vapor no líquido são insignificantes;
- 4 – Reações químicas da fase vapor foram desprezadas.
- 5 – A numeração dos estágios da coluna é de topo para o fundo, sendo que o 1 estágio é o condensador e o último estágio é o reboiler.
- 6 – Em cada estágio da coluna foi considerado uma pressão, uma temperatura e uma composição.

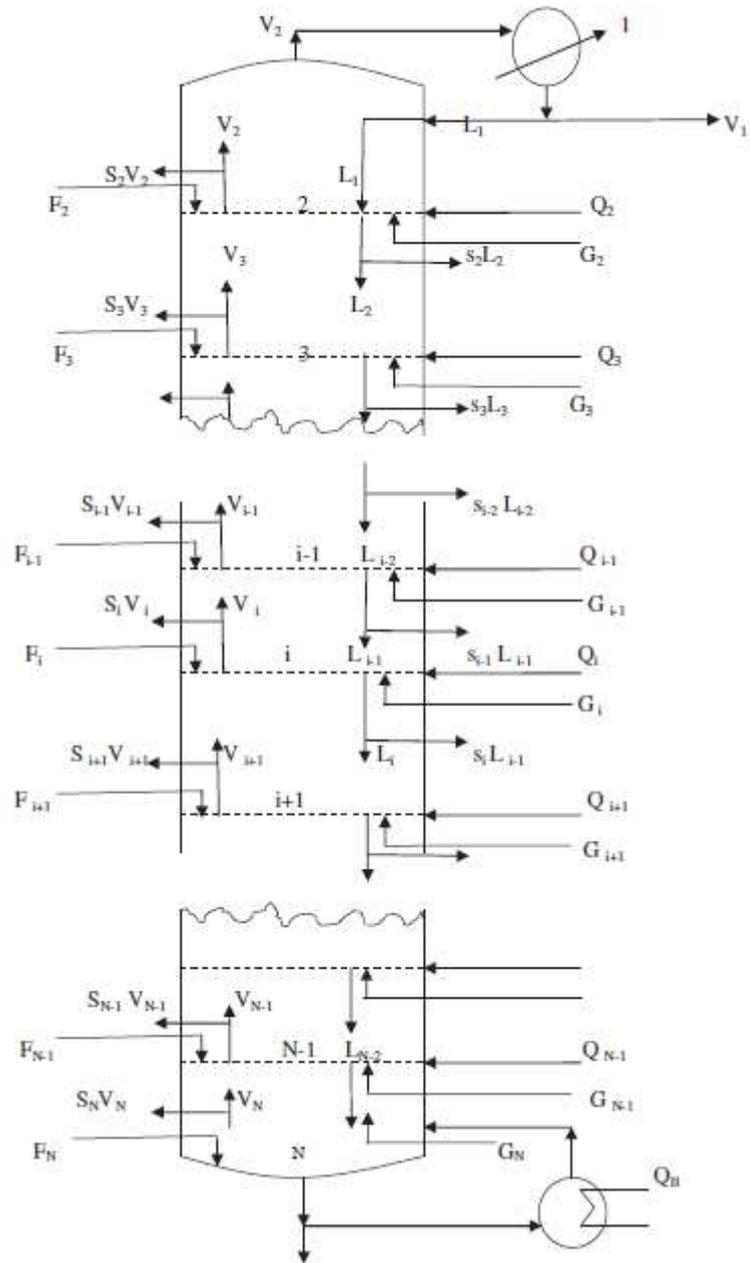


Figura 5.1 – Configuração da coluna de destilação reativa

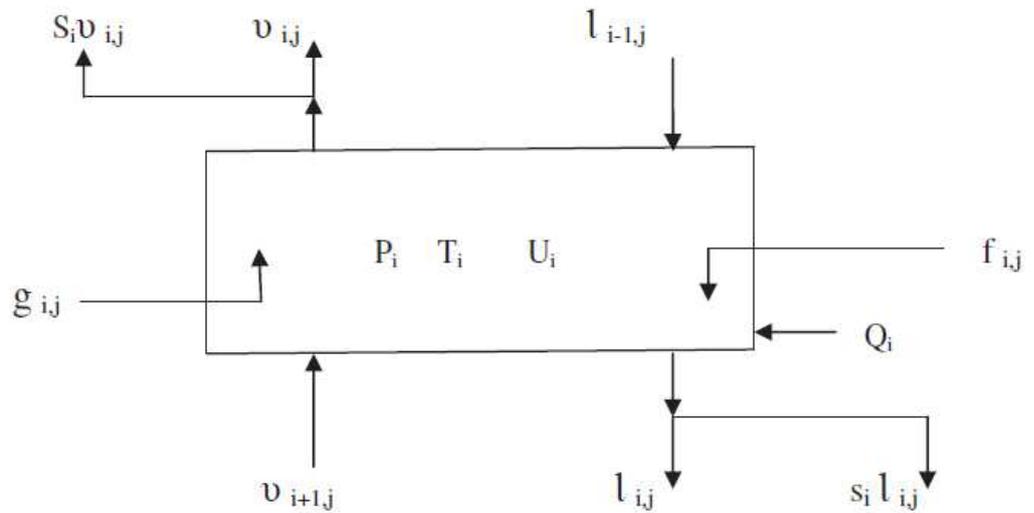


Figura. 5.2 – Figura esquemática de um estágio da coluna de destilação reativa

Os três tipos de funções que descrevem os processos químicos e físicos no *estágio i* são:

**1 – Balanço material do componente:**

$$M_{i,j} = (1+S_i) v_{i,j} + (1+s_i) l_{i,j} - v_{i+1,j} - l_{i-1,j} - f_{i,j} - g_{i,j} - U_i \sum_{n=1}^{NRX} v_{j,n} \Gamma_{i,n}$$

$$j=1, \dots, C$$

$$i=1, \dots, N$$
(5.1)

em que o último termo corresponde às reações químicas.

**2 – Balanço de energia do componente:**

$$E_i = (1+S_i) H_i + (1+s_i) h_i - H_{i+1} - h_{i-1} - h_{F,i} + H_{G,i} - Q_i$$
(5.2)

Ao contrário do balanço material dos componentes, não é necessário levar o calor da reação porque as entalpias se referem aos elementos e não aos componentes.

## 2 – Relações de equilíbrio:

$$Q_{i,j} = K_{i,j} l_{i,j} V / L_i - v_{i,j} \quad (5.3)$$

em que  $Q_{i,j}$  é derivado da definição de  $K_{i,j}$

$$K_{i,j} = y_{i,j} / x_{i,j} \text{ or } K_{i,j} x_{i,j} - y_{i,j} = 0 \quad (5.4)$$

As especificações para Equações (5.1 e 5.4) incluem o número total de estágios, a posição de todos os estágios e alimentações, as retiradas laterais e trocas de calor, pressões em cada estágio, o “*holdup*” da fase líquida e também a especificação completa de cada nova alimentação. Isso deixa as especificações de  $N$  que devem ser feitas antes de resolver as equações  $N(2C + 1)$  para as correspondentes variáveis de iteração  $N(2C + 1)$ . Se as especificações são  $N$  taxas de transferência de calor do estágio, então as equações são resolvidas para os componentes de fluxos molares  $2CN$  e temperaturas  $N$  do estágio. No entanto, em função das cargas do condensador e do reboiler que são fortemente dependentes e geralmente podem ser especificados de forma independente e com conhecimento pequeno dos ranges, busca-se outras formas de especificação.

