UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ACRILATO DE ETILA

Autor: Luiz Gustavo Ambrogi Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho Co-Orientador: Profa. Dra. Regina Wolf Maciel

> Campinas – São Paulo Agosto de 2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ACRILATO DE ETILA

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Luiz Gustavo Ambrogi Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho Co-Orientador: Profa. Dra. Regina Wolf Maciel

> Campinas – São Paulo Agosto de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Am18m	Ambrogi, Luiz Gustavo Modelagem e simulação do processo de produção do acrilato de etila. / Luiz Gustavo AmbrogiCampinas, SP: [s.n.], 2007.
	Orientadores: Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
	Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Modelos matemáticos. 2. Reatores químicos. I. Maciel Filho, Rubens. II. Maciel, Maria Regina Wolf. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation of the ethyl acrylate production process Palavras-chave em Inglês: Mathematical modeling, Chemical reactor, Ethyl acrylate Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Francisco Maugeri Filho e Mario Eusébio Tavares Data da defesa: 10/08/2007 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado defendida por Luiz Gustavo Ambrogi e aprovada em 10 de agosto de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

UN L

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho

Dr. Mario Eusébio Forres Alvarez

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho Orientador

0

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel Co-Orientadora

Dedico este trabalho aos meus pais Cassio e Sonia, meus irmãos Cassio e Cinthia e demais familiares, pelo apoio e confiança.

Agradecimentos

À Deus, por ter me iluminado em vários momentos deste trabalho.

Ao professor Dr. Rubens Maciel Filho pela orientação, confiança, incentivo e amizade.

À professora Dra. Maria Regina Wolf Maciel pela co-orientação, apoio e incentivo, também fundamentais na execução deste trabalho.

Aos meus pais Cassio e Sonia, meus irmãos Cassio e Cinthia e demais familiares, Gilda e Claudia pelo apoio, confiança e incentivo.

Ao professor Dr. Francisco Maugeri Filho e ao Dr. Mario Eusébio Torres Alvarez, pelos comentários e sugestões que enriqueceram este trabalho.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP.

Aos amigos Edvaldo e Elenise, pelo imenso apoio e incentivo.

Resumo

Para a síntese do acrilato de etila, foi desenvolvido um modelo contínuo bidimensional estacionário para um reator tubular, considerando transferência de calor e massa por dispersão radial e convecção axial. Foi assumido o modelo pseudo-homogêneo sendo do tipo "plug-flow", o qual se mostrou adequado para as condições de escoamento utilizadas. Todos os elementos necessários à modelagem detalhada do processo foram estabelecidos, incluindo informações experimentais, bem como as correlações para cálculo das propriedades físicas dos componentes puros, os métodos de cálculo respectivos à mistura, as correlações para estimativa dos parâmetros de transferência de massa e energia e a perda de carga.

O modelo foi desenvolvido para trabalhar com diferentes métodos numéricos. Uma adimensionalização das variáveis foi realizada antes da discretização das equações diferenciais parciais pelo Método de Colocação Ortogonal. A solução numérica é baseada na implementação do Método das Linhas, o qual é uma combinação de um método de colocação ortogonal na dimensão radial e uma integração axial pelo método de Runge-Kutta de 4 ^a ordem. Um método baseado na Quadratura de Gaus-Jacobi foi utilizado para o cálculo das médias das propriedades físicas na radial para cada intervalo de integração. O comportamento do reator é investigado em função de sua sensibilidade a um grupo de parâmetros de projeto e operação. Este software, que na verdade é uma planta virtual, foi utilizado para representar a produção do acrilato de etila em escala industrial em um reator multitubular. O catalisador utilizado foi ácido sulfúrico e as informações sobre a cinética foram suficientes para abordar várias operações compatíveis com as condições industriais. A reação é endotérmica, homogênea, possui uma cinética de segunda ordem e ocorre na fase líquida. A temperatura de reação utilizada foi em torno de 80 °C, e o fluido de aquecimento utilizado foi o Dowterm A.

Para etapa de separação utilizou-se um software comercial, no caso o Aspen Plus. Esta etapa compreendeu primeiramente a caracterização termodinâmica da mistura reacional, e em seguida, a simulação dos principais equipamentos utilizados na separação, visando a otimização do processo.

O Acrilato de etila é um éster produzido a partir do ácido acrílico e do etanol. Ésteres acrílicos como este, são mundialmente utilizados para a produção de polímeros, os quais por sua vez, são utilizados principalmente na indústria de tintas e vernizes, adesivos, couro, papel, e tecidos.

O que motivou este trabalho, foram os recentes avanços no desenvolvimento de uma rota bioquímica para a síntese do ácido acrílico, utilizando a cana de açúcar como matéria prima. Hoje o ácido acrílico é produzido pela oxidação do propeno, ou seja, uma rota petroquímica. Como o etanol também é produzido no Brasil a partir da cana de açúcar, com um preço muito competitivo comparado à via petroquímica, é possível desenvolver uma "rota verde", a qual pelos resultados encontrados, é interessante tanto do ponto de vista financeiro quanto ambiental.

Abstract

For the synthesis of ethyl acrylate, a continuous bi-dimensional steady-state model for a tubular reactor is developed, considering heat and mass transfer by radial dispersion and axial convection. The model is pseudo-homogeneous and is assumed a plug flow type, which it quite reasonable for the used flow conditions. All the elements necessary to the detailed process modeling were established, including experimental information as well as the correlations to calculate the pure-component physical properties, the respective mixture properties calculations methods, the correlations to estimate heat and mass transfer parameters and pressure drop.

The model is built and rearranged to be solved for different numerical methods. An adimensionalization of the variables was carried out before the discretization of the partial differential equations by Orthogonal Collocation method. The numerical solution is based on the method of lines implementation, which is a combination of an orthogonal collocation method in the radial dimension and an axial integration by an explicit 4th order Runge-Kutta method. A Gauss-Jacobi quadrature based method for the radial mean physical properties calculations is used as an internal procedure for each integration interval. This software, in fact a virtual plant, was used to represent the industrial scale production in a multitubular reactor.

The catalyst used was sulfuric acid and the information about kinetic was available to cover a broad range of operations compatible with industrial conditions. The kinetic is of second order, homogeneous and the reaction is endothermic and it takes place in the liquid phase. The reactor temperature was about 80 °C, and Dowtherm A was used as heater fluid.

The commercial software Aspen Plus, was used for the separation step. This step includes firstly a thermodynamic characterization of reaction mixture, and after, the simulation of the major equipments used in the separation step, aiming the process optimization.

Ethyl acrylate is an ester produced from acrylic acid and ethyl alcohol. Acrylic esters such this, are worldwide used, primarily for polymers production, mainly for coatings, paints, adhesives, and binders for leather, paper, and textiles.

The motivation of this work, was the recent advances in the development of biochemical route for the synthesis of acrylic acid by the sugar cane. Today the acrylic acid is produced by the propene oxidation, or a petrochemical route. As the ethyl alcohol is already produced in Brazil by the sugar cane, in a very competitive price compared to petrochemical via, it is possible to develop a "green route", which by the results found, is both interesting in a financial and environmental point of view.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
Nomenclatura	vi
1 Introdução	1
1.1 Objetivo	
1.2 Organização do Trabalho	
2 Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais	4
2.1 Ácido Acrílico e seus Ésteres	
2.1.1 Propriedades Físicas do Ácido Acrílico	
2.1.2 Propriedades Químicas do Ácido Acrílico	
2.1.3 Processos de Obtenção do Ácido Acrílico	6
2.1.4 Processo de Obtenção do Acrilato de Etila	
2.2 Reatores Tubulares – Reatores de Fluxo Contínuo	11
2.2.1 Modelos Matemáticos de Reatores Tubulares	
2.2.2 Propriedades Físicas de Substâncias Puras e Misturas	
2.2.3 Equilíbrio Químico	

2.3 Etapa de Separação	24
2.3.1 Processos de Separação Difusionais	25
2.3.2 Equilíbrio de Fases	26
2.3.3 Colunas de Destilação/Stripping	28
2.3.4 Colunas de Extração	30
2.4 Conclusões	30

3 Modelagem Matemática do Reator 32 3.3 Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional Estacionário "Plug-Flow"...... 42 3.4.1 Adimensionalização do Sistema de Equações Diferencias Parciais (SEDP)..... 63 3.5 Conversão Fracional do Ácido Acrílico Vs. Concentração Adimensionalizada........... 67 3.6 Discretização do SEDP por Colocação Ortogonal......71 3.8 Método de Integração Numérica (Quadratura) para Cálculo das Médias Radiais........75

4 Simulação do Reator em Regime Estacionário	78
4.1 Considerações sobre o Reator Tubular	78
4.2 Regime estacionário	80
4.3 Dados dos Modelos Matemáticos e do Programa	80
4.4 Condições Operacionais e de Projetos	
4.5 Simulação do Reator para Razão Equimolar de Ácido Acrílico e Etanol (C	'aso1) 81
4.5.1 Influência da Temperatura na Conversão	
4.5.2 Influência da Vazão do Fluido Térmico de Aquecimento	
4.6 Simulação do Reator para uma Razão de Ácido Acrílico e Etanol de 1:1,5	(Caso 2) 94
4.7 Conclusões	102
5 Caracterização Termodinâmica	103
5.1 Caracterização Termodinâmica do Sistema Ácido Acrílico + Etanol + Águ	ıa +
Acrilato de Etila	103
5.1.1 Dados do Equilíbrio Líquido-Vapor	104
5.1.2 Dados do Equilíbrio Líquido-Líquido	114
5.2 Conclusões	118
6 Simulação e Otimização do Processo de Separação	119
6.1 Etapas de Processo de Separação	119
6.1.1 Remoção do Ácido Acrílico (Caso 1)	120
6.1.2 Remoção do Etanol (Caso 1)	122
6.1.3 Purificação do Acrilato de Etila (Caso 1)	124
6.1.4 Recuperação do Etanol (Caso 1)	126
6.2 Processo de Separação para o Caso 2	129
6.2.1 Remoção do Ácido Acrílico (Caso 2)	130
6.2.2 Remoção do Etanol (Caso 2)	131
6.2.3 Purificação do Acrilato de Etila (Caso 2)	
6.2.4 Recuperação do Etanol (Caso2)	133
6.3 Conclusões	134
7 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	135
7.1 Conclusões	135
7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	136

Lista de Figuras

2.1	Possíveis rotas de fermentação a partir de carboidratos para ácido acrílico	. 9
2.2	Conversão química a partir do ácido láctico	10
2.3	Representação esquemática de um elemento diferencial de volume de um Reator	
	Plug Flow	14
2.4	Diagrama esquemático de operação de uma coluna fracionadora com pratos de	
	calotas	29
2.5	Diagrama esquemático de uma coluna de extração líquido-líquido	30
3.1	Influência da concentração do ácido sulfúrico na esterificação do ácido acrílico com	
	etanol	34
3.2	Influência da concentração de ácido sulfúrico (wt. %) na constante da taxa de	
	avanço K_1 e na constante de equilíbrio K_C	35
3.3	Reação de esterificação a diferentes temperaturas	36
3.4	Dependência de log K com a temperatura absoluta	37
3.5	Influência da razão molar dos componentes originais no grau de conversão do ácido	
	acrílico	38
4.1	Fluxograma Simplificado do Programa PFR.for	79
4.2	Conversão da reação para vários comprimentos de reator na temperatura inicial de	
	80 °C (Caso 1)	83
4.3	Perfil da conversão para um reator de 9,5 m de comprimento (Caso1)	84
4.4	Perfil das temperaturas do líquido reagente (Caso 1)	87
4.5	Perfil da temperatura do fluido térmico (Caso 1)	87
4.6	Perfil da queda de pressão no interior do reator (Caso 1)	88
4.7	Perfil do Coeficiente Global de Troca Térmica U (Caso 1)	88
4.8	Condutividade Térmica Radial ao longo do reator (Caso 1)	89
-	\mathcal{C}	

4.9 Coeficientes de Convecção (Interno e Externo) (Caso 1)	89
4.10 Perfil da viscosidade do líquido reagente (Caso 1)	90
4.11 Perfil da viscosidade do fluido térmico (Caso 1)	90
4.12 Perfil da conversão nos eixos axial e radial (Caso 1)	91
4.13 Perfil da temperatura nos eixos axial e radial (Caso 1)	91
4.14 Conversão da reação a varias temperaturas para um reator de 9,5m de	
comprimento (Caso 1)	92
4.15 Conversão da reação variando-se as vazões do fluido térmico	93
4.16 Conversão da reação para vários comprimentos de reator na temperatura inicial de	2
80 °C (Caso 2)	94
4.17 Perfil das temperaturas do líquido reagente (Caso 2)	97
4.18 Perfil da temperatura do fluido térmico (Caso 2)	. 97
4.19 Perfil da queda de pressão no interior do reator (Caso 2)	98
4.20 Perfil do Coeficiente Global de Troca Térmica U (Caso 2)	88
4.21 Condutividade Térmica Radial ao longo do reator (Caso 2)	99
4.22 Coeficientes de Convecção (Interno e Externo) (Caso 2)	99
4.23 Perfil da viscosidade do líquido reagente (Caso 2)	.100
4.24 Perfil da viscosidade do fluido térmico (Caso 2)	.100
4.25 Perfil da conversão nos eixos axial e radial (Caso 2)	.101
4.26 Perfil da temperatura nos eixos axial e radial (Caso 2)	.101
5.1 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água – ácido acrílico	
(UNIQUAC a 1 atm)	.106
5.2 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água – ácido acrílico	
(NRTL a 1 atm)	.106
5.3 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol – ácido acrílico	
(UNIQUAC a 1 atm)	.107
5.4 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol – ácido acrílico	
(NRTL a 1 atm)	.107
5.5 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema acrilato de etila – ácido	
acrílico (UNIQUAC a 1 atm)	.108
5.6 Diagrama de equilíbrio Vapor-Líquido para o sistema arilato de etila – ácido	
acrílico (NRTL a 1 atm)	.108
5.7 Diagrama de equilíbrio Vapor-Líquido para o sistema etanol – água (UNIQUAC	
a 1 atm)	.109

Lista de Tabelas

2.1 Dependêncie des constantes de receixe com a temperature	27
3.1 Dependencia das constantes de reação com a temperatura	57
3.2 Coefficientes das dependencias de temperatura das propriedades físicas das	10
substâncias puras	48
3.3 Entalpias de formação das espécies presentes no líquido	49
4.1 Dados de projeto do reator – Programa PFR.for	81
4.2 Dados de operação do reator – Programa PFR.for	82
4.3 Resultados gerados pelo programa PFR.for (Caso 1)	85
4.3 Resultados gerados pelo programa PFR.for (Caso 2)	95
5.1 Parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC (Aspen Plus) para os	
sistemas estudados A _{ij} e A _{ji} ; B _{ij} e B _{ji}	104
5.2 Parâmetros de interação binária do modelo NRTL (Aspen Plus) para os	
sistemas estudados A _{ij} e A _{ji} ; B _{ij} e B _{ji}	105
5.3 Propriedades físicas dos componentes envolvidos	112
5.4 Análise azeotrópica dos pares envolvidos neste trabalho, usando o modelo	
UNIQUAC a 1 atm	112
5.5 Análise azeotrópica dos pares envolvidos neste trabalho, usando o modelo	
NRTL a 1 atm	
5.6 Parâmetros de interação binária dos modelos UNIQUAC e NRTL (Aspen Plus)	
para os sistemas estudados A _{ii} e A _{ii} ; B _{ii} e B _{ii}	115
6.1 Dados da corrente de saída do reator (Caso 1)	.120
6.2 Dados das correntes de entrada e saída do "stripper" (Caso 1)	.122
6.3 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de extração líquida (Caso 1)	.123
6 4 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de purificação do acrilato de	
etila (Caso 1)	125
6 5 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de recuperação do	
etanol (Casol)	126
6 6 Balanco Global do Processo (Caso 1)	120
6.1 Dadas da corrente da saída da restor (Case 2)	120
6.2 Dadas das comentas de entrede e seíde de "stringer" (Case 2)	120
0.2 Dados das correntes de entrada e saída do "stripper" (Caso 2)	.130
6.3 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de extração líquida (Caso 2)	.131

6.4 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de purificação do acrilato de	
etila (Caso 2)	132
6.5 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de recuperação do	
etanol (Caso 2)	133
6.6 Balanço Global do Processo (Caso 2)	134

Nomenclatura

A_{est}	Área de transf. de calor do lado do fluído térmico	m^2
$A_{\rm int}$	Área de transf. de calor do lado interno do tubo	m^2
A_{medl}	Área de transf. de calor média logarítmica	m^2
B_i	"iesimo" agrupamento de grandezas	
С	Concentração do ácido acrílico (reagente limitante A)	kmol/m ³
C_0	Concentração do ácido acrílico na alimentação	kmol/m ³
Cp_m	Calor específico molar médio da mistura	kcal/(kmol.K)
Cp_i	Calor específico molar da substancia i	kcal/(kmol.K)
Cp_l	Calor específico mássico do líquido reagente	kcal/(kg.K)
Cp_F	Calor específico mássico do fluído térmico	kcal/(kg.K)
D_{C}	Diâmetro interno da carcaça	m
Dc_{eq}	Diâmetro equivalente da carcaça	m
D_e	Diâmetro externo do tubo do reator	m
D _{er}	Difusividade efetiva radial	m²/h
D_p	Diâmetro da partícula do catalisador	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
e	Espessura do tubo do reator	m
F	Vazão molar total do líquido	kmol/h
F_i	Vazão molar da substância i	kmol/h
G	Concentração de ácido acrílico adimensionalizada	
$G_{\scriptscriptstyle M}$	Velocidade de fluxo mássico do líquido reagente	$kg/(m^2.h)$
L	Comprimento do reator	m

m_l	Vazão mássica do líquido reagente	kg/h
m_F	Vazão mássica do fluido térmico	Kg/h
N_{u}	Número de Nusselt referido ao líquido reagente	
Nu_F	Número de Nusselt referido ao fluido térmico	
Nu_p	Numero de Nusselt referido a partícula	
NT	Numero total de pontos de colocação ortogonal	
P_t	Pressão total	atm
P_0	Pressão inicial	atm
P_{ci}	Pressão crítica da substância i	atm
$P_{ad} = P / P$	P ₀ Pressão adimensionalisada	
PM_{l}	Peso molecular da mistura	g/mol
PM_i	Peso molecular da substância i	g/mol
\mathbf{Pr}_l	Numero de Prandtl referido ao líquido reagente	
\Pr_F	Número de Prandtl referido ao fluido térmico	
$q_{\rm int}$, $q_{\it ext}$	Fluxo de calor	kcal(m ² .h)
Q	Taxa de transferência de calor	kcal/h
r	Coordenada radial	m
𝐾 𝑘	Taxa de reação do comp. A por unidade de massa cat.	kmol/kg cat.h
r_A	Taxa de reação do comp. A por unidade de volume	kmol/m ³ .h
R	Constante universal dos gases	atm.cm ³ /(mol.K)
Re_{F}	Numero de Reynolds referente ao fluido térmico	
Re _l	Número de Reynolds referente ao líquido reagente	
Re_p	Numero de Reynolds referido a particula	
Т	Temperatura absoluta	K
T_{ci}	Temperatura crítica da substância i	К
T_{cm}	Tempertura pseudocrítica da mistura	K
T_r	Temperatura reduzida, T/T_c	

T_R	Temperatura de referência	Κ
T_w	Temperatura da parede do tubo	К
T_F	Temperatura do fluido térmico	К
$u = (r / R_t)$	² Raio adimensionalizado quadrático	
<i>u</i> _s	Velocidade superficial do líquido no tubo	$m^3/m^2.h$
u_F	Velocidade do fluído térmico	m/h
U	Coeficiente global de transferência de calor	kcal/(m ² .h.K)
V	Volume do reator	m ³
V_m	Volume molar da mistura	cm ³ /mol
V_{ci}	Volume crítico da substância i	cm ³ /mol
$V_{_{cm}}$	Volume crítico da mistura	cm ³ /mol
X_i	Fração molar da substância i na fase líquida	
x_{0i}	Fração molar da substância i na alimentação	
X	Conversão fracional do ácido acrílico	
X_0	Conversão fracional inicial do ácido acrílico	
<i>W</i> _i	Fator acêntrico de Pitzer para a substância i	
z.	Coordenada axial do reator	
$z_{ad} = z / L$	Coordenada axial adimensionalizada	
Z_{RAm}	Fator de compressibilidade de Rackett da mistura	
Z _{RAi}	Fator de compressibilidade de Rackett da substância i	

Letras Gregas

$\alpha_{_i}$	Coeficiente de filme interno efetivo	kcal/(m ² .h.K)
$\pmb{lpha}_{\scriptscriptstyle wi}$	Coeficiente de filme na parede interna	kcal/(m ² .h.K)
$\alpha_{_{we}}$	Coeficiente de filme na parede externa	kcal/(m ² .h.K)
$\alpha_{_{rv}}$	Coeficiente de radiação entre vazios	kJ/(m ² .s.K)
$lpha_{rp}$	Coeficiente de radiação entre partículas	kJ/(m ² .s.K)

ΔH_R	Entalpia de reação	kcal/kmol
$\Delta H_R^{298,15K}$	Entalpia de reação padrão	kcal/kmol
$\Delta H_{formação_i}$	Entalpia de formação da espécie i pura	kcal/kmol
ε	Porosidade do leito	
ϕ_i	Fração volumétrica da substancia i	
${\pmb \phi}_j$	Fração volumétrica da substancia j	
$\mu_{_i}$	Viscosidade dinâmica da substância i	N.s/m ²
μ_{m}	Viscosidade dinâmica da mistura	N.s/m ²
μ_l	Viscosidade dinâmica da mistura líquida	kg/(m.h)
$\mu_{\scriptscriptstyle F}$	Viscosidade dinâmica do fluido térmico	kg/(m.h)
$\lambda_{_{m}}$	Condutividade térmica da mistura	W/(m.K)
$\lambda_{_i}$	Condutividade térmica da substancia i	W/(m.K)
$\lambda_{_j}$	Condutividade térmica da substancia j	W/(m.K)
$\lambda_{_{er}}$	Condutividade térmica efetiva radial	kcal/(m.h.K)
λ_{er}^{est}	Condutividade térmica efetiva radial estática	kcal/(m.h.K)
λ_{er}^{din}	Condutividade térmica efetiva radial dinâmica	kcal/(m.h.K)
$\lambda_{_F}$	Condutividade térmica do fluido térmico	kcal/(m.h.K)
$\lambda_{_t}$	Condutividade térmica do material do tubo	kcal/(m.h.K)
$oldsymbol{\lambda}_p$	Condutividade térmica do material da partícula	kcal/(m.h.K)
$ ho_{\scriptscriptstyle F}$	Massa específica do fluido térmico	kg/m ³
$oldsymbol{ ho}_l$	Massa específica da mistura líquida	kg/m ³
V_i	Coeficiente estequiométrico da substancia i	
$\theta_l = T / T_0$	Temp. adimensionalizada (θ_{lm} é a temp. adim. média radia	l)

 $\theta_F = T_F / T_0$ Temp. do fluido térmico adimensionalizada

 $\theta_{W} = T_{W} / T_{0}$ Temp. da parede adimensionalizada

Subscrito

ad	admensionalizado
C _i	crítica
eq	equivalente
er	efetivo radial
est	esterno
int	interno
F	fluido térmico
l	líquido
medl	média logarítmica
т	médio
0	alimentação
р	partícula
R	referência
t	tubo

Capítulo 1

Introdução

O Acrilato de Etila é um éster produzido a partir do Ácido Acrílico e do Álcool Etílico. Ésteres Acrílicos são usados quase que exclusivamente para a produção de polímeros. Os polímeros, por sua vez, são usados, principalmente, em vernizes, tintas, adesivos, e como aglutinante na indústria de couro, papel e tecidos.

O que motivou este estudo foram os recentes avanços conseguidos no desenvolvimento de uma rota bioquímica, na qual o Ácido Acrílico é produzido a partir do processo de fermentação da cana de açúcar. Hoje, o ácido acrílico é produzido pela oxidação catalítica do propeno, ou seja, uma rota petroquímica. Como o álcool etílico também é produzido no Brasil pela fermentação da cana de açúcar, é possível ter-se uma rota na qual o composto é produzido totalmente através de uma rota verde, tornando-o estratégico do ponto de vista econômico e exemplar do ponto de vista ambiental.

