



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

ALINE SOARES BRETAS

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ACETATO DE METILA POR DESTILAÇÃO
REATIVA

REACTIVE DISTILLATION METHYL ACETATE PROCESS

CAMPINAS

2020

ALINE SOARES BRETAS

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ACETATO DE METILA POR DESTILAÇÃO
REATIVA

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

Supervisor/Orientador: ADILSON PIRES AFONSO

ESTE TRABALHO CORRESPONDE
À VERSÃO FINAL DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA ALINE
SOARES BRETAS, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. ADILSON PIRES
AFONSO.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS-SP

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Bretas, Aline Soares, 1982-
B755p Processo de obtenção de acetato de metila por destilação reativa / Aline Soares Bretas. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

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

1. Destilação. 2. Esterificação. 3. Cinética de reação. I. Afonso, Adilson Pires, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Reactive distillation methyl acetate process

Palavras-chave em inglês:

Distillation

Esterification

Reaction kinetics

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Adilson Pires Afonso [Orientador]

Roger Josef Zemp

José Luis de Paiva

Data de defesa: 13-02-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-8098-7158>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7545228295393932>

Dissertação de Mestrado defendida por ALINE SOARES BRETAS aprovada em 13 de fevereiro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Adilson Pires Afonso

Presidente e Orientador

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Roger Josef Zemp

FEQ / UNICAMP

Dr. José Luís de Paiva

Escola Politécnica - USP

A 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 este trabalho a minha amada filha, Pietra.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu pai Elton, e minha mãe Marilene pela paciência e respeito por minhas escolhas.

A meus irmãos Janaína e Eltinho por me apoiarem.

A minha filha, Pietra, por ter sido amiga e companheira durante a realização deste trabalho.

A meu sobrinho, Felipe, por sempre me incentivar.

Ao CeBB de Campinas por ter me auxiliado no processo de busca de conhecimento, contribuindo diretamente para a execução deste trabalho.

Aos meus amigos que encontrei aqui, pertencentes a outros estados, nações e continentes que contribuíram em muito para o meu crescimento pessoal.

Aos meus colegas da FEQ que foram verdadeiros amigos durante a ajuda nos trabalhos: Bravim, Nahieh, Gisele, Alex e Chiu.

A meu orientador, Adilson, principalmente por ter me ensinado a importância da simplicidade e da confiança.

Aos professores da FEQ e aos funcionários da UNICAMP que contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

A agência de fomento CAPES - “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”

1. Ando pela rua.
Há um buraco fundo na calçada.
Eu caio...
Estou perdido... sem esperança.
Não é culpa minha.
Leva uma eternidade para encontrar a saída.

2. Ando pela mesma rua.
Há um buraco fundo na calçada.
Mas finjo não vê-lo.
Caio nele de novo.
Não posso acreditar que estou no mesmo lugar.
Mas não é culpa minha.
Ainda assim leva um tempão para sair.

3. Ando pela mesma rua.
Há um buraco fundo na calçada.
Vejo que ele ali está Ainda assim caio... é um hábito.
Meus olhos se abrem.
Sei onde estou.
É minha culpa.
Saio imediatamente.

4. Ando pela mesma rua.
Há um buraco fundo na calçada.
Dou a volta.

5. Ando por outra rua.

(Texto extraído do livro "O Livro Tibetano do Viver e do Morrer"
– Sogyal Rinpoche – Editora Talento / Palas Athena)

RESUMO

Este trabalho refere-se a avaliação do processo de destilação reativa para a produção de acetato de metila catalisada por ácido sulfúrico com o auxílio do software Aspen Plus® V.10. Este processo possui duas colunas de destilação, na coluna 01 ocorre a destilação reativa, e na coluna 02 ocorre a recuperação do catalisador homogêneo. Além de duas colunas, este processo possui um trocador de calor, responsável pela redução da temperatura da corrente do catalisador que retorna a coluna 01. Por se tratar de condições específicas em cada equipamento, o fluxograma do processo foi dividido em três seções. Foram aplicados diferentes modelos termodinâmicos para cada seção. Foram avaliados os possíveis azeótropos presentes na mistura dos multicomponentes. Na Coluna 01, foram realizadas análises de sensibilidade para se averiguar a influência das variáveis sobre a conversão. As variáveis analisadas foram: a razão de refluxo, o número de estágios reativos, o número de estágios total, as localizações das alimentações, a razão do destilado e a variação da temperatura de entrada dos reagentes. Na coluna de destilação reativa foram necessários 28 estágios e a razão de refluxo de 1,8, obtendo da corrente do destilado o produto acetato de metila a 99,63% de pureza e a carga térmica do refeedor de 1195,98 kW. O processo obteve maior pureza de seus produtos dentro das condições limitantes. Os resultados obtidos foram comparados com os da literatura e os resultados foram satisfatórios. Na Coluna 02, através da avaliação das variáveis (número de estágios, razão de refluxo e localização de alimentação) determinaram-se as condições de operação.

Palavras-chave:

Destilação reativa, acetato de metila, catalisador homogêneo, análise de sensibilidade, simulação.

ABSTRACT

This work refers to the evaluation of the reactive distillation process for the production of methyl acetate catalyzed by sulfuric acid with the aid of the Aspen Plus® V.10 software. This process has two distillation columns, in column 01 there is reactive distillation, and in column 02 there is the recovery of the homogeneous catalyst. In addition to two columns, this process has a heat exchanger, responsible for reducing the temperature of the catalyst, current that returns to column 01. As these are specific conditions in each equipment, the process flowchart was divided into three sections. Different thermodynamic models were applied to each section. Possible azeotropes in the multicomponent mixture were evaluated. In Column 01, sensitivity analysis were performed to ascertain the influence of variables on conversion. The variables analyzed were: the reflux ratios, the number of reactive stages, the total number of stages of the columns, the locations of the feeds, the distillate ratio and the variation of the inlet temperature of the reagents. In the reactive distillation column, 28 stages were necessary and the reflux ratio was 1.8, obtaining 99.63% pure methyl acetate from the distillate stream and the 1195.98 kW thermal load of the reboiler. The process obtained greater purity of its products within the limiting conditions. The results obtained were compared with those in the literature and the results were satisfactory. In Column 02, by evaluating the variables (number of stages, reflux ratio and location of feeding), the operating conditions were determined.

Keywords:

Reactive distillation, methyl acetate, homogeneous catalyst, sensitivity analysis, simulation.

ÍNDICE DAS ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

FIGURA 2.1: DESTILAÇÃO REATIVA COM SUAS RESPECTIVAS SEÇÕES	27
FIGURA 2.2: DEPÓSITOS DE PATENTES POR PAÍSES SOBRE DESTILAÇÃO REATIVA.....	29
FIGURA 2.3: SOLICITAÇÃO DE PEDIDO DE PATENTES POR PAÍSES SOBRE DESTILAÇÃO REATIVA	30
FIGURA 2.4: ESQUEMAS DE PROCESSAMENTO PARA A PRODUÇÃO DE ACETATO DE METILA. (A) CONFIGURAÇÃO CONVENCIONAL; (B) CONFIGURAÇÃO DE DESTILAÇÃO REATIVA.	35
FIGURA 3.1: FLUXOGRAMA DO PROCESSO	44
FIGURAS 3.2: DIAGRAMA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (T-X-Y E Y-X) PARA O PAR ÁGUA- ACETATO DE METILA	48
METILA	48
FIGURAS 3.3: DIAGRAMA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (T-X-Y E Y-X) PARA O PAR METANOL-ACETATO DE METILA.....	49
FIGURAS 3.4: DIVISÃO DO FLUXOGRAMA DO PROCESSO EM SEÇÕES	50
FIGURA 3.5: INSERÇÃO DOS DADOS PARA GERAÇÃO DE GRÁFICO T-X-Y	52
FIGURA 3.6: GRÁFICO T-X-Y DO ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO SULFÚRICO A PRESSÃO CONSTANTE (1 ATM).....	53
FIGURA 3.7: INSERÇÃO DOS DADOS DO DIAGRAMA T-X-Y DO ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO SULFÚRICO A PRESSÃO CONSTANTE (1 ATM), NO SIMULADOR.	54
FIGURA 3.8: REALIZAÇÃO DA REGRESSÃO DOS DADOS INSERIDOS NO SIMULADOR PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS BINÁRIOS.....	54
FIGURA 3.9: DADOS DOS PARÂMETROS BINÁRIOS OBTIDOS APÓS A REGRESSÃO DOS DADOS.....	55
FIGURA 3.10: ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO J	58
FIGURA 4.1: CASO BASE DA COLUNA 01	66
FIGURA 4.2: NÚMEROS DE ESTÁGIOS DA COL-01 VERSUS CARGA TÉRMICA DO REFERVEDOR E FRAÇÃO MOLAR DE ACETATO DE METILA	68

FIGURA 4.3: SIMULAÇÃO DA COLUNA 01 COM 28 ESTÁGIOS	68
FIGURA 4.4: RAZÃO DE REFLUXO DA COL-01 VERSUS CARGA TÉRMICA DO REFERVEDOR E FRAÇÃO MOLAR DE ACETATO DE METILA.....	70
FIGURA 4.5: RESULTADO DA SIMULAÇÃO DA COLUNA 01 COM A RAZÃO DE REFLUXO (1,8)	70
FIGURA 4.6: TEMPERATURA POR ESTÁGIOS EM FUNÇÃO DA RAZÃO DE REFLUXO.....	71
FIGURA 4.7: ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA IDENTIFICAR A MELHOR LOCALIZAÇÃO DE ENTRADA DO METANOL.....	73
FIGURA 4.8: ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA IDENTIFICAR A MELHOR LOCALIZAÇÃO DE ENTRADA DO ÁCIDO ACÉTICO	74
FIGURA 4.9: ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE ENTRADA DO HOAC NA COL-01	75
FIGURA 4.10: ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE ENTRADA DO MEOH NA COL-01	76
FIGURA 4.11: ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA A VAZÃO DE DESTILADO NA COL-01.....	77
FIGURA 4.12: ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA A VAZÃO DE DESTILADO NA COL-01.....	78
FIGURA 4.13: VARIAÇÃO DE TEMPERATURA POR ESTÁGIOS NA COL-01.....	79
FIGURA 4.14: PERFIL DE COMPOSIÇÃO DE VAPOR NA COL-01	79
FIGURA 4.15: PERFIL DE COMPOSIÇÃO DE LÍQUIDO NA COL-01	80
FIGURA 4.16: DIAGRAMA HIDRÁULICO DA COL-01	83
FIGURA 4.17: DIAGRAMA HIDRÁULICO DA COL-01 APÓS MODIFICAÇÃO DOS TIPOS DE PRATOS POR INTERVALO DE ESTÁGIOS	84
FIGURA 4.18: VARIAÇÃO DE TEMPERATURA POR ESTÁGIOS NA COL-02	85
FIGURA 4.19: PERFIL DE COMPOSIÇÃO DE VAPOR NA COL-02	85
FIGURA 4.20: PERFIL DE COMPOSIÇÃO DE LÍQUIDO NA COL-02	86
FIGURA 4.21: FLUXOGRAMA DAS COLUNAS 01 E 02.....	87

TABELAS

TABELA 2.1: TIPOS DE REAÇÕES QUE FORAM INVESTIGADAS PARA A DESTILAÇÃO REATIVA	31
TABELA 3.1: DADOS DOS AZEÓTROPIS DA COLUNA 01	47
TABELA 3.2: PARÂMETROS BINÁRIOS DA NRTL.....	55
TABELA 3.3: PARÂMETROS BINÁRIOS DA HAYDEN E O'CONNELL	56
TABELA 3.4: PARÂMETROS BINÁRIOS DA ELECNRTL	56
TABELA 3.5: OS VALORES EXPERIMENTAIS DE TAXAS DIRETA (κ_1) E INVERSA (κ^{-1}) E AS ENERGIAS DE ATIVAÇÕES.	64
TABELA 4.1: LOCALIZAÇÃO DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO DA COL-01.....	67
TABELA 4.2: RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES DE DESTILAÇÕES REATIVAS PARA A PRODUÇÃO DE ACETATO DE METILA REALIZADA POR DIFERENTES PESQUISADORES.	81
TABELA 4.3: DADOS DOS INTERVALOS DOS ESTÁGIOS	83

LISTA DE NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

a	atividade
A	fator pré-exponencial
a_{ij} , a_{ji}	parâmetros da equação de NRTL
b_{ij} , b_{ji}	parâmetros da equação de NRTL
c_{ij}	parâmetros da equação de NRTL
c	número de componentes que participam da reação química
C	número de componentes total do sistema reativo
E	energia de ativação
F_j	vazão de alimentação
f	função
H	entalpia absoluta
K	constante de equilíbrio de fases
K	constante da taxa da reação química
K_{eq}	constante de equilíbrio químico
L_j	vazão de líquido
M	inventário de líquido
P	pressão

P_i^{sat}	pressão de saturação do componente i
Q	calor, carga térmica
R	constante de gases ideais
r	taxa da reação
r_j	razão entre vazões
S_j	vazão de retirada lateral
S	entropia absoluta
t	tempo
T	temperatura
V_j	vazão de vapor
X	conversão
x	fração molar na fase líquida
x_i	fração molar do componente i na fase líquida
y	fração molar na fase vapor
y_i	fração molar do componente i na fase vapor
z	fração molar na alimentação

LETRAS GREGAS

α	volatilidade
----------	--------------

γ	coeficiente de atividade
ϕ	coeficiente de fugacidade
v	volume da reação química

SUPERESCRITOS

Sat	saturação
L	do líquido
V	do vapor
F	da alimentação

SUBSCRITOS

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 $j-1$
k	componente de referência
m	médio

ABREVIATURAS

CAT	catalisador
COL-01	coluna de destilação 01
COL-02	coluna de destilação 02
DR	destilação reativa
ELV	equilíbrio líquido-vapor
ELECNRTL	eletrolítico NRTL
H ₂ O	água
HOAC	ácido acético
HOCETA	Hayden O'Connel
MEOAC	acetate de metila
MEOH	metanol
MIS-01	misturador 01
MTBE	éter butílico metil terciário
NRTL	Non Randon Two Liquid
TR-01	trocador de calor 01

SIGLA DOS PAÍSES

CN	China
----	-------

US	Estados Unidos
EP	Organização Europeia de Patentes
JP	Japão
IN	Índia
DE	Alemanha
TW	Província da Taiwan
KR	Republica da Coreia
MX	México
BR	Brasil
ES	Espanha
CA	Canadá
WO	Organização Mundial de Propriedade Intectual
AU	Austrália
FR	França

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO, OBJETIVO E ORGANIZAÇÃO DESTA DISSERTAÇÃO	21
1.1 INTRODUÇÃO	21
1.2 OBJETIVOS	22
1.2.1 <i>Objetivos Específicos</i>	22
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	23
CAPÍTULO 2- REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 PROCESSOS DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	26
2.2 VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PROCESSOS DE DESTILAÇÃO REATIVA	31
2.3 USOS DE CATALISADORES	33
2.4 APLICAÇÕES DE SUCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	34
2.5 ACETATO DE METILA.....	36
2.6 CINÉTICA QUÍMICA	37
2.7 MÉTODOS PARA ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICO DA ESTERIFICAÇÃO DO ACETATO DE METILA.....	39
2.8 PROCESSOS DE DESTILAÇÃO REATIVA: EXPERIMENTAIS E SIMULAÇÕES.....	40
2.9 SIMULADORES COMERCIAIS.....	42
CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA	44
3.1 FLUXOGRAMA DO PROCESSO	44
3.2 DEFINIÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO DA COLUNA 01	45
3.3 A DIVISÃO DO FLUXOGRAMA EM SEÇÕES E DEFINIÇÕES DOS MODELOS TERMODINÂMICOS.....	50
3.4 PARÂMETROS BINÁRIOS.....	51

3.4.1 Parâmetros Binários para Coluna 01.....	51
3.4.2 Parâmetros Binários para Coluna 02.....	56
3.5 MODELOS DAS COLUNAS – RADFRAC.....	56
3.6 CONFIGURAÇÕES DAS COLUNAS	57
3.6.1 Cálculos de Equilíbrio	57
3.6.2 Algoritmo de Convergência:.....	62
3.6.3 Condensador e Refervedor:	62
3.7 CINÉTICA DA REAÇÃO.....	62
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1 Caso Base para a Coluna 01	66
4.1.1 Definição da Configuração da Seção Reativa.....	67
4.1.2 Análise de Sensibilidade para Definição do Número Total de Estágios da COL-01.....	67
4.1.3 Análise de Sensibilidade para Definição da Razão de Refluxo da COL-01	69
4.1.4 Análise de Sensibilidade para Definição da Localização da Alimentação do Metanol da COL-01	72
4.1.5 Análise de Sensibilidade para Definição da Localização da Entrada do Ácido Acético da COL-01	73
4.1.6 Análise de Sensibilidade da Variação da Temperatura de Entrada dos Reagentes da COL-01	74
4.1.7 Análise de Sensibilidade para Variação de Vazão de Destilado (Kmol/hr)	76
4.1.8 Simulação da COL-01 após Análises de Sensibilidade	78
4.1.9 Comparações entre trabalhos.....	80
4.1.10 Dimensionamento da COL-01	82

4.2 ESPECIFICAÇÕES E OTIMIZAÇÃO DA COL -02.....	84
4.2.1 Dimensionamento da COL-02	87
4.3 CONCLUSÃO.....	87
4.4 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	89
REFERÊNCIAS	90

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO, OBJETIVO E ORGANIZAÇÃO DESTA DISSERTAÇÃO

1.1 Introdução

A maioria dos produtos que são fornecidos para a população vem das indústrias de transformações químicas. Durante a produção dos produtos ocorrem a misturas entre os produtos desejados e os indesejados, sendo necessário realizar a sua separação.

É de extrema importância estudar e aprimorar os processos de separação, devido a alguns fatores:

- As reservas de matérias prima de alta qualidade estão se esgotando, sendo necessária a purificação de fontes de qualidades inferiores;
- O mercado está mais sofisticado exigindo produtos com altas purezas;
- Os processos convencionais de separação, que são a evaporação, a secagem e a destilação, consomem uma enorme quantidade de energia;

O processo de separação é dividido em dois métodos: difusional e mecânico. Nos processos de separação mecânica, o equipamento recebe uma alimentação heterogênea. O exemplo de equipamentos que realizam o processo de separação mecânica tem- se ciclones, centrífugas, filtração, flotação, separação magnética, entre outros.

Quando os equipamentos recebem uma alimentação homogênea, a separação dá-se pelo método difusional. Os processos difusionais operam em sua maioria através do equilíbrio entre duas fases imiscíveis, tendo diferentes composições no equilíbrio. Os exemplos de processos de separação difusionais são: destilação, extração, evaporação, adsorção, cristalização, extração líquido-líquido entre outros.

O processo de separação das misturas e purificação é realizado por destilação sequencial. O processo de destilação é o método mais utilizado para separação em escala industrial, há mais de 40.000 colunas em operação no mundo (KISS 2014).

O processo de destilação convencional, apesar de ser o método mais comum de separação química consome 3% de toda a energia global e 80% da energia das plantas químicas (BUMBAC et al. 2009).

Visando a melhoria dos custos de operação e de capital, são utilizadas técnicas de intensificação de processos. Assim, pode-se aumentar a flexibilidade do processo, a qualidade do produto, a velocidade de produção, a segurança e minimizar impactos ambientais (REAY et al. 2013).

A destilação reativa é uma das formas de intensificação do processo da destilação convencional. Também chamada de destilação catalítica quando utiliza-se de um catalisador, consiste na integração das operações de destilação e reação em um único equipamento.

O uso de simuladores comerciais possibilita sintetizar, simular e otimizar de forma rigorosa equipamentos, contribuindo com a eficiência dos processos e o menor custo com energia.

Esta dissertação visa a modelagem e análise da destilação reativa na produção de acetato de metila, de forma a garantir melhor eficiência do processo e menor gasto energético. O objetivo e os demais pontos a serem discutidos neste trabalho, serão apresentados nos próximos itens deste capítulo.

1.2 Objetivos

Avaliar o processo de destilação reativa para a produção de acetato de metila catalisada por ácido sulfúrico com o auxílio do software Aspen Plus® V.10.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Seleção dos métodos termodinâmicos para cada fase do processo;
- Escolha do modelo cinético da reação;
- Análises de sensibilidade da coluna de destilação reativa avaliando-se as influências das seguintes variáveis sobre o processo: razão de refluxo,

localização do estágio de alimentação, números de estágios , variação da temperatura de alimentação dos reagentes e vazão do destilado.

- Simulação do processo de recuperação do catalisador com a identificação das melhores condições operacionais;
- Elaboração de um fluxograma para o processo com as respectivas dimensões dos equipamentos.
- Comparação dos resultados obtidos com os da literatura;

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação para fins didáticos foi segmentada em quatro capítulos.

O capítulo 1 é composto pela introdução ao tema estudado, pelos objetivos e pela organização da dissertação.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão sobre o processo de destilação reativa, relatando suas vantagens e desvantagens. São apresentados resultados obtidos no setor industrial. Não obstante, enfatiza-se o estudo da cinética da reação e a escolha dos catalisadores através de estudos experimentais e simulações de outros pesquisadores. Por último, é discutido o uso de simuladores comerciais e sua importância no entendimento dos processos estudados.