O estágio do condensador total é um caso especial que não é representado pela Equação (5.2). Os fluxos molares do vapor destilado são chamados  $V_{1,1}, V_{1,2}, V_{1,3}, \dots, V_{1,c}$ . Se o razão de refluxo é especificada, a equação de balanço de energia de estágio superior é alterada para a equação de taxa de refluxo

$$E_1 = L_1 - R V_1 \quad (5.5)$$

em que  $R$  é a vazão de refluxo.

A composição do destilado  $V_{1,1}, V_{1,2}, V_{1,3}, \dots, V_{1,c}$  possui a mesma composição que o líquido que sai do condensador e, portanto, as relações de equilíbrio não são independentes. A equação de equilíbrio para o componente 1 é substituída pela equação do ponto de bolha

$$Q_{1,1} = \sum_{p=1}^c (K_{1,p} l_{1,p}) (V_1 / L_1) - v_{1,p} \quad (5.6)$$

em que o componente 1 deve estar presente no destilado em quantidades normais. Como a equação do balanço de energia, as outras equações de equilíbrio,  $Q_{1,1}$ - $Q_{1,c}$ , são substituídas pela equação do componente de refluxo;

$$Q_{1,1} = L_{1,j}(V_1/L_1) - v_{1,j} \quad j=2,\dots,C \quad (5.7)$$

As taxas de reação química na fase líquida  $r_{i,n}$  são modeladas conforme as equações de reações reversíveis POWERLAW. As vazões molares da fase vapor das reações químicas são desprezadas. Isto porque as equações de balanço de material (5.1) estão na forma saída menos a entrada, e o termo representa os moles do componente  $j$  produzido na fase líquida. Assim sendo, o coeficiente estequiométrico  $V_{i,j}$  para componente  $j$  na  $i$ -ésima reação química, é positivo se o componente  $j$  é criado pela  $i$ -ésima reação (onde o subscrito  $n$  é omitido na seguinte equação)

$$r_{i,n} = \sum_{p=1}^2 k_p \prod_{q=1}^{NRC} C_{i,q}^m = \sum_{p=1}^2 A_p \exp\left(-\frac{E_p}{RT_i}\right) \prod_{q=1}^{NRC} C_{i,q}^m \quad (5.8)$$

em que

$C_{i,q}$  = Concentração do componente  $q$  no estágio  $i$

$k_p$  = constante da taxa de reação, onde  $p = 1$  indica a reação direta e  $p = 2$  indica a reação reversa:  $k_1$  é positivo e  $k_2$  é negativo.

$m$  = Expoente da concentração

$A_p$  = Fator pré exponencial

$E_p$  = Energia de ativação

Muitas tentativas são feitas para simular rigorosamente modelos de equações usando métodos diferentes, utilizando diferentes critérios de convergência. Desde 1970, são utilizados computadores com procedimentos de cálculo adequados para resolver com precisão balanços de massa, energia e equilíbrio para destilação multicomponente e para colunas de destilação reativa multiestágio. Os procedimentos, que envolvem a solução de grandes conjuntos de equações combinadas não-lineares e lineares, bem como aplicações, são resumidos por (Seader et. al 1998).

De um procedimento de cálculo numérico, esses estudos previamente relatados podem ser divididos em três categorias:

- (1) métodos usando variáveis de rasgo (método de ponto de bolha);
- (2) técnicas de relaxamento (aproximação dinâmica);
- (3) métodos que incorporam o método de Newton-Raphson. (Seader et. al 1998)

A presença de um sistema de controle em um processo introduz dinâmicas adicionais que, juntamente com a dinâmica da unidade, gera soluções mais seguras. Este é um tópico a ser levado em consideração em estudos futuros.

A tecnologia ASPEN usa modelo de simulador em ASPEN PLUS, com um programa chamado RAD FRAC , estas aplicações incluem:

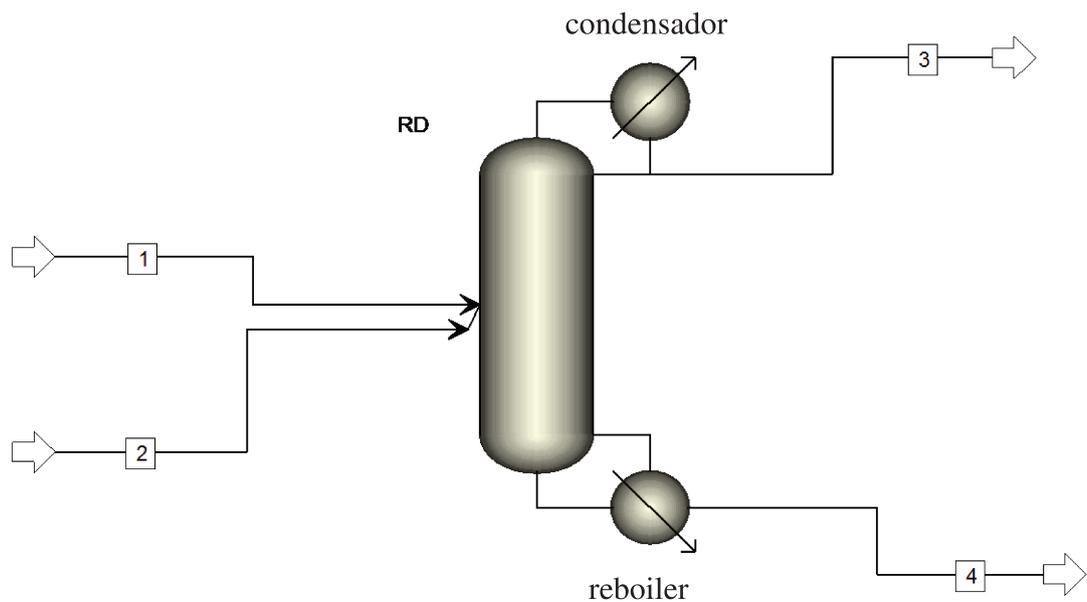
1. Absorção, stripping, absorção no refeedor, stripping no refeedor, destilação extrativa e destilação azeotrópica
2. Sistemas trifásicos (vapor-líquido-líquido)
3. Sistemas reativos
4. Sistema altamente não ideal que requer modelos de coeficiente de atividade
5. Sistemas interligados de unidades de separação, incluindo pumparounds, bypass e calor externo Trocadores
6. Correntes de alimentação com diferença entre pontos de ebulição próximos ou muito distantes (componentes pesados e leves com médios entre eles)
7. Presença de água livre
8. Ampla variedade de especificação
9. Uso de estagios de eficiência murphree
10. O RADFRAC é capaz de lidar com ambas as reações de equilíbrio, bem como as reações cinéticas limitadas.

## 6. SIMULAÇÕES

As simulações para produção do acetato de etila utilizaram o modelo RADFRAC da ASPENPLUS, em que foram aplicadas variações das equações de estado, das taxas de refluxo, temperaturas de alimentação dos reagentes, vazão dos reagentes, variações de cinética química e variações de modelo de convergência.

Foi considerada uma coluna de 50 estágios, sendo que a alimentação de ácido acético ocorre no prato 15 e a alimentação de etanol ocorre no prato 35.

Fez-se um perfil de pressão e temperatura para alimentação dos componentes na pressão e temperatura apropriadas.