Espera-se que outros processos de manufatura sejam substituídos por alternativas limpas e seguras, podendo-se citar como exemplo o dos plásticos obtidos por rota verde associado com seu reuso racional, o que será um legado extremamente importante para as próximas gerações.

1

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é a modelagem, simulação e otimização do processo de esterificação do ácido acrílico e etanol, em fase líquida, industrialmente o mais importante, para a produção do acrilato de etila.

Para tanto, foram utilizadas metodologias de modelagem matemática para a etapa de reação, incluindo também o desenvolvimento de um "software", o qual foi escrito na linguagem Fortran 90. Este "software" permite ao usuário realizar a simulação do reator com a finalidade de se determinar aspectos de projeto, como o diâmetro e o comprimento dos tubos e da carcaça, bem como para definir as melhores condições de operação.

Portanto, a primeira etapa do trabalho foi desenvolver um modelo matemático em estado estacionário, principalmente pelo fato de se tratar de um processo contínuo, que reproduzisse as principais características operacionais do reator, que no caso é tubular do tipo PFR (Plug Flow Reactor), por se tratar de uma catalise homogênea.

Em seguida foi realizada a simulação do reator em estado estacionário, na qual foram testados vários parâmetros como vazão e temperatura do líquido reagente, vazão e temperatura do fluído térmico, dimensões do equipamento, com o objetivo de alcançar a maior conversão possível, uma vez que a reação de esterificação do acrilato de etila é reversível.

A cinética da reação foi encontrada na literatura mediante pesquisa realizada nos principais bancos de dados de literatura científica. Observa-se a existência neste momento, de pouquíssima literatura aberta a respeito da cinética desta reação, as quais se concentram nos países do leste europeu.

Para a etapa de separação usou-se um software comercial, no caso o Aspen Plus. Este software foi utilizado para a realização da caracterização termodinâmica do processo proposto para a etapa de separação, ou purificação do acrilato de etila. O "software", também foi utilizado na etapa posterior para a simulação dos equipamentos e na otimização do processo de separação.

1.2 Organização do Trabalho

No Capítulo 2 faz se primeiramente uma revisão da literatura a respeito do ácido acrílico e seus ésteres, em especial o acrilato de etila. Uma abordagem inicial é realizada sobre os equipamentos utilizados no processo de obtenção do acrilato de etila, como reatores tubulares, colunas de destilação/strippings e colunas de extração líquido-líquido. Também foi feita uma investigação a respeito do equilíbrio químico, fundamental no estudo das reações químicas, e a respeito do equilíbrio de fases, fundamental para estudo dos processos de separação difusionais.

No Capítulo 3 é descrito o modelo matemático utilizado para o reator, a taxa de reação empregada e os métodos utilizados para o tratamento matemático das equações do modelo.

No Capítulo 4 é feito o estudo de simulação do reator, mediante a alteração dos seus principais parâmetros operacionais.

No Capítulo 5 é realizada a caracterização termodinâmica dos componentes presentes na corrente de saída do reator, com o objetivo de propor um método de separação para estes componentes purificando o acrilato de etila produzido e recuperando o ácido acrílico e etanol não reagidos, que retornam como matéria prima para o processo.

No Capítulo 6, a exemplo do Capítulo 4, é feito a simulação dos equipamentos envolvidos com a etapa de separação, com foco na qualidade do produto final e na economia de energia. Neste capítulo tem-se o processo simulado e otimizado por completo, incluindo a pureza do produto final.

Por fim, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões mais relevantes do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais

Neste capítulo será realizada uma revisão da literatura a respeito do ácido acrílico e seus ésteres, em especial o acrilato de etila. Uma abordagem inicial é realizada sobre os equipamentos utilizados no processo de obtenção do acrilato de etila, como reatores tubulares, colunas de destilação/strippings e colunas de extração líquido-líquido. Também foi realizada uma investigação a respeito do equilíbrio químico, fundamental no estudo das reações químicas, e a respeito do equilíbrio de fases, fundamental para estudo dos processos de separação difusionais.

2.1 Ácido Acrílico e seus Ésteres

Ácido Acrílico, ácido 2-propenóico, CH_2 =CHCOOH, e seus ésteres CH_2 =CHCOOR, os quais são conhecidos como acrilatos, são líquidos coloridos, inflamáveis, voláteis e mediamente tóxicos. Hidroquinona ou seu monometil éter é usualmente adicionado em formulações comerciais como inibidor de polimerização. Antigamente, ácido acrílico e acrilatos eram produzidos industrialmente por uma variedade de rotas como a hidrólise da acrilonitrila e o Processo Reppe Modificado. Entretanto, progressos notáveis na oxidação catalítica do propeno a ácido acrílico via acroleína acabou substituindo quase que completamente estes processos anteriores.

5

Ésteres como metil, etil , n-butil, e 2-etilhexil acrilatos, bem como ácido acrílico são usados primeiramente como polímeros. Outros ésteres, incluindo acrilatos multifuncionais, são produzidos para aplicações especiais.

2.1.1 Propriedades Físicas do Ácido Acrílico

Ácido acrílico é um líquido claro, pouco colorido, ponto de ebulição 141,0 °C (101,3 Kpa), ponto de fusão 13,5°C. No estado sólido forma cristais com formato de agulhas. Outras constantes físicas importantes estão listadas abaixo:

M_r	72.06
Indice de Refração	${n_D}^{20} 1.4224, {n_D}^{25} 1.4185$
Densidade	1.060 (10°C), 1.040 (30°C), 1.018 (50°C) g/cm ³
Viscosidade @ 25 °C	1.149 mPa.s
Temperatura crítica	380°C
Pressão crítica	5.06 Mpa
Calor de vaporização @ 101.3 kPa	45.6 kJ/mol
Calor de combustão	1376 kJ/mol
Calor de fusão @ 13 °C	11.1 kJ/mol
Calor de neutralização	58.2 kJ/mol
Calor de polimerização	77.5 kJ/mol
Constante de dissociação @ 25 °C	5.5x10 ⁵ ; pK _a =4.26

Ácido Acrílico é altamente miscível em água, álcool, ésteres, e muitos outros solventes orgânicos.

2.1.2 Propriedades Químicas do Ácido Acrílico

Ácido acrílico e seus ésteres sofrem reações características de ambos compostos insaturados e ácidos carboxílicos alifáticos ou ésteres. A alta reatividade destes compostos origina-se de dois centros insaturados situados em uma posição conjugada. O β carbono

atômico, polarizado pelo grupo carbonil comporta-se como eletrófilo, favorecendo a ação de uma grande variedade de nucleófilos e compostos com hidrogênio ativado para o grupo vinil. Além do mais a dupla ligação carbono–carbono sofre reações Diels-Alder com dienos, e reações de polimerização.

A função carbonil é objeto para desencadear reações típicas de ácidos alifáticos e ésteres, como a esterificação e transesterificação.

Reações de adição das funções vinil e carboxil, especialmente com reagentes bifuncionais, muitas vezes constituem rotas convenientes para substâncias policíclicas e heterocíclicas.

Ácido acrílico e seus ésteres polimerizam muito facilmente. A polimerização é catalisada pelo calor, luz, e peróxidos, e inibida por estabilizadores como o monometil éter de hidroquinona ou hidroquinona simplesmente. Estes inibidores fenólicos são efetivos somente na presença de oxigênio. A polimerização espontânea, altamente exotérmica do ácido acrílico é extremamente violenta.

2.1.3 Processos de Obtenção do Ácido Acrílico

Atualmente a maior parte do ácido acrílico comercializado vem do propeno, o qual também é matéria prima para a produção de acroleína. No passado, ácido acrílico e seus ésteres eram produzidos por vários processos alguns dos quais estão resumidos abaixo e ainda estão em uso em uma pequena escala.

<u>Processo Baseado no Acetileno</u> - A síntese estequiométrica do acido acrílico e seus ésteres a partir do acetileno, procede à pressão atmosférica e a 40 °C na presença de ácido e Nickel Carbonil:

 $4C_2H_2 + 4ROH + 2HCl + Ni(CO)_4 \rightarrow 4CH_2 = CHCOOR + NiCl_2 + H_2$

onde R=H, alquil, ou aril

A reação foi descoberta por W. Reppe em 1939. Rohm & Haas e a Toa Gosei Chemical usaram este método tanto quanto o Processo Reppe Não-Estequiométrico, mas ambas abandonaram em função do tóxico e corrosivo níquel carbonil. <u>Processo Reppe a Alta Pressão</u> - O processo empregado pela BASF e Badische Corp., ocorre à aproximadamente 14 Mpa e 200 °C com um catalisador de níquel brometocobre (II):

$$C_2H_2 + CO + H_2O^{\text{catal.}}CH_2 = CHCOOH$$

Entretanto, problemas com segurança e controle de poluição com o níquel carbonil (formado no processo) e o alto custo do acetileno são desvantagens deste processo. Este processo tem sido largamente substituído pela oxidação direta do propeno embora a BASF ainda produza parte de seu ácido acrílico por este processo.

<u>Hidrolise da Acrilonitrila</u> - Este método não é atrativo economicamente por causa do baixo rendimento baseado no propeno e da grande quantidade de resíduo de NH₄HSO₄ gerada. O processo foi abandonado pela Ugine Kuhlmann, Mitsubishi Petrochemical e Mitsubishi Rayon. Entretanto ele ainda está em uso na Asahi Chemical.

<u>Processo Keteno</u> - Ácido acético ou acetona é pirolisado a Keteno neste processo, que foi abandonado pela Celanese e B. F. Goodrich. As muitas etapas e a toxicidade do β propiolactona são as maiores desvantagens.

$$\begin{array}{cccc} CH_{3}COOH \xrightarrow{-H_{2}O} CH_{2}=C=O \xrightarrow{+CH_{2}O} CH_{2}-C=O \\ & | & | \\ & CH_{2}-O \end{array}$$

$$\xrightarrow{ROH}_{H_{2}SO_{4}}CH_{2}=CHCOOR + H_{2}O$$

onde R=H ou alquil

<u>Processo Etileno Cianohidrina</u> - Etileno cianohidrina é gerado pela adição de cianeto de hidrogênio ao oxido de etileno. O produto então é hidrolisado a ácido acrílico usando ácido sulfúrico. Este processo foi utilizado pela Union Carbide e Rohm & Haas, mas foi abandonado em função dos problemas com a disposição dos resíduos HCN e NH₄HSO₄.

OXIDAÇÃO DO PROPENO

A oxidação do propeno envolve a oxidação catalítica heterogênea do propeno na fase gasosa com ar e vapor para gerar ácido acrílico. Geralmente o produto que sai do reator é absolvido em água, extraído com um solvente apropriado, e então destilado para que o ácido acrílico glacial alcance grau técnico.

<u>Catalisadores de Oxidação</u> - Pesquisas em catalisadores para oxidação do propeno a ácido acrílico começaram após a segunda metade da década de 50. Os dois métodos para oxidação na fase gasosa do propeno catalisada heterogeneamente são os processos Single-Step e Two-Step:

Processo *single-step*:

$CH_2 = CHCH_3 + \frac{3}{2}$	$02 \rightarrow CH_2 = CHCOOH + H_2O$	ΔH= - 594.9 kJ/mol

Processo *two-step*:

$CH_2=CHCH_3 + O_2 \rightarrow CH=CH_2CHO + H_2O$	Δ H= - 340,8 kJ/mol
$CH=CH_2CHO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_2=CHCOOH$	ΔH= - 254,1 kJ/mol

Muitas patentes foram emitidas em ambos os casos. O rendimento no processo *single-step* é no melhor caso aproximadamente 50 - 60 %. Outra desvantagem é o tempo de vida limitado do catalisador, o qual consiste de um sistema multicomponente composto por óxidos polivalentes com o óxido de molibdênio como principal componente e o óxido de telúrio como promotor. A vida do catalisador é curta por causa da tendência do óxido de telúrio em sublimar.

A reação *two-step* requer diferentes condições de reação e diferentes catalisadores para produzir com ótima conversão e seletividade em cada etapa. Pesquisas recentes foram focadas neste processo, na qual a oxidação do propeno a acroleína e a oxidação da acroleína a ácido acrílico empregam catalisadores separados. As etapas são operadas a diferentes temperaturas para permitir alta eficiência global. Os catalisadores do primeiro estágio são catalisadores de oxidação do propeno seletivos a acroleína. O rendimento total de acroleína e acido acrílico é superior a 85 %. Os catalisadores do segundo estágio, para oxidação da acroleína a ácido acrílico, usados atualmente são baseados principalmente em óxidos de cobalto e molibdênio. Os dados referentes ao ácido acrílico e seus processos de produção foram extraídos de Ullmann's, 1996.

OBTENÇÃO A PARTIR DA BIOMASSA

Uma das rotas em estudo no processo bioquímico, é a conversão, via fermentação, de substratos complexos para ácido láctico, por meio de bactérias como a *Lactobacilli, Bacilli ou Streptokokki* e depois conversão de ácido láctico para ácido acrílico por desidratação, via inserção da enzima Lactoil-CoA dehidratase (Alvarez, 2005). Existem outras possíveis rotas para obtenção do ácido acrílico pelo processo bioquímico, conforme mostra a figura 2.1.



Figura 2.1 - Possíveis rotas de fermentação a partir de carboidratos para ácido acrílico

Uma das estratégias seria a produção biotécnológica via fermentação de ácido láctico a partir da biomassa, concentração do produto, purificação e, finalmente, conversão química de ácido láctico a ácido acrílico pelo processo catalítico. Os primeiros estudos realizados para o processo catalítico descrevem a conversão de ácido láctico e lactatos a ácido acrílico sobre catalisadores de fosfatos e sulfatos, alcançando uma seletividade de 68% a 400 °C (Holmen, 1958). Outras combinações de catalisadores foram testadas, incluindo lactato de amônia sobre AlPO₄ (Paperizos et al., 1988) e ácido láctico sobre NaH₂PO₄/NaHCO₃ (Sawicki, 1988), sem conseguir melhores resultados que os apresentados por Holmen (1958).

Gunter et al. (1995) estudaram a conversão catalítica de ácido láctico sobre vários catalisadores de sais de sódio a temperaturas de 300°C e 0,5MPa para a produção de ácido acrílico. Observou que, com a adição dos elementos do grupo V em sais de sódio, os produtos obtidos foram o ácido acrílico e 2,3-pentanodiona, alcançando uma seletividade de 83% de ácido acrílico e 2,3-pentanodiona em catalisadores de Na₂HAsO4 suportados em sílica. O maior problema foi encontrado na formação de 2,3-pentanodiona e outros subprodutos como acetaldeído, hidroxiacetona e outros, devido à descarboxilação e reações de condensação, alcançando rendimentos de até 25% em ambos os casos, a qual interfere no rendimento da formação de ácido acrílico (Figura 2.2).



Figura 2.2 - Conversão química a partir do ácido láctico

2.1.4 Processo de Obtenção do Acrilato de Etila

Embora o ácido acrílico possa ser esterificado na fase vapor, a esterificação da fase líquida é industrialmente mais importante. Dois tipos de catalisadores ácidos podem ser usados: um ácido forte, como o ácido sulfúrico ou acido p-toluenosulfônico, ou um ácido sólido, como uma resina de troca catiônica. O ácido sulfúrico é superior às resinas de troca iônica, motivo pelo qual optou-se neste trabalho por usar ácido sulfúrico como catalisador. A reação em fase líquida do acido acrílico com etileno na presença de ácido sulfúrico não se mostrou economicamente viável para a produção de acrilato de etila, em função das grandes quantidades de ácido sulfúrico necessárias, (Ullmann's, 1996).

O processo de produção do acrilato de etila, em fase líquida, por reação do ácido acrílico com etanol será visto em detalhes nos próximos capítulos.

2.2 Reatores Tubulares – Reatores de Fluxo Contínuo

O reator tubular é assim chamado porque de acordo com a sua configuração física as reações normalmente ocorrem ao longo do comprimento de um tubo. O modelo idealizado deste tipo de reator assume que um elemento de fluido entrando move-se através do reator como um pistão do material, o qual preenche completamente a seção transversal do reator. Por isso o termo fluxo pistonado ou "plug flow reactor" (PFR) são frequentemente empregados para descrever o modelo idealizado. O conteúdo de um dado elemento de volume empistonado presume que a temperatura e a composição estejam uniformes. Este modelo pode ser usado para tratar ambos os casos onde o tubo é preenchido com um catalisador sólido ou uma única fase está presente, Hill (1977).

A maioria dos reatores tubulares, podem ser classificados em três categorias principais:

1. Tubo simples encamisado.

2. Trocadores de calor casco e tubo.

3. Fornos tubulares, nos quais os tubos são expostos à radiação térmica e transferência de calor pela combustão dos gases.

O reator de tubo simples encamisado é o tipo mais simples de reator para conceitualizar e para fabricar. Ele pode ser usado somente quando as transferências de calor requeridas são mínimas por causa da baixa razão entre área superficial e volume, característica destes reatores.

Quando é utilizada a configuração casco e tubo, a reação pode ocorrer tanto no lado do tubo quanto no lado do casco. O reator tubular casco e tubo, possui uma área de troca térmica bem maior por unidade efetiva de volume do reator em comparação com o tubo simples encamisado. Consequentemente, ele pode ser usado para reações onde a energia transferida requerida é bem maior. Em alguns casos a zona de reação pode ser preenchida com sólidos granulares para promover um aumento da turbulência ou melhorar o contato de fases fluidas heterogêneas ou ainda atuar como um termo-redutor para facilitar o controle do reator. Em muitos casos uma economia de energia pode ser conseguida usando um fluxo em contracorrente de uma corrente de produto quente para pré-aquecer a corrente de entrada a uma temperatura na qual a reação ocorra a uma taxa apreciável. Dois processos em escala comercial que empregam esta técnica são: a síntese da amônia e oxidação do dióxido de enxofre à trióxido de enxofre.

Fornos tubulares são usados somente quando é necessário conduzir reações endotérmicas a temperaturas muito altas em grandes quantidades de matéria-prima. Reações de "reforming" térmico e outras reações usadas para aumentar o rendimento da gasolina a partir de matérias primas à base de petróleo são processos em escala comercial que empregam este tipo de reator.

Por não haver agitação dos elementos de fluido ao longo da direção do fluxo em um reator tubular, há um contínuo gradiente na concentração do reagente nesta direção. Consequentemente, para uma mesma composição de alimentação e temperatura de reação, a taxa média de reação será quase sempre significativamente mais alta em um reator "plug flow" do que seria em um simples reator do tipo tanque agitado contínuo (CSTR) ou uma bateria de CSTR's com um volume total igual ao do reator tubular. A utilização mais eficiente do volume do reator é uma vantagem do reator tubular que permite seu uso em processos que demandam uma capacidade muito alta.
Outras vantagens do reator tubular incluem a conveniência para uso em altas pressões e temperaturas, e o fato desta configuração permitir boas transferências de energia. O reator tubular é usualmente empregado para reações em fase líquida quando tempos de residência relativamente curtos são necessários para se obter a transformação química desejada. Ele também é a melhor escolha para operações contínuas na fase gasosa, Hill (1977).

2.2.1 Modelos Matemáticos de Reatores Tubulares

Fluxo empistonado é o retrato simplificado e idealizado do movimento de um fluido, onde todos os elementos de fluidos se movimentam com uma velocidade uniforme ao longo de linhas paralelas de fluxo. Este fluxo perfeitamente ordenado é o único mecanismo de transporte considerado em um modelo de reator "plug flow". Em função da uniformidade das condições em uma seção transversal, a equação da continuidade estacionária é uma equação diferencial ordinária muito simples. Então, o balanço de massa sobre um elemento diferencial de volume para um reagente *A*, envolvido em uma simples reação, pode ser escrito da seguinte maneira, de acordo com a figura 2.3:

$$F_A - (F_A + dF_A) = r_A dV$$

Pela definição da conversão,

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A)$$

Portanto a equação da continuidade para A se torna

$$\frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{F_{A0}}\right)} = r_A \tag{2-1}$$

ou, na sua forma integrada,

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{r_A}$$
(2-2)



Figura 2.3 - Representação esquemática de um elemento diferencial de volume de um Reator Plug Flow

Segundo Froment & Bischoff (1990), as equações 2-1 ou 2-2 podem servir como equações básicas para análise ou projeto de reatores tubulares homogêneos (PFR) ou de reatores catalíticos empacotados (PBR) do tipo tubular. A aplicabilidade destas equações está limitada somente pela questão de quanto o escoamento "plug flow" se aproxima do caso real.

Reatores tubulares não necessariamente operam sob condições isotérmicas na indústria, seja isto por razões de equilíbrio químico, de seletividade, ganhos de otimização, ou simplesmente porque não é tecnicamente ou economicamente viável. Por isso, faz-se também necessário considerar também a equação da energia, a qual consiste de um balanço de calor sobre um elemento diferencial de volume do reator. Por questões de analogia com a dedução da Eq. 2-1, é assumido que a convecção é o único mecanismo de transferência de calor. Além disto, esta convecção é considerada como ocorrendo por "plug flow" e a temperatura estando completamente uniforme em uma seção transversal. Se calor é trocado através da parede, a diferença total de temperatura com a parede está localizada em um filme muito fino junto ao contorno do tubo.

A equação da energia no estado estacionário então se torna:

$$\sum_{j} \frac{m_{j}}{\Omega} c_{pj} \frac{dT}{dz} + U \frac{\pi d_{t}}{\Omega} (T - T_{w}) - r_{A} (-\Delta H) = 0$$
(2-3)

onde,

$$m_j$$
Vazão mássica do componente jkg/h c_{pj} Calor específico do componente jkcal/kg.K T, T_w Temperatura do fluído e da parede°C U Coeficiente global de transferência de calorkcal/m²hK z Coordenada axial do reatorm Ω seção transversal do tubom²

As equações 2-1 e 2-3 estão relacionadas a taxa de reação. A integração deste sistema de equações diferencias ordinárias requer geralmente técnicas numéricas. Nota-se que o grupo $\sum_{j} m_{j} c_{pj}$ teve de ser ajustado para cada incremento. Frequentemente justifica-se o uso de um valor médio de c_p para variações de temperatura e composição, então $\sum_{j} m_{j} c_{pj}$ pode ser substituído por mc_{p} quando m é o fluxo total mássico; $(-\Delta H)$ é também frequentemente sobre a média do intervalo de temperatura no reator.

Introduzindo a Eq. 2.-1 na Eq. 2-3 temos:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{F_{A0}(-\Delta H)}{\sum_{j} m_{j} c_{pj}} \frac{dx_{A}}{dz} - \frac{U\pi d_{t}}{\sum_{j} m_{j} c_{pj}} (T - T_{r})$$
(2-4)

As equações 2-1 e 2-3 ou 2-4 são aplicáveis tanto para reatores tubulares vazios quanto para reatores de leito empacotado, desde que as hipóteses assumidas na dedução sejam aplicadas, Froment e Bischoff (1990).

O desenvolvimento nos últimos anos da engenharia de reações químicas como uma disciplina reconhecida e o aumento das possibilidades conseguidas com o uso de computadores levaram a uma exploração extensiva do projeto e performance dos reatores, tanto no estado estacionário quanto no estado transiente. Os tipos de modelos disponíveis atualmente variam desde modelos muitos simples que poderiam ser usados antes de 1960 até modelos muito sofisticados apresentados nos últimos três anos, Froment & Bishoff (1990).

Projeto de reatores e análises de grupo são frequentemente confrontadas com o grau de sofisticação que é requerido e que possa ser justificado. Esta é uma questão que não pode ser respondida de uma maneira geral. O grau requerido de sofisticação depende em primeiro lugar do processo, ou seja, do esquema reacional e sua sensibilidade a perturbações nas condições operacionais. De igual importância, entretanto, está o grau de precisão com o qual a cinética e os parâmetros de transporte são conhecidos, Froment & Bischoff (1990).

MODELOS PSEUDOHOMOGÊNEOS

Segundo Hill (1977), Froment popularizou o termo "modelo pseudo-homogêneo", designando com ele o modelo no qual as partículas de catalisador e o fluído reagente são tratados como um único meio contínuo. Assume-se que o fluido dentro de um elemento de volume associado a uma partícula de catalisador pode ser caracterizado por uma certa temperatura, pressão e composição, e estas grandezas variam continuamente com a posição dentro do reator.