O capítulo 3 apresenta o fluxograma do processo proposto. Inicia-se a etapa de caracterização do sistema, onde são identificados os azeótropos presentes no processo estudado. Em seguida são definidos os modelos termodinâmicos e seus respectivos parâmetros binários. Posteriormente, exibem-se a configuração das colunas utilizadas no simulador e apresentam-se a cinética química escolhida.

O capítulo 4 apresenta as análises de sensibilidade realizadas para determinar-se as melhores condições de operação das Colunas 01. Inicialmente, para a Coluna 01, determinou-se a quantidade de estágios reativos e a sua localização. Na sequência, foram avaliadas as influências das seguintes variáveis: número total de estágios, razão

de refluxo, localização da alimentação dos reagentes (metanol e ácido acético) , variação da temperatura de entrada dos reagentes e vazão do destilado.

Após terem sido determinadas as condições de operação, foi realizada a simulação e os resultados foram comparados aos de outros autores. Finalizando-se a análises da Coluna 01, foi executado o dimensionamento dos estágios juntamente aos cálculos hidráulicos. Neste capítulo encontram-se também a simulação da Coluna 02, que é responsável pela separação do catalisador.

CAPÍTULO 2- REVISÃO DA LITERATURA

Na indústria química a maioria dos processos envolve duas operações importantes: reações e separações. A operação de reação pode utilizar de diferentes tipos de reatores: reator de mistura, reator tubular, reator batelada, dentre outros. A operação de separação pode ser classificada em: destilação, extração, cristalização, adsorção, dentre outras.

Na maior parte das indústrias essas operações ocorrem em equipamentos diferentes. É comum realizar o reciclo de correntes entre essas duas operações para favorecer o aumento de conversão, de rendimento, melhorar a eficiência energética, e evitar produtos indesejados (LUYBEN e YU 2008).

A destilação reativa (DR) permite unificar as duas operações (reação e separação) em um mesmo equipamento. Esse processo pode reduzir impactos ao meio ambiente e custos com equipamentos e operação.

As reações reversíveis podem ser favorecidas com o uso de DR. Devido a constante retirada de produtos da DR, ocorre o deslocamento do equilíbrio químico e conseqüentemente o aumento do rendimento, em concordância com Princípio de Le Châtelier.

Nas DR em relação aos reagentes e produtos, devem-se avaliar as volatilidade de cada componente. As volatilidades devem favorecer a retirada dos produtos da seção reativa, ou seja, os reagentes devem possuir volatilidade intermediária e os produtos a maior e o menor valor. Desta forma, é possível que os reagentes mantenham-se na seção reativa e os produtos sejam direcionados para as correntes de saída da coluna (LUYBEN e YU 2008).

O processo de DR possui muitas vantagens, mas também existem pontos que devem ser cuidadosamente analisados. A temperatura e a pressão de operação são dois pontos que devem ser analisados. A temperatura ótima para a reação tem que coincidir com a da separação. O mesmo ocorre com a pressão.

O processo desenvolvido para DR de maior destaque foi o da Eastman. Neste processo as operações de reação e separação são realizadas em uma única coluna de destilação reativa para a produção de acetato de metila. Esse processo produz acetato de metila na corrente do topo e água no fundo. A alimentação do ácido acético ocorre no topo da seção reativa e o metanol é alimentado na parte inferior da seção reativa (LUYBEN e YU 2008).

O uso do simulador comercial pode contribuir para desenvolvimento de novas configurações de processos. A simulação permite ao pesquisador compreender como funciona o sistema estudado, possibilitando-se o aumento da eficiência da operação e redução dos custos com energia.

2.1 Processos de Destilação Reativa

Neste processo a reação e a separação ocorrem em um mesmo equipamento, à medida que os reagentes são convertidos em produtos ocorre a sua separação.

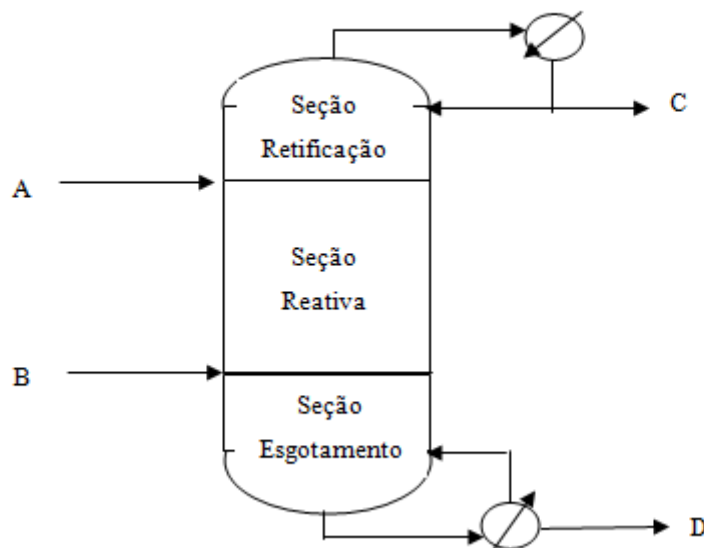
Um exemplo de destilação reativa é apresentado na Figura 2.1. Neste sistema, os reagentes (A e B) e os produtos (C e D), reagem em fase líquida, de forma reversível, conforme a Equação 2.1. A volatilidade (α) de cada componente é importante no processo de separação. Considerando que os reagentes possuam volatilidade intermediária, já os produtos possuam a maior (C) e a menor valor (D), Equação 2.2.



$$\alpha_C > \alpha_B > \alpha_A > \alpha_D \quad (2.2)$$

A coluna de destilação reativa é dividida em três seções, conforme a Figura 2.1. As seções de retificação e de esgotamento são responsáveis pela separação, e a seção reativa pela reação. A localização da alimentação deve ser estabelecida de forma que o reagente mais pesado seja alimentado no topo e o mais leve no fundo da seção reativa (LUYBEN e YU 2008).

Figura 2.1: Destilação Reativa com suas respectivas seções



Fonte: Adaptado de Luyben e Yu (2008)

Após o início das reações, o produto C, componente mais volátil, é retirado da seção reativa, em fase de vapor, em direção à seção de retificação. O produto D, com menor volatilidade, é retirado da seção reativa, em fase líquida, em direção à seção de esgotamento. À medida que os produtos são retirados da seção reativa, ocorre o deslocamento do equilíbrio químico, em um sentido favorável ao aumento do rendimento de reação.

A corrente do topo, rica no produto C, segue para o condensador. Esta ao ser condensada é dividida em duas correntes: a primeira retorna à coluna de destilação como refluxo, e a segunda, é o produto C com alto grau de pureza (LUYBEN e YU 2008).

A corrente que sai da seção de esgotamento, rica no componente D, segue para o refeedor. Em seguida, é dividida em duas correntes: a primeira retorna à coluna em fase vapor e a outra é o produto de fundo, rico no componente D.

Em processos de destilação reativa, pode-se estabelecer a reação em diferentes formas de contato entre os reagentes, com (catálise homogênea ou heterogênea) e sem

catalisador (reações térmicas). Em todos os casos, as reações ocorrem em fase líquida (KEIL 2018).

Na literatura, podem ser encontrados vários estudos que avaliam a viabilidade de utilizar-se a destilação reativa para a reação desejada (TAYLOR e KRISHNA 2000) (SHARMA e MAHAJANI 2002) (SEGOVIA-HERNÁNDEZ et al. 2015)(ALTMAN et al. 2010)(AHMADI et al. 2010). Algumas reações químicas são altamente beneficiadas pela destilação reativa, são citadas abaixo (DEGARMO et al. 1992):

- As reações reversíveis. Devido à possibilidade de retirada constante de um dos produtos presentes na mistura, aumentando-se o rendimento do produto desejado (Princípio de L^e Châtelier);
- As reações rápidas, que tenham taxa de reação significativa, impossibilitam que os reagentes estejam presentes nas correntes de saída;
- As reações com variações significativas de entalpia, que sejam capazes de auxiliar nos processos de vaporização (reações exotérmicas) ou condensação (reações endotérmicas);
- As misturas formadas por isômeros, onde o solvente deve reagir seletivamente com apenas um dos isômeros.

Shah et al. (2012), desenvolveram uma técnica para avaliar se o processo de DR estudado é tecnicamente viável e economicamente atraente. Esta técnica executa uma triagem dos seguintes elementos: tipo de reação envolvida, cinética da reação, temperatura, pressão, volatilidades relativas,... A técnica consiste em um diagrama de blocos onde cada elemento é avaliado individualmente (SHAH et al. 2012a).

O processo de destilação reativa foi patenteado, pela primeira vez, em 1922 para o método homogêneo, por Backhaus (Patente dos EUA n^o 1.421.640) (WHITAKER e BACKHAUS 1922), e em 1980 para método heterogêneo (SEGOVIA-HERNÁNDEZ et al. 2015). Apesar das patentes serem registradas há quase um século, sua comercialização só ocorreu após 1980 (WEINFELD et al. 2018). A primeira patente para a produção de acetato de metila via destilação reativa foi realizada por Victor H.

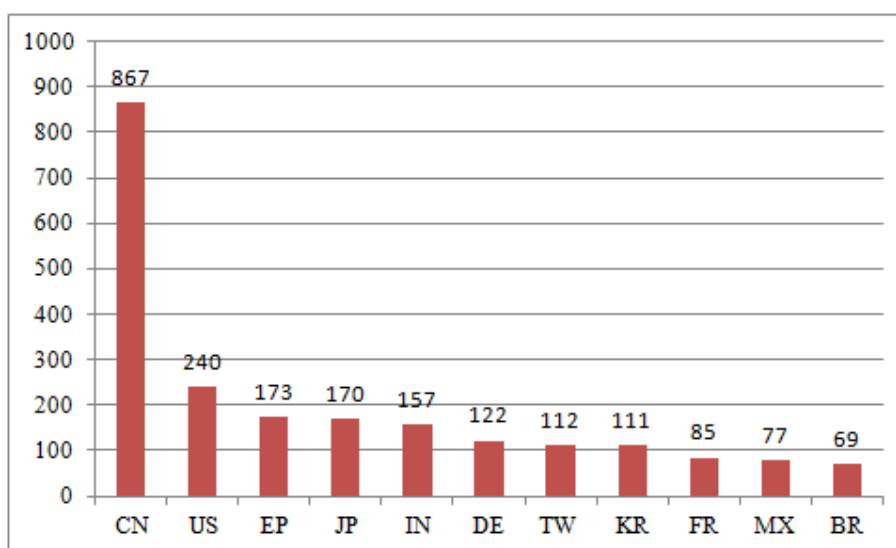
Agreda e Lee R. em 1982 (Patente dos EUA n ° 4.435.595) (AGREDA e PARTIN 1982).

Especialmente após a década de 80, intensificou-se a publicação de artigos e patentes sobre o tema de destilação reativa. Esses trabalhos abrangem várias perspectivas, sendo elas: aplicação industrial, análise de viabilidade, métodos de projetos, síntese, modelagem, projeto interno, uso de processos híbridos, controle, e outros elementos (SHAH et al. 2012a) (ANEESH et al. 2016) (SEGOVIA-HERNÁNDEZ et al. 2015) (KISS 2014).

A Figura 2.2 apresenta a distribuição das patentes relacionadas a destilação reativa protegidas e ativas em 11 países. Esses dados foram extraídos do site Orbit.com, utilizando o termo de busca “destilação reativa”. Esse gráfico inclui países registrados pela Organização Europeia de Patentes (PE) (ORBIT.COM 2019).

Os países com maior número de patentes ativas são a China com 867 patentes, e Estados Unidos com 240. O Brasil possui 69 patentes ativas classificadas como destilação reativa.

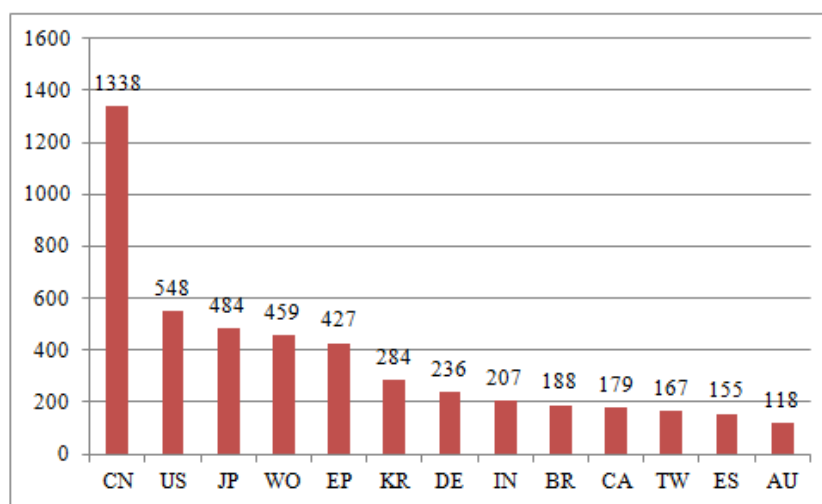
Figura 2.2: Depósitos de patentes por países sobre destilação reativa



Fonte: Site Orbit.com

A Figura 2.3 apresenta a localização das equipes de pesquisas. Esse gráfico demonstra os pedidos de patentes por países. Normalmente o pesquisador ou grupo de pesquisa realiza o pedido de patente em seu país de trabalho. Os países que se destacam são a China com 1338 pedidos de patentes e os Estados Unidos com 548 pedidos. Todos esses dados se referem à pesquisa utilizando os termos “destilação reativa” no site da Orbit.com.

Figura 2.3: Solicitação de pedido de patentes por países sobre destilação reativa



Fonte: Site Orbit.com

De acordo com Sharma e Mahajani, existem mais de 100 sistemas que potencialmente podem ser aplicados em destilação reativa (SHARMA e MAHAJANI 2002). A Tabela 2.1 contém os tipos de reações que foram investigadas para serem utilizadas em destilação reativa.

O processo de destilação reativa (RD) pode ser integrado a outras tecnologias, ou seja, um processo híbrido. O uso da membrana após a destilação reativa pode contribuir no processo de separação dos componentes (KISS 2014).

São necessários estudos mais aprofundados sobre o desenvolvimento (*design*) e controle de sistemas com DR [13]. Estes estudos são segmentados em três etapas principais: simulações estacionárias e dinâmicas, experimentos em microescala e em

escala piloto. Para desenvolver todas essas etapas são necessários recursos consideráveis (SHAH et al. 2012a) (SEGOVIA-HERNÁNDEZ et al. 2015).

Tabela 2.1: Tipos de reações que foram investigadas para a destilação reativa

Tipos de Reações	
Eterificação	Síntese de metanol
Esterificação	Metátese /desproporção
Síntese de Acetato de Vinila	Condensação de aldeídos
Transesterificação	Dimerização / Oligomerização
Hidrólises	Produção de dietanolamina
Acetalização	Carbonilação
Condensação de Aldol seguida de desidratação	Adição de aminas a aldeídos / cetonas
Hidratação / desidratação	Aminação
Alquilação / trans-alquilação / desalquilação	Neutralização (protonação de bases orgânicas)
Isomerização	Alcoólise
Cloração	Amidação
Hidrogenação / hidrodessulfurização / desidrogenação	Nitração

Fonte: Adaptado de Sharma e Mahajani 2002

2.2 Vantagens e Desvantagens dos Processos de Destilação Reativa

O processo de destilação reativa possui várias vantagens quando comparado aos processos convencionais. Pesquisadores (TAYLOR e KRISHNA 2000) (SHARMA e MAHAJANI 2002) (NOERES et al. 2003)(KISS 2014)(KEIL 2018) identificaram essas vantagens, sendo elas:

- Simplificação, ou seja, duas etapas do processo são realizadas em um mesmo equipamento. A eliminação de um dos equipamentos possibilita reduções nos custos fixo e operacional.
- Alteração do equilíbrio químico das reações reversíveis, devido a retirada contínua de produtos do equipamento. Isso possibilita o aumento da conversão dos reagentes e da seletividade. Esse processo reduz os custos relativos ao reciclo dos reagentes não reagidos e redução nas taxas de reações paralelas e produtos indesejados;
- Utilização das reações para melhorar a separação de multicomponentes (por exemplo: superar azeótropos, reagir longe de contaminantes e evitar as separações difíceis);
- Utilização das separações para melhorar as reações (por exemplo: aumento das taxas de reação, superação das limitações de equilíbrio da reação, aumento na seletividade);
- Redução na quantidade de catalisador requerido;
- Redução na carga térmica do reator, quando as reações são exotérmicas. O calor gerado durante a reação pode ser utilizado como fonte de energia para a vaporização da mistura reativa;
- Redução de formação de pontos quentes localizada na coluna destilação reativa. Devido à vaporização gerada pela reação exotérmica ocorre uma constante movimentação de correntes interna;
- Redução no uso de excesso de reagentes. A alimentação dos reagentes na coluna de destilação reativa é realizada em proporções estequiométricas (operação limpa).

Pesquisadores (TOWLER e FREY 2000)(NOERES et al. 2003)(LUYBEN e YU 2008) evidenciaram algumas desvantagens do processo de destilação reativa, sendo elas:

- Se o tempo necessário para ocorrer a reação for muito longo, a coluna terá grandes dimensões e um acúmulo de líquido no estágio de equilíbrio;

- Quando a alimentação em colunas recheadas é realizada a altas vazões ocorre uma má distribuição e conseqüentemente dificuldade de projetar o equipamento;
- Em alguns sistemas a temperatura e a pressão ótima de reação, são diferentes da temperatura e pressão ótima para separação.
- As volatilidades dos reagentes e produtos devem ser apropriadas, de modo que na seção reativa sejam mantidas altas concentrações de reagentes e baixas concentrações de produtos;
- A destilação reativa é limitada a reações em fases líquida. As reações exotérmicas não devem fornecer muito calor ao sistema. O calor da reação pode vaporizar os componentes alterando significativamente as taxas de líquido e vapor, podendo afetar o nível de líquido nos estágios.

2.3 Usos de Catalisadores

A humanidade faz uso de catalisadores há mais de 2000 anos. O início da utilização de catalisadores foram para a preparação de vinhos, pães e queijos. No início utilizava-se de uma pequena quantidade da batelada anterior para a fabricação da batelada seguinte, esse fato alterava a velocidade das reações químicas. Em 1894, Ostwald afirmou que catalisadores aceleram a velocidade de reações químicas sem serem consumidos (FOGLER 2002).

O catalisador é uma substância que afeta a velocidade da reação química. Ele fornece um caminho molecular alternativo para a reação, com menor barreira de energia, mas que não sofre modificações. O uso de catalisador pode acelerar a velocidade de uma reação ou frear a formação de um determinado produto, mas não afeta o equilíbrio. Os catalisadores químicos são extremamente importantes para as indústrias. Os aumentos do rendimento dos produtos e da seletividade de reações químicas se devem em grande parte ao desenvolvimento de novos catalisadores (FOGLER 2002).

Catalisadores homogêneos como ácido clorídrico, iodeto de hidrogênio, brometo de hidrogênio e ácido sulfúrico tem sido usados nas reações de esterificação para a obtenção de acetato de metila (MALLAIAH e REDDY 2015a). O ácido sulfúrico é o

mais utilizado devido a sua alta densidade de sítios ácidos por grama (LIU et al. 2006). Ele é considerado mais ativo que alguns catalisadores heterogêneos (GANESH et al. 2011) (LIU et al. 2006).

Os catalisadores heterogêneos são sólidos. As vantagens dos catalisadores heterogêneos é que a sua localização pode ser controlada com precisão, é fácil a sua separação da mistura após reação, possui alta seletividade para a formação do produto desejado e possui baixa corrosividade (MALLAIAH e REDDY 2015a).

A desvantagem do catalisador heterogêneo é que pode ser desativado devido ao contato com os componentes de alimentação. A desativação do catalisador resulta em perda de conversão, sendo necessário desligar o equipamento para substituir o catalisador. Se a seção reativa da coluna de destilação reativa for colocada acima do ponto de alimentação, o envenenamento do catalisador pode ser reduzido aumentando-se seu tempo de vida útil (KISS 2014).

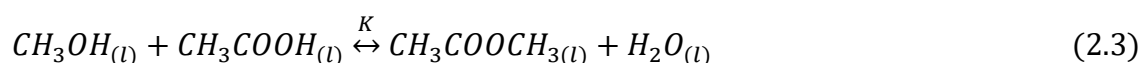
2.4 Aplicações de Sucesso de Destilação Reativa

O projeto do processo de destilação reativa é complexo, devido à dificuldade na determinação de alguns parâmetros como: a localização da seção de reação, a carga de catalisador, a retenção de líquido e a localização da alimentação

Dentre todos os processos desenvolvidos em DR, a de maior destaque foi a da *Eastman*. Neste processo uma planta inteira foi substituída por uma única coluna de destilação reativa para a produção de acetato de metila. A produção convencional de acetato de metila utiliza um reator e nove colunas de destilação, conforme a Figura 2.4(a). O processo da *Eastman* produz o acetato de metila com apenas uma coluna de destilação reativa, conforme Figura 2.4(b) com uma conversão próxima a 100%. Esse processo reduziu a utilização de energia em 80% com apenas 20% de custos em investimento (TAYLOR e KRISHNA 2000).