Correntes:

- 1- Ácido Acético
- 2- Etanol
- 3- Acetato de Etila
- 4- Água

Figura 6.1 – Fluxograma de processo da instalação

## 6.1 - Simulação 1

Na Simulação 1 foi utilizado o modelo UNIQUAC com razão de refluxo de 3,2

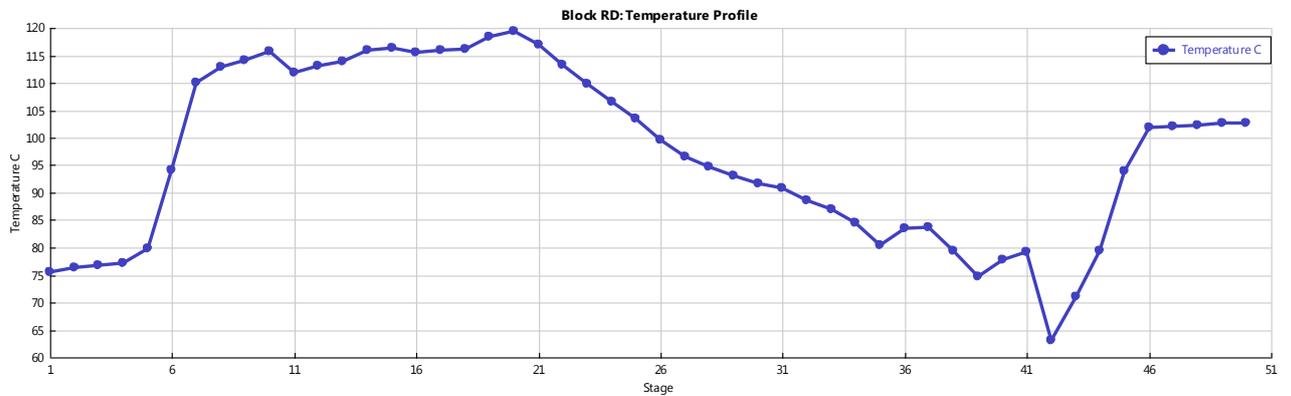


Gráfico 6.1 – Comportamento de temperatura na coluna reativa utilizando UNIQUAC

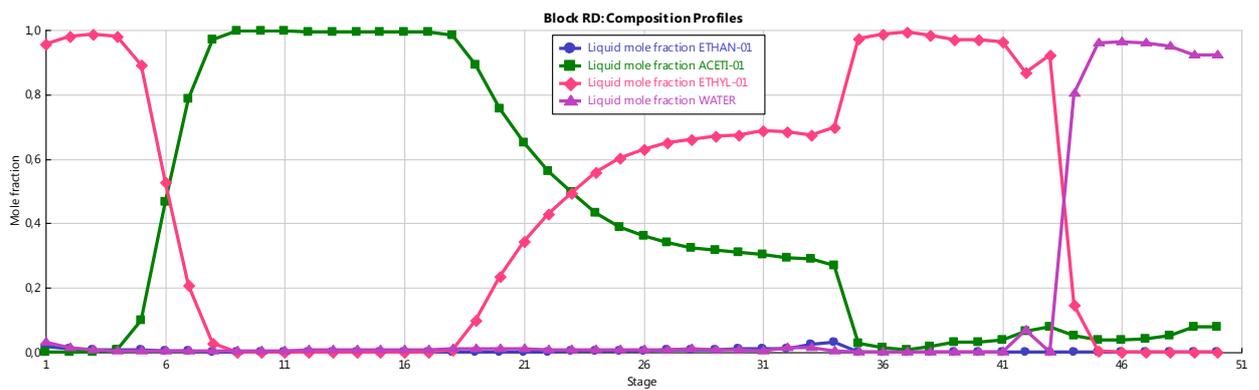


Gráfico 6.2 – Composição de fase líquida na coluna reativa utilizando UNIQUAC

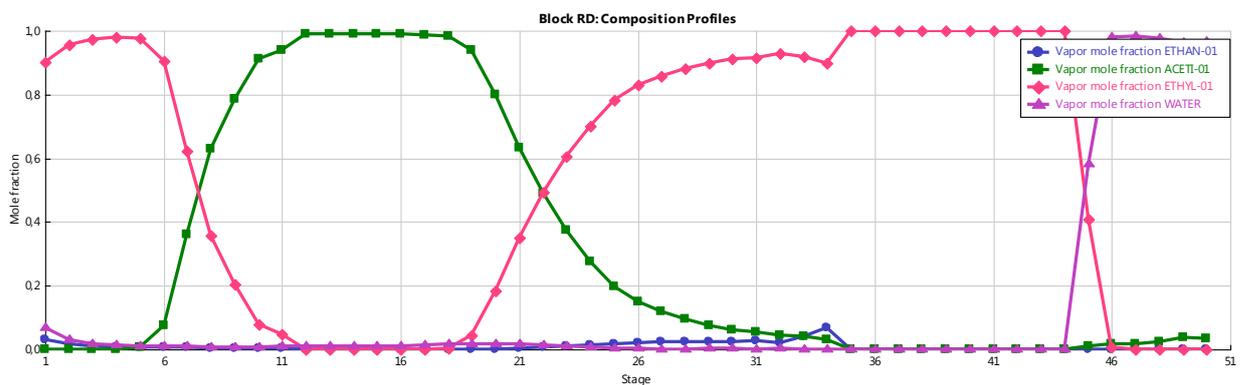


Gráfico 6.3 – Composição de fase vapor na coluna reativa utilizando UNIQUAC

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	75,41	102,67
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Average MW		60,05	46,07	85,34	21,36
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,02	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,08
ETHYL-01		0,00	0,00	0,95	0,00
WATER		0,00	0,00	0,03	0,92
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	8540,63	2106,03
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	73,44	0,00
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	0,01	471,46
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	8413,14	0,00
WATER	kg/hr	0,00	0,00	54,04	1634,57
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,01	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,22
ETHYL-01		0,00	0,00	0,99	0,00
WATER		0,00	0,00	0,01	0,78
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.1 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando UNIQUAC

Para as simulações foi escolhida uma coluna de pratos valvulada, uma vazão de 100 kgmol/h de etanol e 100 kgmol/h de ácido acético, um perfil de pressão de 0 kgf/cm<sup>2</sup> a 1 kgf/cm<sup>2</sup> g do topo para o fundo da coluna, um perfil de temperatura de 77°C a 100°C do topo para o fundo da coluna e o modelo termodinâmico RADFRAC.

Na simulação 1 foi utilizada o modelo termodinâmico UNIQUAC (é o modelo que descreve melhor o comportamento termodinâmico de misturas não ideais – neste caso, como o sistema estudado e formado por ácidos carboxílicos e álcool, que tendem a estabelecer fortes interações intermoleculares, haverá um grande desvio da idealidade da mistura. Então o modelo UNIQUAC será capaz de descrever o comportamento das fases em equilíbrio de forma satisfatória).