Existem basicamente dois tipos de modelos pseudohomogêneos, o modelo unidimensional e o bidimensional.

O modelo básico de uma dimensão assume que os gradientes de concentração e temperatura somente ocorrem na direção axial. O único mecanismo de transporte operando nesta direção é o próprio fluxo total, sendo considerado do tipo "plug flow".

As equações de conservação foram escritas para regime estacionário com uma simples reação ocorrendo em um tubo cilíndrico:

$$-\frac{d(u_s C_A)}{dz} = r_w \rho_B \tag{2-5}$$

$$u_{s}\rho_{g}c_{p}\frac{d(T)}{dz} = (-\Delta H)r_{w}\rho_{B} - 4\frac{U}{D_{t}}(T - T_{w})$$
(2-6)

$$-\frac{dP_t}{dz} = f \frac{\rho_g u_s^2}{D_p}$$
(2-7)

com as seguintes condições iniciais: z = 0, $C_A = C_{A0}$, $T = T_0$, $p_t = p_{t0}$. onde,

<i>u</i> _s	Velocidade superficial	m/h
C_{A}	Concentração molar da espécie A	kmol/m ³
r _w	Taxa de reação do comp. A por unidade de massa cat. kmo	ol/kg cat.h
$ ho_{\scriptscriptstyle B}$	Densidade volumétrica do catalisador	kg/m ³
C _p	Calor específico do fluído	kcal/kg.K
$\Delta_{_H}$	Variação de entalpia molar	kcal/kmol
D_t	Diâmetro interno do tubo do retor	m
D_p	Diâmetro da partícula do catalisador	m
P_t	Pressão total	atm
T, T_w	Temperatura do fluído e da parede	K
U	Coeficiente global de transferência de calor	kcal/m ² hK
Z	Coordenada axial do reator	m

Os modelos pseudohomogêneos foram desenvolvidos com o objetivo de se conseguir uma maior precisão para o cálculo e análise de reatores tubulares de leito empacotado. Os modelos pseudohomogêneos unidimensionais foram muito utilizados nos estudos realizados até a década de 90. Atualmente os modelos geralmente utilizados para este tipo de reator são os heterogêneos bidimensionais.

O modelo unidimensional descrito acima desconsidera a resistência à transferência de calor e massa na direção radial e portanto prediz temperaturas e conversões apenas em uma seção transversal. Isto é obviamente uma séria simplificação quando reações com um pronunciado efeito calorífico estão envolvidas. Para estes casos há uma necessidade de um modelo que possa predizer com detalhe a temperatura e a conversão no reator, por isso o projeto seria concebido de forma a evitar eventuais sobretemperaturas no eixo axial. Isto então leva aos modelos bidimensionais.

Para estes modelos, a equação da continuidade para o componente reagente chave *A* pode ser escrita como se segue:

$$(D_{er})_{s}\left(\frac{\partial^{2}C}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right) - u_{s}\frac{\partial C}{\partial z} - \rho_{B}r_{A} = 0$$
(2-8)

$$\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u_s \rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_B (-\Delta H_R) r_A = 0$$
(2-9)

com as seguintes condições de contorno:

 $C = C_0$ $T = T_0 \quad \text{em} \quad z = 0 \quad 0 \le r \le R_t$ $\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{em} \quad r = 0 \quad \text{e} \quad r = R_t$ $\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{em} \quad r = 0 \quad all \quad z$ $\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_w}{\lambda_{er}} (T_g - T_w) \quad \text{em} \quad r = R_t$

u_s	Velocidade superficial	$m^3/m^2.h$
С	Concentração molar do reagente chave A	kmol/m ³
r _A	Taxa de reação do comp. A por unidade de massa cat. km	ol/kg cat.h
r	Coordenada radial	m
$ ho_{g}$	Densidade volumétrica do gás	kg/m ³
$ ho_{\scriptscriptstyle B}$	Densidade volumétrica do catalisador	kg/m ³
$\pmb{lpha}_{\scriptscriptstyle wi}$	Coeficiente de filme na parede interna	kcal/mhK
Ср	Calor específico do fluído	kcal/kg.K
ΔH_{R}	Entalpia de reação	kcal/kmol
D_{er}	Difusividade efetiva radial	m²/h
$\lambda_{_{er}}$	Condutividade térmica efetiva radial	kcal/mhK
T_w	Temperatura do fluído na parede	Κ
T_{g}	Temperatura do leito no raio R _t	K

Este sistema de equações diferencias parciais não lineares de segunda ordem requer a integração por alguma técnica numérica. Neste trabalho será empregado o método da Colocação Ortogonal em associação com o Método das Linhas para resolução numérica das equações. Um outro método que poderia ser utilizado para integração deste sistema de equações seria o Método de Cranck-Nicholson de diferenças finitas, porém o método da Colocação Ortogonal é mais rápido e mais preciso do que o método das diferenças finitas, conforme demonstrado por Finlayson (1971). O tratamento matemático será realizado no capitulo três.

Dentre os modelos até agora apresentados, foi escolhido para este trabalho o modelo pseudohomogêneo bidimensional. Embora este modelo tenha uma maior aplicação na modelagem de reatores de leito empacotados, ele pode ser empregado para os reatores tubulares vazios uma vez que suas equações foram deduzidas com base no escoamento do tipo "plug-flow", conforme descrito nos parágrafos acima.

O motivo para escolha deste modelo, além de sua robustez e acurácia, foi a possibilidade de aproveitá-lo para um estudo futuro que seria a comparação da performance da reação utilizando ácido sulfúrico como catalisador, que é o escopo deste trabalho, com o uso de uma resina de troca catiônica como catalisador sólido.

No entanto, por se tratar de uma reação homogênea em fase líquida alguns dos parâmetros calculados com este modelo como a dispersão radial de calor e massa e a condutividade térmica efetiva radial não serão tão significantes. Pelo mesmo motivo foi necessária a alteração nas equações 2-8 e 2-9. Foi retirada a densidade do catalisador sendo a taxa de reação expressa em kmoles por unidade de volume ao invés de kmoles por unidade de massa de catalisador.

$$(D_{er})_{s}\left(\frac{\partial^{2}C}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right) - u_{s}\frac{\partial C}{\partial z} - r_{A} = 0$$
(2-10)

$$\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u_s \rho_l c_p \frac{\partial T}{\partial z} + (-\Delta H) r_A = 0$$
(2-11)

com as mesmas condições de contorno, onde:

- r_A Taxa de reação do comp. A por unidade de volume kmol/m³.h
- ρ_l Densidade volumétrica do líquido kg/m³

A aplicação do método de colocação ortogonal, também conhecida como Método dos Resíduos Ponderados, a estas equações diferenciais parciais bem como a técnica de integração numérica, que no caso deste trabalho optou-se pelo Runge-Kutta serão apresentados no capítulo três.

2.2.2 Propriedades Físicas de Substâncias Puras e Misturas

Alguns trabalhos não consideram as variações das propriedades físicas ao longo do comprimento do reator, porém esta simplificação pode levar a diferenças significativas nas predições, conforme mostrado nos trabalhos de McGreavy e Maciel Filho (1988) e Domingues (1991).

As propriedades físicas dos reagentes e produtos como calor específico molar, viscosidade e condutividade térmica foram extraídas dos bancos de dados de software de simulação de processo comerciais como o ASPEN e o HYSYS. As regras de mistura descritas abaixo foram extraídas das consagradas obras de Reid, Prausnitz e Polling (1987) e Perry (1986).

Viscosidade da Mistura – essencialmente todas as correlações para viscosidade de misturas líquidas referem-se a soluções de líquidos abaixo ou pouco acima de seu ponto de bolha, isto é, elas são restritas a temperaturas reduzidas (dos componentes puros) a valores abaixo de 0,7. Uma outra reserva do método seria com relação a altas pressões o que também não é o caso do processo considerado neste trabalho. Praticamente todos os métodos para estimar ou correlacionar a viscosidade de misturas líquidas, assumem que os valores das viscosidades dos componentes puros estão disponíveis, portanto estes métodos são na verdade interpolativos. Embora haja na literatura vários métodos disponíveis para o cálculo da viscosidade de misturas líquidas, como o Método de Teja e Rice, Grunberg e Nissan, entre outros, muitos deles dependem de parâmetros de interação experimentais, ainda não disponíveis para todas as substâncias, razão pela qual, foi escolhido para este trabalho o Método de Kendall-Monroe de base empírica, Perry (1986).

Efeito da Temperatura na Viscosidade de Líquidos – as viscosidades de líquidos decrescem com o aumento da temperatura tanto sob condições isobáricas como líquidos saturados. Para uma faixa de temperatura variando entre o ponto de congelamento e temperaturas em torno ponto normal de bolha, é sempre uma boa aproximação assumir que ln μ_L é linear na temperatura absoluta recíproca, isto é,

$$\ln \mu_L = A + \frac{B}{T} \tag{2-12}$$

Condutividade Térmica – para muitos líquidos orgânicos simples, as condutividades térmicas são entre 10 e 100 vezes maiores que os respectivos gases a baixa pressão na mesma temperatura. Para os líquidos, há um pequeno efeito da pressão, e a influência da temperatura costuma diminuir a condutividade térmica. Estas características são similares aquelas notadas para a viscosidade de líquidos, embora a dependência da temperatura na viscosidade seja pronunciada e aproximadamente exponencial, enquanto que para a condutividade térmica é baixa e aproximadamente linear.

Valores de λ_L para a maioria dos líquidos orgânicos comuns variam entre 0,10 e 0,17 W/(m.K) a temperaturas abaixo do ponto de ebulição normal, porém a água, amônia, e outras moléculas altamente polares possuem valores muitas vezes maiores. Para o cálculo da condutividade térmica da mistura foi adotado o Método de Li, Praunitz et al. (1987).

Efeito da Temperatura na Condutividade Térmica de Líquidos – exceto para soluções aquosas, água, e algumas moléculas de multihidróxidos e multiaminas, a condutividade térmica da maioria dos líquidos decresce com a temperatura. Abaixo ou próximo do ponto de bolha normal, o decréscimo é aproximadamente linear e é frequentemente representado para pequenas faixas de temperatura por:

$$\lambda_L = A - BT \tag{2-13}$$

onde A e B são constantes e B está em uma faixa de 1 a $3E^{-4}$ W/(m.K²). Para líquidos saturados a alta pressão, variações de λ_L com temperatura devem provavelmente ser determinadas usando-se correlações para alta pressão, o que não é caso deste trabalho.

Calor Específico da Mistura Líquida – o calor específico da mistura será determinado pela média dos calores específicos das espécies, ponderados por suas frações molares na mistura líquida.

2.2.3 Equilíbrio Químico

Um dos ramos industriais mais importantes é o da transformação de matériasprimas em produtos de maior valor mediante uma reação química. O número de produtos comerciais obtidos pela síntese química aumenta de ano para ano.

A consideração primordial no desenvolvimento de uma reação química industrial refere-se ao efeito que as variáveis controláveis têm sobre o progresso e o avanço da reação. Por exemplo, são necessários dados relativos à influência do tempo de residência dos reagentes no vaso reacional sobre a conversão destes reagentes no produto desejado. Este efeito depende da velocidade da reação e não é suscetível a um tratamento termodinâmico. A temperatura, a pressão e a composição dos reagentes afetam a velocidade da reação e a conversão no equilíbrio (correspondente a um tempo infinito da reação). Por exemplo, na síntese do álcool metílico a partir do CO e do H₂, a temperatura, a pressão e as quantidades relativas do CO e do H₂ na corrente de carga influenciam não só a cinética da reação, mas também a termodinâmica, isto é, a conversão no equilíbrio ou a máxima possível. Considerando uma ilustração mais específica, analisa-se o efeito da temperatura sobre a oxidação do dióxido de enxofre a trioxido de enxofre. Esta reação precisa de um catalisador para ter uma velocidade razoável. A velocidade se torna apreciável, com um catalisador de pentóxido de vanádio, cerca de 300 °C, e aumenta rapidamente em temperaturas elevadas. Considerando somente a velocidade, parece desejável operar o reator em um nível elevado de temperatura. No entanto, um exame do equilíbrio da reação mostra que, abaixo de 520 °C, a conversão a trioxido de enxofre é maior que 90 %, mas, em temperaturas mais elevadas, cai rapidamente, chegando a 50 %, cerca de 680 °C. Isto significa que, independentemente do tempo de reação e do catalisador, a conversão máxima a 680 °C é de apenas 50 %. A conclusão evidente, neste exemplo, é a de que, no desenvolvimento de uma reação química visando a um processo industrial, é necessário levar em conta o equilíbrio e a velocidade da reação.

Muitas reações industriais não são levadas ao equilíbrio. Nestas circunstâncias, o equipamento reacional deve ser projetado não em termos de termodinâmica e dos rendimentos no equilíbrio, mas em função das velocidades de reação.

No entanto, mesmo nestes casos, as restrições de equilíbrio podem influenciar a escolha das condições operacionais, conforme se ilustrou a propósito da oxidação do dióxido de enxofre. Além disto, a conversão de uma reação no equilíbrio constitui um parâmetro para melhorias no processo. Analogamente, ela pode determinar se a investigação experimental de um novo processo é viável ou não. Por exemplo, se a análise termodinâmica indicar que só é possível um rendimento de 20 % no equilíbrio e para o processo ser economicamente viável é necessário um rendimento de 50 %, não há qualquer sentido em continuar a investigar o problema, quer experimentalmente, quer por outros meios. Por outro lado, se o rendimento no equilíbrio for de 80 %, um programa experimental para determinar a velocidade em diversas condições pode ter a sua justificativa, Smith e Van Ness, (1980).

Isto posto, resume a necessidade do cálculo do equilíbrio químico neste trabalho, reforçada ainda pelo fato de se tratar de uma reação reversível. O cálculo bem como as equações utilizadas será apresentado no capítulo três.

2.3 Etapa de Separação

Durante a 2^a Guerra Mundial, os processos de separação assumiram uma nova importância. Isto se deu devido à demanda de combustível para aviação e aos estoques de compostos petroquímicos.

Normalmente, nas indústrias químicas e petroquímicas, 40 – 50 % dos equipamentos referem-se a equipamentos de separação e 70 % do consumo de energia refere-se à etapa de separação. Destes, 95 % são gastos com o processo de destilação.

Embora processos de separação tais como filtração e destilação tenham sido utilizados a centenas de anos, há um grande interesse atualmente em processos de separação, principalmente em função de alguns fatores como:

- Reservas de matéria estão começando a se esgotar, sendo necessária a utilização de fontes inferiores, ampliando a necessidade de purificação, essencialmente em relação ao uso de processos de separação para eliminar contaminantes indesejáveis.

- O mercado está se tornando mais sofisticado e demanda, portanto, produtos de alta pureza, cujos contaminantes muitas vezes são de difícil remoção.

- Alguns dos mais convencionais processos de separação, particularmente, evaporação, secagem e destilação, podem demandar uma grande quantidade de energia, e aumentos no preço desta energia tem estimulado esforços para a redução do consumo.

 Têm crescido muito o uso de processo de fermentação e outras formas de reação bioquímica. Os produtos são, usualmente, na forma de sistemas aquosos diluídos e o processo de recuperação pode ser bastante complexo, às vezes, envolvendo 8 – 10 estágios de separação, os quais podem dominar o custo do processo.

- Desenvolvimentos na indústria farmacêutica, em particular, tem levado à necessidade de se produzir matérias de alta pureza. Isto demanda alta tecnologia, uma vez que estes produtos, em sua grande maioria, são produtos termosensíveis.

- Os avanços em "Hardware" e "Software" propiciam significativas melhoras na modelagem e simulação de processos de separação difusionais, equipamentos altamente complexos, devido à natureza multivariável do sistema e as inter-relações entre as variáveis, o que os caracteriza como geradores de sistemas altamente não lineares.

2.3.1 Processos de Separação Difusionais

Os processos de separação difusionais são processos opostos aos processos de separação mecânicos.

Quando o equipamento de separação recebe uma alimentação heterogênea, consistindo de mais do que uma fase da matéria e somente serve para separar as fases entre si, ele se constitui em um equipamento que promove processo de separação mecânico.

Quando o equipamento de separação recebe uma alimentação homogênea e o processo de separação envolve uma transferência difusional de matéria a partir de uma corrente de alimentação para uma das correntes de produto, tem-se um processo de separação difusional.

Nos processos de separação mecânicos há sempre a presença da fase sólida, enquanto que no difusional, a mistura a ser separada deve ser homogênea, embora possa haver misturas do tipo líquido mais vapor, como a que pode acontecer no processo de destilação. A maioria dos processos de separação difusionais operam através do equilíbrio entre duas fases imiscíveis, as quais têm diferentes composições no equilíbrio. Na destilação, por exemplo, as fases líquido e vapor são as duas fases mencionadas. Outros exemplos seriam: evaporação, cristalização, extração líquido-líquido, etc.

2.3.2 Equilíbrio de Fases

Diversos processos que têm importância industrial, como a destilação, a absorção e a extração, colocam em contato duas fases que não estão em equilíbrio. A velocidade com que uma espécie química é transferida de uma para outra fase depende do grau de afastamento do sistema em relação ao equilíbrio e, por isto, o tratamento quantitativo destes processos de transferência exige o conhecimento dos estados de equilíbrio do sistema.

Os critérios termodinâmicos do equilíbrio entre as fases exprimem-se em termos de propriedades especiais; a termodinâmica também fornece equações que relacionam estas propriedades às composições das fases, à temperatura e à pressão. Por este motivo, a relação entre os critérios de equilíbrio e a realidade física é feita principalmente mediante o coeficiente de fugacidade ϕ_i no caso das fases vapor e o coeficiente de atividade γ_i no das fases líquidas, Smith e Van Ness, (1980).

Os procedimentos para o cálculo do equilíbrio de fases são:

Procedimento $\gamma - \phi$:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i P^{vap} \phi_i^{vap} F_i \tag{2-14}$$

 F_i = fator de Poynting = $\int_{P_i^s}^{P} \frac{V_i}{RT} dP$

Procedimento $\phi - \phi$:

$$\phi_i^V y_i = \phi_i^L x_i \tag{2-15}$$

onde:

ϕ	Coeficiente de fugacidade
$\boldsymbol{\phi}_i^V$	Coeficiente de fugacidade da substância i na fase vapor
ϕ_i^L	Coeficiente de fugacidade da substância i na fase líquida
${\gamma}_i$	Coeficiente de atividade da substância i
Р	Pressão do sistema
P_i	Pressão parcial da substância i
V_i	Volume parcial da substância i
Т	Temperatura do sistema
R	Constante universal do gases perfeitos
X _i	Fração molar da substância i na fase líquida
y_i	Fração molar da substância i na fase vapor

O coeficiente de atividade da substância i (γ_i) pode ser obtido através das seguintes equações: Margules, Van Laar, NRTL, Wilson, UNIQUAC, UNIFAC, etc.

A pressão de vapor do componente i (P_i^{sat}) pode ser obtida através da equação de Antoine:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \tag{2-16}$$

onde A_i, B_i e C_i são constantes características de cada componente i.

No caso deste trabalho todos os cálculos de equilíbrio foram realizados utilizando o simulador Aspen Plus, e serão apresentados no capítulo cinco.

2.3.3 Colunas de Destilação/Stripping

A destilação descontínua de misturas binárias de etanol e água vem sendo praticadas à muitos séculos por produtores de bebida alcoólicas. Apenas neste século, entretanto houve o desenvolvimento em larga escala da destilação como uma operação em regime permanente. As maiores contribuições neste campo provém da indústria petroquímica, onde existe um grande número de colunas destilação de múltiplos estágios, operando de forma contínua.

Embora o termo destilação seja às vezes usado para descrever a remoção de matérias voláteis de sólidos, considera-se fundamentalmente a separação de componentes voláteis de soluções líquidas. Quando se ferve uma mistura líquida homogênea, as bolhas de vapor produzidas são mais ricas nos componentes mais voláteis do que o líquido, que por sua vez é mais rico nos componentes menos voláteis. Se certa quantidade de líquido é tratada desta maneira até que, por exemplo, metade dele tenha vaporizado, o líquido remanescente terá composição diferente da mistura original. O vapor produzido, continuamente removido e condensado, terá também composição diferente da mistura original. Desta forma é possível efetuar uma separação.

Em uma destilação contínua de múltiplos estágios a separação dos componentes em correntes quase puras requer um número de estágios muito maior do que o número de estágios necessários para produzir, digamos, uma corrente com 90 % de pureza. A dificuldade de se produzir produtos muito puros por destilação é refletida por cálculos termodinâmicos de trabalho mínimo de separação que mostram que este cresce acentuadamente à medida que a pureza dos produtos se aproxima de 100 %.

A coluna de fracionamento é um equipamento complexo que consiste de um vaso cilíndrico contendo vários tipos de construção interna destinados a promover o contato do vapor com o líquido à medida que as duas fases se movem, geralmente, em contracorrente na coluna. Neste equipamento, o refluxo líquido deve ser adicionado pelo topo da coluna; este líquido geralmente é obtido por condensação de parte do vapor que sai pelo topo da coluna. A construção interna pode constituir-se simplesmente de um leito fixo de selas de Berl, anéis de Rashig, ou outro tipo qualquer de enchimento comumente usado em absorção gasosa. Mais frequentemente, entretanto, a construção interna consiste de uma série de bandejas ou estágios. As bandejas podem ser apenas do tipo perfurado ou de construção mais elaborada como os tipos de calota ou de válvula. Um estágio de equilíbrio geralmente consiste de certo número de pratos ou bandejas, a depender da eficiência adotada. Os strippings são equipamentos semelhantes às colunas de fracionamento, porém mais simples do ponto de vista construtivo, Bennet e Myers (1978). A figura 2.4 mostra uma coluna de fracionamento em regime de operação com seus periféricos.



Figura 2.4 Diagrama esquemático de operação de uma coluna fracionadora com pratos de calotas

2.3.4 Colunas de Extração

A extração líquido-líquido (ou extração líquida ou extração por solvente) é uma operação de transferência de massa na qual a solução líquida (a alimentação) é contatada com um segundo líquido (o solvente) escolhido de modo a extrair o componente desejado (chamado soluto). Duas correntes resultam deste contato: o extrato, que é a solução rica em solvente contendo o soluto desejado e o rafinado, a solução residual contendo pouco soluto.



Figura 2.5 Diagrama esquemático de uma coluna de extração líquido-líquido A simulação dos equipamentos descritos acima será realizada no capítulo seis.

2.4 Conclusões

O objetivo deste capítulo foi fazer uma abordagem inicial sobre os principais produtos envolvidos, no caso o ácido acrílico e o acrilato de etila, bem como os processos de obtenção citados na literatura. Em seguida foram descritos com base na literatura os principais aspectos dos equipamentos envolvidos no processo como o reator e as colunas, e relembrou-se a importância destes equipamentos na indústria química moderna. Mostrou-se que o modelo de reator escolhido para simular a esterificação do ácido acrílico a acrilato de etila, mesmo que não aproveite todos os dispositivos que o modelo oferece, é adequado para os propósitos deste trabalho. Foi abordada a questão das propriedades físicas das substâncias puras e de misturas para uso no modelo do reator, conferindo a elas sua devida importância. Também foram abordados princípios fundamentais no estudo do processo em questão como o equilíbrio químico, o equilíbrio de fases e o transporte difusional de massa.

A literatura se mostrou bastante farta para os tópicos abordados mesmo em tópicos específicos como é o caso dos modelos matemáticos utilizados na modelagem de reatores.

Este capítulo deixa clara a divisão deste trabalho em uma etapa de reação e em uma etapa de separação. A etapa de reação será abordada nos capítulos três e quatro, e a etapa de separação nos capítulos cinco e seis. Isto deve-se ao fato deste trabalho não abordar um equipamento ou etapa em específico mas sim um processo como um todo desde a conversão química às principais operações unitárias.

Capítulo 3

Modelagem Matemática do Reator

Neste capítulo será descrito o modelo matemático utilizado, a taxa de reação empregada e os métodos utilizados para o tratamento matemático das equações do modelo. Também serão apresentados os cálculos das propriedades físicas das substâncias puras, bem como as correlações empregadas para a mistura.