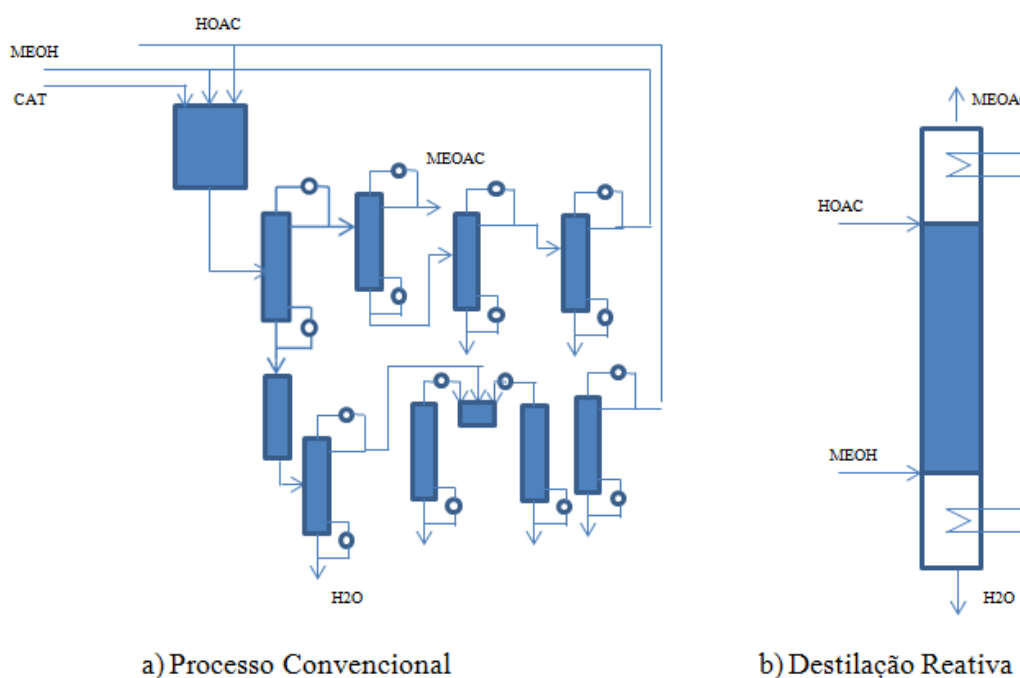
Em Tennessee em uma fábrica da *Eastman*, uma única coluna de destilação reativa produz 180.000 toneladas/ano de acetato de metila com alta pureza (SHARMA e MAHAJANI 2002).

No processo da *Eastman* os reagentes são alimentados em locais diferentes. O metanol é mais leve que o ácido acético, portanto, é alimentado na parte inferior da seção reativa. O ácido acético é o reagente mais pesado, portanto é alimentado no topo da seção reativa. O ácido acético por ser o componente mais pesado tem um fluxo descendente entrando em contato com o metanol em fluxo contrário. Ao entrarem em contato, esses reagentes formam o acetato de metila e a água, Equação 2.3.



O acetato de metila é o componente mais volátil do sistema, portanto após a reação ocorre a sua vaporização. A retirada do acetato de metila da seção reativa favorece o aumento da conversão devido a reversibilidade da reação (LUYBEN e YU 2008).

Figura 2.4: Esquemas de processamento para a produção de acetato de metila. (a) configuração convencional; (b) configuração de destilação reativa.



Outro exemplo de utilização de coluna de destilação reativa é a síntese de poliésteres. Essa síntese possui uma reação bastante complexa com várias etapas: abertura do anel, poliesterificação, isomerização e saturação. Em processos convencionais, essa substância é produzida em escala industrial em reatores de batelada e destilação, gastando um tempo total de produção de 12 horas. Esse processo foi estudado e validado experimentalmente em planta piloto utilizando-se destilação reativa. Os resultados foram satisfatórios, o tempo para produção passou a ser de 1,8 a 3 horas, mantendo-se a mesma qualidade do produto (SHAH et al. 2012a)(SHAH et al. 2012b).

O maior número de instalações de DR envolvem a produção de éter butílico metil terciário (MTBE). Este produto é utilizado nas misturas da gasolina (KISS 2014). O uso do MTBE na gasolina esta sendo reduzido gradualmente, por causar danos ambientais. Sendo substituído por outros ésteres como o éter etílico terc-butílico (ETBE) e o éter metílico terc-amílico (TAME), todos produzidos por meio de destilação reativa. (LUYBEN e YU 2008).

Não existe um controle da quantidade de colunas de destilação reativa em operação no mundo, as empresas CDTECH e Sulzer são as principais fornecedoras comercial dessa tecnologia. Elas licenciaram mais de 200 processos em todo mundo a partir de 2010 (KEIL 2018).

2.5 Acetato de Metila

Os ésteres orgânicos são produtos químicos industrialmente importantes. São utilizados na produção de cosméticos, substância plastificantes farmacêuticas, polímeros, têxteis, aromatizantes na indústria de alimentos, emulsificantes, dispersantes, detergentes, surfactantes e solventes (MALLAIAH e REDDY 2015b)(MALLAIAH e REDDY 2015a).

O acetato de metila é um éster orgânico muito importante devido a sua grande demanda comercial e seu baixo preço de mercado. O acetato de metila é um líquido incolor, com leve odor de éster e é miscível em outros solventes orgânicos. Possui grande demanda e é amplamente utilizado na fabricação de esmalte, tintas de impressão, perfumaria, tintas, corantes e solventes em adesivos (MALLAIAH e REDDY 2015b)(MALLAIAH e REDDY 2015a).

2.6 Cinética Química

O estudo da cinética química é responsável por analisar os fatores que afetam a velocidade de uma reação química. Para que uma reação seja cineticamente viável é necessário que seja termodinamicamente possível. A velocidade da reação é o tempo necessário pra que um número de mols de uma espécie química seja consumido e forme outra espécie química (FOGLER 2002).

As reações químicas ocorrem segundo proporções exatas. O excesso de um dos componentes não resulta em maior formação de produto, mas pode afetar a velocidade da reação.

Rigorosamente as velocidades da reação deveriam ser expressas conforme a Equação 2.4, ou seja, em termos de atividades a_i ($a_i = \gamma_i C_i$). O γ_i representa o coeficiente de atividade. Em muitos sistemas reacionais o coeficiente de atividade não varia muito durante a reação e podem ser absorvido na constante de velocidade da reação (k_1), conforme Equação 2.5 (FOGLER 2002).

$$-r_A = (k_1' \gamma_A) C_A \quad (2.4)$$

$$-r_A = k_1 C_A \quad (2.5)$$

Na Reação 2.6, os coeficientes estequiométricos são representados por (a,b,c,d) já os reagentes (A,B) e os produtos (C,D). A conversão do reagente A (XA) é representada pela Equação 2.7.



$$X_A = \frac{\text{mols de A reagidos}}{\text{mols de A alimentados}} \quad (2.7)$$

Para reações irreversíveis, a reação ocorre apenas em uma direção até que os reagentes se esgotem (conversão máxima é 1). Já para reações reversíveis, a conversão máxima é a conversão de equilíbrio. Nas reações reversíveis a reação ocorre nas duas direções, obedecendo ao Princípio de Le Châtelier (FOGLER 2002).

A constante da velocidade ou velocidade específica da reação (k_A) depende da temperatura e de existir ou não um catalisador no meio reacional. Nas reações em fases gasosas, a constante da velocidade é dependente da pressão total. Para reações em fases líquidas, a constante da velocidade pode se alterar em função da força iônica e do solvente escolhido. Mas o que influencia fortemente a constante de velocidade é a temperatura (FOGLER 2002).

O químico Svante Arrhenius, foi o primeiro cientista a sugerir a dependência da constante de velocidade (k_A) com a temperatura, conforme a Equação 2.8.

$$k_A(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.8)$$

Em que A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência; E_a é a energia de ativação, J/mol ou cal/mol; R a constante dos gases (8,314 J/mol.K) e T a temperatura absoluta (K).

Para que uma reação ocorra é necessário fornecer energia para que as moléculas possam realizar a distorção ou estiramento de suas ligações, rompendo-se e formando novas ligações. Existem forças repulsivas estéricas e forças repulsivas eletrônicas que as moléculas necessitam de energia para vencer e reagir (FOGLER 2002).

A energia de ativação é a energia mínima necessária para ativar as moléculas e fazerem com que elas reajam. Quando E_a é elevada, significa que a velocidade de reação é muito sensível a temperatura. Se a E_a for pequena indica que a velocidade de reação varia muito pouco com a temperatura.

2.7 Métodos para estimativa dos parâmetros cinético da esterificação do Acetato de Metila

Os métodos para estimativa dos parâmetros cinéticos da reação de esterificação para a obtenção de acetato de metila foram estudadas por vários pesquisadores. As reações podem ser rápidas ou lentas. No caso de reações muito rápidas a cinética não desempenha um papel importante, já em reações lentas o efeito da cinética é significativo (MALLAIAH et al. 2017) .

Rolfe e Hinshelwoodem (1934), investigaram a cinética da reação de ácido acético com metanol em meio alcoólico e não hidroxílico. Seu modelo cinético foi baseado na teoria estatística molecular da reação com a utilização de ácido clorídrico como catalisador (ROLFE e HINSSHELWOOD 1934).

Agreda et al. (1990), utilizaram o ácido sulfúrico como catalisador homogêneo durante a reação em uma unidade de destilação reativa, o modelo cinético proposto mostra a dependência não linear da concentração do catalisador (AGREDA et al. 1990).

Rönnback et al. (1997), investigaram a cinética da reação de esterificação de ácido acético com metanol utilizando o catalisador homogêneo (iodeto de hidrogênio). Eles consideraram que a protonação de ácido carboxílico era o passo inicial do mecanismo da reação. Concluíram que ocorria a formação de iodeto de metila como um subproduto (RÖNNBACK et al. 1997).

Pöpken et al. (2000), investigaram a cinética da reação e o equilíbrio químico, sendo que a sua reação foi catalisada homogeneamente pelo próprio reagente o ácido acético e de forma heterogênea por uma resina de permuta iônica. Concluíram que o tempo de reação sem o uso do catalisador heterogêneo é muito longo devido à natureza ácida fraca do ácido acético (PÖPKEN et al. 2000).

Elgue et al. (2009), desenvolveram um modelo de cinética, em um reator de batelada em escala de laboratório, da reação de esterificação para obtenção de acetato de metila. Este estudo foi realizado à pressão atmosférica, variando os valores de temperaturas e concentrações do catalisador (ácido sulfúrico) (ELGUE et al. 2009).

Ganesh et al. (2011) investigaram a cinética da reação para a produção de acetato de metila, com o uso de um reator isotérmico. Este estudo foi realizado na faixa de temperatura de 26 a 50 ° C, utilizando como catalisador homogêneo o ácido sulfúrico. Concluíram que a constante da taxa é influenciada pela concentração do catalisador e que taxa da reação aumenta com a concentração do catalisador. Também verificaram que à medida que ocorre a formação de água na mistura reacional a atividade do catalisador apresenta uma leve inibição (GANESH et al. 2011).

Mallaiah e Reddy (2015), investigaram a cinética da reação para a produção de acetato de metila em um reator isotérmico, variando a faixa de temperatura de 323,15 a 353,15K. Foram investigadas as influências desses catalisadores: Indion 190, Indion 180, Amberlyst 16 e ácido sulfúrico. Neste trabalho foram avaliadas as influências das: proporções molares de alimentação dos reagentes, variação da temperatura, e a taxa de agitação. Os resultados da investigação concluíram que o catalisador Indion 180 teve o melhor desempenho quando comparado a outros catalisadores heterogêneos. O catalisador homogêneo (ácido sulfúrico) teve o melhor resultado quando comparados aos catalisadores heterogêneos (MALLAIAH e REDDY 2015c).

2.8 Processos de Destilação Reativa: Experimentais e Simulações

Os pesquisadores utilizam de vários métodos (as análises experimentais e simulações) para validar os modelos de processos estudados. Nas simulações podem-se realizar infinitos arranjos das variáveis de entrada obtendo-se as variáveis de saída. As análises experimentais podem confirmar os resultados das simulações.

Datta e Patle (2010) realizaram um estudo sobre destilação reativa para produção de acetato de metila utilizando um catalisador heterogêneo. Foram realizadas análises de sensibilidade empregando-se o Aspen Plus, verificando-se a influência da razão de refluxo sobre o produto (DATTA e PATLE 2010).

Neste trabalho concluíram que a razão de refluxo afeta o perfil de temperatura ao longo dos estágios, limitando a conversão dos reagentes em produtos. Foram analisadas as posições de alimentação dos reagentes e sua influência sobre a pureza do acetato de metila. Os resultados encontrados na simulação da destilação reativa em estado

estacionário foram comparados a resultados experimentais relatados por Pöpken et al. (2001) (DATTA e PATLE 2010)(PÖPKEN et al. 2001).

Akkaravathasinp et al. (2015), estudaram o efeito do local da alimentação na destilação reativa em semi-batelada para a produção de acetato de metila com o auxílio do simulador Apens Batch Distillation v7.3. Este modelo seguiu uma especificação de uma coluna de destilação reativa da University of Techonology North. Esta coluna possui 7 estágios, considerando o condensador e o refeedor. Nas simulações utilizaram o método de propriedade termodinâmica NRTL-HOC.

Eles desenvolveram uma cinética da reação para obtenção de acetato de metila utilizando como catalisador homogêneo, o ácido sulfúrico. Os experimentos cinéticos foram desenvolvidos para diferentes faixas de temperatura e concentrações de catalisador. Esse modelo cinético desenvolvido foi utilizado na simulação para o processo de destilação reativa. Foi verificada a conversão do ácido acético em funções de duas variáveis: o local de alimentação e taxa de reciclo. Os resultados mostraram que a localização de alimentação de ácido acético afeta o rendimento da reação e a pureza do acetato de metila (AKKARAVATHASINP et al. 2015).

Mallaiah e Reddy (2016) estudaram de forma experimental a destilação reativa de um leito empacotado, utilizando como catalisador heterogêneo o Indion 180. Neste estudo eles utilizaram a metodologia de superfície de resposta (RSM) para projetar os experimentos. Eles realizaram este estudo variando várias condições operacionais como: temperatura do refeedor, razão de refluxo, vazão de alimentação, localização da alimentação. O intuito desse estudo era avaliar a conversão do ácido acético e a composição dos produtos obtidos variando as condições operacionais. Além do trabalho experimental realizaram simulações. Ao comparar os resultados dos dois métodos encontraram uma boa concordância entre os resultados, especialmente para a fração molar de acetato de metila (MALLAIAH e REDDY 2016b).

Mallaiah et al. (2017), estudaram uma destilação reativa de um leito contínuo na presença de catalisador heterogêneo (Indion 180). Os pesquisadores desenvolveram um modelo cinético e o utilizaram nas simulações. Nas simulações, utilizaram da análise de

sensibilidade para compreender como as variáveis influenciam o processo de destilação reativa. As variáveis avaliadas foram: razão de refluxo, vazão de alimentação dos reagentes e a temperatura de alimentação dos reagentes. Os resultados das simulações foram comparados a resultados experimentais, tendo boa aproximação entre eles (MALLAIAH et al. 2017).

2.9 Simuladores Comerciais

Os programas de simulações utilizam modelos para representar o comportamento real de um sistema. Esses modelos são conduzidos a vários experimentos com o intuito de entender o comportamento do sistema e encontrar alternativas estratégicas. O maior desafio ao propor modelos é reproduzir com precisão os aspectos do sistema. Quanto maior precisão existir nesses modelos, maior é a confiabilidade dos dados gerados (HAYDARY 2019).

A utilização de simuladores possibilita ao pesquisador compreender melhor o sistema estudado, entendendo as influências das variáveis. Os simuladores contribuem de forma significativa para as pesquisas.

A simulação pode ser utilizada para simular processos já existentes ou desenvolver o desenho de um novo processo. A modelagem de processos já existentes tem como finalidade aumentar a eficiência da operação, minimizar o uso de materiais, reduzir o custo com energias e remover qualquer mau funcionamento (HAYDARY 2019).

As simulações produzem dados importantes a serem utilizados na pesquisa experimental (como plantas pilotos). Os simuladores comerciais possibilitam realizar operações além da simulação: as análises de sensibilidade e otimização do processo. As otimizações e análises de sensibilidade possibilitam projetar plantas reduzidas e aumentar o rendimento das plantas existentes. Podem-se validar os resultados das simulações com dados experimentais ou reais.

Os simuladores de processos são utilizados pelas empresas, universidades e centro de pesquisas. A simulação pode ser utilizada durante todo o ciclo de vida de um

processo abrangendo todas as etapas: pesquisa de desenvolvimento, projeto, operação, reforma, adoção de novas tecnologias, desenvolvimento de processos e treinamentos (CUSTODIO 2007) (AL-MALAH 2017).

O simulador comercial Aspen Plus® é um programa de computador que pode ser utilizado para modelar quantitativamente uma planta de processamento químico. Esse simulador é baseado em simulação de fluxograma. É possível simular todo o processamento químico desde a matéria prima até o produto final. Esse simulador utiliza das relações de engenharia para prever o comportamento do processo (AL-MALAH 2017).

A simulação computacional é uma ferramenta poderosa e reconhecida para resolver equações que descrevem os sistemas. Esses sistemas compreendem a resolução simultânea de equações algébricas não lineares e a integração numérica de equações diferenciais ordinárias. As equações podem derivar de (AL-MALAH 2017):

- Equações de balanço de massa e energia;
- Das relações termodinâmicas para reação e não reação, como a fase e equilíbrio químico;
- Correlações de taxa para transferência de momento, calor e massa;
- Estequiometria das reações e dados cinéticos;
- Restrições físicas impostas pelo processo.

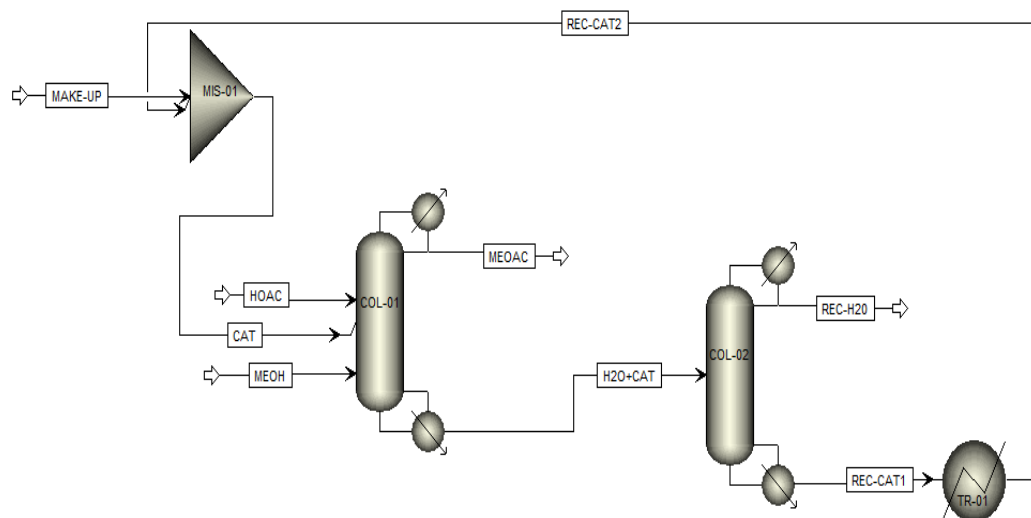
O Aspen Plus® pode simular o comportamento real da planta utilizando dados termodinâmicos confiáveis, condições operacionais sensíveis e modelos de equipamento rigorosos (AL-MALAH 2017).

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

3.1 Fluxograma do Processo

O fluxograma do processo a ser estudado é apresentado na Figura 3.1. Este processo possui os seguintes equipamentos: duas colunas de destilação (COL-01 e COL-02), um trocador de calor (TR-01) e um misturador (MIS-01).

Figura 3.1: Fluxograma do Processo



A Coluna 01 (COL-01) é o equipamento onde deve-se ocorrer a DR, ou seja, onde ocorrem a reação e a separação. Os componentes presentes na COL-01 serão: os reagentes (o ácido acético e o metanol) e os produtos (o acetato de metila e a água) e o catalisador. A COL-1 possui três correntes de entrada (reagentes e catalisador), localizadas em pontos distintos. Após ocorrer a reação e separação dos componentes, o acetato de metila sairá na corrente de destilado, e a água e o catalisador estarão presentes na corrente do fundo.

A COL-02 é o equipamento onde se deve ocorrer a recuperação do catalisador. Essa coluna terá como alimentação a corrente de fundo da COL-01. O objetivo é obter uma total recuperação e pureza tanto da água como do catalisador. A corrente de destilado corresponde a recuperação da água (REC-H2O) e deve possuir uma pureza próxima a 0,99. O catalisador é o produto do fundo, ele retornará a COL-01. A

separação e o retorno do catalisador evita a contaminação da água, do solo e também o desperdício de recursos financeiros.

O TR-01 receberá a corrente de fundo da COL-02 que corresponde a recuperação do catalisador (REC-CAT1). O uso do TR-01 garantirá que a temperatura do catalisador será reduzida antes de retornar a COL-01, evitando uma alteração no equilíbrio da COL-01.

OMIS-01 é o misturador que permitirá a reposição de catalisador no sistema (*make-up* de catalisador).

3.2 Definição do Modelo Termodinâmico da Coluna 01

A destilação é um processo de separação difusional que utiliza o calor como agente de separação energético. Além do uso do calor pode-se combinar a sua utilização com um determinado líquido (agente de separação mássico). O processo de destilação opera com o equilíbrio entre duas fases imiscíveis (fases: líquida e vapor), que possuem diferentes composições no equilíbrio.