## 6.2 - Simulação 2

Na Simulação 2 foi utilizado o modelo WILSON com razão de refluxo de 3,2

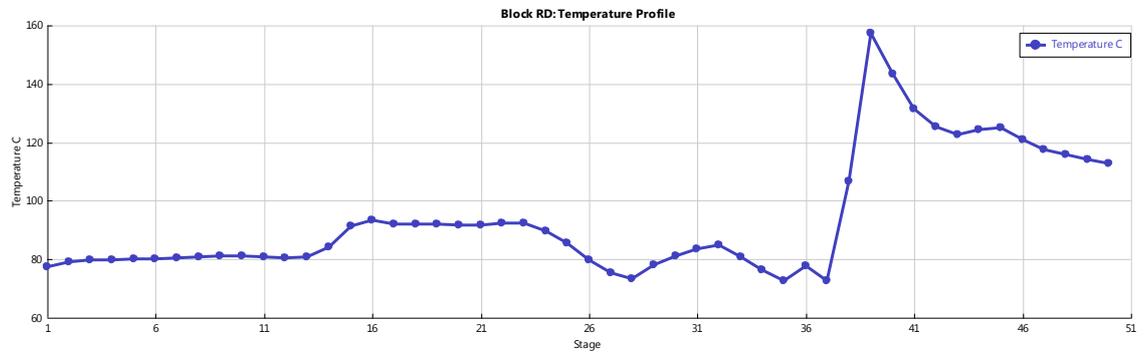


Gráfico 6.4 – Comportamento de temperatura na coluna reativa utilizando WILSON

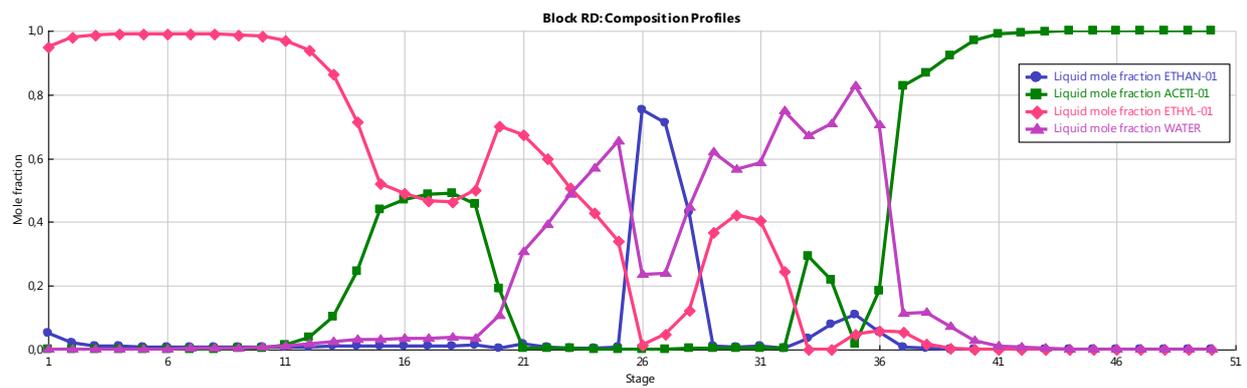


Gráfico 6.5 – Composição de fase líquida na coluna reativa utilizando WILSON

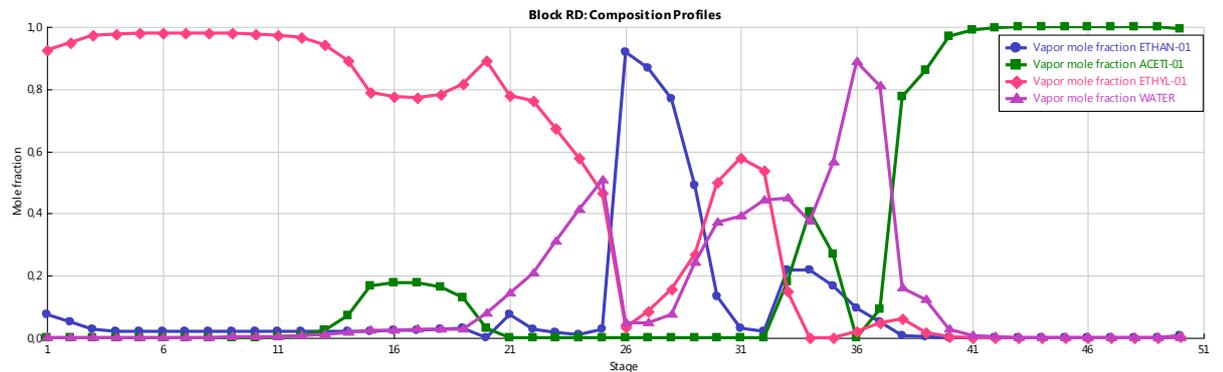


Gráfico 6.6 – Composição de fase vapor na coluna reativa utilizando WILSON

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	77,50	112,89
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Average MW		60,05	46,07	85,93	60,04
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,05	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	1,00
ETHYL-01		0,00	0,00	0,95	0,00
WATER		0,00	0,00	0,00	0,00
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	14327,70	564,46
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	391,10	0,17
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	6,14	564,28
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	13929,69	0,00
WATER	kg/hr	0,00	0,00	0,77	0,01
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,03	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	1,00
ETHYL-01		0,00	0,00	0,97	0,00
WATER		0,00	0,00	0,00	0,00
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.2 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando WILSON

O modelo termodinâmico de WILSON não leva em consideração não é muito utilizado para soluções não ideais. Então, devido a natureza da mistura estudada, e a forte interação intermolecular entre os componentes, este modelo não foi adotado para estudos posteriores, apesar de apresentar um bom resultado.

Além disso, este modelo não se aplica em sistemas quaternários. Geralmente ele é utilizado apenas em análises de sistemas binários, não sendo possível sua adaptação para o caso estudado.

### 6.3 - Simulação 3

Na Simulação 3 foi utilizado o modelo NRTL com razão de refluxo de 3,2;