No capítulo seguinte o reator será simulado, por meio de um programa que utilizará os métodos numéricos apresentados neste capítulo.

3.1 Reação de Esterificação do Acido Acrílico e do Etanol a Acrilato de Etila

Embora o ácido acrílico possa ser esterificado na fase vapor, a esterificação da fase líquida é industrialmente mais importante. Dois tipos de catalisadores ácidos são usados: um ácido forte, como o ácido sulfúrico ou acido p-toluenosulfônico, ou um ácido sólido, como uma resina de troca catiônica. O ácido sulfúrico é superior as resinas de troca iônica, motivo pelo qual optou-se neste trabalho por usar ácido sulfúrico como catalisador.

3.2 Cinética da Reação com Catalisador Ácido Sulfúrico

Pode se dizer que um dos grandes desafios deste trabalho foi encontrar os dados referentes à cinética da reação de esterificação do acrilato de etila, por se tratar de um processo nunca antes estudado pelo Laboratório de Otimização e Controle da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), e cujo domínio da tecnologia se concentra em grandes grupos industriais internacionais.

Para tanto foi realizada uma exaustiva pesquisa bibliográfica em praticamente todos os bancos de dados de literatura científica com acesso disponível no meio acadêmico nacional. Pouquíssimos artigos referindo-se a reações de esterificação do ácido acrílico foram encontrados na literatura aberta sendo que destes, apenas um artigo continha os dados da cinética da reação de esterificação com etanol, necessários a modelagem e simulação do reator. Trata-se de um artigo traduzido para o inglês dos pesquisadores russos Rubinshtein, Leont'ev, Butakova, Tomashchuk e Morozov, publicado em 1972.

Graças a este artigo, este trabalho de caráter computacional pode ser realizado, pois do contrário, seria necessária a realização de um outro trabalho de caráter experimental para levantamento dos dados, o que inviabilizaria e realização deste em termos de disponibilidade de tempo.

3.2.1 Constantes da Taxa de Reação

Neste tópico será relatado o experimento realizado por Rubinschtein et al., onde se determinou o tipo da reação e suas constantes cinéticas.

<u>Método experimental</u> – misturas de ácido acrílico e álcool etílico com ácido sulfúrico concentrado (quimicamente puro) foram colocados em ampolas de aço com tampas rosqueadas. As ampolas lacradas foram colocadas em um ultratermostato no qual a temperatura foi mantida constante, com uma variação máxima de 0,5 °C. As ampolas foram retiradas do termostato em intervalos definidos, resfriadas, e seus conteúdos foram analisados por titulação com solução alcalina.

A influência da concentração de ácido sulfúrico na taxa de esterificação foi estudada. Os experimentos foram conduzidos a 80 °C.

A dependência da cinética de reação com a concentração de ácido sulfúrico é mostrada na figura 3.1:



Figura 3.1 - Influência da concentração de ácido sulfúrico na esterificação do ácido acrílico com etanol.

De acordo com o método descrito por Levenspiel, uma relação linear:

$$\ln \frac{X_{A^{\infty}} - (2X_{A^{\infty}} - 1)X_A}{X_{A^{\infty}} - X_A} = 2K_1 \left(\frac{1}{X_{A^{\infty}}} - 1\right) C_{A0} \tau \qquad (3-1)$$

(onde X_A é o grau de conversão do ácido acrílico no tempo τ , e $X_{A\infty}$ é o grau de equilíbrio da conversão do ácido acrílico) em uma razão molar de 1:1 de ácido para álcool, indica que se trata de uma reação reversível de segunda ordem.

As constantes da taxa de avanço da reação em diferentes concentrações de ácido sulfúrico foram calculadas pela inclinação dos gráficos lineares (ver figura 3.1):

$$tg\alpha = mK_1 \left(\frac{1}{X_{A\infty}} - 1\right) C_{A0}, \qquad (3-2)$$

onde m é um coeficiente; para reações do tipo:

$$A + B \underset{K_2}{\overset{K_1}{\leftrightarrow}} R + S , \qquad (3-3)$$

m=2; K_1 é a constante da taxa de avanço (litros/mole.s); C_{A0} é concentração inicial de ácido acrílico.

A constante de equilíbrio foi calculada pela fórmula:

$$K_{C} = \frac{X_{A\infty}^{2}}{(1 - X_{A\infty})^{2}}$$
(3-4)



Figura 3.2 - Influência da concentração de ácido sulfúrico (wt. %) na constante da taxa de avanço K_1 e na constante de equilíbrio K_C .

Os dados experimentais, plotados na Figura 3.2, mostram que a variação de K_1 e K_C são diretamente proporcionais a concentração de ácido sulfúrico; aumentado-se os valores o equilíbrio avança favorecendo a formação do acrilato de etila. Esta relação é representada pelas seguintes equações:

$$K_1 = (0.971.C_{H_2SO_4} + 1.1).10^{-5}$$
 litros/mol.s (3-5)

$$K_C = 0,596.C_{H_2SO_4} + 0,85, \tag{3-6}$$

onde C_{H2SO4} é a concentração de ácido sulfúrico (% na massa inicial de ácido acrílico). Nos experimentos subseqüentes foi utilizada a concentração de 3,27 %.

O gráfico para a reação de esterificação a diferentes temperaturas é mostrado na figura 3.3. Os resultados experimentais foram levantados conforme descrito acima. Os dados experimentais são apresentados na Tabela 3.1.



Figura 3.3 - Reação de esterificação a diferentes temperaturas. τ) Tempo (min). Temperatura (°C): 1) 90; 2) 80; 3) 70; 4) 60.

Temperatura	Constantes da T (litros/m	Constante de	
	Avanço <i>K</i> 1.10 ⁵	Retrocesso K ₂ .10 ⁵	Equilíbrio, <i>K</i> _C
60	1,32	0,924	1,43
70	2,26	1,16	1,95
80	4,5	1,85	2,48
90	7,28	2,21	3,29

TABELA 3.1 – Dependência das constantes de reação com a temperatura

As curvas dos pontos de log *K* em função da temperatura absoluta recíproca (Figura 3.4) foram usadas para calcular as energias de ativação das reações de avanço e reverso, $E_1 e E_2$, e o calor de reação $\Delta H : E_1 = 13,25$ kcal/mol, $E_2 = 6,67$ kcal/mol, $\Delta H = 6,58$ kcal/mol.



Figura 3.4 – Dependência de log K com a temperatura absoluta

Estes valores também foram usados para calcular os fatores pré-exponenciais nas equações de Arrhenius e Van't Hoff: A₁: $6,92.10^3$, A₂= $2,4.10^{-1}$, A_C= $2,88.10^4$.

A dependência das constantes de reação de reação com a temperatura, derivada dos resultados desta investigação, é dada pelas seguintes equações:

$$K_1 = 6,92.10^3 e^{\frac{-13250}{RT}}$$
 [litros/mol.s] (3-7)

$$K_2 = 2,4.10^{-1}e^{\frac{-6670}{RT}}$$
 [litros/mol.s] (3-8)

$$K_c = 2,88.10^4 e^{\frac{-6580}{RT}}$$
(3-9)

as quais são utilizadas na subrotina de cálculo da taxa de reação, do software desenvolvido para simulação do reator.

A dependência do grau de conversão do ácido acrílico a 80 °C com a razão molar dos compostos originais é mostrada na Figura 3.5:



Figura 3.5 – Influência da razão molar dos componentes originais no grau de conversão do ácido acrílico. τ) Tempo (min). Razão molar: 1) 1:5; 2) 1:4; 3) 1:2; 4) 1:1,5; 5) 1:1.

De acordo com a figura acima, a melhor razão molar do ponto de vista reacional é de 1:1,5.

3.2.2 Equação da Taxa de Reação

Uma vez que no artigo citado no tópico anterior foi deduzido que a reação é do tipo reversível elementar poderemos propor a seguinte representação para a reação de esterificação do ácido acrílico e do etanol a acrilato de etila:

$$C_3H_4O_2 + C_2H_6O \underset{K_2}{\stackrel{K_1}{\leftrightarrow}} C_5H_8O_2 + H_2O$$

ou simbolicamente,

$$A + B \underset{K_2}{\overset{K_1}{\longleftrightarrow}} C + D$$

As constantes específicas de avanço e retrocesso da taxa de reação, K_1 e K_2 , respectivamente, serão definidas em relação ao ácido acrílico.

Ácido acrílico está sendo consumido pela reação de avanço:

$$C_{3}H_{4}O_{2} + C_{2}H_{6}O \xrightarrow{K_{1}} C_{5}H_{8}O_{2} + H_{2}O$$

Na qual a taxa de desaparecimento do ácido acrílico é:

$$-r_{A,avanco} = K_1 C_A C_B \tag{3-10}$$

Multiplicando ambos os lados desta equação por -1, obtém-se a expressão para a taxa de formação do ácido acrílico para o avanço da reação:

$$r_{A,avanco} = -K_1 C_A C_B \tag{3-11}$$

Para a reação reversa entre acrilato de etila (C) e água (D),

$$C_5H_8O_2 + H_2O \xrightarrow{K_2} C_3H_4O_2 + C_2H_6O_2$$

a taxa de formação do ácido acrílico é dada por:

$$r_{A,reverso} = K_2 C_C C_D \tag{3-12}$$

A taxa líquida de formação do ácido acrílico é a soma das taxas de formação da reação de avanço (3-11) e a reação reversa (3-12):

$$r_{A} \equiv r_{A,net} = r_{A,avanço} + r_{A,reverso}$$

$$r_{A} = -K_{1}C_{A}C_{B} + K_{2}C_{C}C_{D} \qquad (3-13)$$

Multiplicando ambos os lados da Equação (3-13) por -1, é obtida a lei da taxa para a taxa de desaparecimento do ácido acrílico, $-r_A$:

$$-r_{A} = K_{1}C_{A}C_{B} - K_{2}C_{C}C_{D} = K_{1}\left(C_{A}C_{B} - \frac{K_{2}}{K_{1}}C_{C}C_{D}\right)$$
(3-14)

$$-r_{A} = K_{1} \left(C_{A} C_{B} - \frac{C_{C} C_{D}}{K_{C}} \right)$$
(3-15)

onde

$$\frac{K_1}{K_2} = K_c$$
 = constante da concentração no equilíbrio

No programa as concentrações serão relacionadas de acordo com as seguintes expressões da cinética para:

$$aA + bB \stackrel{K_1}{\underset{K_2}{\leftrightarrow}} cC + dD$$

$$C_A = C_{A0}.(1 - X_A) \tag{3-16}$$

$$C_B = C_{A0} \cdot (M - (b/a) \cdot X_A) \tag{3-17}$$

$$C_{c} = C_{A0} \cdot (N + (c/a) \cdot X_{A})$$
(3-18)

$$C_D = C_{A0} \cdot (O + (d/a) \cdot X_A)$$
(3-19)

onde

 X_A = conversão do ácido acrílico $M = C_{B0} / C_{A0}$

$$N = C_{C0} / C_{A0}$$
$$O = C_{D0} / C_{A0}$$

3.2.3 Cálculo do Equilíbrio Químico

Do exposto nos dois tópicos anteriores temos agora condições de calcular o equilíbrio da reação.

Na Tabela 3.1 temos que os valores de K_C para diversas temperaturas. Uma vez que a literatura cita que nas instalações industriais esta reação é normalmente conduzida a 80 °C vamos calcular primeiramente o equilíbrio nesta temperatura.

$$\frac{K_1}{K_2} = K_C = \frac{C_C C_D}{C_A C_B}$$
(3-20)

em termos de conversão para uma reação equimolar temos:

$$K_{C} = \frac{C_{A0} X_{\infty} C_{A0} X_{\infty}}{C_{A0} (1 - X_{\infty}) C_{A0} (1 - X_{\infty})} = \frac{X_{\infty}^{2}}{(1 - X_{\infty}^{2})}$$
(3-

21)

Resolvendo-se a equação (3-21) com os valores de *K*c apresentados na tabela 3.1, temos que a conversão máxima da reação (conversão no equilíbrio) a 80 °C será de aproximadamente 61,0 % para a razão molar de 1:1. Para uma razão molar de 1:1,5, a conversão será de aproximadamente 66,0 %.

Estes valores servirão para validar as simulações do reator, as quais serão apresentadas no capítulo seguinte. No entanto, não necessariamente, o reator poderá operar com estas conversões, pois em uma instalação industrial existem outros fatores que devem ser levados em conta no dimensionamento de um reator como o custo em função do tamanho, a disponibilidade de espaço e o fato de existir uma etapa de separação após a reação. Portanto deve-se levar em conta a relação custo benefício de se operar muito próximo da conversão teórica.

3.3 Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional Estacionário "Plug-Flow"

O modelo que será discutido neste tópico foi proposto por Froment & Bischoff (1990), e trata-se de um modelo contínuo de dispersão que considera constantes na radial a velocidade e os parâmetros de dispersão efetivos (difusividade efetiva radial e condutividade térmica efetiva radial).

3.3.1 Equações de Balanço e Condições de Contorno

Para que este modelo possa descrever o reator de esterificação do ácido acrílico e etanol a acrilato de etila, alterou-se a expressão da taxa referida à massa de catalizador utilizada, para uma expressão de taxa que se refere ao volume do reator, conforme já discutido no capítulo dois.

O balanço de energia representado abaixo considera o calor específico mássico do líquido constante ao longo da dimensão axial. Por isso esta grandeza aparece fora da derivada parcial.

Na resolução numérica das equações as propriedades físicas serão avaliadas pontualmente (na direção axial e algumas vezes na direção radial também), em função da temperatura e da composição.

Encontra-se nas condições de contorno a definição do coeficiente de convecção na parede interna. O intervalo de temperaturas entre o fluido adjacente ao filme e a parede metálica, juntamente com o fluxo de calor na parede metálica interna, o definem completamente.

O balanço de energia transferida para o fluido térmico emprega as temperaturas do fluido térmico e da superfície interna do filme do lado frio (denominada T_{NT}). Assim, a resistência do leito determina esta temperatura T_{NT} , e o coeficiente de confecção na parede interna é definido adequadamente como composição de resistências desde a superfície interna até o centro do reator.

As equações do modelo são apresentadas a seguir:

- Balanço de Massa para o Ácido Acrílico (Transferência de Massa Intra - Sistema)

$$u_s \frac{\partial C}{\partial z} = D_{er} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial C}{r \partial r} \right) - r_A$$
(3-22)

- Balanço de Energia (Transferência de Calor Intra - Sistema)

$$u_{s}\rho_{g}Cp_{l}\frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{er}\left(\frac{\partial^{2}T}{\partial r^{2}} + \frac{\partial T}{r\partial r}\right) + \left(-\Delta H_{R}\right)r_{A}$$
(3-23)

- Balanço Térmico do Fluído Térmico (Transferência de Calor Inter - Sistemas)

$$\frac{dQ}{dz} = U' \pi D_t \left(T_{NT} - T_F \right) \tag{3-24}$$

- Condições de Contorno

iniciais:
$$\forall r, z = 0 \Rightarrow C = C_0, T = T_0, Q = 0$$

simetria: $\forall z, r = 0 \Rightarrow \partial C / \partial r = 0, \partial T / \partial r = 0$
fronteira: $\forall z, r = R_t \Rightarrow \partial C / \partial r = 0, \lambda_{er} (\partial T / \partial r) = -\alpha_{Wi} (T_{NT} - T_W)$ (3-25)
onde: $(1/U') = 1/\alpha_{Wi} + A_1 / (\alpha_{We} \cdot Ar) + eA_1 / (\lambda_t \cdot A_{ml})$ (3-26)
 $R_t = D_t / 2$ = raio interno dos tubos.

- Queda de Pressão

A queda de pressão será avaliada por uma equação da forma:

$$\frac{dP}{dZ} = f(\varepsilon, \rho_l, G_M, \mu_l)$$
(3-27)

3.3.2 Propriedades Físicas de Substâncias Puras e Misturas

Neste item serão apresentadas as fontes de propriedades físicas de substâncias puras, as fontes de correlações para cálculo das propriedades físicas de mistura, e os formalismos matemáticos das correlações envolvidas.

Densidade da Mistura Líquida - para o cálculo da densidade da mistura utilizouse a equação modificada de Rackett (Reid, Prausnitiz e Poling, 1987):

$$V_m = R \left(\sum_i \frac{x_i T_{ci}}{P_{ci}} \right) Z_{RAm}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}$$
(3-28)

$$Z_{RAm} = \sum_{i} x_i Z_{RAi} \tag{3-29}$$

 $T_r = T/T_{cm}$, e para T_{cm} são recomendadas as seguintes regras:

$$T_{cm} = \sum_{i} \sum_{j} \phi_i \phi_j T_{cij}$$
(3-30)

$$\phi_i = \frac{x_i V_{ci}}{\sum_i x_i V_{ci}} \tag{3-31}$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij})(T_{ci}T_{cj})^{1/2}$$
(3-32)

$$1 - k_{ij} = \frac{8(V_{ci}V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3}$$
(3-33)

nos casos em que não há disponível o Z_{RAi} tabelado (experimental), ele pode ser estimado pela seguinte equação:

 $Z_{RAi} = 0,29056 - 0,08775w_i \tag{3-34}$

V_m	Volume molar da mistura	cm ³ /mol
V_{ci}	Volume crítico molar da substância i	cm ³ /mol
$V_{_{cj}}$	Volume crítico molar da substância j	cm ³ /mol
R	Constante do gás	atm.cm ³ /(mol.K)

Modelagem Matemática do Reator

T_{ci}	Temperatura crítica da substância i	K
T_{cm}	Tempertura pseudocrítica da mistura	K
P_{ci}	Pressão crítica da substância i	atm
T_r	Temperatura reduzida, T/T_c	
Z _{RAm}	Fator de compressibilidade de Rackett da mistura	
Z _{RAi}	Fator de compressibilidade de Rackett da substância i	
W _i	Fator acêntrico de Pitzer para a substância i	
x _i	Fração molar da substância i	

Peso Molecular da Mistura - o peso molecular da mistura é dado por Reid, Prausnitz e Poling (1987):

$$PM_{i} = \sum_{i} x_{i} PM_{i} \tag{3-35}$$

PM_{l}	Peso molecular da mistura	g/mol
PM_i	Peso molecular da substância i	g/mol
x_i	Fração molar da substância i	

Viscosidade dinâmica do líquido puro - para o cálculo da viscosidade dinâmica da substância pura utilizou-se o banco de dados HYSYS Basis. O formalismo matemático deste banco de dados é:

$$\ln(\mu_{i}) = A + B/T + C\ln(T) + DT^{E}$$
(3-36)

onde:

$$\mu_i$$
viscosidade da substância icPTTemperatura absolutaK

Viscosidade da mistura- para o cálculo da viscosidade da mistura utilizou-se o Método de Kendall-Monroe (Perry, 1986) de base empírica:

$$\mu_m^{1/3} = x_i \mu_i^{1/3} + x_j \mu_j^{1/3} \tag{3-37}$$

onde:

μ_{m}	viscosidade da mistura	cP
$\mu_{_i}$	viscosidade da substância i	cP
$\mu_{_j}$	viscosidade da substância j	cP

Condutividade Térmica do Líquido Puro - para o cálculo da condutividade térmica da substância pura utilizou-se o banco de dados ASPEN DATA BANK. O formalismo matemático do ASPEN PLUS (KLDIP) é:

$$\lambda_i = A + B.T + C.T^2 + D.T^3$$
(3-38)

$$\lambda_i$$
 condutividade térmica da substância i W/(m.K)
T Temperatura absoluta K

Condutividade Térmica da Mistura - para o cálculo da condutividade térmica da mistura líquida utilizou-se do Método Interpolativo de Li (Reid, Prausnitz e Poling, 1987):

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i \phi_j \lambda_{ij}$$
(3-39)

$$\lambda_{ij} = 2 \left(\lambda_i^{-1} + \lambda_j^{-1} \right)^{-1}$$
(3-40)

$$\phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_{j=1}^n x_j V_j} \tag{3-41}$$

$$V_{i} = R \frac{T_{ci}}{P_{ci}} Z_{RAi}^{[1+(1-T_{r})^{2/7}]}$$
(3-42)

$$Z_{RAi} = 0,29056 - 0,08775w_i \tag{3-43}$$

$\lambda_{_m}$	Condutividade térmica da mistura	W/(m.K)
$\lambda_{_i}$	Condutividade térmica da substancia i	W/(m.K)
$\lambda_{_j}$	Condutividade térmica da substancia j	W/(m.K)
ϕ_i	Fração volumétrica da substancia i	
${\pmb \phi}_j$	Fração volumétrica da substancia j	
T _{ci}	Temperatura crítica da substância i	K
T_r	Temperatura reduzida, T/T_c	
P_{ci}	Pressão crítica da substância i	atm
Z _{RAi}	Fator de compressibilidade Rackett da substância i	
W _i	Fator acêntrico de Pitzer para a substância i	
X _i	Fração molar da substância i	

TABELA 3.2 – Coeficientes das dependências de temperatura das propriedades físicas das substâncias puras.

Calor Específico das Substâncias Puras – HYSYS Basis					
	Ac. Acrílico	Etanol	Água	Acril. de Etila	
А	0,553000D+2	0,102600D+3	0,276400D+3	0,602000D+2	
В	0,300000D+0	-0,139600D+0	-0,209000D+1	0,381500D+0	
С	0,0	-0,303400D-4	0,812500D-2	0,0	
D	0,0	0,203900D-5	-0,141200D-4	0,0	
Е	0,0	0,0	0,937000D-8	0,0	
Viscosidade das Substâncias Puras – HYSYS Basis					
	Ac. Acrílico	Etanol	Água	Acril. de Etila	
А	-0,212100D+02	0,147800D+02	-0,238800D+03	0,782100D+01	
В	0,228000D+04	0,782000D+03	0,976400D+04	0,447700D+03	
С	0,239600D+01	-0,304200D+01	0,383800D+02	-0,174400D+01	
D	0,0	0,0	-0,427400D-01	0,0	
Е	0,0	0,0	0,100000D+01	0,0	
Condutividade Térmica das Substâncias Puras – ASPEN DATA BANK					
	Ac. Acrílico	Etanol	Água	Acril. de Etila	
А	0,244100D+00	0,246800D+00	-0,432000D+00	0,238040D+00	
В	-0,290400D-02	-0,264000D-03	0,572550D-02	-0,310600D-03	
С	0,0	0,0	-0,807800D-05	0,0	
D	0,0	0,0	0,186100D-08	0,0	

Propriedades Físicas do Fluído Térmico – neste trabalho optou-se por utilizar o "Dowterm-A" como fluído térmico para aquecimento do reator. As principais propriedades físicas estão correlacionadas com a temperatura nas equações:

$$\begin{aligned} Cp_F &= 50,5 + 0,1866T - 0,129.10^{-3}T^2 \text{ [kcal/(kmol.^{\circ}\text{C})]} \\ \rho_F &= 1078 - 0,807T + 0,184.10^{-3}T^2 - 0,157.10^{-5}T^3 \text{ [kg/m^3]} \\ \lambda_F &= 0,1231 - 0,1043.10^{-3}T \text{ [kcal/(h.m.^{\circ}\text{C})]} \\ \mu_F &= 10^{-1,848} - 0,65.10^{-4}(T + 273,15) + 702,1/(T + 273,15)] \text{ [cP]} \end{aligned}$$
Entalpia de Reação – os dados foram retirados na referência e se encontram abaixo, na tabela 3.3.