O princípio da separação no processo de destilação é a diferença da volatilidade relativa entre os componentes da mistura. Quanto maior a diferença nesta propriedade entre os componentes, mais fácil será a separação.

Os pontos de ebulição dos componentes deste trabalho precisam ser conhecidos. É necessário analisar os equilíbrios líquido-vapor. Os pontos de ebulição dos componentes puros à pressão atmosférica são: metanol 64,53 °C; acetato de metila 57,05 °C; água 100,02 °C, o ácido acético 118,01 °C, e o ácido sulfúrico 279,85 °C. Esses dados foram retirados do banco de dados do simulador Aspen.

Os cálculos dos equilíbrios líquido-vapor foram realizados com o objetivo de avaliar a formação de possíveis pontos de azeotropia, suas frações molares e as temperaturas correspondentes. Os azeótropos possuem as mesmas composições da fase gasosa e da fase líquida, mesmo após a ebulição não ocorre alteração nas composições das fases .

Em um estudo experimental Horsley em 1973 identificou 2 possíveis azeótropos presentes para a mistura estudada, sendo os : (metanol/acetato de metila) e (água-acetato de metila) (HORSLEY 1973).

Para se determinar o modelo termodinâmico que deveria ser utilizado na simulação da Coluna 01, foram analisados os pontos de azeótropia presentes nos modelos abaixo:

- UNIQUAC-HOC: apenas um azeótropo: (metanol- acetato de metila);
- ELECNRTL: três azeótropos: (ácido acético – água), (acetato de metila-metanol) e (acetato de metila –água);
- UNIFAC: três azeótropos: (ácido acético-água), (acetato de metila-metanol) e (acetato de metila –água);
- WILSON-HOC: nenhum azeótropo foi encontrado;
- NRTL-HOC: dois azeótropos: (água-acetato de metila) e (metanol-acetato de metila).

Os resultados encontrados foram comparados com os dados experimentais de Horsley (1973) (HORSLEY 1973). O modelo termodinâmico NRTL-HOC (Non-Random Two-Liquid - Hayden-O'Connell), obteve o menor desvio quando comparado a outros modelos. Portanto, este modelo foi definido para a Coluna 01. Outros pesquisadores utilizaram esse mesmo modelo para simular os processos de DR para obtenção de acetato de metila (AKKARAVATHASINP et al. 2015).

A Tabela 3.1, compara os dados calculados pelo simulador com os dados experimentais de Horsley (1973) (HORSLEY 1973).

Os dois azeótropos encontrados pelo simulador Aspen Plus foram classificados como homogêneos. O azeótropo homogêneo é definido quando os componentes da mistura são condensados e não ocorre a separação das fases devido a sua completa miscibilidade (HENLEY 1981). Para realizar a separação desses azeótropos em destilações convencionais é necessário utilizar de agentes de separação adicionais (massa ou pressão) ou o uso de processos híbridos (CUSTODIO 2007)

A composição do azeótropo (metanol/acetato de metila) possui uma boa concordância entre os valores de temperatura e os valores das composições. O cálculo da simulação do azeótropo (acetato de metila/água) possui um desvio nos valores das composições em relação aos dados experimentais.

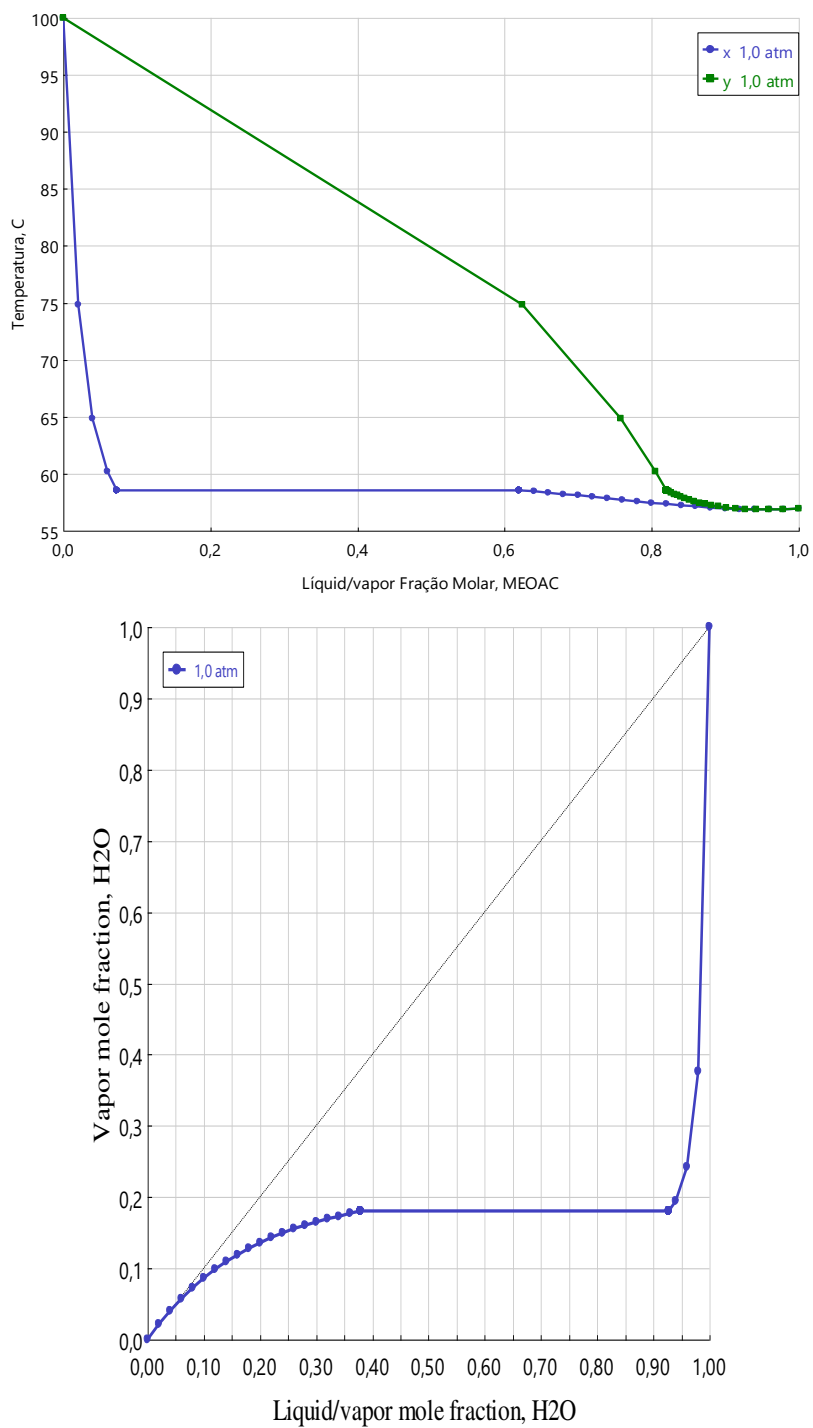
Tabela 3.1: Dados dos azeótropos da Coluna 01

Componentes	Dados Experimentais		Dados do Simulador	
	Fração Molar	Temperatura (°C)	Fração Molar	Temperatura (°C)
Metanol/ Acetato de Metila	0,359 0,641	54	0,3292 0,6708	53,41
Acetato de Metila/ Água	0,8804 0,1196	56,4	0,9547 0,0453	56,85

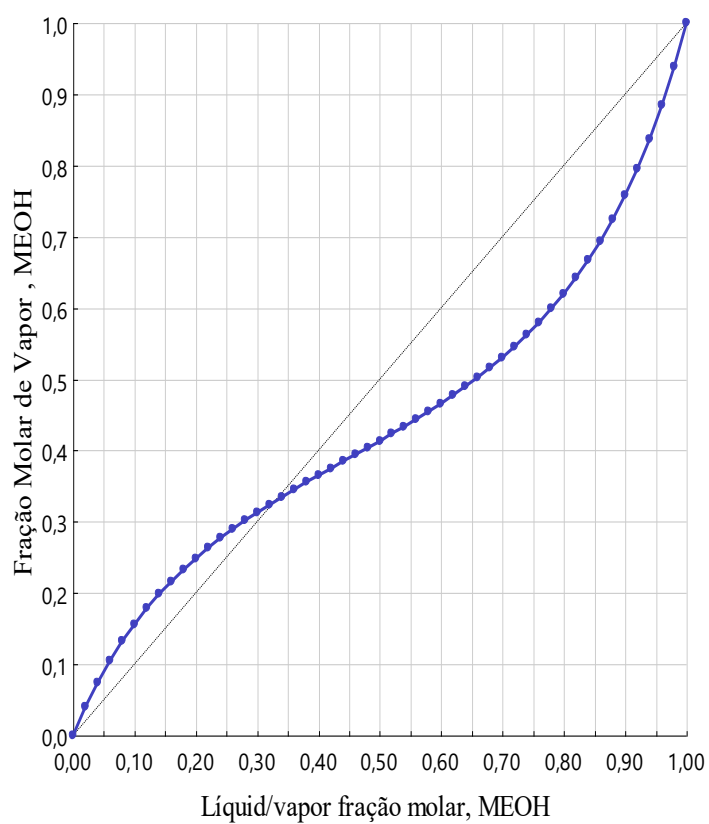
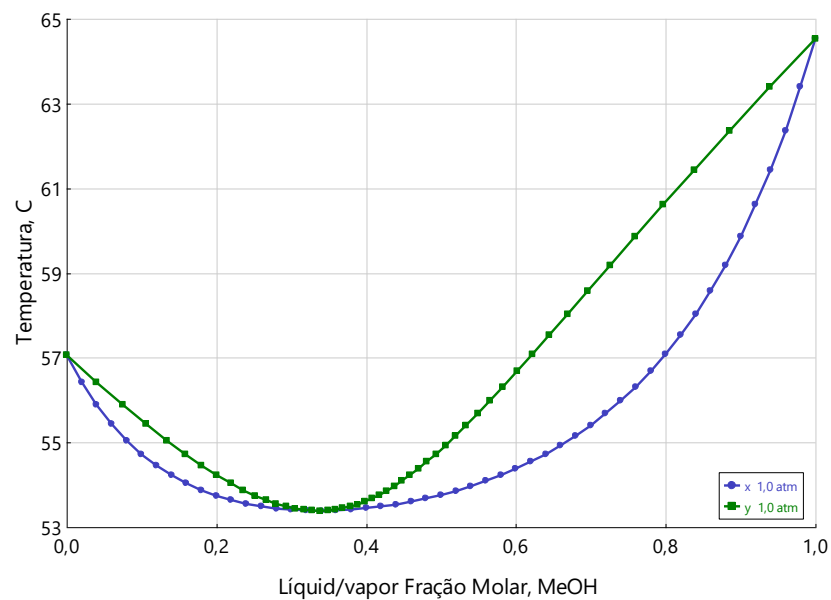
As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam os diagramas do Equilíbrio líquido-Vapor (T-x-y e y-x) dos pares (água-acetato de metila) e (metanol- acetato de metila) ambos a pressão de (1 atm).

A Figura 3.2 apresenta a formação do azeótropo, quando as frações molares de acetato de metila e de água, são respectivamente, 0,9547 e 0,0453, e a temperatura de 56,85 °C. A Figura 3.3 apresenta a formação do azeótropo, quando as frações molares de metanol e acetato de metila, são respectivamente, 0,3292 e 0,6708, e a temperatura de 53,41 °C.

Figuras 3.2: Diagrama do Equilíbrio líquido-Vapor (T-x-y e y-x) para o par Água- Acetato de Metila



Figuras 3.3: Diagrama do Equilíbrio líquido-Vapor (T-x-y e y-x) para o par Metanol-Acetato de Metila

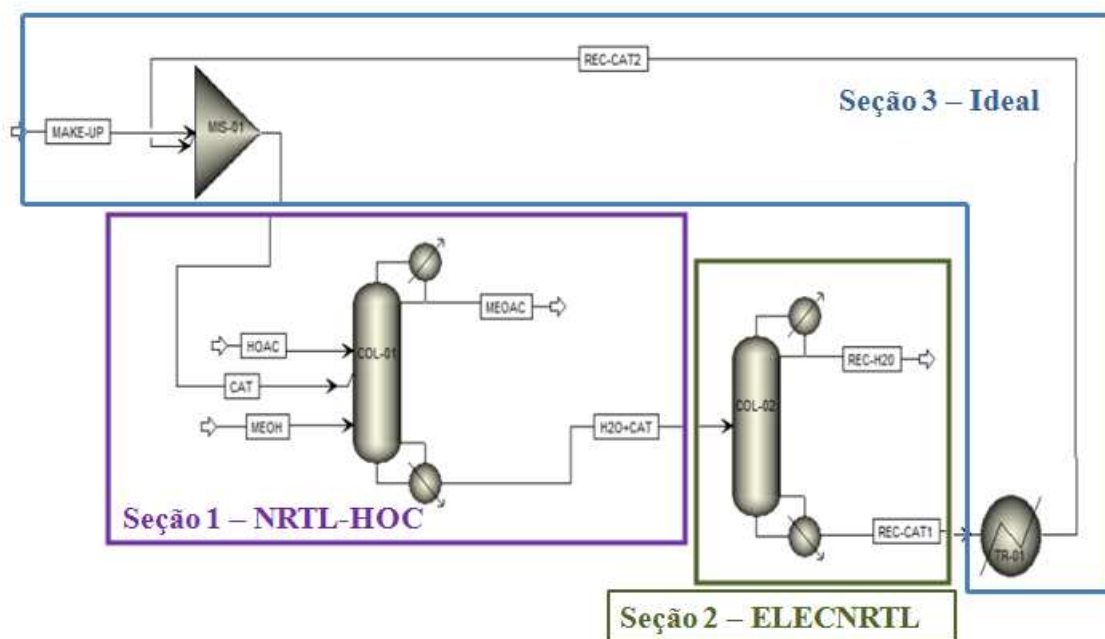


3.3 A Divisão do Fluxograma em Seções e Definições dos Modelos Termodinâmicos

A correta escolha do modelo termodinâmico é fundamental na precisão dos resultados da simulação. O Aspen Plus utiliza uma coleção de métodos e modelos para computar as propriedades termodinâmicas (ASPEN TECHNOLOGY 2000). As propriedades termodinâmicas são: coeficiente de fugacidade, entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e volume específico.

Cada seção possui características termodinâmicas diferentes. A possibilidade de dividir o fluxograma em seções garante uma melhor aproximação dos resultados da simulação de um processo real. Para a escolha desses métodos, foi fundamental o modelo de blocos do simulador Aspen. O fluxograma do processo foi dividido em 3 seções no simulador Aspen Plus, conforme Figura 3.4.

Figuras 3.4: Divisão do Fluxograma do Processo em Seções



Para a seção 1, o modelo termodinâmico escolhido foi o NRTL-HOC. O modelo Non Random Two Liquid (NRTL) assume não idealidade da fase líquida. O modelo Hayden e O'Connel (HOC) assume a não idealidade da fase vapor.

A maioria dos processos que consideram a não idealidade da fase vapor, são processos que operam a altas pressões, não é esse o caso do trabalho estudado. A não idealidade da fase vapor foi considerada devido a presença do ácido acético. Os ácidos orgânicos, como o ácido acético, formam os dímeros na fase vapor e exigem um modelo adequado para explicar a não idealidade da fase. Para simplificar a aplicação do modelo, foi desconsiderada a ionização do ácido sulfúrico em água.

Para a seção 2, o modelo termodinâmico escolhido foi o Eletrolítico NRTL (ELECNRTL), devido à presença de ácido sulfúrico em água. Essa escolha foi realizada, devido à ionização do ácido sulfúrico em água. O método de propriedade ELECNRTL pode lidar com concentrações muito baixas e/ou muito altas. Esse modelo foi escolhido, devido a composição da corrente de alimentação da COL-02 ser constituída da fração molar de 0,9938 dos componentes (o ácido sulfúrico e a água).

Para a seção 3, o modelo termodinâmico escolhido foi o ideal. Esse modelo foi considerado devido à pureza da corrente de alimentação do TR-01 e MIS-01, a temperatura e a pressão de trabalho.

3.4 Parâmetros Binários

3.4.1 Parâmetros Binários para Coluna 01

Na COL-01, o modelo termodinâmico escolhido foi o NRTL-HOC. Os coeficientes de atividades que consideram a não idealidade da mistura na fase líquida serão calculados pelo método NRTL. Já os coeficientes de fugacidades que consideram a não idealidade da fase vapor serão calculados pelo método Hayden e O'Connell (HOC).

Após a escolha do modelo termodinâmico, o simulador Aspen disponibiliza os parâmetros binários. O banco de dados do Aspen não incluiu nenhum parâmetro binário cujo componente do par fosse o ácido sulfúrico, sendo eles : (ácido sulfúrico, ácido acético); (ácido sulfúrico, água); (ácido sulfúrico, metanol) e (ácido sulfúrico, acetato de metila).

Os parâmetros binários que não foram disponibilizados automaticamente pelo simulador, foram adicionados utilizando-se os seguintes passos. Inicialmente, inseriu-se as informações para a plotagem dos diagramas T-x-y do equilíbrio líquido-vapor de cada par, conforme a Figura 3.5. O simulador utiliza do método de UNIFAC para gerar esse gráfico. Do gráfico da Figura 3.6, foram extraídas as informações do equilíbrio líquido-vapor a uma determinada temperatura.

Os dados do equilíbrio líquido-vapor foram inseridos no simulador, conforme a Figura 3.7. Após a inserção dos dados do gráfico no simulador, foi realizada a regressão desses dados gerando os parâmetros binários, a exemplo da Figura 3.8.

Durante a regressão dos dados, estes passaram pelo método de confiabilidade do Aspen. Na Figura 3.9, é apresentado um exemplo dos parâmetros binário obtido. Os parâmetros binários se encontram nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Figura 3.5: Inserção dos dados para geração de gráfico T-x-y

The screenshot shows the Aspen Plus software interface for binary analysis. The window title is "BINRY-1 (BINARY)". The "Analysis type" is set to "Txy". Under "Components", Component 1 is "HOAC" and Component 2 is "CAT". The "Pseudo-Binary" section has "Pseudo-binary system" unchecked. Under "Compositions", "Basis" is "Mole fraction" and "Vary" is "HOAC". The "Equidistant" radio button is selected. "Start point" is 0, "End point" is 1, and "Number of intervals" is 50. Under "Pressure", "Units" is "atm" and "List of values" is selected. The "Enter Values" table shows a value of 1. A "Run Analysis" button is at the bottom.

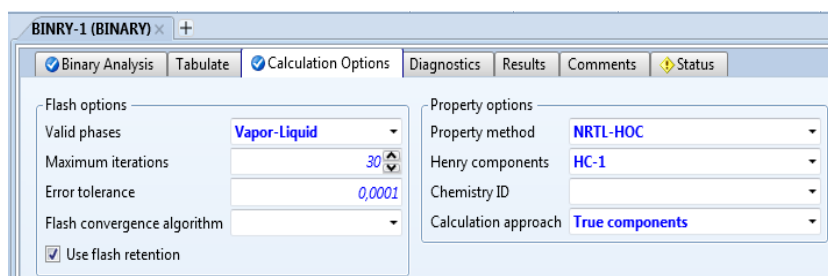


Figura 3.6: Gráfico T-x-y do ácido acético e ácido sulfúrico a pressão constante (1 atm).

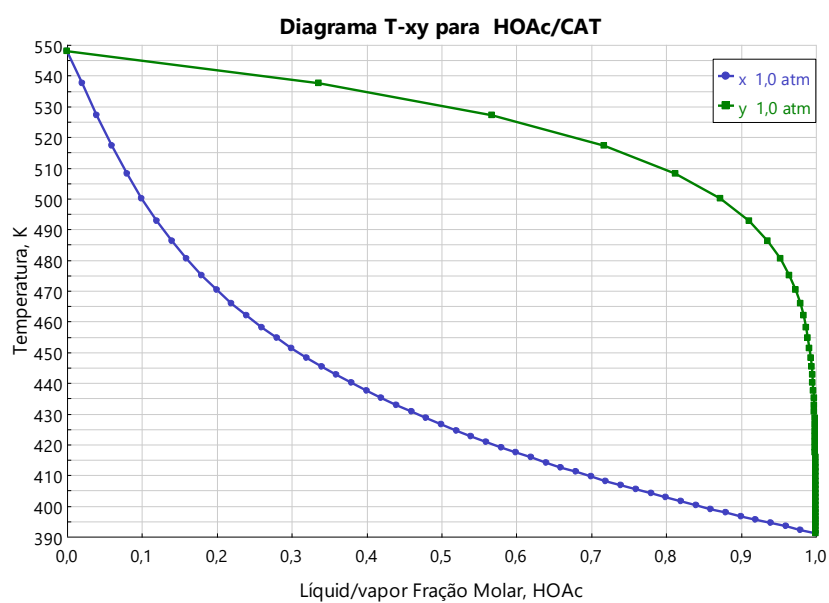


Figura 3.7: Inserção dos dados do diagrama T-x-y do ácido acético e ácido sulfúrico a pressão constante (1 atm), no simulador.