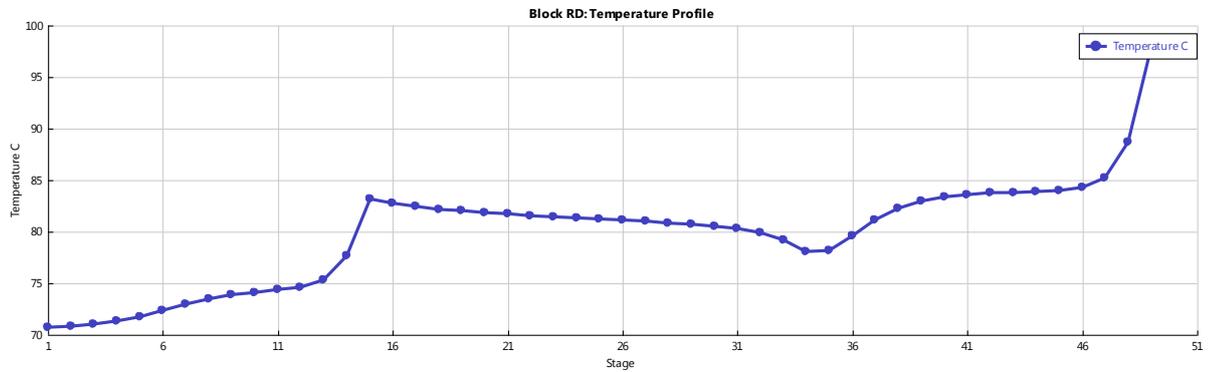


Gráfico 6.7 – Comportamento de temperatura na coluna reativa utilizando NRTL

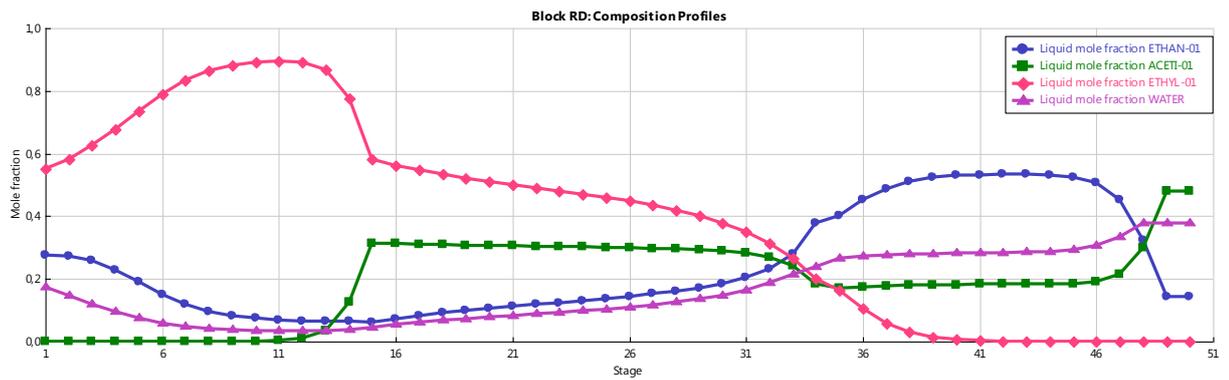


Gráfico 6.8 – Composição de fase líquida na coluna reativa utilizando NRTL

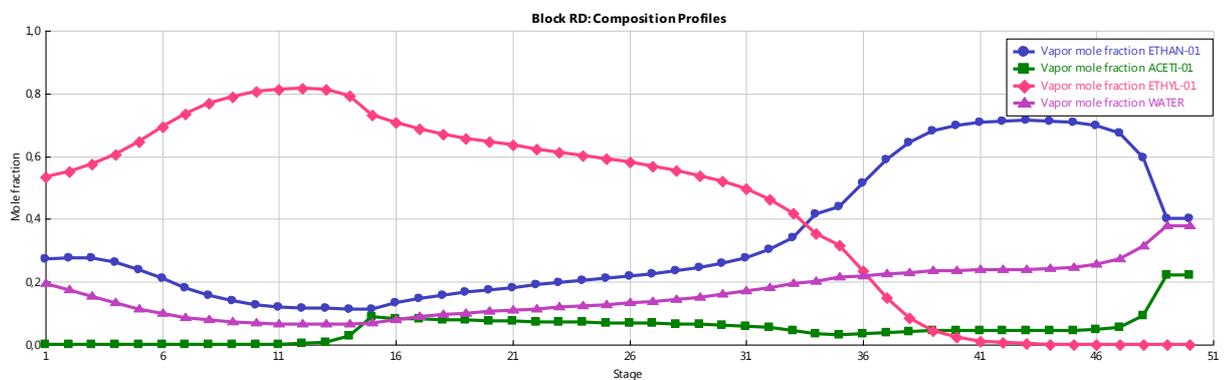


Gráfico 6.9 – Composição de fase vapor na coluna reativa utilizando NRTL

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	70,67	97,90
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Average MW		60,05	46,07	64,35	42,20
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,28	0,14
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,48
ETHYL-01		0,00	0,00	0,55	0,00
WATER		0,00	0,00	0,17	0,38
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	6434,58	4219,53
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	1276,10	658,15
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	0,00	2881,67
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	4847,07	0,03
WATER	kg/hr	0,00	0,00	311,42	679,67
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,20	0,16
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,68
ETHYL-01		0,00	0,00	0,75	0,00
WATER		0,00	0,00	0,05	0,16
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.3 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando NRTL

O modelo termodinâmico NRTL é muito utilizado para descrever misturas não ideais, entretanto ele não apresentou bons resultados para o sistema estudado. Então este modelo não foi adotado em análises posteriores.

## 6.4 - Simulação 4

Na Simulação 4 foi utilizado o modelo UNIFAC com tração de refluxo de 3,2;