Estequiometria:	C ₃ F	$H_4O_{2(L)} + C_2H_6O_{(L)} \leftarrow$	$\rightarrow C_5H_8O_{2(L)} + H_2O$
NOME	V _i	$\Delta H_{formação_i}$ (kJ/kmol)	$\Delta H_{formação_i}$ (kcal/kmol)
Ácido Acrílico	-1	-383800	-91669,1
Etanol	-1	-277690	-66325,1
Acrilato de Etila	1	-370600	-88516,3
Água	1	-285830	-68269,3
Estado de referência : líquido @ 298,15 K			
Fonte: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2005			

TABELA 3.3 - Entalpias de formação das espécies presentes no líquido

A entalpia de reação padrão será dada por:

$$\Delta H_R^{298,15K} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{formação_i}$$
(3-44)

com os dados da Tabela 3.3 em $\Delta H_R^{298,15K} = 1208,56$ Kcal/kmol

A correção de ΔH_R com a temperatura é realizada através dos calores específicos molares, de acordo com:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^{298,15K} + \sum_{i=1}^4 v_i \int_{298,15K}^T Cp_i dT , \ Cp_i = f(T)$$
(3-45)

ΔH_R	Entalpia de reação	kcal/kmol
$\Delta H_R^{298,15K}$	Entalpia de reação padrão	kcal/kmol
$\Delta H_{formação_i}$	Entalpia de formação da espécie i pura	kcal/kmol
\boldsymbol{V}_i	Coeficiente estequiométrico da substancia i	
Cp_i	Calor específico molar da substancia i	kcal/(kmol.K)

Calor Específico do Líquido Puro - para o cálculo do calor específico da substância pura utilizou-se o banco de dados HYSYS Basis-1.

$$C_{pi} = A + B.T + C.T^{2} + D.T^{3} + E.T^{4}$$
(3-46)

Fazendo

 $\operatorname{com} T_{R} = (T_{REF} + 273, 15) = 298 \text{ K}$

tem-se
$$\int_{298}^{T} Cp_i dT = (\text{STA-STR})$$
(3-47)

onde:

$C_{_{pi}}$	Calor específico molar da substância i	Kj/kmol.k
Т	Temperatura absoluta	Κ
T_R	Temperatura de referência	Κ
T_{REF}	Temperatura de referência	°C

Calor Específico da Mistura - o calor específico molar da mistura é dado por Reid, Prausnitz e Poling, 1987:

$$Cp_m = \sum_{i=1}^n x_i Cp_i \tag{3-48}$$

$$Cp_i = f(T) \tag{3-49}$$

$$Cp_m$$
Calor específico molar da misturakcal/(kmol.K) Cp_i Calor específico molar da substancia ikcal/(kmol.K) x_i Fração molar da substancia i

3.3.3 Difusividade Efetiva Radial

Em um leito catalítico, a difusividade efetiva radial é o parâmetro que estima a dispersão dos constituintes na direção radial. Froment e Bischoff (1990) recomendam que o valor do número de Peclet mássico na radial, Pe_{mr} , esteja entre 8 e 10. O valor fixado em 9 foi empregado na correlação abaixo:

$$Pe_{mr} = 9,0 \left[1 + 19,4 \left(\frac{D_p}{D_t} \right)^2 \right]$$
(3-50)

 como

$$Pe_{mr} = \frac{G_M D_p}{\rho_l D_{er}}$$
(3-51)

$$D_{er} = \frac{G_M D_p}{\rho_l 9.0 \left[1 + 19.4 \left(\frac{D_p}{D_t}\right)^2\right]}$$
(3-52)

$ ho_l$	Massa específica da mistura líquida	kg/m ³
D _{er}	Difusividade efetiva radial	m²/h
D_p	Diâmetro da partícula do catalisador	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
$G_{\scriptscriptstyle M}$	Velocidade de fluxo mássico do líquido reagente	kg/(m ² .h)
Pe_{mr}	Número de Peclet mássico radial	

3.3.4 Condutividade Térmica Efetiva Radial

A transferência de energia no leito fixo de partículas de catalisadores não é um processo trivial porque envolve muitos mecanismos além de uma estrutura geométrica complexa. Portanto é conveniente usar a condutividade térmica efetiva radial, λ_{er} , que engloba todas as contribuições para o transporte de energia exceto convecção por "Plug-Flow".

Froment e Bischoff (1990) propuseram o uso de duas contribuições, estática e dinâmica, para o cálculo da condutividade térmica efetiva radial da seguinte forma:

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^{est} + \lambda_{er}^{din} \tag{3-53}$$

A contribuição estática resulta de mecanismos de trasnporte de calor por irradiação e condução, mecanismos estes que ocorrem na ausência de fluxo.

O termo estático é calculado da seguinte maneira:

$$\frac{\lambda_{er}^{est}}{\lambda_l} = \varepsilon \left(1 + \beta \frac{D_p \alpha_{rv}}{\lambda_l} \right) + \frac{\beta(1 - \varepsilon)}{\frac{1}{\frac{1}{\phi} + \frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_l}} + \gamma \frac{\lambda_l}{\lambda_p}}$$
(3-54)

$$\alpha_{rv} = \frac{0,227.10^{-3}}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1 - \varepsilon)} \frac{1 - p}{p}} \left(\frac{T}{100}\right)^3$$
(3-55)

$$\alpha_{rp} = 0,227.10^{-3} \frac{p}{2-p} \left(\frac{T}{100}\right)^3 \tag{3-56}$$

sendo:

 $\beta = 0.95$ $\gamma = 2/3$

onde:

$\lambda_{_{er}}$	Condutividade térmica efetiva radial	kcal/(m.h.K)
λ_{er}^{est} , λ_{er}^{din}	Condutividade térmica estática e dinâmica	kcal/(m.h.K)
$oldsymbol{\lambda}_l$, $oldsymbol{\lambda}_p$	Condutividade térmica do líquido e da partícula	kcal/(m.h.K)
ε	Porosidade do leito	
β	Coeficiente dependente da geometria da partícula	
	e densidade do leito, compreendido entre 0,9 e 1,0	
D_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
$\alpha_{_{rv}}$	Coeficiente de radiação entre vazios	kJ/(m ² .s.K)
$lpha_{rp}$	Coeficiente de radiação entre partículas	kJ/(m ² .s.K)
р	Emissividade térmica do sólido	
ϕ	Coeficiente dependente da densidade do leito	

A contribuição dinâmica surge exclusivamente do transporte no fluido e é a manifestação de transporte energético que corresponde ao transporte de massa por mistura, descrito pela difusividade efetiva radial. Quando analogia entre transferência de massa e calor é completa, a relação abaixo pode ser escrita:

$$\lambda_{er}^{din} = \lambda_l \psi \operatorname{Pr}_l \operatorname{Re}_l \tag{3-57}$$

$$\psi = \frac{0.14}{1 + 46 \left(\frac{D_p}{D_t}\right)^2}$$
(3-58)

$$\operatorname{Re}_{l} = \frac{G_{M}D_{p}}{\mu_{l}}$$
(3-59)

$$\Pr_{l} = \frac{Cp_{l}\mu_{l}}{\lambda_{l}}$$
(3-60)

onde:

λ_{er}^{din} , λ_{l}	Condutividade térmica dinâmica e do líquido	kcal/(m.h.K)
μ_l	Viscosidade dinâmica do líquido reagente	kg/(m.h)
Cp_l	Calor específico mássico do líquido reagente	kcal/(kg.K)
$G_{\scriptscriptstyle M}$	Velocidade de fluxo mássico do líquido reagente	kg/(m ² .h)
\mathbf{Pr}_{l}	Número de Prandtl para o líquido reagente	
Re ₁	Número de Reynolds referido ao líquido reagente	

3.3.5 Coeficiente de Convecção na Parede Interna

Com relação ao coeficiente de convecção interna fez-se uso das relações utilizadas por Domingues (1992):

Para 0,003 <
$$\frac{D_p}{D_t}$$
 < 0,03 com $H = \frac{D_p}{D_t}$:
 $\frac{\alpha_{wi}D_t}{\lambda_l} = f^* D_t^{0.17} \left(\frac{D_t G_M}{\mu_l}\right)^{0.83} \Pr_l$ (3-61)
 $f^* = 0,116439 + 24,74203H - 1452,025H^2 + 24074H^3 - 0,00013H^{-1}$ (3-62)

Para
$$\frac{D_p}{D_t} \ge 0.03$$
:

$$Nu_p = 0.03455 \,\mathrm{Re}_p + 5.80664 \tag{3-63}$$

$$Nu_p = \frac{\alpha_{wi} D_p}{\lambda_l}$$
(3-64)

$$\operatorname{Re}_{p} = \frac{D_{p}G_{M}}{\mu_{l}}$$
(3-65)

onde	::
011070	•••

$\alpha_{_{wi}}$	Coeficiente de filme na parede interna	kcal/(m ² .h.K)
λ_l	Condutividade dinâmica do líquido reagente	kcal/(m.h.K)
μ_l	Viscosidade dinâmica do líquido reagente	kg/(m.h)
Cp_l	Calor específico mássico do líquido reagente	kcal/(kg.K)
D_p	Diâmetro da partícula do catalisador	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
$G_{\scriptscriptstyle M}$	Velocidade de fluxo mássico do líquido reagente	kg/(m ² .h)
Pr _l	Número de Prandtl para o líquido reagente	
Nu _p	Número de Nusselt referido a partícula	
Re _p	Número de Reynolds referido a partícula	

3.3.6 Temperatura de Parede

No cálculo do coeficiente de filme externo serão desprezados os efeitos da diferença de viscosidades do refrigerante entre a temperatura de parede e a temperatura seio do fluído, com isto tem-se um cálculo direto da temperatura de parede. Sejam os fluxos de calor através da parede dos tubos do reator:

$$q_{\rm int} = \frac{Q}{A_{\rm int}} = -\lambda_{ef} \frac{dT}{dr}$$
(3-66)

$$q_{\rm int} = \frac{Q}{A_{\rm int}} = \alpha_{wi} \left(T_{NT} - T_w \right) \tag{3-67}$$

$$q_{ext} = \frac{Q}{A_{ext}} \alpha_{we} (T_w - T_F)$$
(3-68)

Assim:

$$\alpha_{wi}(T_{NT} - T_{w})Dt = \alpha_{we}(T_{w} - T_{F})(D_{t} + 2e)$$
(3-70)

Resultando:

$$T_{w} = \frac{\left[\alpha_{wi}T_{NT} + \alpha_{we}T_{F}\frac{(Dt+2e)}{Dt}\right]}{\left[\alpha_{wi} + \alpha_{we}\frac{(Dt+2e)}{Dt}\right]}$$
(3-71)

$\pmb{lpha}_{\scriptscriptstyle wi}$	Coeficiente de filme na parede interna	kcal/(m ² .h.K)
\pmb{lpha}_{we}	Coeficiente de filme na parede externa	kcal/(m ² .h.K)
$\lambda_{_{e\!f}}$	Condutividade térmica efetiva radial	kcal/(m.h.K)
A_{est}	Área de transf. de calor do lado do fluído térmico	m ²
$A_{\rm int}$	Área de transf. de calor do lado interno do tubo	m ²
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
e	Espessura do tubo do reator	m
$q_{\rm int}$, q_{ext}	Fluxo de calor	kcal(m ² .h)
Q	Taxa de transferência de calor	kcal/h
T_w, T_{NT}	Temperatura da parede do tubo e no ponto NT	K

3.3.7 Coeficiente de Convecção na Parede Externa

O primeiro passo para o cálculo do coeficiente é encontrar o diâmetro equivalente da seção anular. Para isto foi utilizada a relação proposta por Crane (1982):

$$Dc_{eq} = \frac{4 \text{ x} \text{ área de escoamento da seção transversal (m^2)}}{\text{perímetro molhado (m)}}$$
$$Dc_{eq} = \frac{4 \left[D_c^2 - (D_t + 2e)^2 \right] \left[(\pi/4) \right]}{\pi \left[D_c + (D_t + 2e) \right]}$$
(3-72)

Portanto:

$$Dc_{eq} = D_c - D_t - 2e \tag{3-73}$$

Os números de Nusselt, Reynolds e Prandtl podem ser encontrados na obra de Kern (1950):

$$Nu_F = \frac{\alpha_{we} Dc_{eq}}{\lambda_F}$$
(3-74)

$$\operatorname{Re}_{F} = Dc_{eq} \cdot \mu_{F} \cdot \rho_{F} / \mu_{F} = 4.m_{F} \cdot Dc_{eq} / [\pi \cdot (D_{C}^{2} - (D_{t} + 2e)^{2} \cdot \mu_{R}]$$
(3-75)

$$\Pr_F = \frac{Cp_F \cdot \mu_F}{\lambda_F} \tag{3-76}$$

O coeficiente de convecção na parede externa pode ser calculado correlacionando a seguinte equação apresentada por Perry e Green (1984) com a equação de Nusselt mostrada acima:

$$Nu_F = 0.036. \operatorname{Re}_F^{0.8} \cdot \operatorname{Pr}_F^{(1/3)} \cdot (L/D)^{-0.054}$$
 (3-77)

Esta equação considera os efeitos de entrada para $10 \le L/D \le 400$.

Para este trabalho a equação usada será:

$$Nu_F = 0.036 \operatorname{Re}_F^{0.8} \cdot \operatorname{Pr}_F^{(1/3)} \cdot (z/Dc_{eq})^{-0.054}$$
(3-78)

Com isto tem-se o valor de Nu para cada ponto da coordenada z. Para $z/Dc_{eq} <$ 10, será admitido o valor de 10 e para $z/Dc_{eq} >$ 400, será mantido o valor de 400. Entre os extremos o valor de z/Dc_{eq} será em função da coordenada axial.

O Nusselt médio será um valor entre a entrada e a seção transversal de posição genérica z_{ad} . Supondo-se uma média aritmética teremos:

$$Nu_{Rmédio} = \frac{(Nu_{Fzad} + Nu_{F0})}{2}, \text{ ou}$$
$$Nu_{Rzad} = 2.Nu_{Fmédio} - Nu_{F0}$$
(3-79)

Com isto, o nº de Nusselt na seção de posição z_{ad} será:

$$Nu_F = 0.072 \operatorname{Re}_F^{0.8} \cdot \operatorname{Pr}_F^{(1/3)} \cdot (z / Dc_{eq})^{-0.054} - 0.036 \operatorname{Re}_{F0}^{0.8} \cdot \operatorname{Pr}_{F0}^{(1/3)} \cdot 10^{-0.054}$$
(3-80)

Os valores de Pr_{F0} e Re_{F0} nas condições de entrada do reator são:

$$\Pr_{F0} = Cp_{F0}.\mu_{F0} / \lambda_{F0}$$
(3-81)

$$\operatorname{Re}_{F0} = 4.m_F.Dc_{eq} / [\pi.(D_C^2 - (D_t + 2e)^2.\mu_{F0}]$$
(3-82)

Sendo:

$$\alpha_{we}$$
Coeficiente de filme na parede externakcal/(m².h.K) λ_F Condutividade térmica do fluido térmicokcal/(m.h.K) μ_F Viscosidade do fluido térmicokg/(m.h) Cp_F Calor específico mássico do fluido térmicokcal/(kg.K) D_C Diâmetro interno da carcaçam Dc_{eq} Diâmetro equivalente da carcaçam m_F Vazão mássica do fluido térmicokg/h u_F Velocidade do fluido térmicokg/h ρ_F Massa específica do fluido térmicokg/m³

\Pr_F	Número de Prandtl referido ao fluido térmico
Nu_F	Número de Nusselt referido ao fluido térmico
Re _F	Número de Reynolds referido ao fluido térmico

3.3.8 Coeficiente Global de Transferência de Calor

O coeficiente global de transferência de calor (U) é definido por:

$$\frac{1}{U'} = \frac{1}{\alpha i} + \frac{e}{\lambda_t} \frac{A_{\text{int}}}{A_{\text{medl}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{we}}} \frac{A_{\text{int}}}{A_{\text{ext}}}$$
(3-83)

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_{wi}} + \frac{Dt}{8\lambda_{er}}$$
(3-84)

$$A_{medl} = \frac{\left(A_{int} - A_{ext}\right)}{\ln\left(\frac{A_{int}}{A_{ext}}\right)}$$
(3-85)

$$A_{ext} = \pi (D_t + 2e)L \tag{3-86}$$

$$A_{\rm int} = \pi D_t L \tag{3-87}$$

$lpha_{_i}$	Coeficiente de filme interno efetivo	kcal/(m ² .h.K)
$lpha_{_{wi}}$	Coeficiente de filme na parede interna	kcal/(m ² .h.K)
$lpha_{_{we}}$	Coeficiente de filme na parede externa	kcal/(m ² .h.K)
$\lambda_{_{er}}$	Condutividade térmica efetiva radial	kcal/(m.h.K)
$\lambda_{_F}$	Condutividade térmica do fluido térmico	kcal/(m.h.K)
$\lambda_{_t}$	Condutividade térmica do material do tubo	kcal/(m.h.K)

$ ho_{\scriptscriptstyle F}$	Massa específica do fluido térmico	kg/m
μ_l	Viscosidade dinâmica do líquido reagente	kg/(m.h)
$A_{\rm int}$	Área de transf. de calor do lado interno do tubo	m ²
A _{est}	Área de transf. de calor do lado do fluído térmico	m ²
A_{medl}	Área de transf. de calor média logarítmica	m ²
Cp_F	Calor específico do fluído térmico	kcal/(kg.K)
Dc_{eq}	Diâmetro equivalente da carcaça	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
е	Espessura do tubo do reator	m
L	Comprimento do reator	m
Nu_F	Número de Nusselt referido ao fluido térmico	
Pr _F	Número de Prandtl referido ao fluido térmico	
Re _F	Número de Reynolds referido ao fluido térmico	
U'	Coeficiente global de transferência de calor	kcal/(m ² .h.K)
u_F	Velocidade do fluído térmico	m/h
Z.	Comprimento axial adimensional do reator	

3.3.9 Queda de Pressão no Leito

Embora neste trabalho o reator estudado não seja do tipo PBR optou-se por manter a equação de Ergun (1952) para se determinar a perda de carga. Esta equação é a mais utilizada em softwares de projeto de reatores e se mostrou adequada para o sistema considerado neste trabalho. Em termos de grupos adimensionais pode ser escrita como:

$$\frac{[P_0 - P_L].\rho_l}{G_M^2} \cdot \left(\frac{D_p}{L}\right) \cdot \left(\frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon}\right) = \frac{150(1 - \varepsilon).\mu_l}{(D_p G_M)} + 1,75$$
(3-88)

A equação acima é apresentada por vários autores entre Hill (1977). Para uso no software foi necessário colocá-la na forma diferencial e com uma constante de ajuste de unidades C₁:

.

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{1}{C_1} \cdot \frac{G_M^2}{D_p \rho_l} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B^3} \left[\frac{150(1 - \varepsilon_B)\mu_l}{D_p G_M} + 1,75 \right]$$
(3-89)

$$\rho_l$$
Densidade da mistura líquidakg/m³ G_M Velocidade de fluxo mássico do líquido reagentekg/(m².h) D_p Diâmetro da partícula do catalisadorm L Comprimento do reatorm μ_l Viscosidade dinâmica do líquidokg/(m.h) P Pressãoatm P_0 Pressão inicialatm P_L Pressão no comprimento L atm ε Porosidade do leitoConstante de ajuste das unidades

3.4 Método Numérico de Solução (Método das Linhas)

Várias são as técnicas numéricas disponíveis para solução de modelos de reatores representados por um sistema de equações diferenciais parciais (EDPs). A solução numérica deste tipo de sistemas envolve normalmente uma discretização das variáveis espaciais tal que as EDPs sejam convertidas em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs). As técnicas de discretização mais populares são diferenças finitas e colocação ortogonal. O método de diferenças finitas mais difundido para reatores estacionários é o de Cranck-Nicholson.

Com relação a colocação ortogonal, este método está contido na classe geral de técnicas de aproximação conhecidas como métodos dos resíduos ponderados, o qual também inclui os métodos de Galerkin, Integral, Mínimos Quadrados e Momentos como casos especiais. As variáveis envolvidas são expandidas em termos de uma função tentativa polinomial e as EDPs são satisfeitas nos pontos discretos ou pontos de colocação os quais resultarão num conjunto de EDOs.

Para este trabalho foi empregado o método das linhas (Maciel Filho, 1989) e o método da colocação ortogonal com base no trabalho realizado por Domingues (1992).

O método das linhas (Maciel Filho, 1989) empregado para a solução final das equações do modelo é a composição do método da colocação ortogonal na direção radial com o método de Runge-Kutta padrão (integração explícita passo a passo) de quarta ordem na direção axial.

Domingues (1992) adotou o método da colocação ortogonal padrão formalizado por Villadsen & Michelsen (1978), sendo necessário, portanto, adimensionalizar a coordenada radial, a temperatura e concentração do ácido acrílico, além da coordenada axial e da pressão. Com isso obteve-se um modelo matemático que, para ser discretizado necessitava ainda de uma outra transformação: a variável "r" foi transformada em uma variável radial quadrática adimensional "u", de modo a eliminar uma indeterminação do tipo "zero sobre zero" que ocorreria para r=0 nos termos $\partial C / (r\partial r)$ e $\partial T / (r\partial r)$, já que as condições de simetria, impõe derivadas primeiras nulas no eixo do reator. Foram fixados valores nulos para ALFA e BETA, os expoentes dos pesos que figuram na expressão da definição dos polinômios de Jacobi. Com isso foi possível obter quadraturas (integrais numéricas) imediatamente a partir dos pesos Gaussianos e das mesmas raízes do polinômio nodal disponíveis para colocação.

3.4.1 Adimensionalização do Sistema de Equações Diferenciais Parciais (SEDP)

Retomando-se o modelo do item 3.3.1:

- Balanço de Massa para o Ácido Acrílico (Transferência de Massa Intra - Sistema)

$$\mu_s \frac{\partial C}{\partial z} = D_{er} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial C}{r \partial r} \right) - r_A \tag{3-22}$$

- Balanço de Energia no Tubo (Transferência de Calor Intra - Sistema)

$$\mu_{s}\rho_{l}Cp_{l}\frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{er}\left(\frac{\partial^{2}T}{\partial r^{2}} + \frac{\partial T}{r\partial r}\right) + \left(-\Delta H_{R}\right)r_{A}$$
(3-23)

- Balanço de Energia do Fluído Térmico (Transferência de Calor Inter - Sistemas)

$$\frac{dQ}{dz} = U' \pi D_t \left(T_{NT} - T_F \right) \tag{3-24}$$

- Condições de Contorno

iniciais:
$$\forall r, z = 0 \Rightarrow C = C_0, T = T_0, Q = 0$$

simetria: $\forall z, r = 0 \Rightarrow \partial C / \partial r = 0, \partial T / \partial r = 0$
fronteira: $\forall z, r = R_t \Rightarrow \partial C / \partial r = 0, \lambda_{er} (\partial T / \partial r) = -\alpha_{Wi} (T_{NT} - T_W)$ (3-25)

onde:
$$(1/U') = 1/\alpha_{wi} + A_1/(\alpha_{We}.Ar) + eA_1/(\lambda_t.A_{ml})$$
 (3-26)

 $R_t = D_t / 2$ = raio interno dos tubos.