Usage	TEMPERATURE C	X HOAC	X CAT	Y HOAC	Y CAT
STD-DEV	0.1	0.1%	0%	1%	0%
DATA	274.803	0	1	0	1
DATA	264.272	0.02	0.98	0.336369	0.663631
DATA	253.851	0.04	0.96	0.567471	0.432529
DATA	243.986	0.06	0.94	0.717526	0.282474
DATA	234.939	0.08	0.92	0.812378	0.187622
DATA	226.796	0.1	0.9	0.87227	0.12773
DATA	219.519	0.12	0.88	0.910692	0.0893079
DATA	213.016	0.14	0.86	0.935942	0.0640579
DATA	207.177	0.16	0.84	0.952984	0.0470163
DATA	201.902	0.18	0.82	0.964789	0.0352115
DATA	197.105	0.2	0.8	0.973165	0.0268355
DATA	192.711	0.22	0.78	0.979237	0.0207627
DATA	188.662	0.24	0.76	0.983725	0.0162749
DATA	184.909	0.26	0.74	0.987098	0.012902
DATA	181.411	0.28	0.72	0.989671	0.0103291
DATA	178.136	0.3	0.7	0.991659	0.00834064
DATA	175.056	0.32	0.68	0.993214	0.00678581
DATA	172.148	0.34	0.66	0.994443	0.0055575
DATA	169.394	0.36	0.64	0.995422	0.00457817
DATA	166.778	0.38	0.62	0.996209	0.0037909
DATA	164.285	0.4	0.6	0.996847	0.00315334
DATA	161.904	0.42	0.58	0.997366	0.00263356
DATA	159.624	0.44	0.56	0.997793	0.00220725
DATA	157.438	0.46	0.54	0.998144	0.00185567
DATA	155.337	0.48	0.52	0.998436	0.00156428
DATA	153.315	0.5	0.5	0.998678	0.00132167

Figura 3.8: Realização da regressão dos dados inseridos no simulador para obtenção dos parâmetros binários.

Data set	Weight	Consistency	Reject data	Test method	Area tolerance %	Point tolerance
D-1	1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Area tests	10	
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			

Tabela 3.3: Parâmetros binários da Hayden e O'Connell

Parâmetros Binários HOC					
Componente i	Componente j	Componente j	Componente j	Componente j	Componente j
	HOAC	MEOAC	MEOH	H2O	CAT
HOAC	4,5	2	2,5	2,5	-5,22619
MEOAC	2	0,85	1,3	1,3	1,15968
MEOH	2,5	1,3	1,63	1,55	-0,154976
H2O	2,5	1,3	1,55	1,7	-0,0595718
CAT	-5,22619	1,15968	-0,154976	-0,0595718

3.4.2 Parâmetros Binários para Coluna 02

Os parâmetros binários da COL-02 foram adicionados da seguinte forma:

- Iniciou-se a opção Elec Wizard no simulador para a escolha dos componentes;
- Adotou-se o estado de referência assimétrico para os íons (diluição infinita em solução aquosa);
- Selecionaram-se os componentes água e ácido sulfúrico, considerando-se a dissociação da água.
- E por fim, escolheu-se o modelo termodinâmico ELECNRTL.

Esse procedimento garantiu a inserção dos parâmetros binários da seção 2. Os dados encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros binários da ELECNRTL

Componente i	Eletrólito j		Valor
CAT	H3O+	HSO4-	0,2
H2O	H3O+	HSO4-	0,2

3.5 Modelos das colunas – Radfrac

O simulador Aspen Plus ® V10 possui vários modelos para simulação de destilação, o modelo RadFrac é o recomendado para a destilação reativa.

O RadFrac é um modelo rigoroso que possibilita a simulação de todos os tipos de operações de fracionamento em múltiplos estágios e de misturas em equilíbrio líquido-vapor. Esse modelo possibilita modelar uma coluna onde as reações químicas ocorrem. As reações podem ter suas convenções fixadas senão por equilíbrio, controladas por taxa ou eletrolítica (ASPEN TECHNOLOGY 2000).

3.6 Configurações das Colunas

3.6.1 Cálculos de Equilíbrio

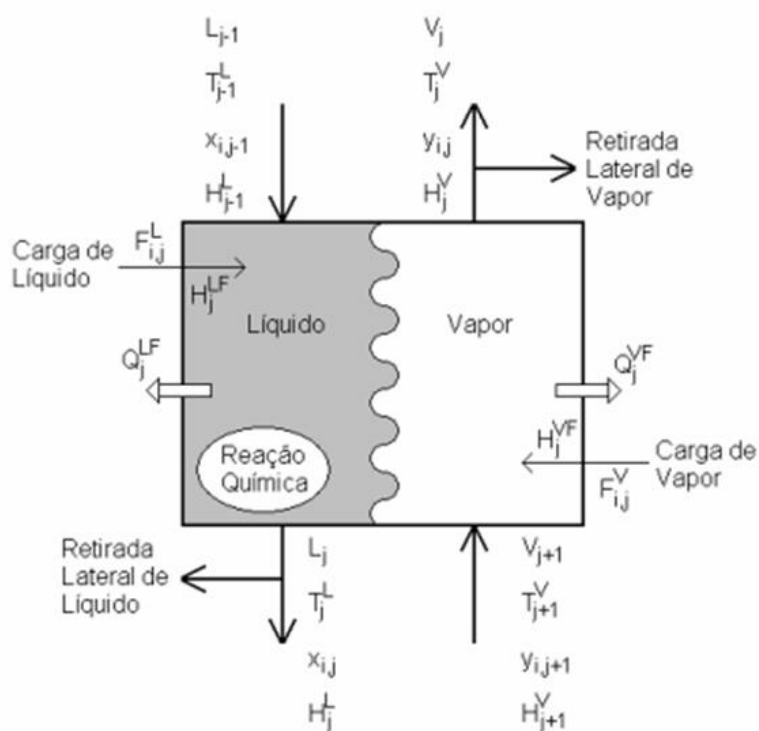
O modelo RadFrac realiza os cálculos de duas formas distintas: considerando-se o equilíbrio ou baseado em taxas. Optou-se pelo cálculo de equilíbrio, que considera que o equilíbrio ocorre em todos os estágios. Esse modelo supõe que após as fases líquidas e vapores deixarem os estágios, as mesmas estarão em equilíbrio termodinâmico. As reações químicas são também modeladas, assumindo que existe o equilíbrio químico ou considerando os efeitos da cinética das reações.

Ao assumir que são atingidos os equilíbrios de fases e químico, somente será necessário uma quantidade limitada de informações para o processo de destilação reativa (CUSTODIO 2007)

O modelo de estágio de equilíbrio para o processo de destilação convencional (não reativa) foi desenvolvido e aplicado por diversos pesquisadores (HENLEY 1981) (HOLLAND 1981).

A Figura 3.10 apresenta o modelo de estágio de equilíbrio. O vapor oriundo do estágio $j+1$ e o líquido oriundo do estágio $j-1$ se encontram no estágio j , em conjunto com as outras correntes (carga fresca e reciclo). As correntes de vapores e líquidos, ao deixarem o estágio j , são consideradas que estão em equilíbrio. O processo de separação se baseia em vários estágios de equilíbrio.

Figura 3.10: Estágio de equilíbrio j



Fonte: Custodio, 2007

Esse modelo assume uma série de hipóteses (WANG e HENKE 1966):

- todas as reações ocorrem na fase líquida;
- as fases líquida e vapor estão em equilíbrio em cada estágio;
- existe troca de calor entre o volume de controle e a vizinhança;
- ocorre uma mistura perfeita entre as fases em cada estágio;

Na prática, esse equilíbrio, só ocorre nas interfaces, portanto as eficiências são usadas para compensar os desvios do equilíbrio. Os valores das eficiências são empíricos, limitados e muitas das vezes pouco confiáveis.

Para cada estágio de equilíbrio existem as equações de modelagem dos mesmos, conhecidas como MESH (WANG e HENKE 1966), sendo o significado das siglas:

M: são as equações de balanço de massa global e/ou por componentes;

E: são as equações que representam o equilíbrio de fase em cada estágio;

S: são os somatórios das frações molares do líquido e do vapor no estágio j;

H: representam o balanço de energia do sistema.

O balanço de massa global é dado pela equação 3.1:

$$\frac{d(M_j)}{dt} = F_j + L_{j-1} + V_{j+1} - (1 + r_j^L)L_j - (1 + r_j^V)V_j + \sum_{m=1}^r \sum_{i=1}^c v_{im} r_{mj} v_j \quad (3.1)$$

em que, M_j é o inventário do líquido no estágio j. O balanço de massa por componentes pode ser verificado na equação 3.2:

$$\begin{aligned} \frac{d(M_j x_{ij})}{dt} = & F_j z_{ij} + L_{j-1} x_{ij-1} + V_{j+1} y_{ij+1} - (1 + r_j^L)L_j x_{ij} - (1 + r_j^V)V_j y_{ij} \\ & + \sum_{m=1}^r v_{im} r_{mj} v_j \end{aligned} \quad (3.2)$$

Onde r_j é a razão entre a vazão da retirada lateral e a vazão entre os estágios:

$$r_j^V = \frac{S_j^V}{V_j} \quad (3.3)$$

E

$$r_j^L = \frac{S_j^L}{L_j} \quad (3.4)$$

As equações de equilíbrio de fases são dadas por:

$$y_{ij} = K_{ij}x_{ij} \quad (3.5)$$

Em que

$$K_{ij} = \frac{\gamma_{ij}\phi_{ij}^{sat}P_{ij}^{sat}}{\phi_{ij}P_j} \quad (3.6)$$

$$\gamma_{ij} = f(T_j, P_j, x_{ij}) \quad (3.7)$$

$$\phi_{ij}^{sat} = f(T_j, P_{ij}^{sat}) \quad (3.8)$$

$$P_{ij}^{sat} = f(T_j) \quad (3.9)$$

E

$$\phi_{ij} = f(T_j, P_j, y_{ij}) \quad (3.10)$$

As equações de somatório são dadas por:

$$\sum_{i=1}^C x_{ij} = 1 \quad (3.11)$$

E

$$\sum_{i=1}^C y_{ij} = 1 \quad (3.12)$$

O balanço de energia a seguir:

$$\frac{d(M_j H_j)}{dt} = F_j H_j^F + L_{j-1} H_{j-1}^L + V_{j+1} H_{j+1}^V - (1 + r_j^L) L_j H_j^L - (1 + r_j^V) V_j H_j^V + Q_j \quad (3.13)$$

Em que:

$$H_j^F = f(T_j, P_j, z_{ij}) \quad (3.14)$$

$$H_{j-1}^L = f(T_{j-1}, P_{j-1}, x_{ij-1}) \quad (3.15)$$

$$H_{j+1}^V = f(T_{j+1}, P_{j+1}, y_{ij+1}) \quad (3.16)$$

$$H_j^L = f(T_j, P_j, x_{ij}) \quad (3.17)$$

E

$$H_j^V = f(T_j, P_j, y_{ij}) \quad (3.18)$$

Nas equações acima, os H's representam as entalpias das respectivas fases ou correntes.

Outro termo pode ser incluído para considerar o calor da reação química. Caso as entalpias sejam referentes ao estado elementar de cada componente da mistura reativa, então o calor de reação esta sendo considerado, portanto é desnecessário outro termo adicional (MASCOLO 2005). Todas as equações que estão em função do tempo, em estado estacionário, terão o termo de acúmulo nulo.

3.6.2 Algoritmo de Convergência:

O Aspen Plus V10 apresenta algumas escolhas de algoritmos de convergência, sendo estas: padrão, aplicações petroquímicas e petrolíferas, sistemas fortemente não ideais, destilação azeótropica, aplicações criogênicas e personalizadas.

A melhor escolha para este sistema é o algoritmo de sistemas fortemente não ideais, devido a não idealidade da fase líquida. Esse tipo de algoritmo deve ser utilizado quando o número de iterações de loop externas ultrapassar 25. Nesse trabalho, para que a simulação fosse possível foi necessário adotar o valor máximo de iterações (200 iterações).

Apesar de existir azeótropos no sistema estudado, a opção por destilação azeótropica só deve ser feita quando houver no sistema um agente mássico de arraste (solvente). Como exemplo tem-se o caso do sistema etanol-água que utiliza o benzeno como solvente. Esta opção não se adequa ao sistema estudado.

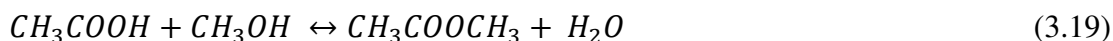
3.6.3 Condensador e Refervedor:

Em relação ao condensador optou-se pela condensação total. O produto da corrente do destilado deve possuir pureza de 99 %. O produto deve sair do condensador pronto para a sua comercialização.

Refervedores são utilizados nas colunas de destilação para vaporizar uma fração do produto de fundo. O tipo de refervedor escolhido foi o Kettle (caldeira). Nesse modelo o calor entra para os tubos que são imersos em espaço líquido. Não há circulação do líquido pelo trocador. Ele também é conhecido como refervedor de tubos submergidos.

3.7 Cinética da Reação

A reação de esterificação é representada pela Equação 3.19:



Em reações irreversíveis a reação ocorre apenas em uma direção atingindo-se a conversão total (100%). Por outro lado, para reações reversíveis, a conversão máxima, é a conversão de equilíbrio (X_e).

Em destilação reativa, as reações reversíveis podem atingir a conversão total, seguindo o Princípio de Le Chatelier. Como nesta operação os produtos são retirados da seção reativa, durante a reação o equilíbrio é deslocado no sentido de formação dos produtos, aumentando-se o valor da conversão.

A cinética escolhida foi desenvolvida experimentalmente por Mallaiah e Reddy (2014). No desenvolvimento desta cinética utilizou-se o ácido sulfúrico como catalisador homogêneo na fração mássica de 2 % em relação ao ácido acético e o intervalo de temperatura foi de (305,15 a 333,15 K) (MALLAIAH e REDDY 2014).

No simulador foi necessário escrever a reação de esterificação e de hidrólise, devido à reversibilidade. Ao escrever a reação optou-se pela reação do tipo de cinética. O modelo Power Law (lei de potência) foi escolhido devido ao fácil ajuste dos dados da cinética da reação.

A cinética da reação foi inserida no simulador considerando os dados experimentais de Mallaiah e Reddy (2014), para a temperatura de 333,15 K. As Equações 3.20 e 3.21 indicam como é possível obter os fatores pré-exponenciais diretos e inversos (A_{10} e A_{-10}). A Tabela 3.5 contem os valores das constantes das taxas direta e inversa (k_1 e k_{-1}) e as energias de ativação correspondentes (MALLAIAH e REDDY 2014).

$$k_1 = A_{10} \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) \quad (3.20)$$

E

$$k_{-1} = A_{-10} \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right) \quad (3.21)$$

Tabela 3.5: Os valores experimentais de taxas direta(k_1) e inversa (k_{-1}) e as energias de ativações.

Temperatura (K)	k_1 (L/mol. min)	k_{-1} (L/mol. min)
333,15	0,010673	0,002133
	Ef (J/mol)	Eb (J/mol)
	62721	62670

Fonte: Adaptado de Mallaiah e Reddy (2014)

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas simulações é de extrema importância que os modelos representados pelo simulador sejam mais próximos quanto possível do sistema real. Os Simuladores podem dispor de ferramentas adicionais para auxiliar os pesquisadores a melhorar a eficiência dos processos estudados. Os otimizadores e a Análise de Sensibilidade fazem parte das ferramentas disponíveis no Aspen Plus®.

Após simular um processo é possível utilizar a análise de sensibilidade para entender como as variáveis de entrada o influenciam. Para realizar a análise de sensibilidade é necessário as escolhas das variáveis de entrada e saída. As variáveis de entrada e saída podem ser unitárias ou múltiplas. A realização da análise de sensibilidade requer que seja informado o intervalo e o passo da variável de entrada. Os resultados das análises são disponíveis em tabelas e/ou gráficos.

No processo de destilação reativa, o simulador trabalha com muitas equações em um sistema bastante complexo, portanto é possível obter erros e uma delonga no tempo de processamento das análises de sensibilidade. Por essas questões, optou-se por analisar uma variável de entrada por vez.

As análises de Sensibilidade realizadas avaliaram algumas variáveis de entrada ou especificações (número de estágios total, razão de refluxo, localização de entrada da alimentação,...) sendo as variáveis de saída (fração molar do acetato de metila e carga térmica do refeedor,..) para a COL-01. Os resultados foram dispostos em gráficos.

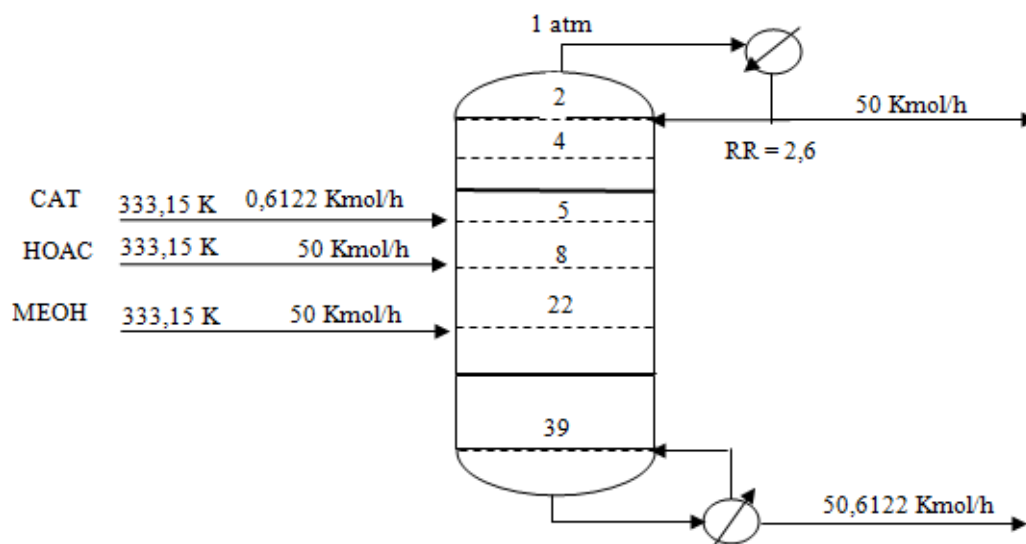
Após as análises de sensibilidade, o processo foi simulado optando-se pelas melhores condições. A partir da simulação final do processo foram gerados gráficos de temperatura por estágios e frações molares líquida/vapor dos componentes por estágios da COL-01.

Na simulação da COL-02, optou-se pelas melhores condições de operação encontradas pelo método iterativo, otimização e análise de sensibilidade.

4.1 Caso Base para a Coluna 01

Foi estabelecido um caso base para a Coluna 1, na qual a mesma possui 40 estágios, sendo os estágios reativos no intervalo de (5-35), as temperaturas das correntes de alimentação são (333,15 K), razão de reflux (2,6), pressão (1 atm) e vazão do destilado de (50 kmol/h), conforme Figura 4.1 Os estágios são numerados de forma crescente a partir do topo, sendo o último estágio o refeedor.

Figura 4.1: Caso Base da Coluna 01



As localizações das correntes de entrada foram definidas utilizando-se a heurística de que em destilações reativas o reagente mais pesado deve ser alimentado no topo e o mais leve no fundo da seção reativa (LUYBEN e YU 2008). Como o catalisador utilizado é homogêneo, optou-se por realizar sua entrada de forma individual devido à necessidade de reposição. Portanto, as alimentações das correntes dos reagentes e do catalisador na COL-01 serão realizadas em três pontos distintos, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Localização das correntes de alimentação da COL-01

Composição	Estágio de Entrada
Catalisador	8
HOAC	5
MeOH	22

4.1.1 Definição da Configuração da Seção Reativa

A quantidade de estágios reativos está diretamente relacionada ao rendimento, ou seja, ao processo de reação. A quantidade de estágios não reativos se relaciona com a pureza do produto, ou seja, o processo de separação.

A simulação deve obter a maior conversão possível, esse foi o primeiro ponto a ser analisado. Na tentativa de avaliar a quantidade de estágios reativos e a localização da seção reativa, foram realizadas inúmeras simulações. Inicialmente, optou-se por 30 estágios reativos localizados no intervalo 5 a 35. Após várias simulações encontrou-se a melhor configuração para a seção reativa: 16 estágios reativos localizando-se no intervalo de 5 a 20.

4.1.2 Análise de Sensibilidade para Definição do Número Total de Estágios da COL-01

Após encontrar a configuração da seção reativa, optou-se por determinar o número total de estágios da COL-01. Esta análise possibilita encontrar a quantidade de estágios necessários para o processo, evitando projetar um equipamento com as dimensões desnecessárias. Os estágios a serem analisados são não reativos, ou seja, são responsáveis apenas pela separação.

A análise de sensibilidade para se determinar a extensão da seção de esgotamento, foi realizada no intervalo de estágios de 20 a 40 com passo unitário. As variáveis de saída adotadas foram: a fração molar de acetato de metila e a carga térmica do refervedor.

Na Figura 4.2, pode ser visto o resultado da análise de sensibilidade. No gráfico, observa-se que à medida que é aumentada a quantidade de estágios ocorre o aumento da pureza do produto e uma redução na carga térmica do refeedor. Esta variação ocorre até o estágio 28. A variação observada no estágio 22 decorre de este ser o estágio de alimentação do metanol. A Figura 4.3 apresenta os resultados da simulação da Coluna 01 com 28 estágios.