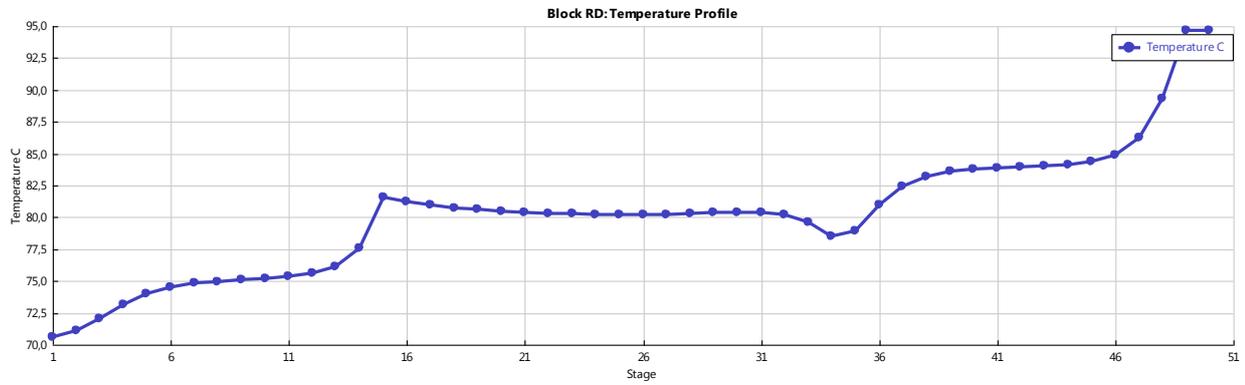


Gráfico 6.10 – Comportamento de temperatura na coluna reativa utilizando UNIFAC

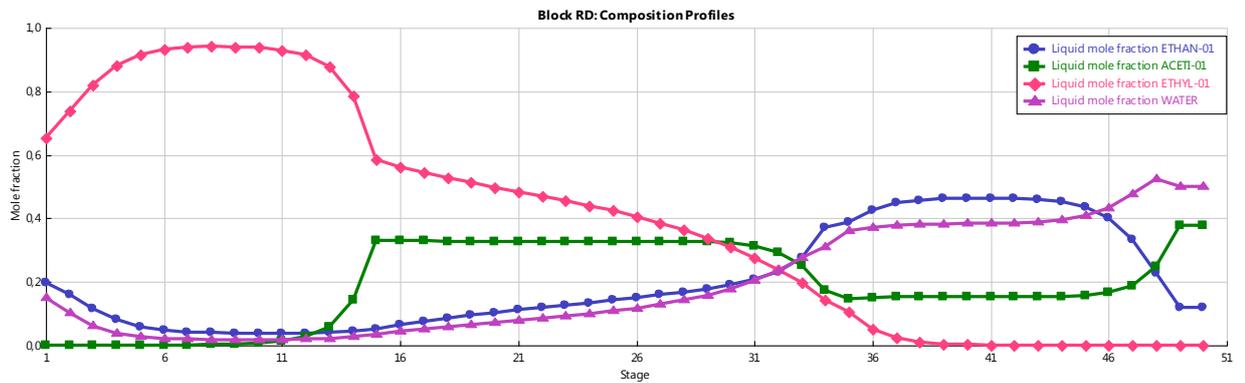


Gráfico 6.11 – Composição de fase líquida na coluna reativa utilizando UNIFAC

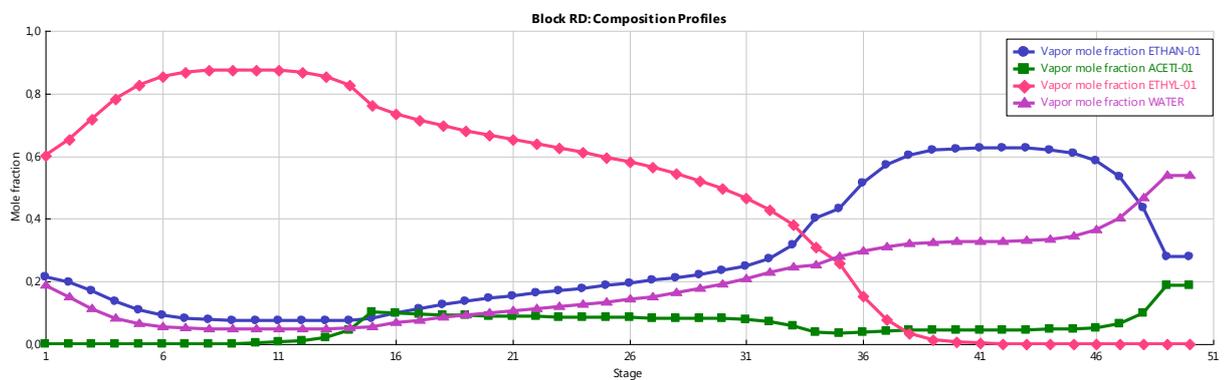


Gráfico 6.12 – Composição de fase vapor na coluna reativa utilizando UNIFAC

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	70,63	94,62
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Average MW		60,05	46,07	69,23	37,31
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,20	0,12
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,38
ETHYL-01		0,00	0,00	0,65	0,00
WATER		0,00	0,00	0,15	0,50
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	6923,43	3730,68
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	913,05	554,61
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	0,02	2273,44
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	5739,44	0,00
WATER	kg/hr	0,00	0,00	270,92	902,64
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,13	0,15
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,61
ETHYL-01		0,00	0,00	0,83	0,00
WATER		0,00	0,00	0,04	0,24
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.4 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando UNIFAC

O modelo UNIFAC é um modelo preditivo para descrever o comportamento termodinâmico da mistura. Todavia, este modelo exige cálculos de parâmetros de interação intermolecular. Esses parâmetros foram estimados diretamente pelo simulador e não foram feitas maiores discussões acerca disso. Desta forma, mesmo obtendo-se resultados razoáveis com relação a simulação, este não será considerado nas etapas seguintes.

Após as simulações acima adotou-se o modelo UNIQUAC e foram feitas mais algumas simulações alterando outras variáveis.

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	72,98	104,19
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,11	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,17
ETHYL-01		0,00	0,00	0,86	0,00
WATER		0,00	0,00	0,03	0,83
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	8174,89	2494,63
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	506,53	0,05
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	0,00	1006,33
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	7614,31	0,01
WATER	kg/hr	0,00	0,00	54,05	1488,23
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,06	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,40
ETHYL-01		0,00	0,00	0,93	0,00
WATER		0,00	0,00	0,01	0,60
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.5 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando razão de refluxo = 3,1

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	75,41	102,67
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,02	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,08
ETHYL-01		0,00	0,00	0,95	0,00
WATER		0,00	0,00	0,03	0,92
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	8540,63	2106,03
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	73,44	0,00
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	0,01	471,46
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	8413,14	0,00
WATER	kg/hr	0,00	0,00	54,04	1634,57
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,01	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,22
ETHYL-01		0,00	0,00	0,99	0,00
WATER		0,00	0,00	0,01	0,78
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.6 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando razão de refluxo = 3,2

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	77,45	94,34
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,05	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,05
ETHYL-01		0,00	0,00	0,94	0,00
WATER		0,00	0,00	0,01	0,95
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	12233,21	2491,37
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	298,25	0,45
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	0,00	399,27
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	11899,36	1,25
WATER	kg/hr	0,00	0,00	35,61	2090,40
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,02	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,16
ETHYL-01		0,00	0,00	0,97	0,00
WATER		0,00	0,00	0,00	0,84
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.7 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando razão de refluxo = 3,3

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	70,70	106,50
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,22	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,28
ETHYL-01		0,00	0,00	0,75	0,00
WATER		0,00	0,00	0,03	0,72
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	7652,95	2982,70
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	1030,48	0,00
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	0,00	1700,39
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	6568,42	0,00
WATER	kg/hr	0,00	0,00	54,05	1282,31
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,13	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,57
ETHYL-01		0,00	0,00	0,86	0,00
WATER		0,00	0,00	0,01	0,43
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.8 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando razão de refluxo = 3,4

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	75,41	102,67
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,02	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,08
ETHYL-01		0,00	0,00	0,95	0,00
WATER		0,00	0,00	0,03	0,92
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	8540,63	2106,03
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	73,44	0,00
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	0,01	471,46
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	8413,14	0,00
WATER	kg/hr	0,00	0,00	54,04	1634,57
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,01	0,00
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,22
ETHYL-01		0,00	0,00	0,99	0,00
WATER		0,00	0,00	0,01	0,78
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.9 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando o método STANDARD

		Ácido Acético	Etanol	Acetato de Etila	Água
	Units	1	2	3	4
From				RD	RD
To		RD	RD		
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	131,36	120,00	70,78	99,41
Pressure	bar	1,50	4,27	1,01	1,06
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,29	0,14
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,49
ETHYL-01		0,00	0,00	0,53	0,01
WATER		0,00	0,00	0,18	0,36
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6185,41	4468,70	6328,10	4326,01
ETHAN-01	kg/hr	0,00	4468,70	1338,68	631,23
ACETI-01	kg/hr	6185,41	0,00	0,00	2928,16
ETHYL-01	kg/hr	0,00	0,00	4665,31	113,59
WATER	kg/hr	0,00	0,00	324,11	653,04
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,00	1,00	0,21	0,15
ACETI-01		1,00	0,00	0,00	0,68
ETHYL-01		0,00	0,00	0,74	0,03
WATER		0,00	0,00	0,05	0,15
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 6.10 – Tabela de resultados da coluna reativa utilizando o método azeotrópico

## 7. RESULTADOS

Abaixo são apresentados os resultados das simulações que foram executadas;

MÉTODO		UNIQAC	WILSON	NRTL	UNIFAC
		Acetato de Etila	Acetato de Etila	Acetato de Etila	Acetato de Etila
	Units	3	3	3	3
From		RD	RD	RD	RD
To					
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	75,41	77,50	70,67	70,63
Pressure	bar	1,01	1,01	1,01	1,01
Average MW		85,34	85,93	64,35	69,23
Mole Fractions					
ETHAN-01		0,02	0,05	0,28	0,20
ACETI-01		0,00	0,00	0,00	0,00
ETHYL-01		0,95	0,95	0,55	0,65
WATER		0,03	0,00	0,17	0,15
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	8540,63	14327,70	6434,58	6923,43
ETHAN-01	kg/hr	73,44	391,10	1276,10	913,05
ACETI-01	kg/hr	0,01	6,14	0,00	0,02
ETHYL-01	kg/hr	8413,14	13929,69	4847,07	5739,44
WATER	kg/hr	54,04	0,77	311,42	270,92
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions					
ETHAN-01		0,01	0,03	0,20	0,13
ACETI-01		0,00	0,00	0,00	0,00
ETHYL-01		0,99	0,97	0,75	0,83
WATER		0,01	0,00	0,05	0,04
SULFU-01		0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 7.1 – Tabela de comparação de resultados de produção de acetato de etila X modelos aplicados