- Queda de Pressão

A queda de pressão será avaliada por uma equação da forma:

$$\frac{dP}{dZ} = f(\varepsilon, \rho_l, G_M, \mu_l)$$
(3-27)

As grandezas que figuram nas equações diferenciais acima se encontram nas seguintes unidades:

С	Concentração molar de ácido acrílico	kmol/m ³
Е	Fração vazia do leito, porosidade	
D _{er}	Difusividade efetiva radial	m ³ /m.h
μ_s	Velocidade superficial	$m^3/m^2.h$
r_A	Taxa de reação do ácido acrílico por unidade de volume	kmol/m ³ .h
$\lambda_{_{er}}$	Condutividade térmica efetiva radial	kcal/ mhK
$ ho_l$	Densidade do líquido reagente	kg/m ³
Cp_l	Capacidade calorífica do líquido reagente	kcal/kg.K
ΔH_R	Entalpia de reação molar	kcal/kmol
Cp_F	Capacidade calorífica do fluido térmico	kcal/kg.K
T_F	Temperatura do fluido térmico	Κ
U	Coeficiente Global de transferência de calor	kcal/hm ² K
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
е	Espessura do tubo do reator	m
$lpha_{\scriptscriptstyle Wi}$	Coeficiente de filme na parede interna	kcal/hm ² K
$\alpha_{_{we}}$	Coeficiente de filme na parede externa	kcal/hm ² K

Sejam as seguintes definições das variáveis adimensionais:

$G = (C_0 - C) / C_0$	Concentração de ácido acrílico adimensionalizada
$z_{ad} = z / L$	Comprimento adimensionalizado (L = comprimento do tubo)
$P_{ad} = P / P_0$	Pressão adimensionalisada
$u = (r/R_t)^2$	Raio adimensionalizado quadrático
$\theta_l = T / T_0$	Temp. adimensionalizada (θ_{lm} é a temp. adim. média radial)
$\theta_{F} = T_{F} / T_{0}$	Temp. do fluido térmico adimensionalizada
$\theta_{W} = T_{W} / T_{0}$	Temp. da parede adimensionalizada

O modelo descrito pelas equações acima, já adimensionalizado, tendo sofrido agrupamento dos parâmetros e mudança da variável da dimensão radial (de r para u) resulta:

- Balanço mássico para ácido acrílico

$$\frac{\partial G}{\partial z_{ad}} = 4B_1 \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial u} + u \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial u^2}\right) + B_2 \cdot r_A$$
(3-90)

- Balanço de energia no tubo

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial z_{ad}} = 4B_3 \cdot \left(\frac{\partial \theta_l}{\partial u} + u \cdot \frac{\partial^2 \theta_l}{\partial u^2}\right) + B_4 \cdot r_A$$
(3-91)

- Balanço de energia do fluido térmico

$$\frac{dQ}{dz_{ad}} = B_5 \cdot \left(\theta_{NT} - \theta_F\right) \tag{3-92}$$

- Queda de Pressão

$$\frac{dP_{ad}}{dz_{ad}} = B_7 \tag{3-93}$$

com as condições de contorno:

iniciais:
$$\forall u, z_{ad} = 0 \Rightarrow G = 0, \theta_l = 1, Q = 0$$

simetria: $\forall z_{ad}, u = 0 \Rightarrow \partial G / \partial u \notin \text{finita}, \ \partial \theta_l / \partial u \notin \text{finita}$
fronteira: $\forall z_{ad}, u = 1 \Rightarrow \partial G / \partial u = 0, \partial \theta_l / \partial u = -B_6 (\theta_{lNT} - \theta_W) / 2$ (3-94)

onde os fatores b_i acima se compõe das grandezas já descritas:

$$B_{1} = D_{er} . L / (u_{s}R_{t})^{2}$$

$$B_{2} = L / (u_{s}C_{0})$$

$$B_{3} = \lambda_{er} . L / (R_{t}^{2} . u_{s} . \rho_{t} . Cp_{t})$$

$$B_{4} = (-\Delta H_{R}) . L / (u_{s} . \rho_{t} . Cp_{t} . T_{0})$$

$$B_{5} = \pi . U' . L . D_{t} / (W_{F} . Cp_{F})$$

$$B_{6} = \alpha_{wi} . D_{t} / \lambda_{er}$$

$$B_{7} = (P_{0} / L) . (dP / dz), \text{ onde } dP / dz < 0 \text{ é dado por Ergun, eq. 3-89}$$
(3-95)

3.5 Conversão Fracional do ácido Acrílico Vs. Concentração Adimensionalizada

A equação da taxa foi escrita e calculada a partir da conversão fracional X do reagente limitante (ácido acrílico). As equações diferenciais serão escritas usando a variável G, concentração adimensional do ácido acrílico. A conversão fracional é conveniente para o uso no balanço material local. Assim durante a execução dos cálculos para integração das equações modelo serão feitas conversões de G para X e vice-versa.

A concentração adimensional do ácido acrílico foi definida por:

$$G = \left(C_0 - C\right) / C_0$$

Podemos definir C:

$$C = \frac{1}{V_m}$$

onde:

С	Concentração molar	kmol/m ³
п	Número de moles do ácido acrílico	moles
V_m	Volume molar da mistura	m ³ /kmol

Para o cálculo do volume molar médio da mistura líquida da mistura utilizou-se a equação modificada de Rackett (Reid, Prausnitiz e Pouling, 1987):

$$V_m = R\left(\sum_i \frac{x_i T_{ci}}{P_{ci}}\right) z_{RA_m}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}$$
(3-28)

$$z_{RA_m} = \sum_i x_i Z_{RA_i} \tag{3-29}$$

 $T_r = T / T_{cm}$, sendo T_{cm} calculado através das equações 3-30, 3-31, 3-32 e 3-33 conforme demonstrado no item 3.3.2.

onde:

R	Constante dos gases	$(atm. m^3)/(kmo$	l.K)
x _i	Fração molar do componente i na mistura líquida		
T_{ci}	Temperatura crítica do componente i]	K
T_{cm}	Temperatura crítica média da mistura]	K
T_r	Temperatura reduzida		
T_l	Temperatura da mistura líquida]	K
P_{ci}	Pressão crítica do componente i	á	atm
Z _{RAi}	Fator de compressibilidade Racket do componente	i	

 $Z_{\rm RAm}$ Fator de compressibilidade Racket da mistura líquida

Seja
$$C = \frac{1}{V_m}$$
,

$$C_i = \frac{1}{V_m} . x_i \ e \ C_{0i} = \frac{1}{V_m} . x_{0i}$$

Sendo a conversão fracional X definida por:

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0}$$
(3-96)

e admitindo-se que, por tratar-se de uma mistura líquida onde a pressão influencia muito pouco na densidade ou no volume molar, e considerando a baixa variação de temperatura durante a reação, foi assumido que G=X.

Seja "csi" o avanço da reação. Sejam também os índices abaixo, para cada uma das espécies presentes no líquido reagente:

i	espécie	
1	Ácido Acrílico	
2	Água	
3	Etanol	
4	Acrilato de Etila	

Da estequiometria da reação:

 $C_3H_4O_2$ + C_2H_6O \Leftrightarrow $C_5H_8O_2$ + H_2O

Podemos fazer um balanço molar via avanço "csi". Assim, num dado ponto do reator, onde o avanço tenha atingido o valor "csi", as vazões molares das espécies serão:

$$n_{1} = n_{10} - csi$$

$$n_{2} = n_{20} + csi$$

$$n_{3} = n_{30} - csi$$

$$\underline{n_{4}} = \underline{n_{40}} + csi$$

$$F = F_{0} = vazão molar total$$

Assim, dadas as frações molares na alimentação,

x ₁₀	(ácido acrílico)
x ₂₀	(água)

- x₃₀ (etanol)
- x_{40} (acrilato de etila)

e vazão molar da alimentação, F_0 , e conhecido numa seção transversal do reator o vetor das concentrações ácido acrílico nos pontos de colocação j, G_j , deseja-se obter o vetor das frações molares:

 $egin{array}{c} X_{1(j)} \ X_{2(j)} \ X_{3(j)} \ X_{4(j)} \end{array}$

O avanço $csi_j = X_j \cdot n_{10}$ é obtido com $n_{10} = x_{10} \cdot F_0$ e com a equação 3-96. Finalmente, com $F_j = F_0 + csi_j$ e com $n_{ij} = n_{i0} + v_i \cdot csi$, obtem-se:

$$x_{1j} = n_{1j}/F_j$$

 $x_{2j} = n_{2j}/F_j$
 $x_{3j} = n_{3j}/F_j$
 $x_{4j} = n_{4j}/F_j$

que são as frações molares de todas as espécies em cada ponto de colocação.

3.6 Discretização do SEDP por Colocação Ortogonal (C.O.)

A discretização da dimensão radial quadrática "u" em NT pontos do colocação consiste em substituir as derivadas parciais em relação a "u" de cada grandeza em jogo (neste problema concentrações e temperaturas), pelo produto de uma matriz de discretização por um vetor composto pelos valores que a variável derivada assume em cada ponto de colocação. Assim, para uma grandeza qualquer H:

$$\{dH / du\}_{j} = \sum_{i=1}^{NT} A_{ji} \cdot H_{i}; \qquad \{d^{2}H / du^{2}\}_{j} = \sum_{i=1}^{NT} B_{ji} \cdot H_{i}$$
(3-97)

Reescrevendo as equações 3-90 e 3-91 com estas substituições, e lembrando que nos pontos de colocação j=1 e j=NT valem as condições de contorno 3-94, obtém-se o SEDO:

j=1 : (eixo do reator, u=0)

$$\frac{dG_1}{dz_{ad}} = 4B_{11} \sum_{i=1}^{NT} (A_{11}.G_i) + B_{21}.r_{A1}$$
(3-98)

$$\frac{d\theta_{l1}}{dz_{ad}} = 4B_{31} \sum_{i=1}^{NT} \left(A_{1i} \cdot \theta_{gi} \right) + B_{41} \cdot r_{A1}$$
(3-99)

j=2,...,NT-1 : (pontos de colocação internos)

$$\frac{dG_j}{dz_{ad}} = 4B_{1j} \left\{ \sum_{i=1}^{NT} \left(A_{1j} \cdot G_i \right) + u_j \sum_{i=1}^{NT} \left(B_{ji} \cdot G_i \right) \right\} + B_{2j} \cdot r_{Aj}$$
(3-100)

$$\frac{d\theta_{lj}}{dz_{ad}} = 4B_{3j} \left\{ \sum_{i=1}^{NT} \left(A_{1j} \cdot \theta_{gi} \right) + u_j \sum_{i=1}^{NT} \left(B_{ji} \cdot \theta_{gi} \right) \right\} + B_{4j} \cdot r_{Aj}$$
(3-101)

j=NT : (próximo à parede do tubo interno, u=1)

$$\frac{dG_{NT}}{dz_{ad}} = 4B_{1,NT} \left\{ \sum_{i=1}^{NT} \left(B_{NT,i} \cdot G_i \right) \right\} + B_{2,NT} \cdot r_{ANT}$$
(3-102)

$$\frac{d\theta_{lj}}{dz_{ad}} = 4B_{3,NT} \left\{ \frac{-B_6}{2} \left(\theta_{gNT} - \theta_w \right) + \sum_{i=1}^{NT} \left(B_{NT,i} \cdot \theta_{gi} \right) \right\} + B_{4,NT} \cdot r_{ANT}$$
(3-103)

Qualquer j:

$$\frac{dQ}{dz_{ad}} = B_5(\theta_{INT} - \theta_F)$$
(3-104)

$$\frac{dP_{ad}}{dz_{ad}} = B_7 \tag{3-105}$$

O SEDO acima contém 2*NT+2 equações diferenciais ordinárias. Assim, para por exemplo, 5 pontos de colocação incluindo eixo e parede, a integração por um método de Runge-Kutta de quarta ordem compreenderá um SEDO com 12 equações. Resolver um SEDP pelo método das linhas nada mais é do que transformá-lo num SEDO substituindo cada uma das EDP por um conjunto de "NT" EDO dentro do qual já são consideradas as condições de contorno referidas ao primeiro e ao último ponto de colocação. O problema da condição de fronteira é assim substituído por um problema de valor inicial, como pode ser constatado pela observação das equações 3-98 a 3-103: conhecidas as concentrações G_i, as temperaturas O_{li}, e conhecidas as matrizes A e B pode se avaliar cada um dos b_j e a taxa r_A, e assim todo o lado direito das equações é conhecido. Prossegue-se então via Runge-Kutta para obtenção das temperaturas e das composições em cada um dos NT pontos de colocação. Para obter os b_i e a taxa r_A é necessário reavaliar, a cada mudança de temperatura e composição, as propriedades físicas de substância pura e de mistura. Cada passo do Runge-Kutta de quarta ordem exige quatro chamadas às sub-rotinas de avaliação de propriedades físicas e parâmetros de transporte.

O método das linhas (colocação ortogonal + Runge Kutta) aqui aplicado é decisivo na obtenção da performance das simulações, permitindo obter resultados detalhados em um computador pessoal. É mostrado neste trabalho a necessidade do cálculo rigoroso das propriedades físicas, incluindo suas variações durante a integração ao longo do reator.

3.7 Método de Integração do Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (SEDO)

Resolver um conjunto de equações diferenciais parciais (EDP) usando colocação ortogonal na radial e integração por Runge-Kutta na axial é associar a cada EDP um conjunto de NT (número total de pontos de colocação incluindo os pontos extremos) equações diferenciais ordinárias (EDO) obtidas por discretização na radial, integrando em seguida estas NT EDO's e mais as outras EDO's do modelo (perda de carga, balanço térmico do fluido de aquecimento) simultaneamente na axial por um método tipo Runge-Kutta. Este modelo tem 2 EDP's, e duas EDO's, além de dezenas de equações algébricas que devem ser manipuladas durante a integração. As EDP's representam as variações locais de concentração de ácido acrílico e da temperatura.

Para resolver este modelo criou-se um vetor VAR(M) que contem empilhadas as concentrações e as temperaturas adimensionalizadas em cada ponto de colocação, o calor trocado com o fluido de aquecimento e a pressão do líquido. Há portanto M=(2.NT+2) elementos neste vetor. O vetor VAR(M) assume um valor a cada posição axial durante a integração por Runge-Kutta de quarta ordem . Para tanto este valor é avaliado 4 vezes por passo do método, sendo necessária a obtenção de propriedades físicas atualizadas em cada uma destas avaliações. Duas sub-rotinas são responsáveis pelos cálculos de todas as propriedades físicas de substância pura e de mistura.

Parâmetros de transferências de calor e massa (excetuando o coeficiente externo de convecção) são avaliados em uma sub-rotina específica. O balanço material local (em z e em r) transformando conversão local em composição local também é executado 4 vezes por passo de integração. A taxa de reação local r_A também é avaliada constantemente e conta com rotina própria. A "amarração" entre as várias EDO originadas na discretização das duas EDP é feita através de outra sub-rotina, que manipula as matrizes de discretização obtidas nas sub-rotinas DFOPR e JCOBI (Villadsen & Michelsen, 1978), de onde se extraem também os pesos w_i das quadraturas de Gauss-Jacobi.

O algoritmo tipo Runge-Kutta de quarta ordem empregado obtém a cada passo de integração uma matriz RK (io,M) sendo "io" o indicador de ordem (io=1,2,3,4) e "M" o indicador da EDO integrada (M=1,2,...,2.NT+2).

Apresentam-se a seguir as etapas de execução do algoritmo de integração do tipo Runge-Kutta.

1- Avaliação de todos os $dVAR(i)/dz_{ad}$ obtendo os RK(1,i) no ponto z_{ad} , i=1,2,...,M. Para tanto, chamada às sub-rotinas BALANC, TAXA, CPDHR, PROPR, e EQDIF.

 $i = 1,...,NT \rightarrow NT$ valores de G, concentração adimensionalizada de ác. acrílico

 $i = NT+1,...,2NT \rightarrow NT$ valores de θ_i , temperatura adimensionalizada

 $i = 2NT+1 \rightarrow$ calor transferido ao fluido de aquecimento

 $i = 2NT+2 \rightarrow pressão adimensional do líquido$

2 - Incremento do vetor VAR(i) com (0.5.dz_{ad}.RK(1,i))

3 - Reavaliação de todos os $dVAR(i)/dz_{ad}$ obtendo os RK(2,i) (nova chamada a todas as sub-rotinas acima)

4 - Incremento do vetor original VAR(i) com (0.5.dz_{ad}.RK(2,i))

5 - Reavaliação de todos os $dVAR(i)/dz_{ad}$ obtendo os RK(3,i) (nova chamada às sub-rotinas)

6 – Incremento do vetor original VAR(i) com $(dz_{ad}.RK(3,i))$

 $7 - Reavaliação de todos os dVAR(i)/dz_{ad}$ obtendo os RK(4,i) (nova chamada às sub-rotinas)

8 - Cálculo das médias ponderadas dVAR(i):

 $dVAR(i) = (1/6) dz_{ad} \{ RK(1,i) + 2RK(2,i) + 2RK(3,i) + RK(4,i) \}$

9 – Obtenção do vetor VAR(i)no ponto $(z_{ad}+dz_{ad})$:

 $VAR(i)_{novo} = VAR(i)_{original} + dVAR(i)$

 $10 - \text{Com o novo } z_{ad} = (z_{ad} + dz_{ad})$, recomeçar.

3.8 Método de Integração Numérica (Quadratura) para Cálculo de Médias Radiais.

Embora o leito catalítico seja representado por um modelo bidimensional, os dois parâmetros efetivos de dispersão são constantes na dimensão radial, e para seu cálculo necessitam da avaliação de propriedades físicas médias representativas da seção transversal. Neste item descreveremos o método adotado para obtenção de tais médias radiais.

Média radial de uma Grandeza T – Froment & Bischoff (1990) recomendam, para as grandezas cujas médias radiais devam ser calculadas num reator de leito fixo bidimensional, que se proceda ao cálculo destas médias radiais (temperatura média ou propriedades físicas médias, p. ex.) como descreve-se abaixo.

Para uma grandeza qualquer, digamos T, definida e contínua numa espécie S, podemos fazer um cálculo da média T_{med} em S pela integração:

$$T_{med} = \frac{1}{S} \int_0^S T.dS$$

Para uma superfície circular e T = T(r), ou seja, a grandeza T é só função do raio, teremos a particularização abaixo:



Secção Transversal: $S = \pi Rt^2$

Elemento de Área: $dS = 2.\pi$.rdr

$$T_{med} = \frac{1}{\pi . Rt^2} \int_0^{Rt} T.2.\pi . rdr$$

Usando uma variável adimensional para o raio x = r / Rt resulta

$$T_{med} = \frac{1}{Rt^2} \int_0^{Rt} T.2.(x.Rt).d(Rtx)$$

ou finalmente

$$T_{med} = \int_0^1 T.d(x^2)$$

Durante a execução dos cálculos trabalhou-se com o sistema de equações diferencias adimensionalizado, e como já visto acima, empregou-se uma variável radial adimensionalizada quadrática, definida por

$$u = x^2 = r^2 / Rt^2$$

Com isso, o cálculo da grandeza média T_{med} fica:

$$T_{med} = \int_0^1 T.du$$

Método de Integração Numérica – As mesmas rotinas que geram nos programas as matrizes de discretização e as raízes do polinômio ortogonal de Jacobi geram pesos Gaussianos para integração numérica. A integração numérica é feita neste trabalho para o cálculo de médias radiais por integração de superfície. Nos cálculos dispõe-se num determinado instante de valores pontuais de, por exemplo, temperatura. Os valores disponíveis são as temperaturas em cada ponto de colocação, ou seja, numa coordenada "u_j" bem definida. O valor representativo para a média radial destas temperaturas é dado pelo método de quadratura, que no caso deste trabalho empregou-se a quadratura de Gauss-Jacobi (Villadsen & Michelsen, 1978).

A quadratura de Gauss-Jacobi permite escrever:

$$\int_{0}^{1} u^{ALFA} . (1-u)^{BETA} . T(u) . du = \sum_{i=1}^{NT} T(u_{i}) . w_{i}$$

onde wi são os pesos Gaussianos de quadratura, definidos por

$$w_i = \int_0^1 \ell_i(u) . u^{BETA} . (1-u)^{ALFA} . du$$

 ℓ_i são os polinômios interpoladores de Lagrange definidos por:

$$\ell_{i} = \frac{p_{NT} + 1(u)}{(u - u_{i})p'_{NT} + 1(u_{i})}$$

Nestas equações p_{NT+1} é um polinômio de Jacobi com coeficiente principal unitário, ou polinômio nodal, e u_i são as NT raizes do polinômio $P_{NT}(u)$ de grau NT definido pelo sistema de equações:

$$\int_{0}^{1} u^{ALFA} . (1-u)^{BETA} . u^{j} . P_{NT}(u) . du = 0; \qquad j = 1, ..., NT-1$$

Para ALFA=BETA=0 tem-se o cálculo da grandeza média T_{med} dado por:

$$T_{med} = \sum_{i=1}^{NT} T_i . w_i$$

3.9 Conclusões

Neste capítulo foi reunida toda a informação necessária à modelagem do reator. As equações da cinética referentes as constantes e a taxa de reação foram apresentadas, bem como a conversão no equilíbrio pela temperatura média em que a reação é conduzida. Os parâmetros de dispersão efetivos foram convenientemente definidos. Discutiu-se o modelo matemático do reator pseudo-homogêneo bidimensional. O SEDP resultante foi reduzido a um SEDO por discretização da dimensão radial em NT pontos de colocação. Descreveu-se a maneira pela qual serão calculadas as propriedades físicas da mistura líquida e do fluido térmico de aquecimento. No próximo capítulo, este trabalho será utilizado na predição do desempenho do reator proposto.

Capítulo 4

Simulação do Reator em Regime Estacionário

Neste capítulo será apresentada a simulação em regime estacionário do modelo apresentado no capítulo três. Este estudo visa conhecer quais parâmetros afetam de forma mais significativa o comportamento estacionário do reator, uma vez que este conhecimento é fundamental quando se deseja definir procedimentos operacionais que levem a um alto desempenho do reator.

Esta simulação foi realizada usando-se um software desenvolvido na linguagem Fortran (PFR.for) a partir do modelo e das técnicas numéricas descritas no capítulo anterior, bem como os cálculos das propriedades físicas e os coeficientes de transferência de calor. O algoritmo simplificado deste programa é representado esquematicamente na figura 4.1.

4.1 Considerações sobre o Reator Tubular

Tudo o que será visto neste capítulo se refere a um reator de duplo tubo com fluxo de aquecimento co-corrente. A extensão ao reator multitubular poderá ser realizada sem problemas, uma vez que, trata-se de um reator de fluxo paralelo do lado do casco. Nesta situação um único tubo pode representar todo o feixe tubular se desprezarmos os efeitos de entrada do fluido térmico no casco, o que é possível para reatores longos. A inexistência de chicanas coloca todos os tubos em igualdade de condições, neste caso.

Com isto, um único valor do coeficiente de transferência de calor por convecção do lado do fluído térmico é suficientemente representativo de toda uma seção transversal do lado casco. Com igualdade de composição e estado térmico em todos os pontos da seção de entrada, o líquido evoluirá identicamente em todos os tubos do feixe. Bastará então, neste caso particular, estudar um único tubo para se poder prever precisamente o comportamento de todo o feixe. A única correlação a ser feita na extrapolação de uma para vários tubos se refere a correlação do cálculo do coeficiente de convecção externo, Domingues (1992).



Figura 4.1 - Fluxograma Simplificado do Programa PFR.for

4.2 Regime Estacionário

O estudo do comportamento do reator em regime estacionário é de grande importância para que se possa compreender quais parâmetros mais influenciam em uma determinada condição de operação e de projeto e de que forma eles atuam sobre o comportamento do reator. Isso é fundamental para um posterior estudo dinâmico do mesmo, bem como, para se alcançar um ótimo desempenho do reator. As simulações em regime estacionário visam o estudo da sensibilidade do reator frente as variações de propriedades físico-químicas, coeficientes de transferência de calor e massa, composição e parâmetros operacionais e de projeto.

4.3 Dados do Modelo Matemático e do Programa

O programa utilizado estará avaliando todas as propriedades físicas das substâncias puras e da mistura, entalpia da reação, taxa de reação e parâmetros de transporte de calor e massa e de todas as equações diferenciais ordinárias quatro vezes por passos de integração. Segue abaixo de forma resumida os parâmetros do programa/modelo:

Número de Pontos de Colocação	NT=5
Número de Passos de Integração Axial	NP=1000
Número total de Equações Diferenciais	4
Número total de Equações Diferenciais Ordinárias	2

Conforme já exposto no capítulo anterior as equações diferenciais correspondem ao balanço material intra-sistema (referente ao ácido acrílico), balanço de energia intrasistema (dentro do tubo), balanço de energia inter-sistemas (entre o tubo e a carcaça) e queda de pressão.

4.4 Condições Operacionais e de Projeto

Neste tópico iremos executar o programa com as condições pré-estabelecidas de projeto com o objetivo de perceber os primeiros resultados gerados pelo programa. Um dos parâmetros a serem definidos será com relação ao excesso de etanol. Conforme observado no item 3.2.1 um excesso de 50 % de etanol leva a conversão ótima da reação, porém foi necessário avaliar o comportamento da etapa de separação da mistura reacional em função deste excesso de etanol. Por tratar-se de uma reação reversível, a corrente que deixa o reator contém as matérias primas não reagidas e os produtos formados, composição esta que implica em um sistema de separação com várias operações unitárias, como será visto nos próximos capítulos.

A avaliação procedeu-se simulando o reator para uma razão molar de ácido acrílico e etanol de 1:1 e posteriormente de 1:1,5.