Figura 4.2: Números de estágios da COL-01 versus carga térmica do refeedor e fração molar de acetato de metila

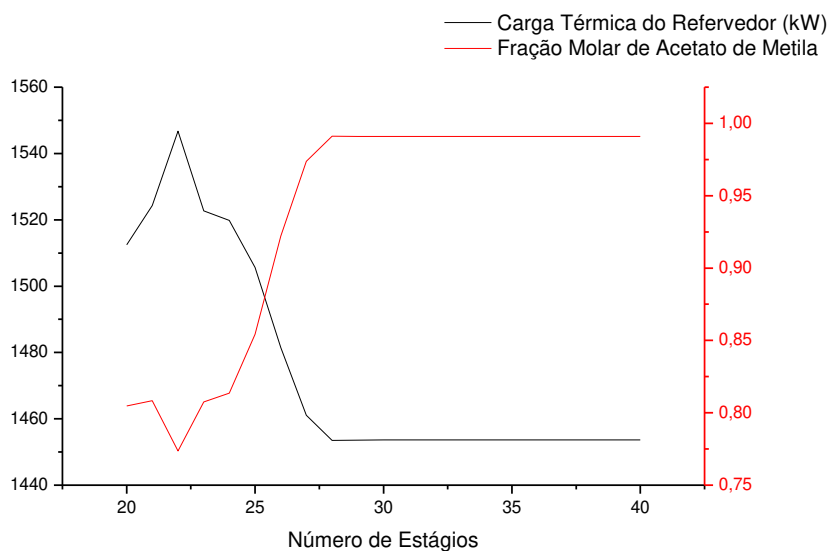
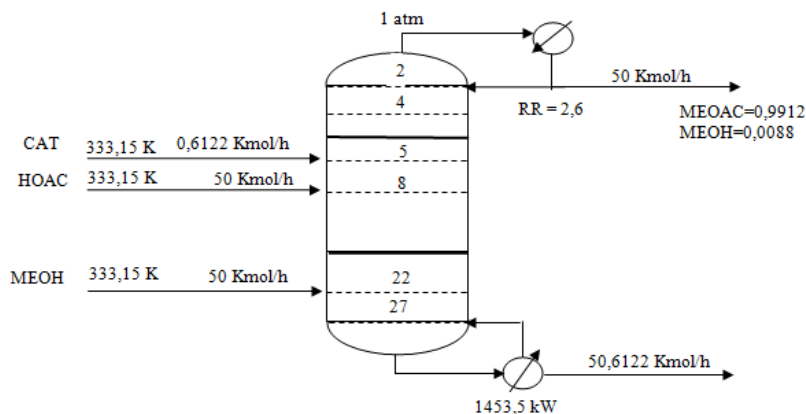


Figura 4.3: Simulação da Coluna 01 com 28 estágios



4.1.3 Análise de Sensibilidade para Definição da Razão de Refluxo da COL-01

Em processos industriais dois aspectos devem ser levados em conta: a qualidade do produto obtido e a quantidade de energia necessária para sua obtenção. Em destilações a razão de refluxo tem uma grande influência sobre esses dois pontos.

Uma análise de sensibilidade foi estabelecida para identificar uma faixa operacional de valores para esta grandeza, sendo o intervalo de (0,1 a 10) com passo de (0,1). As variáveis de saída foram: a fração molar do acetato de metila e carga térmica do refeedor.

Na Figura 4.4 é possível verificar a influência da razão de refluxo sobre a fração molar do acetato de metila e na carga térmica do refeedor. Os pesquisadores (MALLAIAH et al. 2017) (HUSS et al. 2003)(MALLAIAH e REDDY 2016a) (DATTA e PATLE 2010) em suas simulações ou trabalhos experimentais, obtiveram resultados similares corroborados a qualidade desta simulação.

Em DR uma baixa razão de refluxo pode ocasionar uma separação insuficiente do produto, aumentando a quantidade de reagentes (devido ao deslocamento do equilíbrio químico) e a ocorrência de subprodutos. Uma alta razão de refluxo pode limitar o contato dos reagentes, reduzindo a conversão da reação. O aumento da razão de refluxo desencadeia o aumento da carga térmica do refeedor (MALLAIAH e REDDY 2016a) (DATTA e PATLE 2010).

O valor da razão de refluxo mais viável é aquele em que é obtida maior fração molar de produto e a menor carga térmica do refeedor, sendo (1,8). A Figura 4.5 apresenta os resultados da simulação da Coluna 01 com a razão de refluxo de (1,8).

Figura 4.4: Razão de Refluxo da COL-01 versus carga térmica do refeedor e fração molar de Acetato de Metila

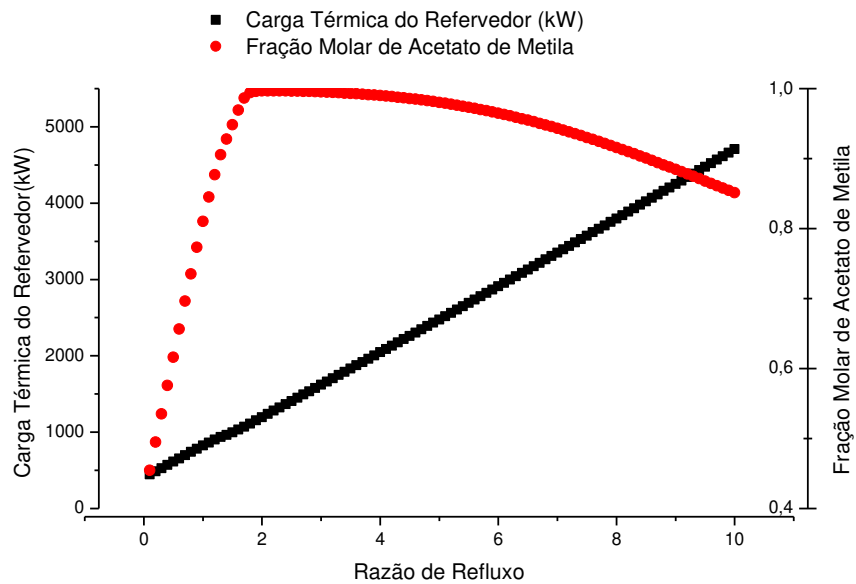
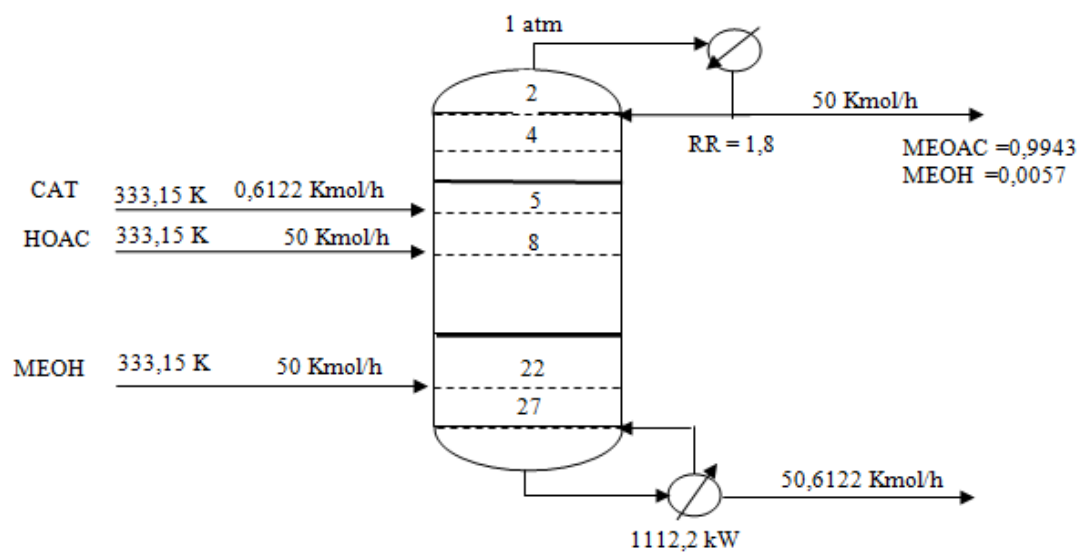


Figura 4.5: Resultado da Simulação da Coluna 01 com a razão de refluxo (1,8)

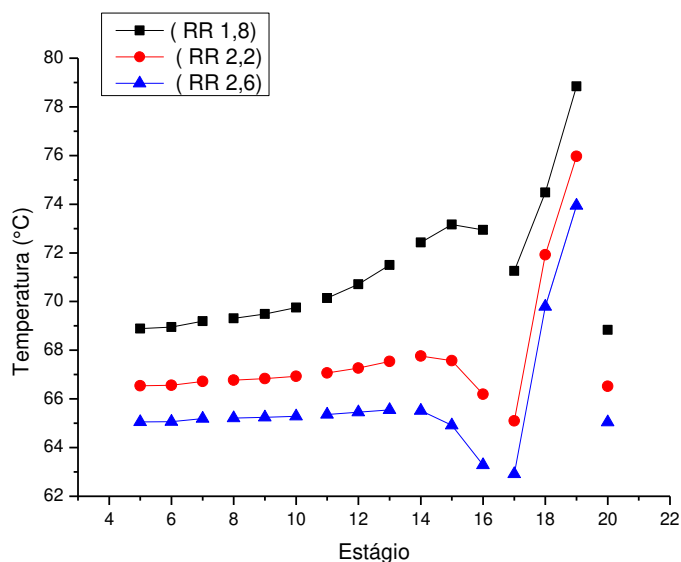


Datta e Patle (2010) estudaram a influência da razão de refluxo na temperatura dos estágios da seção reativa, quanto menor a razão de refluxo, maior a temperatura na seção reativa e vice-versa (DATTA e PATLE 2010). Conseqüentemente foi realizada uma análise de sensibilidade análoga para verificar-se tal fenômeno na simulação.

A análise de sensibilidade teve como variável de entrada três valores de razão de refluxo (1,8), (2,2) e (2,6) escolhidos a partir dos melhores resultados da Figura 4.4. As variáveis de saída foram as temperaturas dos estágios da seção reativa.

Os resultados encontrados na Figura 4.6, foram condizentes com os encontrados por Datta e Patle (2010) (DATTA e PATLE 2010). Avaliando-se como ocorre o processo de destilação é possível afirmar que estes resultados são confiáveis. A corrente da razão de refluxo esta em fase líquida e possui temperatura inferior a corrente de saída do refeedor em fase vapor. Portanto, quanto maior a razão de refluxo, menor a temperatura nos estágios da seção reativa.

Figura 4.6: Temperatura por Estágios em Função da Razão de Refluxo



4.1.4 Análise de Sensibilidade para Definição da Localização da Alimentação do Metanol da COL-01

A localização da alimentação de metanol é outro ponto que deve ser analisado, e principalmente, como esta variável afeta a conversão da reação.

A análise de sensibilidade foi realizada considerando-se como variável de entrada o estágio de localização da alimentação do metanol no intervalo 1 a 28 com passe unitário. As variáveis de saída foram: a fração molar de acetato de metila, vazão molar de acetato de metila e carga térmica do refeedor.

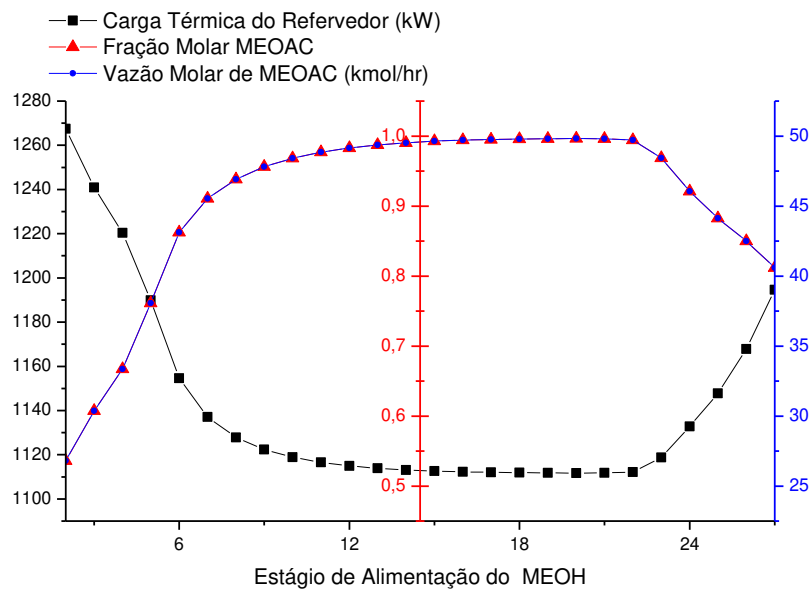
Datta e Patle (2010) (DATTA e PATLE 2010), realizaram simulações para a validação de uma configuração experimental. Eles realizaram uma análise de sensibilidade para definir a localização de entrada do metanol, os resultados validaram a configuração experimental de Popken et al. (2001) (PÖPKEN et al. 2001).

Teoricamente em DR, o reagente mais leve deve ser alimentado no final da seção reativa (LUYBEN e YU 2008). Na Figura 4.7, ao analisar-se todos os estágios da coluna, percebe-se que os melhores resultados encontram-se na seção reativa (5 a 20).

Na seção reativa, o estágio 20 foi o que obteve o melhor resultado. Pöpken *et al.* (2001) e Datta e Patle (2010) verificaram que a melhor localização de alimentação do metanol foi no último estágio da seção reativa, independente da configuração da coluna (quantidade de estágios e da localização da seção reativa) (PÖPKEN et al. 2001)(DATTA e PATLE 2010)

No estágio 20 os resultados foram: a fração molar de acetato de metila (0,9964) e carga térmica do refeedor (1112,72 kW).

Figura 4.7: Análise de sensibilidade para identificar a melhor localização de entrada do Metanol



4.1.5 Análise de Sensibilidade para Definição da Localização da Entrada do Ácido Acético da COL-01

A análise de sensibilidade para a localização de alimentação do ácido acético foi realizada no intervalo 1 a 28 e passo unitário, cujas variáveis de respostas foram: a fração molar de acetato de metila, a vazão molar de acetato de metila e a carga térmica do refervedor.

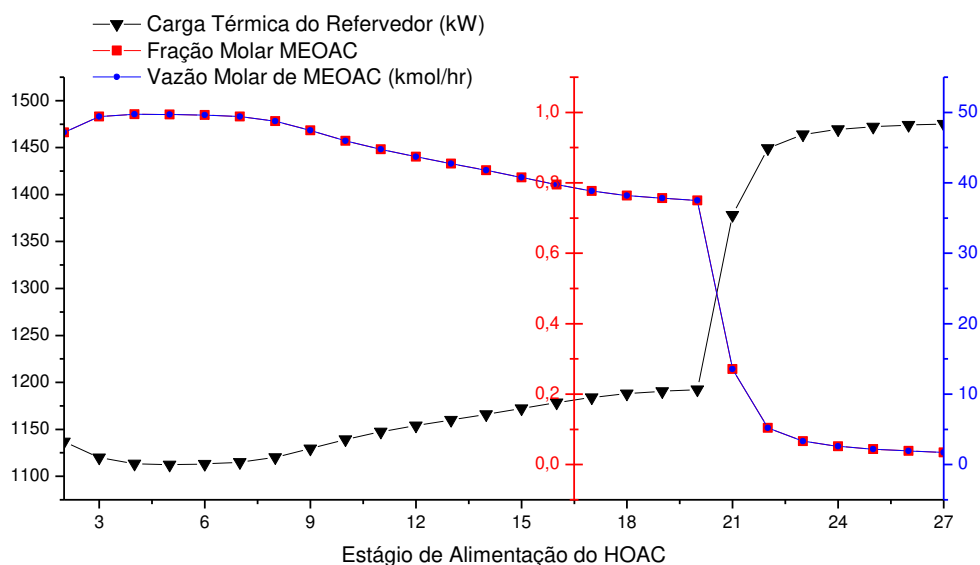
A Figura 4.8, contém os dados referentes à análise de sensibilidade da localização da alimentação do ácido acético. Akkaravathasinp et al. (2015) e Mallaiah e Reddy (2016) realizaram esta análise, e verificaram que a localização da alimentação do ácido acético tem influência na fração molar do acetato de metila. O resultado do presente trabalho é coerente com o resultado destes pesquisadores (AKKARAVATHASINP et al. 2015)(MALLAIAH e REDDY 2016b).

Analisando o gráfico no intervalo dos estágios 5 a 20, que corresponde a seção reativa. À medida que se desloca a alimentação para os estágios superiores dar-se o aumento da carga térmica no refervedor e a diminuição na fração de acetato de metila.

Na seção reativa, o estágio 5 foi o que obteve o melhor resultado. Akkaravathasinp et al. (2015) e Mallaiiah e Reddy (2016) verificaram que a melhor localização de alimentação do ácido acético foi no início da seção reativa (AKKARAVATHASINP et al. 2015) (MALLAIAH e REDDY 2016b). Este resultado confirma a heurística de que em destilação reativa o reagente mais pesado deve ser alimentado no topo da seção reativa (LUYBEN e YU 2008).

Para o estágio 5 foram obtidos os seguintes resultados: a fração molar de acetato de metila (0,9943) e a carga térmica do refeedor (1112,20 kW). Analisando as Figuras 4.7 e 4.8, é possível afirmar que as alimentações em DR devem ser realizadas em dois pontos distintos.

Figura 4.8: Análise de sensibilidade para identificar a melhor localização de entrada do Ácido Acético



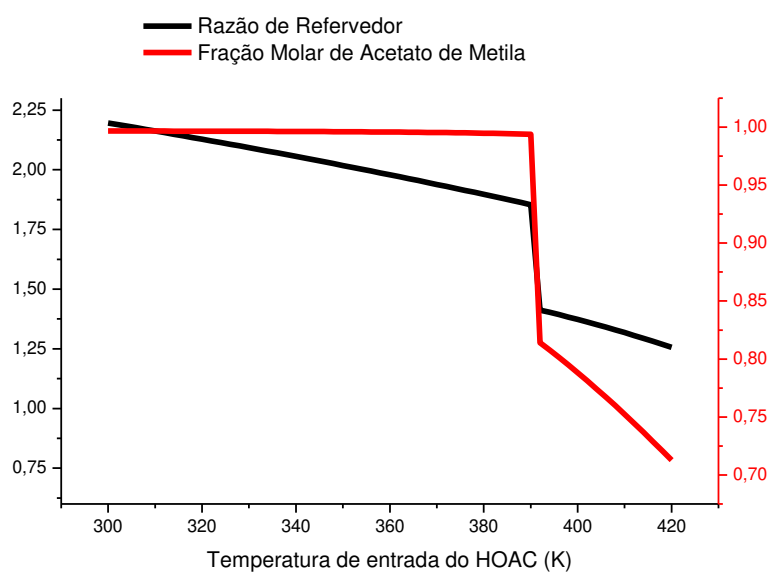
4.1.6 Análise de Sensibilidade da Variação da Temperatura de Entrada dos Reagentes da COL-01

Esta etapa visa verificar se a variação da temperatura de entrada dos reagentes afeta a conversão.

As análises de sensibilidade foram realizadas individualmente para cada reagente (metanol e ácido acético), conforme as Figuras 4.9 e 4.10. O intervalo variou entre 300 a 420 K com passo de 2 K, as variáveis de saída foram: fração molar de acetato de metila e a razão de refervedor.

A análise para variação da temperatura de entrada do ácido acético é apresentada na Figura 4.9. Analisando o gráfico é possível verificar-se que a variação da temperatura de entrada do ácido acético afeta a sua conversão e conseqüentemente a pureza do corrente de saída do destilado.

Figura 4.9: Análise de Sensibilidade da variação da temperatura de entrada do HOAC na COL-01



No intervalo de temperaturas de 300 a 390 K existe uma pequena variação na fração molar do acetato de metila. Este resultado mostra que dentro deste intervalo, mesmo com flutuações, é possível obter altas valores de conversão. O sistema compensa essa variação da temperatura com a variação na razão no refervedor, quando maior a temperatura de entrada menor a razão de refervedor.

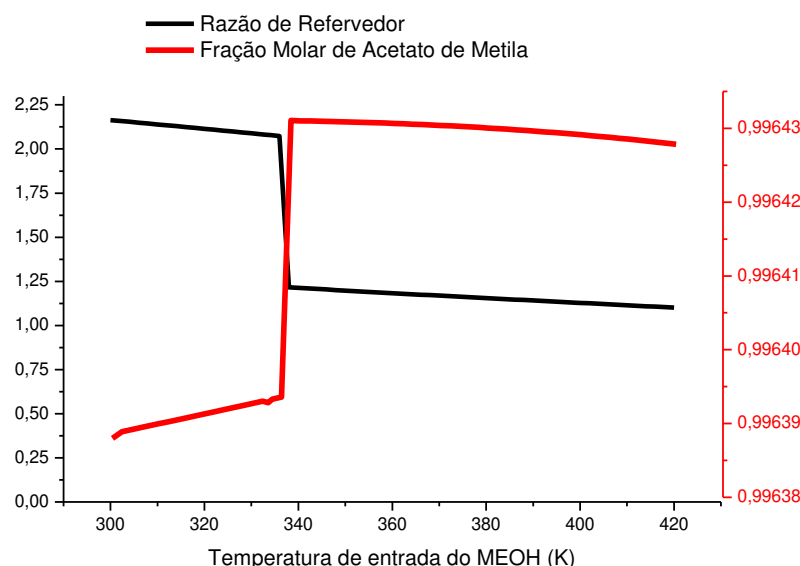
A partir da temperatura de entrada de 390 K, ocorre uma queda significativa nos resultados de conversão, isto se deve ao fato de ter ocorrido a vaporização do ácido

acético. A reação de esterificação ocorre em fase líquida. O metanol encontra-se na DR em sua maior fração em estado de vapor, devido a absorção da carga térmica do refeedor. Se dois reagentes estiverem na fase de vapor, ocorreria a diminuição da conversão e pureza dos produtos.