REFLUXO	3,1	3,2	3,3	3,4
	Acetato de Etila	Acetato de Etila	Acetato de Etila	Acetato de Etila
	3	3	3	3
From	RD	RD	RD	RD
To				
Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	72,98	75,41	77,45	70,70
Pressure	1,01	1,01	1,01	1,01
Mole Fractions				
ETHAN-01	0,11	0,02	0,05	0,22
ACETI-01	0,00	0,00	0,00	0,00
ETHYL-01	0,86	0,95	0,94	0,75
WATER	0,03	0,03	0,01	0,03
SULFU-01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	8174,89	8540,63	12233,21	7652,95
ETHAN-01	506,53	73,44	298,25	1030,48
ACETI-01	0,00	0,01	0,00	0,00
ETHYL-01	7614,31	8413,14	11899,36	6568,42
WATER	54,05	54,04	35,61	54,05
SULFU-01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Fractions				
ETHAN-01	0,06	0,01	0,02	0,13
ACETI-01	0,00	0,00	0,00	0,00
ETHYL-01	0,93	0,99	0,97	0,86
WATER	0,01	0,01	0,00	0,01
SULFU-01	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 7.2 – Tabela de comparação de resultados de produção de acetato de etila X razão de refluxo

Convergência		STANDARD	AZEOTROPICO
		Acetato de Etila	Acetato de Etila
	Units	3	3
From		RD	RD
To			
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	75,41	70,78
Pressure	bar	1,01	1,01
Mole Fractions			
ETHAN-01		0,02	0,29
ACETI-01		0,00	0,00
ETHYL-01		0,95	0,53
WATER		0,03	0,18
SULFU-01		0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	8540,63	6328,10
ETHAN-01	kg/hr	73,44	1338,68
ACETI-01	kg/hr	0,01	0,00
ETHYL-01	kg/hr	8413,14	4665,31
WATER	kg/hr	54,04	324,11
SULFU-01	kg/hr	0,00	0,00
Mass Fractions			
ETHAN-01		0,01	0,21
ACETI-01		0,00	0,00
ETHYL-01		0,99	0,74
WATER		0,01	0,05
SULFU-01		0,00	0,00

Tabela 7.3 – Tabela de comparação de resultados de produção de acetato de etila X métodos de convergência

## 8. CONCLUSÕES

A coluna de destilação reativa para produção de acetato de etila pela esterificação do ácido acético com etanol foi simulada. Inicialmente foram avaliados os modelos UNIQUAC, UNIFAC, WILSON e NRTL para prever o comportamento termodinâmico da mistura. O modelo que melhor se ajustou foi o UNIQUAC, visto que ele é utilizado para descrever soluções não ideais. Foram estudadas 4 cinéticas neste trabalho e a que apresentou maior rendimento foi a cinética 2. Os parâmetros experimentais e as constantes de equilíbrio desta cinética foram adotadas na simulação. Em seguida foram avaliados: excesso de reagentes, o ponto de alimentação dos reagentes, a temperatura de alimentação dos reagentes, a quantidade de estágios de reação, a localização dos pratos de alimentação, a razão de refluxo e a pressão. Os parâmetros que apresentaram a melhor produção de acetato de etila (95% de etanol) foram: coluna com 50 estágios, sendo a alimentação do ácido acético no prato 15 e do etanol no prato 35, razão de refluxo de 3,2 e pressão de operação 1 atm.

Os resultados obtidos concluem que o método estudado pode ser efetivo, podendo ser usado como uma análise preliminar para estudos da produção de acetato de etila via destilação extrativa.

Estudos posteriores podem ser realizados para avaliar a viabilidade econômica e técnica para implantação de uma planta piloto.

## 9. SUGESTÕES

Procurar aumentar a produção de acetato de etila estudando a instalação de uma nova coluna de destilação reativa a vácuo, com o objetivo de chegar a uma conversão de 100% de acetato de etila.

Também será feito o estudo técnico/econômico para verificar a viabilidade do processo de produção de acetato de etila via destilação reativa.

Outra sugestão seria o estudo de uma simulação dinâmica para partida e parada da coluna reativa.

## 10. REFERÊNCIAS

- AFONSO, ADILSON PIRES; Projeto de processos de separação de sistemas complexos, Unicamp – Universidade Estadual de Campinas – **2005**. Tese de Doutorado.
- ALFRADIQUE, Marcelo F. - Implementação automática de procedimentos para simulação de colunas de destilação convencional e reativa usando computação algébrica. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2003**. Dissertação (Mestrado).
- A. STANKIEWICZ, J.A. MOULIJN, Process intensification: transforming chemical engineering, Chem. Eng. Prog. (January **2000**) 22–34
- AHMAD, KHAIRUL NAIM BIN AHMAD, Simulation of Ethyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation. – **2015**
- ALEJSKI, K.; DUPRAT, F. Dynamic simulation of the multicomponent reactive distillation. Chemical Engineering Science, v. 51, n. 18, p. 4237- 4252, september. **1996**.
- BACKHAUS, A. A., 1923b, Process for Esterification, Patente nº 1,454,463, USA.
- BAUR, R.; HIGLER, A. P.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. Chemical Engineering Journal, v. 76, n. 1, p. 33-47, january. **2000**.
- BESSLING, B., SCHEMBECKER, G. E SIMMROCK, K. H., Design of Processes with Reactive Distillation Line Diagrams, Ind. Eng. Chem. Res., v. 36, p. 3032-3042. – **1997**
- BLAGOV, S.; BESSLING, B.; SCHOENMAKERS, H.; HASSE, H. Feasibility and multiplicity in reaction-distillation processes for systems with competing irreversible reactions. Chemical Engineering Science, v. 55, n. 22, p. 5421-5436, november. **2000**.
- BURRI, J. F.; MANOUSIOUTHANKIS, V. I. Global optimization of reactive distillation networks using IDEAS. Computers and Chemical Engineering, v. 28, n. 12, p. 2504-2521, november. **2004**
- BUZAD, G.; DOHERTY, M. F. New tools for the design of kinetically controlled reactive distillation columns. Computers and Chemical Engineering, v. 18, p. S1-S13, december. **1994**
- CHEN, F.; HUSS, R. S.; MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. Simulation of kinetic effects in reactive distillation. Computers and Chemical Engineering, v. 24, n.11, p. 2457-2472, november. **2000**.

CHENG, Y. C.; YU, C. C. Effects of feed tray locations to the design of distillation and its implication to control. *Chemical Engineering Science*, v. 60, n.17, p. 4661-4677, september. **2005**.

CISNEROS, E. S. P.; GANI, R.; MICHELSEN, M. L. Reactive separation systems-I. Computation of physical and chemical equilibrium. *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 4, p. 527-543, february. **1997**.

CUSTODIO ALINE F., WOLF MACIEL MARIA REGINA, MACIEL FILHO RUBENS, Proposal of Process Intensification and Green Technology for Ethyl Acetate Production. – **2007**

DOHERTY, M. F. E MALONE, M. F., *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill Companies, Inc., New York – **2001**.

DEGARMO, J. L., PARULEKAR, V. N. E PINJALA, V., Consider Reactive Distillation, *Chem. Eng. Prog.*, v. 88, p. 43-50 – **1992**.

FERNHOLZ, G.; ENGELL, S.; KREUL, L.-U.; GORAK, A. Optimal operation of a semi-batch reactive distillation column. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, n. 2-7, p. 1569-1575, july. **2000**.

FIRAS KHALIL ISMAIL, Production of Ethyl acetate by Reactive Distillation, October **2008**.

FREY, T., NIERLICH, F., PÖPKEN, T., REUSCH, D., STICHLMAIR, J. G. E TUCHLENSKI, A., Application of Reactive Distillation and Strategies in Process Design, em *Reactive Distillation - Status and Future Directions*, Sundmacher, K. e Kienle, A. (editors), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim – **2003**.

GOUVÊA, Paulo E. M. Simulação e análise de configurações alternativas de destilação: meta e para-destilação. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, **1999**. 137p. Dissertação (Mestrado).