4.5 Simulação do Reator para uma Razão Equimolar de Ácido Acrílico e Etanol (Caso 1)

Como primeiro passo procurou-se encontrar o comprimento otimizado do reator, ou seja, o que oferece o melhor nível de conversão para determinados parâmetros de operação e de projeto. Nas simulações não serão alterados o diâmetro e a espessura do tubo, bem como o diâmetro da carcaça. Os parâmetros de projeto considerados encontram-se na tabela 4.1

Parâmetros	Unidades	Valores
Diâmetro do tubo (D _t)	m	0,017272
Diâmetro da carcaça (D _c)	m	0,0198628
Espessura do tubo (e)	m	0,000889

TABELA 4.1 – Dados de projeto do reator– Programa PFR.FOR

As características das partículas do leito também não sofrerão alterações durante as simulações. Por se tratar de um reator PFR os coeficientes de transferência de massa e calor na radial, que são os mais afetados pela característica do leito são praticamente desprezíveis, conforme já comentado no capitulo três, em função do meio reacional se tratar de um líquido a baixas temperaturas. Ao contrário, nos reatores PBRs em que ocorrem reações exotérmicas a altas temperaturas catalisadas por estas partículas, parâmetros como a posição "hot spot" e a condutividade térmica poderão ser sensíveis as características do leito.

A titulo de informação, a tabela 4.2 apresenta as características das partículas do leito utilizadas no programa. Trata-se de partículas inertes geralmente utilizadas como suporte em catalisadores sólidos.

Parâmetros	Unidades	Valores
Temperatura de entrada do líquido (ácido acrílico + etanol) (T_0)	°C	80,00
Temperatura de entrada do fluído térmico (aquecimento) (T_{F0})	°C	80,00
Pressão de entrada do líquido (P ₀)	atm	1,0
Velocidade Mássica do líquido (G _{M0})	kg/m ² .h	4500,00
Relação molar ácido acrílico - etanol		1:1
Vazão do fluido térmico de aquecimento (m _F)	kg/h	10,0
Porosidade do leito catalítico (<i>e</i>)		0,4
Diâmetro da partícula (D _p)	m	0,002
Condutividade térmica da partícula (λ_p)	Kcal/(hmK)	7,0

TABELA 4.2 – Dados de operação do reator-Programa PFR.FOR

A temperatura escolhida para a primeira simulação foi 80 °C. A mistura equimolar contendo todas as substâncias a uma atmosfera de pressão permanece na fase liquida até 86 °C. Portanto, por uma questão de segurança optou-se por não trabalhar com uma temperatura um pouco menor, embora a conversão seja maior quanto maior a temperatura. Com relação a pressão, por tratar-se de uma reação em fase líquida onde a pressão praticamente não interfere no equilíbrio da reação o processo será operado a 1 atm. Impôsse durante toda a simulação que as temperaturas de entrada do fluido térmico e do liquido fossem idênticas, o que é facilmente obtido na prática.

Uma vez definidas as condições iniciais de operação e projeto foram executadas várias simulações variando-se o comprimento do reator. Os resultados obtidos de conversão são mostrados na figura 4.2:



Figura 4.2 – Conversão da reação para vários comprimentos de reator na temperatura inicial de 80 °C (Caso 1)

Esta análise foi realizada variando-se o comprimento do tubo e mantendo-se em todas as simulações as temperaturas de entrada do ácido acrílico e do etanol a 80 °C.

Observando-se os resultados das simulações na figura 4.2 concluímos que o aumento no comprimento do reator é benéfico até certo ponto, além do qual passa a ter pouca influência na conversão da reação. O comprimento otimizado está na faixa de 9,0 m. Do ponto vista de engenharia, como não se poderá evitar um processo de separação na seqüência da reação, não é viável economicamente investir em um equipamento de grande dimensão, ou seja, o projeto será onerado para um pequeno ganho de conversão.

Considerou-se, portanto, para estas condições operacionais um comprimento de 9,5 m, obtendo-se uma conversão de 58,3 %. Esta conversão está um pouco abaixo da conversão teórica (61,0 %) mostrada no tópico 3.2.3 o que na prática pode ser considerado aceitável levando-se em conta que esta corrente ainda passará por um processo de separação e purificação do produto final, no caso o acrilato de etila. A figura 4.3 mostra o perfil da conversão para este caso base. Os dados mais relevantes do reator são mostrados na tabela 4.3.



Figura 4.3 – Perfil da conversão para um reator de 9,5 m de comprimento (Caso 1)
Condições de Operação	Entrada	Saída
Vazão molar total (kmol/h)	0,0178	0,0178
Vazão mássica total (kg/h)	1,05	1,05
Velocidade mássica (kg/h/m ²)	4500,0	4500,0
Temperatura da mistura reagente (°C)	80,0	78,7
Pressão da mistura reagente (atm)	1,0	0,98

TABELA 4.3 – Resultados	gerados	pelo programa	PFR.FOR	(Caso 1)
-------------------------	---------	---------------	---------	----------

Composição	Entrada	Saída
Fração molar de ácido acrílico (%)	50	20,8
Fração molar de água (%)	0	29,2
Fração molar de etanol (%)	50	20,8
Fração molar de acrilato de etila (%)	0	29,2

Propriedades da Mistura Reagente	Entrada	Saída
Calor específico molar (kcal/(kmol.K))	35,9	33,7
Massa específica (kg/m ³)	927,6	934,2
Viscosidade dinâmica (kg/(h.m))	1,66	1,39
Condutividade térmica (kcal/(h.m.K))	0,12	0,13
Peso molecular médio	59,066	59,067

Fluido Térmico	Entrada	Saída
Vazão mássica (kg/h)	10,0	10,0
Temperatura (°C)	80,00	78,87
Massa específica (kg/m3)	1013,8	1014,7
Viscosidade dinâmica (kg/(h.m))	4,72	4,79
Condutividade térmica (kcal/(h.m.K))	0,1147	0,1148
Calor específico mássico do fluido térmico (kcal/(kg.K))	0,389	0,388

Transferência de calor	Entrada	Saída
Coeficiente de convecção externa ao tubo (kcal/(h.m ² .K))	333,1	208,53
Coeficiente de convecção interna ao tubo (kcal/(h.m ² .K))	378,15	400,36
Condutividade térmica efetiva radial (kcal/(h.m.K))	1,32	1,32
Coeficiente global de transferência de calor (kcal/(h.m ² .K))	141,71	117,15



Figura 4.4 – Perfil das temperaturas do líquido reagente (Caso 1)



Figura 4.5 – Perfil da temperatura média do fluido térmico (Caso 1)



Figura 4.6 – Perfil da queda de pressão no interior do reator (Caso 1)



Figura 4.7 – Perfil do Coeficiente Global de Troca Térmica U (Caso 1)



Figura 4.8 – Condutividade Térmica Radial ao longo do reator (Caso 1)



Figura 4.9 – Coeficientes de Convecção (Interno e Externo) (Caso 1)



Figura 4.10 – Perfil da viscosidade do líquido reagente (Caso 1)



Figura 4.11 – Perfil da viscosidade do fluído térmico (Caso 1)



Figura 4.12 – Perfil da conversão nos eixos axial e radial (Caso 1)



Figura 4.13 – Perfil da temperatura nos eixos axial e radial (Caso 1)

Neste tópico foram levantadas as curvas das principais propriedades físicas e dos parâmetros de transferência de calor do reator para as condições descritas na tabela 4.3.

A figura 4.4 mostra a baixa variação de temperatura entre a parede e o eixo do reator, comportamento este, típico de reatores PFR no qual a variação temperatura ocorre de forma praticamente homogênea no seio do líquido reacional, uma vez que a catalise é homogênea. Este comportamento também é evidenciado pela figura 4.13 e reflete no perfil da conversão conforme mostrado na figura 4.12.

O perfil da conversão mostrado nas figuras 4.3 e 4.12, também é típico de um reator homogêneo, sendo que a temperatura da mistura reacional e do fluido térmico declinam proporcionalmente com a conversão, evidenciando a endotermia desta reação.

4.5.1 Influência da Temperatura na Conversão

Neste tópico são mantidas constantes todas as variáveis variando-se somente a temperatura de entrada da alimentação e do fluído refrigerante.



Figura 4.14 – Conversão da reação a várias temperaturas para um reator de 9,5 m de comprimento (Caso 1)

Não é surpresa que a conversão aumente com a temperatura pelo próprio conceito do Equilíbrio Químico. Porém esta análise é importante para sabermos se o programa responde com coerência a esta variação. Na verdade é mais uma checagem de sensibilidade para o programa.

4.5.2 Influência da Vazão do Fluido Térmico de Aquecimento



Figura 4.15 – Conversão da reação variando-se as vazões do Fluido Térmico.

Esta análise foi realizada variando-se as vazões do fluido de aquecimento mantendo-se uma mesma temperatura de 80 °C para um reator de 9,5m.

Constata-se que acima de 10 kg/h não há ganhos relativos a um aumento de vazão, ou seja, a vazão de fluido térmico já supriu a demanda de energia imposta pela reação.

4.6 Simulação do Reator para uma Razão de Ácido Acrílico e Etanol de 1:1,5 (Caso 2)

Neste tópico será realizada a simulação para um reator operando com excesso de etanol na razão molar de 1:1,5. A metodologia será a mesma adotada no tópico anterior, ou seja, a partir de um comprimento otimizado calcula-se as variáveis mais importantes. A vazão total foi aumentada a fim de manter a mesma vazão de ácido acrílico.



Figura 4.16 – Conversão da reação para vários comprimentos de reator na temperatura inicial de 80 °C (Caso 2)

Esta análise também foi realizada variando-se o comprimento do tubo e mantendose em todas as simulações as temperaturas de entrada do ácido acrílico e do etanol a 80 °C.

O comprimento otimizado também está na faixa de 9,0 m e por isso foi adotado o comprimento de 9,5, onde se obteve uma conversão na faixa de 66,0 %.

Simulação do Reator em Regime Estacionário

Condições de Operação	Entrada	Saída
Vazão molar total (kmol/h)	0,0233	0,0233
Vazão mássica total (kg/h)	1,315	1,315
Velocidade mássica (kg/h/m ²)	5625,0	5625,0
Temperatura da mistura reagente (°C)	80,0	78,7
Pressão da mistura reagente (atm)	1,0	0,98

TABELA 4.4 – Resultados gerados pelo programa PFR.FOR (Caso 2)

Composição	Entrada	Saída
Fração molar de ácido acrílico (%)	40	13,2
Fração molar de água (%)	0	26,8
Fração molar de etanol (%)	60	33,2
Fração molar de acrilato de etila (%)	0	26,8

Propriedades da Mistura Reagente	Entrada	Saída
Calor específico molar (kcal/(kmol.K))	35,3	33,3
Massa específica (kg/m ³)	907,3	913,6
Viscosidade dinâmica (kg/(h.m))	1,63	1,39
Condutividade térmica (kcal/(h.m.K))	0,127	0,133
Peso molecular médio	56,47	56,47

Fluido Térmico	Entrada	Saída
Vazão mássica (kg/h)	10,0	10,0
Temperatura (°C)	80,00	78,70
Massa específica (kg/m3)	1013,8	1014,8
Viscosidade dinâmica (kg/(h.m))	4,72	4,80
Condutividade térmica (kcal/(h.m.K))	0,1147	0,1148
Calor específico mássico do fluido térmico (kcal/(kg.K))	0,389	0,388

Transferência de calor	Entrada	Saída
Coeficiente de convecção externa ao tubo (kcal/(h.m ² .K))	333,1	207,87
Coeficiente de convecção interna ao tubo (kcal/(h.m ² .K))	384,49	406,27
Condutividade térmica efetiva radial (kcal/(h.m.K))	1,466	1,458
Coeficiente global de transferência de calor (kcal/(h.m ² .K))	145,85	119,55



Figura 4.17 – Perfil das temperaturas do líquido reagente (Caso 2)



Figura 4.18 – Perfil da temperatura média do fluido térmico (Caso 2)



Figura 4.19 – Perfil da queda de pressão no interior do reator (Caso 2)



Figura 4.20 – Perfil do Coeficiente Global de Troca Térmica U (Caso 2)



Figura 4.21 – Condutividade Térmica Radial ao longo do reator (Caso 2)



Figura 4.22 – Coeficientes de Convecção (Interno e Externo) (Caso 2)



Figura 4.23 – Perfil da viscosidade do líquido reagente (Caso 2)



Figura 4.24 – Perfil da viscosidade do fluído térmico (Caso 2)



Figura 4.25 – Perfil da conversão nos eixos axial e radial (Caso 2)



Figura 4.26 – Perfil da temperatura nos eixos axial e radial (Caso 2)

4.7 Conclusões

Neste capítulo verificou-se que o modelo representa bem o reator do tipo Plug-Flow.

Constata-se que uma vez que a temperatura não possa ser variada por questões técnicas ou de segurança, os principais parâmetros a serem trabalhados na simulação do reator seriam o comprimento do tubo e vazão do fluido de aquecimento, além da razão molar.

Com relação a razão molar verificou-se que existe uma ganho de produção da ordem de 14 % quando se opera na razão de 1:1,5, mantendo-se a mesma vazão de ácido acrílico e com o mesmo tamanho de reator. No capítulo seis serão avaliados os dois casos com relação a etapa de separação.

Capítulo 5

Caracterização Termodinâmica

Neste capítulo apresenta-se a investigação de um dos possíveis processos de separação dos constituintes da corrente que deixa o reator. Uma metodologia para caracterização do sistema ácido acrílico+etanol+água+acrilato de etila foi desenvolvida e os cálculos foram realizados usando o simulador Aspen Plus e comparando-os com dados experimentais disponíveis na literatura.

5.1 Caracterização Termodinâmica do Sistema Ácido Acrílico + Etanol + Água + Acrilato de Etila

Os modelos termodinâmicos usados foram UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) e NRTL (Non-Random, Two-Liquids) e o Método de Contribuição de Grupo UNIFAC (UNIQUAQ Functional Activity Coefficients) foi usado para predição. Utilizou-se os parâmetros de interação disponíveis para cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) para estimar os pontos azeotrópicos, utilizando os modelos termodinâmicos para os sistemas binários envolvidos. Foi possível encontrar no Aspen Plus Data Bank, dados de VLE-IG (Gás Ideal) e VLE-HOC (Hayden-O'Connell) para calcular os coeficientes de atividade e fugacidade, respectivamente.

5.1.1 Dados do Equilíbrio Líquido-Vapor

Quando os dados de ELV não estavam disponíveis para um dado sistema, os parâmetros foram preditos utilizando o método do coeficiente de atividade UNIFAC, mais especificamente, UNIFAC-IG. Ou seja, foi utilizado UNIFAC para o calculo do coeficiente de atividade e IG (modelo do Gás Ideal) para cálculo da fase vapor, denotado por R-PCES. Estes parâmetros são apresentados nas tabelas 5.1 e 5.2, considerando os sistemas ácido acrílico+etanol+água+acrilato de etila.

TABELA 5.1 – Parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC (Aspen Plus) para os sistemas estudados (A_{ij} e A_{ji}; B_{ij} [°C] e B_{ji} [°C])

	UNIQUAC					
Par	1/2	1/3	1/4	2/3	2/4	3/4
Sistema:	1 (Acido A	crilico), 2 (Etanol), 3 (A	Água), 4(Ac	rilato de Eti	la)
Fonte	R-PCES	VLE-IG	R-PCES	VLE-IG	VLE-IG	R-PCES
A_{ij}	0,0	0,00	0,0	2,0046	0,0	0,0
A _{ji}	0,0	0,00	0,0	-2,4936	0,0	0,0
\mathbf{B}_{ij}	-50,8890	253,1412	161,3028	-728,9705	85,9244	-197,7796
\mathbf{B}_{ji}	23,0210	-452,9343	-250,4571	756,9477	-297,8432	-198,9873
C_{ij}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

R-PCES – Retrieved Property Constant Estimation System

	TABELA	5.2 –	Parâmetros	de	interação	binária	do	modelo	NRTL	(Aspen	Plus)
para os	sistemas es	studado	s (A _{ij} e A _{ji} ;	B _{ij}	[°C] e B _{ji}	[°C])					

	NRTL						
Par	1/2	1/3	1/4	2/3	2/4	3/4	
Sistema:	Sistema: 1 (Acido Acrilico), 2 (Etanol), 3 (Água), 4(Acrilato de Etila)						
Fonte	R-PCES	VLE-IG	R-PCES	VLE-IG	VLE-IG	R-PCES	
A _{ij}	0,0	0,00	0,0	-0,8009	0,00	0,00	
A_{ji}	0,0	0,00	0,0	3,4578	0,00	0,00	
\mathbf{B}_{ij}	8,4108	-301,9981	-275,7484	246,18	139,1130	1586,9420	
B_{ji}	40,6579	931,2616	432,9486	-586,0809	226,4281	-5,5087	
C_{ij}	0,3	0,30	0,3	0,30	0,30	0,20	

R-PCES – Retrieved Property Constant Estimation System

Nas figuras 5.1 a 5.12 os dados foram obtidos através de simulações e comparados com dados experimentais reportados na literatura por Chubarov et al. (1976) e Frolov et al. (1967) para o par binário ácido acrílico – água e por Kogima et al. (1968) e Novella et al. (1952) para o par binário etanol-água. Não foram encontrados na literatura dados experimentais para os demais pares binários. Os autores reportaram estes dados experimentais no DECHEMA, mas no caso do par ácido acrílico - água, eles não são muito precisos, uma vez que ambos os testes de consistência termodinâmica estão negativos. Porém, é importante reportar tais dados experimentais com o objetivo de comparar com os métodos e/ou modelos utilizados neste trabalho.



Figura 5.1 – Diagrama de equilibrio liquido-vapor para o sistema água – ácido acrílico (UNIQUAC a 1 atm)



Figura 5.2 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água – ácido acrílico (NRTL a 1 atm)



Figura 5.3 – Diagrama de equilíbrio liquido-vapor para o sistema etanol - acido acrílico (UNIQUAC a 1 atm)



Figura 5.4 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol – ácido - acrílco (NRTL a 1 atm)



Figura 5.5 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema acrilato de etila - acido acrílico (UNIQUAC a 1 atm)



Figura 5.6 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema acrilato de etila – ácido acrílico (NRTL a 1 atm)



Figura 5.7 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol - água (UNIQUAC e UNIFAC a 1 atm)



Figura 5.8 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol - água (NRTL a 1 atm)



Figura 5.9 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol - acrilato de etila (UNIQUAC e UNIFAC a 1 atm)



Figura 5.10 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol - acrilato de etila (NRTL a 1 atm)



Figura 5.11 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido-vapor para o sistema acrilato de etila - água (UNIQUAC e UNIFAC a 1 atm)



Figura 5.12 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido-vapor para o sistema acrilato de etila - água (NRTL a 1 atm)

Algumas propriedades físicas dos componentes envolvidos são apresentadas na tabela 5.3:

Componentes	Peso Molecular	Ponto de Ebulição	Densidade
	(Kg/Kgmol)	a 1 atm (°C)	(Kg/m^3)
Ácido Acrílico	72,064	140,85	1048,2
Etanol	46,069	78,35	793,9
Água	18,015	100,05	1000,0
Acrilato de Etila	100,12	99,85	918,89

TABELA 5.3 – Propriedades físicas dos componentes envolvidos

Nas tabelas 5.4 e 5.5, a análise azeótrópica entre os pares envolvidos foi reportada para a fase líquido-vapor. Os cálculos foram realizados usando o simulador Aspen Plus para os modelos UNIQUAC e NRTL.

TABELA 5.4 – Análise azeotrópica dos pares envolvidos neste trabalho, usando o modelo UNIQUAC a 1 atm.

Par (1)/(2)	Tipo	Fração	Fração	Temperatura	
		Molar	Molar	(°C)	
		(1)	(2)		
Acido acrílico/Etanol					
Acido acrilico/Água	Homogêneo	0,0207	0,9793	99,95	
Acido acrilico/Acrilato de etila					
Etanol/Água	Homogêneo	0,8999	0,1001	78,16	
Etanol/Acrilato de etila	Homogêneo	0,8729	0,1271	77,95	
Água/Acrilato de Etila	Heterogêneo	0,5448	0,4552	84,02	

TABELA 5.5 – Análise azeotrópica dos pares envolvidos neste trabalho, usando o modelo NRTL a 1 atm.

Par (1)/(2)	Tipo	Fração	Fração	Temperatura
		Molar	Molar	(°C)
		(1)	(2)	
Acido acrílico/Etanol				
Acido acrilico/Água	Homogêneo	0,0038	0,9962	100,02
Acido acrilico/Acrilato de etila				
Etanol/Água	Homogêneo	0,8952	0,1048	78,15
Etanol/Acrilato de etila	Homogêneo	0,8734	0,1266	77,95
Água/Acrilato de Etila	Heterogêneo	0,5259	0,4741	83,21

De acordo com as figuras 5.1 à 5.12, nas quais são mostrados os diagramas de equilíbrio liquido-vapor para os binários do sistema acido acrílico+etanol+água+acrilato de etila, e com as tabelas 5.4 e 5.5 pode ser observado a presença de azeótropos binários homogêneos nos pares: ácido acrílico-água, etanol-água e etanol-acrilato de etila.

As figuras 5.11 e 5.12 demonstram que o sistema acrilato de etila - água trata-se não de um sistema vapor-líquido como os demais pares binários, mas de um sistema líquido-líquido-vapor, envolvendo duas fases líquidas.

Estes dados indicam que não é possível obter acrilato de etila puro através de uma destilação convencional da corrente de saída do reator de esterificação. É importante relatar também que o UNIFAC foi usado também para predizer o equilíbrio líquido-vapor e foi verificado que o método de contribuição de grupos é um método consistente para predizer dados de equilíbrio.

Porém, constata-se também que uma destilação convencional pode retirar o ácido acrílico desta mistura, uma vez que no único azeótropo binário envolvendo o ácido acrílico, o ponto azeotrópico esta situado em uma composição na qual dificulta a separação da água no ácido acrílico, mas não do acido acrílico na água. Esta, portanto, será a primeira etapa do processo de purificação do acrilato de etila, ou seja, a retirada do ácido acrílico da corrente.

Será necessário então o uso de mais de um processo de separação para obter o acrilato de etila puro. Como se trata de uma corrente diluída, o processo de extração líquido-líquido poderá ser usado para auxiliar na separação dos três componentes restantes. Para a próxima etapa, desta maneira, será a necessária também, a caracterização da fase líquido-líquido.

5.1.2 Dados do equilíbrio Líquido - Líquido

Dados de equilíbrio líquido-líquido são essenciais para o projeto e desenvolvimento dos processos de extração (Pinto et al., 2005 e Matsuda, 2003). Primeiramente foi conduzida uma pesquisa na literatura aberta para encontrar dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para orientar a simulação e/ou validá-la.

Para representar as não idealidades presentes no equilíbrio líquido-líquido, alguns modelos termodinâmicos encontram-se disponíveis, dentre os quais os mais utilizados são os modelos NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), e também os métodos de contribuição UNIFAC suas modificações (Magnussen, 1981; Larsen, 1987; Gmehling, 1993). Neste trabalho, os modelos UNIQUAC e NRTL foram utilizados para gerar os diagramas de equilíbrio líquido-líquido e os resultados foram comparados com os dados LLE experimentais. O software Aspen Plus foi utilizado para realizar os cálculos. Por outro lado, o método de contribuição de grupo (UNIFAC-LL) foi utilizado para predizer os parâmetros do modelo LLE, quando os dados experimentais não eram disponíveis. Estes parâmetros estão reportados na tabela 5.6, considerando o sistema etanol + água + acrilato de etila. O ácido acrílico não foi caracterizado juntamente com os demais, uma vez que ele poderia estar presente somente como um possível traço decorrente do processo de stripping.

r	TABELA :	5.6 – Parâmetro	os de intera	ção binária	dos mod	delos U	NIQUAC	e NRTL
(Aspen P	lus) para o	s sistemas estud	lados (A _{ij} e	A _{ji} ; B _{ij} [°	C] e B _{ji} [°	°C])		

		UNIQUAC			NRTL		
Par	1/2	1/3	2/3	1/2	1/3	2/3	
Sistema:	1 (Etanol), 2 (Água) 3(Acrilato de Etila)						
Fonte	LLE-LIT	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	
A _{ij}	0,0	0,00	0,0	0.0	0.0	0.0	
A _{ji}	0,0	0,00	0,0	0.0	0.0	0.0	
B _{ij}	185,300	-38,9850	-33,8671	-200,9147	442,7449	1145,515	
\mathbf{B}_{ji}	167,380	-166,0112	-425,391	786,8373	74,4734	169,9758	
C _{ij}	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3	

R-PCES – Retrieved Property Constant Estimation System

Para esta separação será usada água como solvente para a extração do álcool, o que constitui uma grande vantagem para este processo, uma vez que pode se aproveitar a própria água gerada pela reação de esterificação do acido acrílico com etanol, além de evitar a presença de mais uma substância no processo. Com o objetivo de confirmar esta hipótese traçamos um mapa ternário do sistema etanol + água + acrilato de etila, o que pode ser visto nas figuras 5.13 a 5.16.