A análise para variação da temperatura de entrada do metanol é apresentada na Figura 4.10. No intervalo de temperatura de 300 a 420 K a fração molar do acetato de metila se mantém constante. Isto se deve ao fato que o metanol absorve a carga térmica do refeedor e vaporiza independente da temperatura de entrada. Portanto, a variação da sua temperatura de entrada não afeta a pureza do acetato de metila.

Mallaiah et al. (2017) realizaram essas análises e obtiveram resultados similares para ambos os reagentes (MALLAIAH et al. 2017).

Figura 4.10: Análise de Sensibilidade da variação da temperatura de entrada do MEOH na COL-01



4.1.7 Análise de Sensibilidade para Variação de Vazão de Destilado (Kmol/hr)

Esta análise foi realizada para verificar a influência da variação da vazão do destilado nos resultados das seguintes variáveis: das frações molares de acetato de

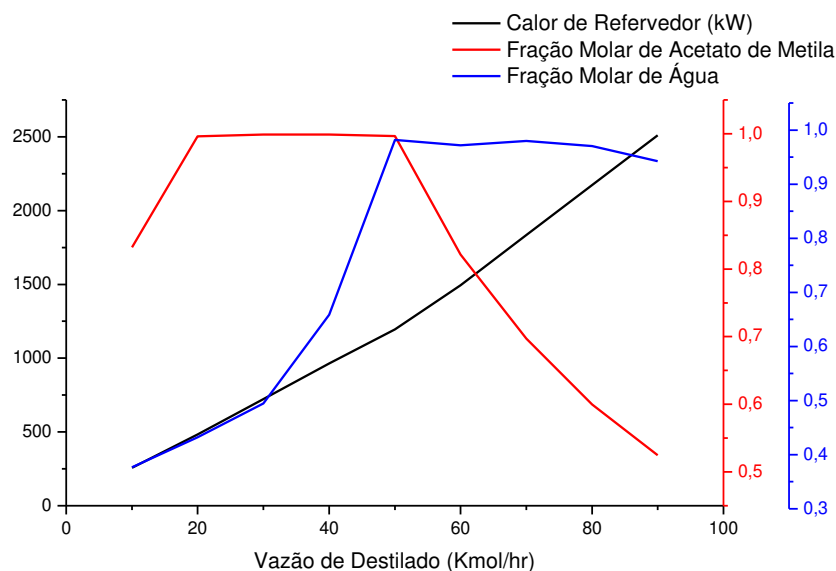
metila e da água e do calor de refeedor. A análise foi realizada no intervalo de 10 a 90 kmol/hr e passo 10.

A Figura 4.11 apresenta os resultados da análise, inicialmente à medida que aumenta a vazão de destilado ocorre também o aumento das frações molares de acetato de metila e água.

Para uma vazão de destilado de 30 kmol/hr são obtidos os seguintes resultados: fração molar do acetato de metila para (0,999) e o calor de refeedor (723,43 kW). É possível aumentarmos a pureza do produto nesta vazão de destilado (30 kmol/hr), em contrapartida à corrente do fundo possuiria baixa pureza de água.

A corrente do fundo para a vazão de destilado 30 kmol/hr seria composta pelos 5 componentes presentes no sistema, sendo uma grande fração composta por reagentes. Neste caso seria necessária outra coluna de DR para reagir os reagentes ou a separação desses componentes em outras colunas.

Figura 4.11: Análise de Sensibilidade para a Vazão de Destilado na COL-01



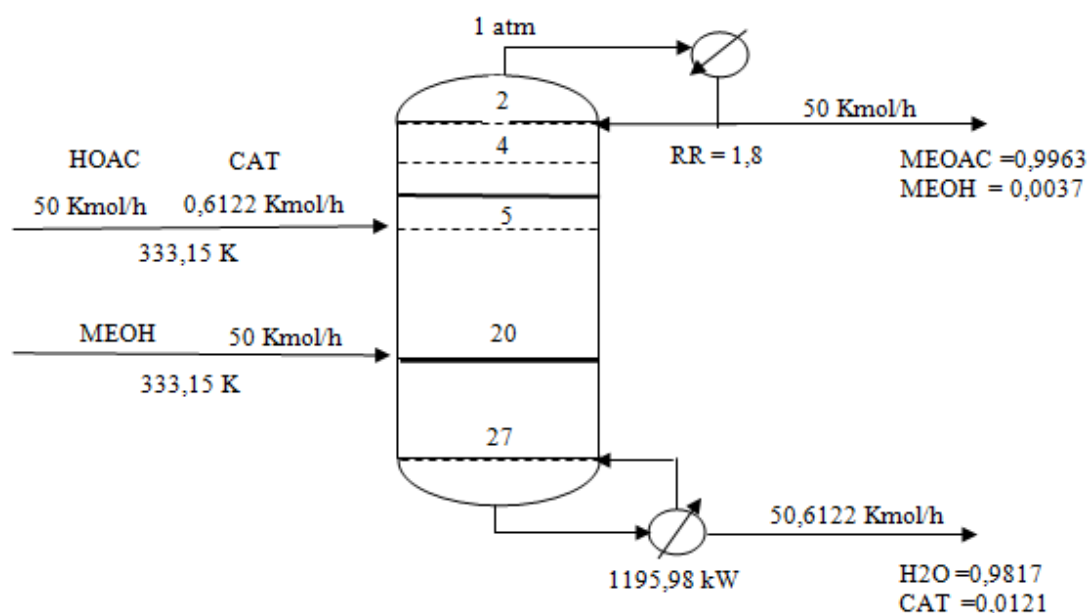
Quando a coluna de DR opera com a vazão do destilado em 50 kmol/hr, obtêm-se altas purezas para ambos os produtos. Datta e Patle (2010) e Mallaiah et al. (2017)

realizarem esta análise em seus trabalhos e obtiveram resultados similares (DATTA e PATLE 2010) (MALLAIAH et al. 2017).

4.1.8 Simulação da COL-01 após Análises de Sensibilidade

Após todas as análises de sensibilidade, foi realizada uma simulação da Coluna 01. O resultado desta simulação encontra-se na Figura 4.12.

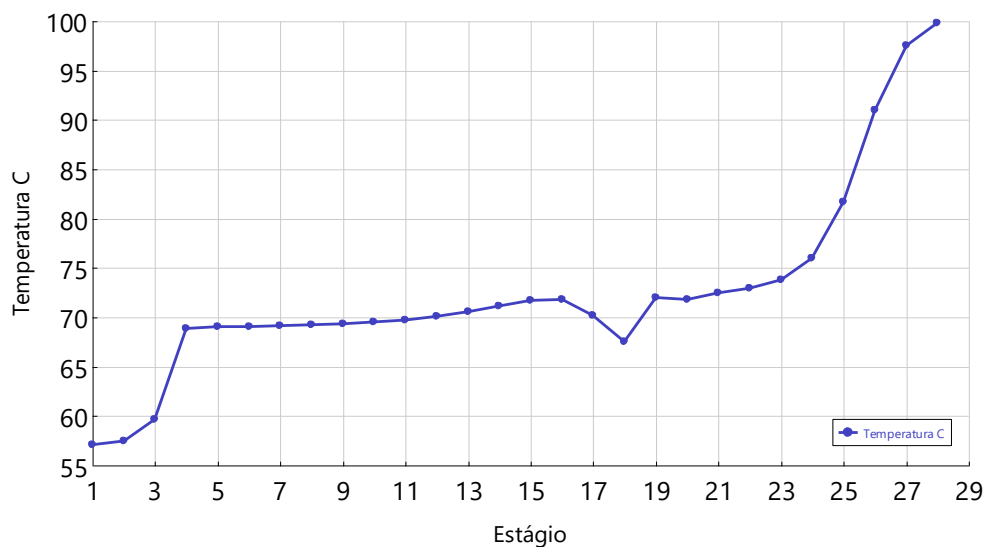
Figura 4.12: Análise de Sensibilidade para a Vazão de Destilado na COL-01



Na Figura 4.13 pode-se ver o perfil de temperatura da COL-01. As variações de temperatura ocorrem expressivamente nas seções de esgotamento e retificação. Em processos de destilação convencional é necessário que exista uma variação de temperatura de estágio para estágio.

Nos processos de DR, não ocorre variação significativa da temperatura na seção reativa, o calor proveniente da reação deve auxiliar na vaporização dos produtos (CUSTODIO 2007). Os estágios de 5 a 20 pertence a seção reativa, neste intervalo não ocorre variação expressiva de temperatura, portanto o calor da reação auxilia na vaporização dos produtos., especialmente o acetato de metila que possui a menor temperatura de ebulição do sistema.

Figura 4.13: Variação de temperatura por estágios na COL-01.



As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam os valores das frações molares de vapor e líquido de cada componente por estágios. Analisando as Figuras 4.14 e 4.15, observa-se que os produtos da reação de esterificação (água e acetato de metila) apresentam altas purezas nas correntes de saída da DR.

Figura 4.14: Perfil de Composição de Vapor na COL-01

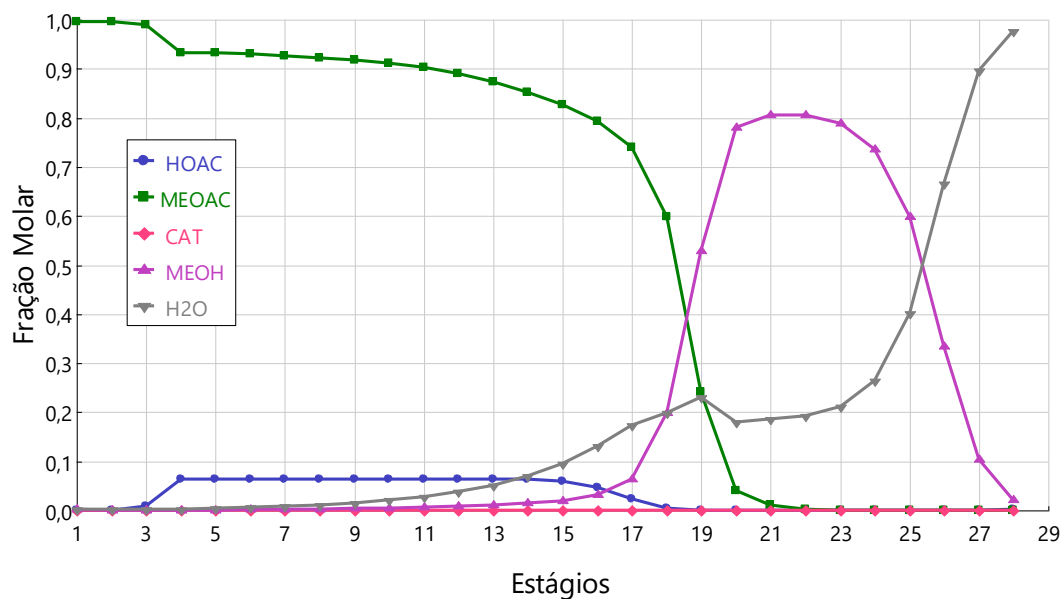
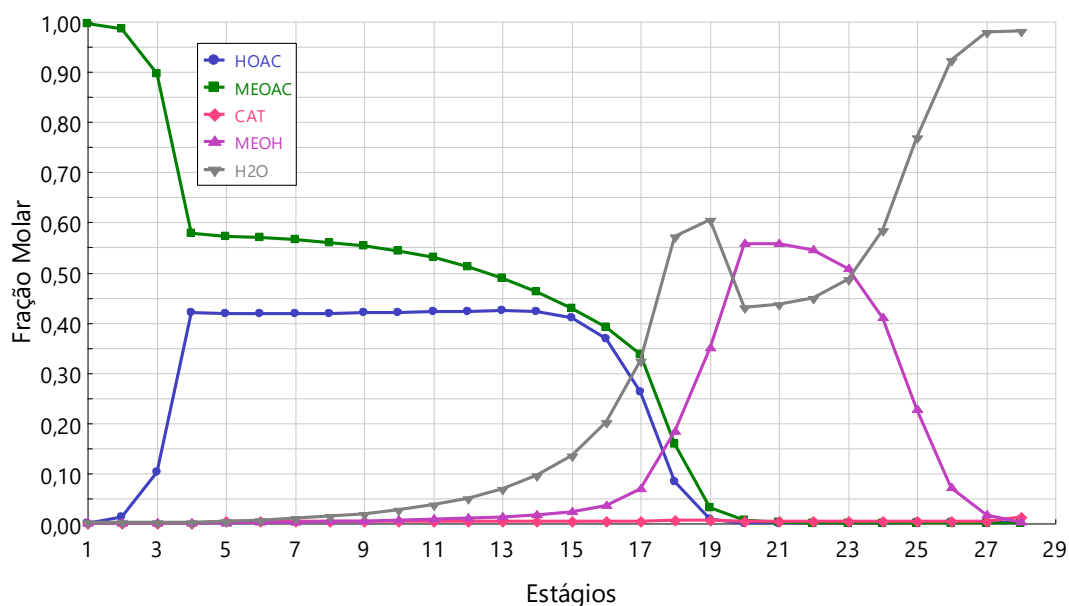


Figura 4.15: Perfil de Composição de Líquido na COL-01

4.1.9 Comparações entre trabalhos

Muitos pesquisadores realizaram simulações para obtenção de acetato de metila, utilizando diferentes catalisadores. Após as análises de sensibilidade/otimizações estes pesquisadores encontram a condição mais favorável de operação da DR. Na Tabela 4.2 pode-se ver os resultados destes trabalhos.

Bangga et al. (BANGGA et al. 2019) e Lee e Hsiao (LEE e HSIAO 2017) simularam o processo de obtenção de acetato de metila utilizando parâmetros similares (número de estágios da coluna, razão de refluxo e catalisador). Os resultados obtidos (carga térmica de refeedor e frações molares de acetato de metila e água) foram muito próximos.

Bo et al. (BO et al. 2017) simulou o processo de obtenção de acetato de metila. Nesse trabalho utilizou-se de um design diferente dos outros trabalhos. Na seção reativa, foi realizada o interligamento de reatores, foram utilizados 5 reatores. A carga térmica do refeedor não foi informada neste trabalho. Os valores de frações molares do acetato de metila e água foram respectivamente, (0,9666/0,9371).

Tabela 4.2: Resultados das Simulações de Destilações Reativas para a Produção de Acetato de Metila realizada por diferentes pesquisadores.

Pesquisadores	Presente Trabalho	(BANGGA et al. 2019)	(LEE e HSIAO 2017)	(BO et al. 2017)
Catalisador	Ácido Sulfúrico	Amberlyst 15	Amberlyst 15	Cloreto de Benzeno
Números de Estágios	28	38	39	30
Estágios da Seção Reativa	05-20	03-36	4-37	-----
Pressão de Operação (atm)	1	2	2	1
Razão de Refluxo (molar)	1,8	1,97	1,966	1,5
Localização da Alimentação				
HOAC	5	4	13	4
MEOH	20	28	36	25
CAT	5	----	----	----
Vazão molar das Alimentações				
HOAC (kmol/hr)	50	50	50	50
MEOH (kmol/hr)	50	50	50	50
CAT (kmol/hr)	0,6122	----	----	----
Resultados das Simulações				
Carga Térmica do Refervedor (kW)	1195,98	1029,9	1037,71	----
Corrente do Destilado				
Vazão Molar (kmol/hr)	50	50	50	50,01
Fração Molar de MEOAH	0,9963	0,98	0,98	0,96655
Corrente de Fundo				
Vazão Molar (kmol/hr)	50,6122	50	50	49,99
Fração Molar de H ₂ O	0,9817	0,98	0,98	0,9371
Fração Molar de CAT	0,0121	----	----	----

O presente trabalho se destaca dos demais quanto ao número de estágios necessários (28) e a fração molar do acetato de metila (0,9963). A carga térmica de revedor (1195,98 kW) tem uma pequena variação comparando-se aos demais trabalhos.

É importante destacar que no presente trabalho temos ainda a COL-02, que é responsável pela separação do catalisador/água.

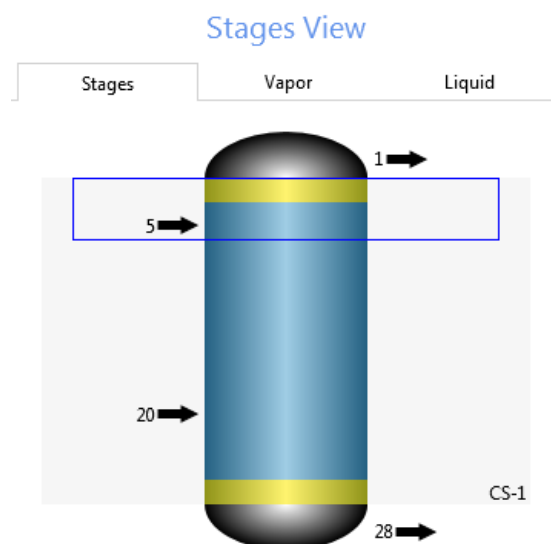
4.1.10 Dimensionamento da COL-01

O dimensionamento da COL-01 foi realizado pelo simulador. O simulador realiza o dimensionamento considerando a abordagem de inundação para cada estágio de 80 %, onde o maior diâmetro é selecionado. Os resultados foram:

- Diâmetro da COL-01: 1,1795 m
- Espaçamento entre estágios: 0,6096 m
- Tipo de prato: SIEVE

A Figura 4.16 apresenta a seção que compreende os estágios de 2 a 27. A parte sinalizada em amarelo corresponde aos estágios (2, 3, 26, 27). As vazões de vapores e líquidos em cada estágio são indicadas pelo simulador em três categorias: (amarela, vermelha e azul). Cada cor indica um comportamento do estágio:

- Vermelho: está fora da região estável;
- Amarelo: limite da estabilidade;
- Azul: Estável.

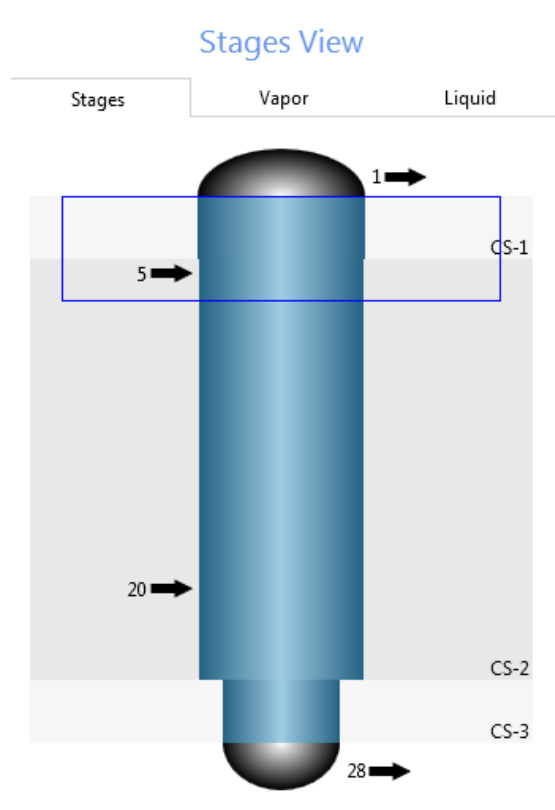
Figura 4.16: Diagrama Hidráulico da COL-01

Uma solução que poderia ser abordada para resolução desta questão, seria a modificação dos tipos de pratos por estágios. Após dividir os estágios em três intervalos, modificar os tipos de pratos e o diâmetro de cada intervalo foi possível obter um bom resultado para a instabilidade hidráulica. A Tabela 4.3 e a Figura 4.17 apresentam os dados de cada intervalo dos estágios e diagrama hidráulico da Coluna 01 após modificação.

Tabela 4.3: Dados dos intervalos dos estágios

Intervalo	Estágios	Tipo de Prato	Diâmetro do Intervalo (m)
1	2-4	Nutter- BDP	0,934315
2	5-24	SIEVE	0,922734
3	25-27	SIEVE	0,658222

Figura 4.17: Diagrama Hidráulico da COL-01 após modificação dos tipos de pratos por intervalo de estágios



Outra abordagem para a instabilidade hidráulica da coluna seria através da variação da razão de refluxo. O melhor resultado da razão de refluxo foi (3,5), conforme Figura 4.13. Os resultados obtidos foram: frações molares de água (0,9775) e acetato de metila (0,9929) e a carga térmica do refeedor (1910,36 kW). Neste caso ocorre um aumento expressivo da carga térmica do refeedor, portanto esta abordagem não é interessante do ponto de vista energético.

4.2 Especificações e Otimização da COL -02

A COL-02 é responsável pela recuperação do catalisador e da água. As condições de operação foram especificadas de forma a garantir que os produtos tenham pureza de 0,99 %.