GANGADWALA, J.; KIENLE, A. MINLP optimization of butyl acetate synthesis. *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, n. 2, p. 107-118, february. **2007**.

GANI, R.; JEPSEN. T. S.; PÉREZ-CISNEROS, S. A generalized reactive separation unit model. Modeling and simulation aspects. *Computers and chemical engineering*, v. 22, supp. 1, p. S363-S370, march. **1998**.

- HARMSSEN, G. J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale up, design and operation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, n. 9, p. 774-780, september. **2007**.
- HIGLER, A. P.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R. The influence of mass transfer and mixing on the performance of a tray column for reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, v. 54, n. 13-14, p. 2873-2881, july. **1999**.
- HOLLAND, C. D. *Fundamentals of multicomponent distillation*. New York: McGraw-Hill; **1980**. 626p.
- HUANG, K; WANG, S.-J.; DING, W. Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns—Part III: Application to a MTBE reactive distillation column. *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 8, p. 2119-2134, april. **2008**.
- I-KUAN LAIA, SHIH-BO HUNGB, WAN-JEN HUNGA, CHENG-CHINGYUA, MING-JER LEEB, HSIAO-PING HU- Design and control of reactive distillation for ethyl and isopropyl acetates production with azeotropic feeds, *Chemical Engineering Science* 62 (**2007**) 878 – 898.
- I-KUAN LAI , YAN-CHUN LIU , CHENG-CHING YU ,MING-JER LEE , HSIAO-PING HUANG, Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation. – **2008**.
- KEIL, F. J. Modeling of process intensification – An introduction and overview. In: KEIL, F. J. *Modeling of process intensification*. Weinheim: Wiley-VCH, **2007**. p. 1-7.
- KHALEDI, R.; BISHNOI, P. R. A method for modeling two- and three-phase reactive distillation columns. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 45, n. 17, p. 6007-6020, july. **2006**.
- LONE, SOHAIL RASOOL, AHMAD, SYED AKHLAQ, Modeling and Simulation of Ethyl Acetate Reactive Distillation Column Using Aspen Plus. – **2012**
- LUYBEN, W. L., YU, C.-C. *Reactive distillation design and control*. Hoboken: John Wiley & Sons, **2008**. 574p.
- LUNELLI, BETÂNIA LOSS - Produção de ácido láctico como precursor de derivados químicos de alto valor agregado – 1º workshop sobre estado da arte da tecnologia de produção de Etanol – EESC – Universidade de São Paulo - (**2015**)
- M. KLÖKER , E.Y. KENIG, A. GÓRAK , A.P. MARKUSSE , G. KWANTB, P. MORITZ. Investigation of different column configurations for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing* 43 (**2004**) 791–801

- MERCADO, Gerardo J. R. Design and analysis in modeling reactive separation processes. Mayagüez: University of Puerto Rico, **2008**. 93p. Thesis (Doctor's degree).
- MOHL, K. D.; KIENLE, A.; GILLES, E. D. Nonlinear dynamics of reactive distillation processes for the production of fuel ethers. Computers and Chemical Engineering, v. 21, supp. 1, p. S989-S994, may. **1997**.
- NADA S. AHMED ZEKI, MAHA H. AL-HASSANI, HAIDER A. AL-JENDEEL, Kinetic Study of Esterification Reaction, Al-Khwarizmi Engineering Journal, Vol. 6, No. 2, PP 33-42 - **2010**
- NETTO, Maria M. Dinâmica e controle de um sistema de integração energética em processos químicos. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, **1991**. 113p. Dissertação (Mestrado).
- PEREZ-CISNEROS, E. S., GANI, R. E MICHELSEN, M. L., Reactive Separation Systems. Part I: Computation of Physical and Chemical Equilibrium, Chem. Eng. Sc., v. 52, p. 527-543 – **1997**.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W. E MALONEY, J. O., , Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Companies, Inc., New York – **1997**
- PILAVACHI, P. A.; SCHENK, E.; PEREZ-CISNEROS, E.; GANI, R. Modeling and simulation of reactive distillation operations. Industrial and Chemical Engineering Research, v. 36, n. 8, p. 3188-3197, august. **1997**.
- QI, Z.; KIENLE, A.; STEIN, E.; MOHL, K.-D.; TUCHLENSKI, A.; SUNDMACHER, K. MTBE decomposition in a reactive distillation column. Chemical Engineering Research and Design, v. 82, n. 2, p. 185-191, february. **2004**.
- REIS, Maria H. M. Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio para caracterização e aplicação em simulação de colunas de destilação complexa. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, **2006**. 254p. Tese (Doutorado).
- SALIM, NIK ROZAIMAN BIN – Simulation study of reactive distillation using aspen plus for the production of MTBE – Faculty of Chemical and Natural resource Engineering University Malaysia Pahang – **2010**
- SEADER J.D. AND HENLEY E. J, Separation process principle, Wiley John Wiley & Sons, Inc. – **2006**.
- SEIDER, W. D. E WIDAGDO, S., Multiphase Equilibria of Reactive Systems, Fluid Phase Eq., v. 123, p. 283-303 – **1996**.

SILVA, JOSIVAN PEDRO DA – Avaliação por planejamento fatorial da produção de biodiesel via destilação reativa, Universidade Federal de Pernambuco - **2013**

SMITH, W. R. E MISSEN, R. W., Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms, John Wiley & Sons, New York – **1982**.

SMEJKAL, Q.; HANIKA, J.; KOLENA, J. 2-Methylpropylacetate synthesis in a system of equilibrium reactor and reactive distillation column. Chemical Engineering Science, v. 56, n. 2, p. 365-370, january. **2001**.

SNEESBY, M. G.; TADÉ, M. O.; SMITH, T. N. Steady-state transition in the reactive distillation of MTBE. Computer and Chemical Engineering, v. 22, n. 7-8, p. 879-892. **1998**.

SOLOKHIN, A. V. E BLAGOV, S. A., Reactive-Distillation is an Advanced Technique of Reaction Process Operation, Chem. Eng. Sc., v. 51, p. 2559-2564 – **1996**.

SOHAIL RASOOL LONE, SYED AKHLAQ AHMAD, Modeling and Simulation of Ethyl Acetate Reactive Distillation Column Using Aspen Plus, International Journal Of Scientific & Engineering Research, Volume 3, Issue 8, August-**2012** - ISSN 2229-5518.

STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J. Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. Chemical Engineering and Processing, v. 43, n. 3, p. 447-456, march. **2004**.

SUNDMACHER, K.; KIENLE A. Reactive Distillation: Status and Future Directions. Weinheim: Wiley-VCH, **2003**. 287p.

TANSKANEN, J.; POHJOLA, V. J. A robust method for prediction state in a reactive distillation. Computers and Chemical Engineering, v. 24, n. 1, p. 81-88, april. **2000**.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Modeling reactive distillation. Chemical Engineering Science, v. 55, n. 22, p. 5183-5229, november. **2000**.

THOMAZ, Vanessa G. Modelagem e simulação de colunas de destilação com reação. Uma aplicação para o processo nylon 6,6. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, **1998**. 84p. Dissertação (Mestrado).

TUCHLENSKI, A., BECKMANN, A., REUSCH, D., DUSSEL, R., WEIDLICH, U. E JANOWSKY, R., Reactive Distillation. Industrial Applications, Process Design and Scale-Up, Chem. Eng. Sc., v. 56, p. 387-394 – **2001**.

WALAS, S. M., Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth, Boston – **1995**.