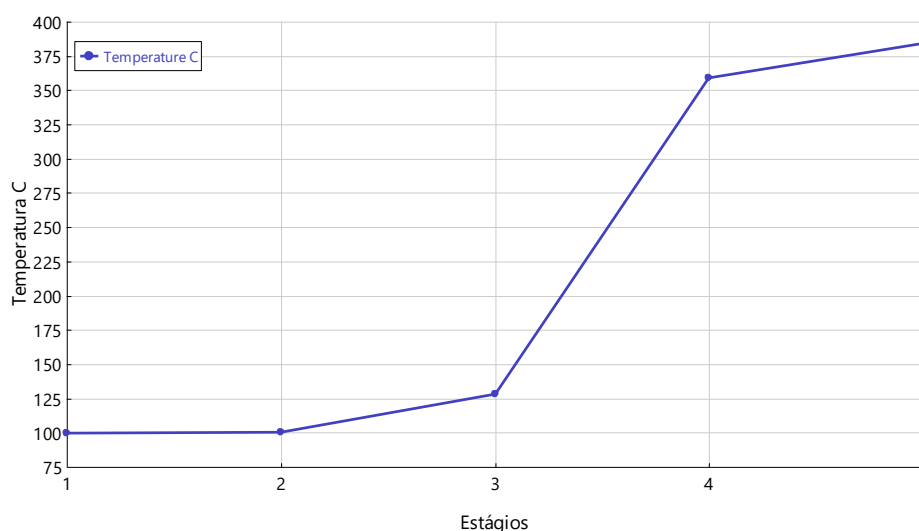
Após utilizar as ferramentas Optimization, a Análise de Sensibilidade e o método iterativo se obteve a melhor configuração da COL-02. A vazão de destilado foi

especificada para 50 kmol/hr e a razão de refluxo em (0,01). A razão de refluxo trata-se de um valor desprezível. Este valor foi escolhido após o resultado da análise de sensibilidade não apresentar nenhuma variação nas respostas das frações molares da água e do catalisador, quando modificadas no intervalo de (0,01 a 10), com passo de (0,01).

A COL-02 terá 05 estágios, a corrente de alimentação deve ser realizada no estágio 2 e razão de refluxo (0,01).

A Figura 4.18 indica as temperaturas em cada estágio da COL-02. A temperatura da corrente de alimentação da COL-02 é (99,9 °C). O estágio 1 é referente ao condensador e o estágio 5 ao refeedor. Existe uma variação na temperatura de estágio para estágio, portanto, todos os estágios são necessários.

Figura 4.18: Variação de temperatura por estágios na COL-02



As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam os resultados das frações molares de vapor e líquida por estágios dos componentes (água e catalisador). Analisando estas figuras observa-se que se obtiveram altas purezas nas correntes de saídas.

Figura 4.19: Perfil de Composição de Vapor na COL-02

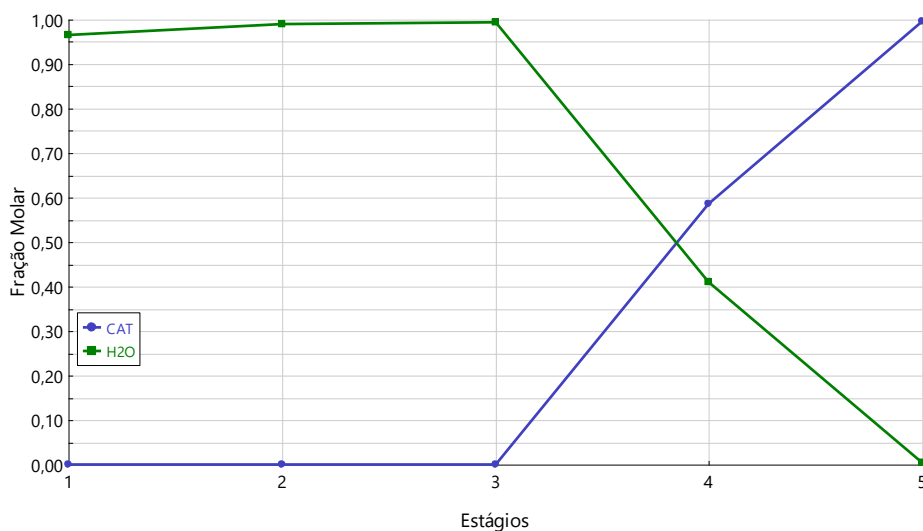
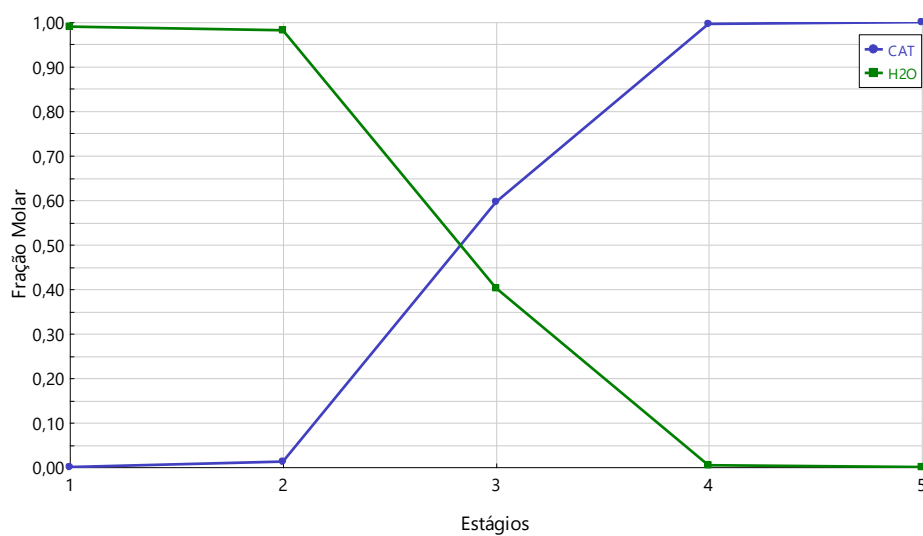
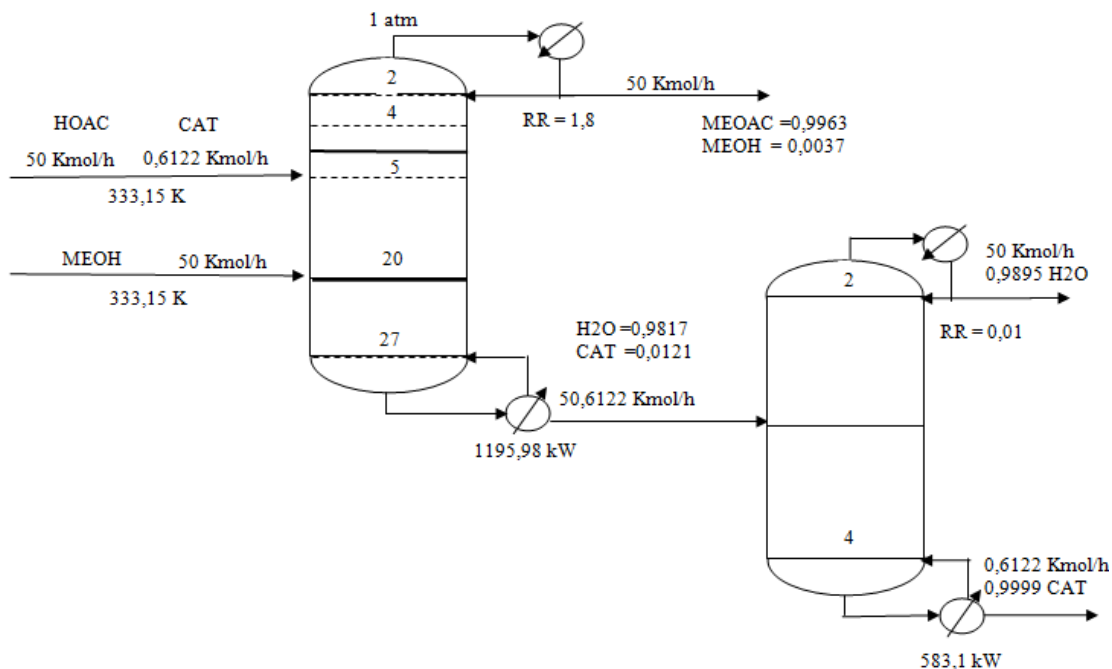


Figura 4.20: Perfil de Composição de Líquido na COL-02



O processo de DR desenvolvido na COL-01 e o processo de separação da água e catalisador desenvolvido na COL-02 são apresentados na Figura 4.21. Analisando os resultados da COL-02, nota-se que os produtos das correntes de saída possuem altas purezas.

Figura 4.21: Fluxograma das Colunas 01 e 02



4.2.1 Dimensionamento da COL-02

O dimensionamento da COL-02 foi realizado pelo simulador. O simulador realiza o dimensionamento considerando a abordagem de inundação para cada estágio, o maior diâmetro é selecionado. Os resultados foram:

- Diâmetro da COL-02: 0,5008 m
- Espaçamento entre estágios: 0,6096 m
- Tipo de prato: SIEVE

4.3 Conclusão

Nesta dissertação abordaram-se os importantes aspectos da destilação reativa. Apesar de se ter um processo bastante complexo, possui um grande potencial. A DR possibilita combinar reações e separações em um único equipamento, obtendo produtos

com pureza de 99%, a altas conversões e utilizando menor carga térmica no refeedor. Trata-se, portanto de um processo que merece a atenção.

As análises de sensibilidade foram fundamentais para a definição da configuração da COL-01. Elas permitiram dimensionar corretamente a quantidade de estágios necessários, obter a razão refluxo ótima e a localização das correntes de entrada.

Utilizando dos resultados obtidos pelas análises de sensibilidade, conclui-se que a razão de refluxo, a localização de entrada dos reagentes, a temperatura de entrada do ácido acético e a vazão do destilado afetam a conversão da reação. A razão de refluxo além de afetar a conversão da reação tem influência sobre a temperatura dos estágios da seção reativa.

Após ser dimensionado a COL-01, foi necessário recuperar o catalisador. Para isso utilizou-se da nova coluna, COL-02. A recuperação do catalisador possibilitou o seu retorno a COL-01, reduzindo possíveis impactos ambientais e diminuindo os custos no processo. A água recuperada poderá ser utilizada para outras finalidades dentro de um complexo industrial.

A corrente de recuperação do catalisador que sai da COL-02 foi alimentada a um trocador de calor, com o propósito de diminuir a temperatura dessa corrente. Esse processo garantiu que o retorno do catalisador à COL-01 não afete o equilíbrio da mesma.

Apesar de se ter obtido excelentes resultados de pureza e conversão e baixa carga térmica de refeedor, existe um ponto neste processo que não é competitivo. O fato de ter-se utilizado de um catalisador homogêneo, levou-se a necessidade de utilização de outro equipamento (Coluna 02) para realizar a sua separação. Portanto, este processo não é competitivo quando comparado a DR que trabalham com catalisador heterogêneo.

Neste trabalho deu-se a devida atenção ao destino de todas as correntes de saída dos equipamentos. Este cuidado é de extrema importância, pois é possível produzir produtos com altas qualidades, e com menor impacto ao meio ambiente.

4.4 Sugestões para Trabalho Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, partindo deste trabalho de dissertação:

- Simulação dinâmica do processo;
- Análise econômica do processo;
- Estudo de integração energética do processo.

REFERÊNCIAS

- AGREDA et al. (1990)** V. H. AGREDA et al. High purity methyl acetate via reactive distillation. *Chem. Eng. Process.* 86 (2). (1990), 40–46.
- AGREDA e PARTIN (1982)** V. H. AGREDA e L. R. PARTIN. Reactive Distillation Process for Production of Methyl Acetate. U.S. Patent #US4435595. 1982.
- AHMADI et al. (2010)** A. AHMADI et al. Modélisation rigoureuse de la séparation réactive multiconstituant: Prise en compte des phénomènes de diffusion-réaction. *Oil and Gas Science and Technology.* 65, 5 (2010), 735–749. doi: 10.2516/ogst/2010009.
- AKKARAVATHASINP et al. (2015)** Suputtharagris AKKARAVATHASINP et al. *The Effect of Feed Location of a Semi-Batch Reactive Distillation via Esterification Reaction of Acetic Acid and Methanol: Simulation Study.* Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.566.
- AL-MALAH (2017)** K. I. M. AL-MALAH. *Aspen Plus Chemical Engineering Textbook.*
- ALTMAN et al. (2010)** Ernesto ALTMAN et al. Process intensification of reactive distillation for the synthesis of n -propyl propionate: The effects of microwave radiation on molecular separation and esterification reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 49, 21 (2010), 10287–10296. doi: 10.1021/ie100555h.
- ANEESH et al. (2016)** V. ANEESH et al. Distillation technology and need of simultaneous design and control: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 104, (2016), 219–242. doi: 10.1016/j.cep.2016.03.016.
- ASPEN TECHNOLOGY (2000) INC.** ASPEN TECHNOLOGY. *Aspen Plus® 10.2.* doi: 10.1007/BF00447266.
- BANGGA et al. (2019)** Galih BANGGA et al. Evolutional computational fluid dynamics analyses of reactive distillation columns for methyl acetate production process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification.* 135, November 2018 (2019), 42–52. doi: 10.1016/j.cep.2018.11.015.
- BO et al. (2017)** Cuimei BO et al. MPC of distillation column with side reactors for methyl acetate. *Chinese Journal of Chemical Engineering.* 25, 12 (2017), 1798–1804. doi: 10.1016/j.cjche.2017.08.012.
- BUMBAC et al. (2009)** G. BUMBAC et al. Process simulation of reactive distillation in dividing wall column for ETBE synthesis process. *Chemical Engineering Transactions.* 18, (2009), 487–492. doi: 10.3303/CET0918079.

- CUSTODIO (2007)** A. S. CUSTODIO. *Proposição de um processo intensificado e via tecnologia verde para a obtenção de acetato de etila*. Universidade Estadual de Campinas.
- DATTA e PATLE (2010)** Dipaloy DATTA e Dipesh S. PATLE. Sensitivity Analysis of Steady-State Methyl Acetate Synthesis Reactive Distillation Column Using Aspen Plus. 6, 3 (2010), 24–36.
- DEGARMO et al. (1992)** J. L. DEGARMO et al. Consider Reactive Distillation. *Chem. Eng. Prog.* 88, (1992), 43–50.
- ELGUE et al. (2009)** S. ELGUE et al. Intensification of Ester Production in a Continuous Reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 7, (2009), 1–15.
- FOGLER (2002)** H. S. FOGLER. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*.
- GANESH et al. (2011)** B. GANESH et al. Development of Kinetic Models for Acid-Catalyzed Methyl Acetate Formation Reaction: Effect of Catalyst Concentration and Water Inhibition. *International Journal of Chemical Kinetics*. (2011). doi: DOI 10.1002/kin.20555.
- HAYDARY (2019)** Juma HAYDARY. *Chemical Process Design and Aspen Plus and Aspen HYSYS Applications*.
- HENLEY (1981)** Ernest J. HENLEY. *Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering*.
- HOLLAND (1981)** C. D. HOLLAND. *Fundamentals of Multicomponent Distillation*. 1981.
- HORSLEY (1973)** HORSLEY. *Horsley; Azeotropic Data—III Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC, 1973. Azeotropic Data—III Advances in Chemistry; American Chemical Society.* (1973). doi: 10.1348/000711007X226040.
- HUSS et al. (2003)** Robert S. HUSS et al. Reactive distillation for methyl acetate production. *Computers and Chemical Engineering*. 27, 12 (2003), 1855–1866. doi: 10.1016/S0098-1354(03)00156-X.
- KEIL (2018)** F. J. KEIL. Process intensification. *Rev. Chem. Eng.* (2018), 135e200. doi: doi.org/10.1515/revce-2017-0085.
- KISS (2014)** Anton A. KISS. Distillation technology - still young and full of breakthrough opportunities. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 89, 4 (2014), 479–498. doi: 10.1002/jctb.4262.

- LEE e HSIAO (2017)** Hao Yeh LEE e Tyng Lih HSIAO. *Design and Simulation of Reactive Distillation Processes*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-803782-9.00014-5.
- LIU et al. (2006)** Yijun LIU et al. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. *Journal of Catalysis*. 242, 2 (2006), 278–286. doi: 10.1016/j.jcat.2006.05.026.
- LUYBEN e YU (2008)** W. L. LUYBEN e C. C. YU. *Reactive distillation design and control*.
- MALLAIAH et al. (2017)** M. MALLAIAH et al. Catalytic reactive distillation for the esterification process: Experimental and simulation. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 31, 3 (2017), 293–302. doi: 10.15255/CABEQ.2016.894.
- MALLAIAH e REDDY (2014)** M. MALLAIAH e G. V. REDDY. Comparative kinetics of esterification of methanol–acetic acid in the presence of liquid and solid catalysts. *ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*. 9, (2014), 791–799. doi: 10.1002/apj.1798.
- MALLAIAH e REDDY (2015a)** M. MALLAIAH e G. V. REDDY. Kinetic study of esterification of acetic acid with methanol over Indion 190 acidic solid catalyst. *Kinetics and Catalysis*. 56, 4 (2015), 419–427. doi: 10.1134/S0023158415040126.
- MALLAIAH e REDDY (2015b)** M. MALLAIAH e G. V. REDDY. Kinetics of esterification of acetic acid and methanol using amberlyst 36 cation-exchange resin solid catalyst. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. 40, 4 (2015), 367–382. doi: 10.3184/146867815X14413752286146.
- MALLAIAH e REDDY (2015c)** M. MALLAIAH e G. V. REDDY. Kinetics of esterification of methanol and acetic acid with mineral homogeneous acid catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 23, 1 (2015), 100–105. doi: 10.1016/j.cjche.2013.08.002.
- MALLAIAH e REDDY (2016a)** M. MALLAIAH e G. V. REDDY. Simulation of continuous packed bed reactive distillation column for the esterification process using activity based kinetic model. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 50, 4 (2016), 404–413. doi: 10.1134/S0040579516040412.
- MALLAIAH e REDDY (2016b)** Mekala MALLAIAH e Goli Venkat REDDY. Optimization studies on a continuous catalytic reactive distillation column for methyl acetate production with response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 69, (2016), 25–40. doi: 10.1016/j.jtice.2016.10.007.
- MASCOLO (2005)** L. F. S. MASCOLO. *Simulação Dinâmica e Novos Desenvolvimentos do Processo de Destilação Reativa*. Universidade Estadual de Campinas.

- NOERES et al. (2003)** C. NOERES et al. Modelling of reactive separation processes: Reactive absorption and reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing*. 42, 3 (2003), 157–178. doi: 10.1016/S0255-2701(02)00086-7.
- ONU (2019)** ONU. <https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-chegar-a-97-bilhoes-de-pessoas-em-2050-diz-relatorio-da-onu/>. Recuperado de <https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-chegar-a-97-bilhoes-de-pessoas-em-2050-diz-relatorio-da-onu/>.
- ORBIT.COM (2019)** ORBIT.COM. <https://www64.orbit.com/?locale=en&ticket=a4953d6d-a704-4db5-9d17-e0a109403ca0#StatisticsAnalysisPage>. Recuperado de <https://www64.orbit.com/?locale=en&ticket=a4953d6d-a704-4db5-9d17-e0a109403ca0#StatisticsAnalysisPage>.
- PÖPKEN et al. (2000)** T. PÖPKEN et al. Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 39, 7 (2000), 2601–2611. doi: 10.1021/ie000063q.
- PÖPKEN et al. (2001)** T. PÖPKEN et al. Synthesis and hydrolysis of methyl acetate by reactive distillation using structured catalytic packings: Experiments and simulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 40, 6 (2001), 1566–1574. doi: 10.1021/ie0007419.
- REAY et al. (2013)** David REAY et al. *Process Intensification: Engineering for Efficiency, Sustainability and Flexibility*. Butterworth- Heinemann, Oxford.
- ROLFE e HINSSHELWOOD (1934)** C. ROLFE e C. N. HINSSHELWOOD. The kinetics of the esterification reaction between acetic acid and methanol. *Trans. Faraday Soc.* 30. (1934), 935–944.
- RÖNNBACK et al. (1997)** R. RÖNNBACK et al. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. *Chemical Engineering Science*. 52, 19 (1997), 3369–3381. doi: 10.1016/S0009-2509(97)00139-5.
- SEGOVIA-HERNÁNDEZ et al. (2015)** J. G. SEGOVIA-HERNÁNDEZ et al. Reactive distillation: A review of optimal design using deterministic and stochastic techniques. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 97, (2015), 134–143. doi: 10.1016/j.cep.2015.09.004.
- SHAH et al. (2012a)** Mayank SHAH et al. A systematic framework for the feasibility and technical evaluation of reactive distillation processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 60, (2012), 55–64. doi: 10.1016/j.cep.2012.05.007.

- SHAH et al. (2012b)** Mayank SHAH et al. Influence of liquid back mixing on a kinetically controlled reactive distillation process. *Chemical Engineering Science*. 68, 1 (2012), 184–191. doi: 10.1016/j.ces.2011.09.027.
- SHARMA e MAHAJANI (2002)** M. M. SHARMA e S. M. MAHAJANI. Industrial Application of Reactive Distillation. *Reactive Distillation*. 299.
- TAYLOR e KRISHNA (2000)** R. TAYLOR e R. KRISHNA. Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*. 55, 22 (2000), 5183–5229. doi: 10.1016/S0009-2509(00)00120-2.
- TOWLER e FREY (2000)** G. P. TOWLER e S. J. FREY. Reactive Distillation, em Reactive Separation Processes.
- WANG e HENKE (1966)** J. C. WANG e G. E. HENKE. Tridiagonal Matrix for Distillation,. *Hyd. Proc.*,. 45, (1966), 155–163.
- WEINFELD et al. (2018)** Jeffrey A. WEINFELD et al. Reactive dividing wall columns: A comprehensive review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 123, (2018), 20–33. doi: 10.1016/j.cep.2017.10.019.
- WHITAKER e BACKHAUS (1922)** N. C. WHITAKER e A. A. BACKHAUS. Process of producing Ethylene. 1922.