O coeficiente de distribuição para extrações líquido-líquido envolvendo uma solução aquosa é simplesmente igual a concentração do soluto na fase solvente dividida pela sua concentração de equilíbrio na fase aquosa. Este é um dos principais parâmetros usados para estabelecer a vazão/razão mínima de solvente que deve ser manipulada em um processo de extração.



Figura 5.13- Mapa ternário sistema etanol-água-acrilato de etila UNIQUAC a 1 atm e 25 °C



Figura 5.14- Mapa ternário sistema etanol-água-acrilato de etila NRTL a 1 atm e 25 °C



Figura 5.15- Mapa ternário sistema etanol-água-acrilato de etila UNIQUAC a 1 atm e 10 °C



Figura 5.16- Mapa ternário sistema etanol-água-acrilato de etila NRTL a 1 atm e 10 °C

A região heterogênea é definida como a região abaixo da curva do diagrama ternário, na qual a imiscibilidade das fases está presente. Infelizmente para o nosso caso esta região não se estende para toda a composição da água como pode ser observado no mapa ternário, o que significa que teremos solubilidade parcial da água nas regiões extremas, ou seja, o acrilato de etila que, neste caso, constitui o rafinado conterá aproximadamente 15 % molar de água ou 3,0 % em massa, conforme verificado nas figuras 5.13 a 5.16. Porém este não é um problema sério para este processo em específico uma vez que o solvente já pertence à composição original da corrente de alimentação e pode ser recuperado no próprio processo como veremos no capítulo seguinte. O mapa também confirma a possibilidade da remoção total do álcool no extrato, tornando o processo de extração líquido-líquido uma etapa fundamental no processo de purificação do acrilato de etila.

A etapa de extração líquido-líquido, será portanto, a segunda etapa do processo de purificação do acrilato de etila. As duas outras etapas serão a purificação do acrilato de etila, ou seja, a retirada da água e traços de etanol, e recuperação do etanol presente no extrato, o qual retorna para o reator. Estas duas etapas são realizadas pelo processo de destilação convencional.

5.2 Conclusões

A metodologia desenvolvida se mostrou capaz de avaliar o processo de purificação para o acrilato de etila presente na corrente de saída do reator.

A literatura não se mostrou bastante rica em dados experimentais para os sistemas envolvendo o acrilato de etila, embora os cálculos pudessem ser validados pelos demais sistemas.

Foi constatado que o processo de extração líquido-líquido será fundamental para o processo de separação e purificação do acrilato de etila, uma vez que será o responsável pela extração do álcool residual da corrente de saída do reator.

No capitulo seis será realizada a simulação de todos os equipamentos que constituem a etapa de separação e a otimização deste processo.

Capítulo 6

Simulação e Otimização do Processo de Separação

Neste capítulo será apresentada a simulação estacionária do processo proposto no capítulo cinco, ou seja, o stripping, a coluna extrativa e as colunas de destilação. Buscou-se a otimização do processo visando à qualidade do produto final, o consumo de energia, o qual impacta na viabilidade financeira do negocio, bem como a dimensão dos equipamentos, a qual define o investimento em uma unidade industrial.

6.1 Etapas do Processo de Separação

Neste tópico serão apresentadas todas as etapas do processo de separação da corrente de saída do reator tubular de esterificação. Conforme já citado nos capítulos um e dois os equipamentos referentes a esta etapa do processo foram simulados utilizando um simulador comercial, no caso Aspen Plus.

Para a mistura que entra no processo de separação utilizou-se os dados da corrente gerados pelo programa PFR.FOR, o qual teve seu modelo matemático demonstrado no capítulo três e simulado no capítulo quatro. Os dados da corrente foram gerados na simulação de um reator com 9,5 m de comprimento e com a alimentação entrando a 80 °C. Chamou-se Caso 1 o produto da reação gerado com uma razão molar ácido acrílico – etanol de 1:1 e Caso 2 o produto gerado com a razão molar de 1;1,5. Os comentários a respeito do processo de separação de ambos os casos serão realizados durante as simulações.

Composição molar			
Ácido Acrílico	0,2082		
Etanol	0,2082		
Água	0,2918		
Acrilato de Etila	0,2918		
Vazão Molar (kmol/h)			
Ácido Acrílico	20,82		
Etanol	20,82		
Água	29,18		
Acrilato de Etila	29,18		
Vazão Total (kmol/h)	100,00		
Vazão Total (Kg/h)	5.906,63		
Temperatura (°C)	78,7		
Pressão (atm)	1,0		
Fração Vapor	0,0		
Fração Líquido	1,0		

Tabela 6.1 Dados da corrente de saída do reator (Caso 1)

O ácido sulfúrico utilizado como catalizador, bem como outros componentes presentes nas correntes, como a hidroquinona utilizada como inibidor de polimerização durante o processo de separação, e os demais compostos decorrentes de reações secundárias e terciárias, não foram considerados neste estudo, pela impossibilidade de se prever a composição exata destes componentes nas diversas correntes. Os valores de 0,0 e 1,0 presentes nas tabelas a seguir, podem conter traços a nível de ppms de outros constituintes.

6.1.1 Remoção do Ácido Acrílico (Caso 1)

Nesta etapa a corrente de saída do reator passa por um Stripper onde todo o ácido acrílico é removido dos demais componentes (etanol + água + acrilato de etila) que saem pelo topo do equipamento e posteriormente são resfriados para entrarem na coluna de extração líquido-líquido.
O ácido acrílico é retirado pelo fundo e retorna para o reator, porém, antes ele passa por outro stripper para remoção de materiais de alto ponto de ebulição, como inibidores de polimerização, impurezas e polímeros, a fim de evitar o acúmulo destes materiais no sistema reacional. A figura 6.2 mostra um desenho esquemático do stripper com as sua correntes de entrada e saída.



Figura 6.1 Desenho esquemático do stripper com as correntes de alimentação e saída

Os dados de processo e projeto originados pela simulação estão reportados abaixo. É importante informar que várias simulações foram realizadas até se chegar a melhor condição de processo. As variáveis utilizadas para a conversão do stripper foram a razão de destilação e a razão de refluxo. Variou-se também o número de estágios e o prato de alimentação durante a simulação do mesmo.

O ácido acrílico é removido facilmente pelo fundo da coluna, em função do seu ponto de ebulição ser bem superior aos dos demais componentes, conforme mostrado na tabela 5.3. Os demais componentes que saem pelo topo da coluna são resfriados para entrar na coluna de extração, uma vez que o decréscimo de temperatura aumentará a eficiência deste equipamento.

Os principais dados do equipamento são mostrados abaixo:

Numero de estágios: 20	Q refervedor: 15,154E+6 kJ/h		
Prato de alimentação: 15	Q condensador: -14,96E+6 kJ/h		
Razão de Refluxo: 4	Q trocador (resfriador): -616,212E+3 kJ/h		

Composição Molar	FEED	BOTTOM	TOP	COOLED
Ácido Acrílico	0,2082	1,00	0,0000	0,0000
Etanol	0,2082	0,00	0,2635	0,2635
Água	0,2918	0,00	0,3693	0,3693
Acrilato de Etila	0,2918	0,00	0,3693	0,3693
Vazão Molar (kmol/h)	FEED	BOTTOM	TOP	COOLED
Ácido Acrílico	20,8200	20,8200	0,0000	0,0000
Etanol	20,8200	0,0000	20,8199	20,8199
Água	29,1800	0,0000	29,1790	29,1790
Acrilato de Etila	29,1800	0,000	29,1790	29,1790
Vazão Total (kmol/h)	100,00	20,80	79,20	79,20
Vazão Total (Kg/h)	5.906,63	1.498,48	4.407,68	4.407,68
Temperatura (°C)	78,7	140,46	79,00	25,00
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0	0,0
Fração Líquido	1,0	1,0	1,0	1,0

Tabela 6.2 Dados das correntes de entrada e saída do stripper (Caso 1)

6.1.2 Remoção do Etanol (Caso 1)

Nesta etapa a corrente de topo do stripper já resfriada para 25 °C entra pelo fundo da coluna de extração líquido-líquido onde será lavada em contra corrente com o solvente, no caso água a 25 °C que entra pelo topo da coluna, por ser mais pesada. O acrilato de etila sai pelo topo carregando aproximadamente 17,0 % em moles de água, conforme previsto no Mapa Ternário (figura 5.13).

O extrator foi dimensionado com 15 pratos.





Tabela 6.3 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de extração líquida (Caso 1)

Composição Molar	FEED	SOLV	RAF	EXT
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,2629	0,0000	0,0000	0,2902
Água	0,3685	1,0000	0,1687	0,6210
Acrilato de Etila	0,3685	0,0000	0,8312	0,0886
Vazão Molar (kmol/h)	FEED	SOLV	RAF	EXT
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	20,8199	0,0000	0,0000	20,8199
Água	29,1797	20,0000	4,6312	44,5487
Acrilato de Etila	29,1797	0,0000	22,8175	6,3624
Vazão Total (kmol/h)	79,1797	20,00	27,4487	71,7312
Vazão Total (Kg/h)	4.406,27	360,31	2367,86	2.398,71
Temperatura (°C)	25,00	25,00	29,87	29,29
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0	0,0
Fração Líquido	1,0	1,0	1,0	1,0

6.1.3 Purificação do Acrilato de Etila (Caso 1)

O acrilato de etila que sai da coluna de extração líquido-líquido na corrente rafinado, entra agora em uma coluna de destilação onde será retirada sua água residual, possíveis traços de etanol e demais impurezas.



Figura 6.3 Desenho esquemático da coluna de purificação do acrilato de etila com as correntes de alimentação e saída

As variáveis utilizadas para a conversão da coluna foram a razão de destilação e a razão de refluxo. Variou-se também o número de estágios e o prato de alimentação durante a simulação da coluna.

Os dados principais do processo e do equipamento são mostrados abaixo:

Numero de estágios: 25	Q refervedor: 1195,57E+3 kJ/h
Prato de alimentação: 15	Q condensador: -882,70E+3 kJ/h
Razão de Refluxo: 2	

Composição Molar	FEED	BOTTOM	TOP
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,1687	0,0000	0,5935
Acrilato de Etila	0,8312	1,0000	0,4065
Vazão Molar (kmol/h)	FEED	BOTTOM	TOP
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000
Água	4,6299	0,0000	4,6299
Acrilato de Etila	22,8100	19,64	3,1700
Vazão Total (kmol/h)	27,4400	19,64	7,8000
Vazão Total (Kg/h)	2367,08	1966,30	400,78
Temperatura (°C)	29,86	99,39	82,42
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0
Fração Líquido	1,0	1,0	1,0

Tabela 6.4 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de purificação do acrilato de etila (Caso 1)

Nesta etapa, conforme verificado consegue-se o acrilato de etila de alta pureza. Pelo topo é possível perceber a fuga de acrilato de etila juntamente com a água. Isto ocorre em função do azeótropo existente neste sistema binário. A proporção entre a água e o acrilato de etila está coerente com a tabela 5.4, inclusive a temperatura. Porém isto não constitui uma perda uma vez que a corrente de topo retorna para o stripper recuperando o acrilato de etila no próprio processo.

6.1.4 Recuperação do Etanol (Caso 1)

A última etapa do processo de separação é a recuperação do etanol presente na fase aquosa que saiu pelo fundo da coluna de extração líquido-líquido. Esta recuperação também é realizada em uma coluna de destilação.



Figura 6.4 Desenho esquemático da coluna de recuperação do etanol com as correntes de alimentação e saída

Tabela 6.5 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de recuperação de etanol (Caso 1)

Composição Molar	FEED	BOTTOM	TOP
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,2902	0,0005	0,5619
Água	0,6210	0,9994	0,2659
Acrilato de Etila	0,0886	0,0000	0,1718
Vazão Molar (kmol/h)	FEED	BOTTOM	TOP
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	20,82	0,0206	20,7937
Água	44,55	34,7093	9,8406
Acrilato de Etila	6,3600 0,0000		6,3599
Vazão Total (kmol/h)	71,73	34,73	37,00
Vazão Total (Kg/h)	2398,48	2398,48 626,25	
Temperatura (°C)	29,29	29,29 99,82	
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0

Numero de estágios: 10	Q refervedor: 4024,7E+3 kJ/h
Prato de alimentação: 8	Q condensador: -3565,30E+3 kJ/h
Razão de Refluxo: 2	

Os dados principais do processo e do equipamento são mostrados abaixo:

Nesta última etapa do processo o etanol é recuperado quase que totalmente e retorna ao reator. O efluente que sai pelo fundo da coluna deve ser tratado e descartado.

Abaixo segue um fluxograma total do processo englobando todas as etapas descritas até o momento.



Figura 6.5 Fluxograma global do processo.

E abaixo segue o balanço mássico do processo de separação para o Caso 1:

Comp. Molar	FEED	REC1	TOP	COOL	AGUA	RAF	EXT	ACRIL	REC2	DISP	REC3
Ácido Acríl	0,21	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Etanol	0,21	0,0	0,26	0,26	0,0	0,0	0,29	0,0	0,0	0,001	0,56
Água	0,29	0,0	0,37	0,37	1,0	0,17	0,62	0,0	0,59	0,999	0,27
Acril de Etila	0,29	0,0	0,37	0,37	0,0	0,83	0,09	1,0	0,41	0,0	0,17
Vazão(kmol/h)	FEED	REC1	TOP	COOL	AGUA	RAF	EXT	ACRIL	REC2	DISP	REC3
Ácido Acríl	20,82	20,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	20,82	0,00	20,82	20,82	0,00	0,00	20,82	0,00	0,0000	0,0206	20,7937
Água	29,18	0,00	29,18	29,18	20,00	4,63	44,55	0,00	4,6299	36,7093	9,8406
Acril de Etila	29,18	0,00	29,18	29,18	0,00	22,82	6,36	19,64	3,1700	0,00	6,3599
Total (kmol/h)	100,00	20,82	79,20	79,20	20,00	27,44	71,73	19,64	7,8000	34,73	37,00
Total (Kg/h)	5.907	1.498	4.408	4.408	360	2368	2.399	1966	400,78	626,25	1772,23
Temp. (°C)	78,7	140,5	79,0	25,00	25,0	29,9	29,3	99,4	82,42	99,82	77,76
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fração Líq.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Tabela 6.6 Balanço Global do Processo (Caso1)

6.2 Processo de Separação para o Caso 2

Neste tópico serão apresentadas todas as etapas do processo de separação da corrente de saída do reator que operou com uma razão molar de 1:1,5. Esta etapa do trabalho se fez necessária para se avaliar o processo de separação com uma composição diferente do Caso 1, onde a razão molar era de 1:1. A metodologia foi mantida como no tópico anterior inclusive o critério para simulação dos equipamentos. Procurou-se manter os mesmos equipamentos, uma vez que a vazão é praticamente a mesma, a fim de comparar o processo para as duas razões molares.

Composição molar	
Ácido Acrílico	0,1323
Etanol	0,3322
Água	0,2677
Acrlaito de Etila	0,2677
Vazão Molar (kmol/h)	
Ácido Acrílico	14,38
Etanol	36,12
Água	29,10
Acrilato de Etila	29,10
Vazão Total (kmol/h)	108,70
Vazão Total (Kg/h)	6.137,94
Temperatura (°C)	78,7
Pressão (atm)	1,0
Fração Vapor	0,0
Fração Líquido	1,0

Tabela 6.1 Dados da corrente de saída do reator (Caso 2)

6.2.1 Remoção do Ácido Acrílico (Caso 2)

Composição Molar	FEED	BOTTOM	TOP	COOLED
Ácido Acrílico	0,1323	1,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,3322	0,0000	0,3829	0,3829
Água	0,2677	0,0000	0,3085	0,3085
Acrlaito de Etila	0,2677	0,0000	0,3085	0,3085
Vazão Molar (kmol/h)	FEED	BOTTOM	TOP	COOLED
Ácido Acrílico	14,38	14,3810	0,0000	0,0000
Etanol	36,12	0,0000	36,1210	36,1210
Água	29,10	0,0000	29,0989	29,0989
Acrilato de Etila	29,10	0,0000	29,0989	29,0989
Vazão Total (kmol/h)	108,70	14,381	94,3180	94,3180
Vazão Total (Kg/h)	6.137,94	1.036,44	5.101,50	5.101,5
Temperatura (°C)	78,7	141,17	78,3	10
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0	0,0
Fração Líquido	1,0	1,0	1,0	1,0

Tabela 6.7 Dados das correntes de entrada e saída do stripper (Caso 2)

No processo de remoção do ácido acrílico para o caso 2 foi utilizado o mesmo equipamento, assim como nos demais casos. As novas demandas energéticas são mostradas no quadro abaixo:

Numero de estágios: 20	Q refervedor: 18,045E+6 kJ/h
Prato de alimentação: 15	Q condensador: -17,92E+6 kJ/h
Razão de Refluxo: 4	Q trocador (resfriador): -932,53E+3 kJ/h

6.2.2 Remoção do Etanol (Caso 2)

Tabela 6.8 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de extração líquida (Caso 2)

Composição Molar	FEED	SOLV	RAF	EXT
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,3829	0,0000	0,0000	0,2383
Água	0,3085	1,0000	0,1413	0,6985
Acrilato de Etila	0,3085	0,0000	0,8586	0,0631
Vazão Molar (kmol/h)	FEED	SOLV	RAF	EXT
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	36,1210	0,0000	0,0000	36,1210
Água	29,0989	80,000	3,2149	105,885
Acrilato de Etila	29,0989	0,0000	19,5314	9,5685
Vazão Total (kmol/h)	94,3180	80,000	22,7464	151,573
Vazão Total (Kg/h)	5.101,5	1441,22	2013,36	4529,53
Temperatura (°C)	10	10	9,5	19
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0	0,0
Fração Líquido	1,0	1,0	1,0	1,0

Percebe-se nesta etapa uma maior demanda de água em função da composição da corrente que deixa o reator, com este trabalhando na razão molar ácido acrílico – etanol de 1 para 1,5. A temperatura da água também teve de ser reduzida para se obter uma maior recuperação de acrilato de etila no rafinado (ver figuras 5.13 a 5.16). Estes dois fatores também implicarão em um consumo maior de energia durante o processo de separação.

6.2.3 Purificação do Acrilato de Etila (Caso 2)

Tabela 6.9 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de purificação do acrilato de etila (Caso 2)

Composição Molar	FEED	BOTTOM	TOP
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,1413	0,0000	0,6056
Acrilato de Etila	0,8586	1,0000	0,3943
Vazão Molar (kmol/h)	FEED	BOTTOM	TOP
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000
Água	3,2149	0,0000	3,2099
Acrilato de Etila	19,5314	17,4500	2,0900
Vazão Total (kmol/h)	22,7464	17,4500	5,30
Vazão Total (Kg/h)	2013,36	1747,04	267,08
Temperatura (°C)	9,5	99,4	82,42
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0
Fração Líquido	1,0	1,0	1,0

Dados principais do equipamento:

Numero de estágios: 25	Q refervedor: 942,52E+3 kJ/h
Prato de alimentação: 15	Q condensador: -600,54E+3 kJ/h
Razão de Refluxo: 2	

6.2.4 Recuperação do Etanol (Caso 2)

Tabela 6.10 Dados das correntes de entrada e saída da coluna de recuperação de etanol (Caso 2)

Composição Molar	FEED	BOTTOM	TOP
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,2383	0,0005	0,5913
Água	0,6985	0,9995	0,2518
Acrilato de Etila	0,0631	0,0000	0,1568
Vazão Molar (kmol/h)	FEED	BOTTOM	TOP
Ácido Acrílico	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	36,1210	0,0483	36,0716
Água	105,885	90,521	15,3584
Acrilato de Etila	9,5685	0,0000	9,5699
Vazão Total (kmol/h)	151,573	90,57	61,00
Vazão Total (Kg/h)	4.529,53	1.633,00	2.896,59
Temperatura (°C)	19	99,84	77,72
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0
Fração Líquido	1,0	1,0	1,0

Os dados principais do processo e do equipamento são mostrados abaixo:

Numero de estágios: 10	Q refervedor: 8.170,9E+3 kJ/h
Prato de alimentação: 8	Q condensador: -7.062,9E+3 kJ/h
Razão de Refluxo: 2	

Abaixo segue o balanço mássico do processo de separação para o Caso 2:

Comp. Molar	FEED	REC1	ТОР	COOL	AGUA	RAF	EXT	ACRIL	REC2	DISP	REC3
Ácido Acríl	0,13	1,0	0,00	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0
Etanol	0,35	0,0	0,38	0,38	0,0	0,0	0,24	0,0	0,0	0,001	0,59
Água	0,27	0,0	0,31	0,31	1,0	0,14	0,70	0,0	0,61	0,999	0,25
Acril de Etila	0,27	0,0	0,31	0,31	0,0	0,86	0,06	1,0	0,39	0,0	0,17
Vazão(kmol/h)	FEED	REC1	TOP	COOL	AGUA	RAF	EXT	ACRIL	REC2	DISP	REC3
Ácido Acríl	14,38	14,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	0,00
Etanol	36,12	0,00	36,12	36,12	0,00	0,00	36,12	0,00	0,00	0,0483	36,07
Água	29,10	0,00	29,10	29,10	80,00	3,21	105,88	0,00	3,21	90,52	15,35
Acril de Etila	29,10	0,00	29,10	29,10	0,00	19,53	9,57	17,45	2,09	0,00	9,56
Total (kmol/h)	108,7	14,38	94,31	94,31	80,00	22,75	151,57	17,45	5,3000	90,57	61,00
Total (Kg/h)	6.138	1.036	5.101	5.101	1.441	2.013	4.529	1.747	267,08	1.633	2.897
Temp. (°C)	78,7	141	78,3	10	10	9,5	19	99,4	82,42	99,84	77,7
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fração Vapor	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fração Líq.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Tabela 6.7	Balanco	Global	do P	rocesso (Caso	2)
	<u>-</u>			,			,

6.3 Conclusões

Neste capítulo o processo de produção do acrilato de etila é concluído como um todo. A pureza do produto final ficou acima de 99,9 % o que pode ser considerado excelente em termos de qualidade.

Com relação ao processo de separação, foram mostrados todos os passos para a purificação do acrilato de etila e recuperação dos reagentes não convergidos através dos reciclos de processo.

Um estudo de viabilidade econômica deverá ser realizado para avaliar a viabilidade de se trabalhar com as razões molares dos Casos 1 e 2, levando se em consideração para o Caso 2, a maior conversão e o maior consumo de utilidades, bem como os custos praticados destas utilidades na região onde a planta será instalada.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

7.1 Conclusões

Neste trabalho analisou-se e simulou-se um processo como um todo para a produção do Acrilato de Etila. Uma Planta Conceito foi desenvolvida. O modelo utilizado para o reator, bem como os modelos termodinâmicos utilizados para a etapa de separação mostraram-se adequados.

As simulações realizadas no reator mostraram que o modelo utilizado respondeu bem as variações de parâmetro, provando ser bastante representativo para determinar as melhores condições de operação, além de poder ser utilizado também nas considerações de projeto, auxiliando na definição da melhor relação custo-benefício para este equipamento.

Por outro lado, as simulações realizadas com as colunas de destilação, stripper e coluna de extração, demonstraram ser possível, produzir acrilato de etila com alta pureza e rendimento, utilizando o processo de separação proposto.

O processo demonstrou também ser flexível ao excesso de álcool na mistura reacional, apontando uma maior conversão para uma maior relação molar ácido acrílicoetanol. No entanto, deve-se atentar para o fato de que um maior excesso de álcool implicará em uma maior demanda de água no processo de extração, impactando principalmente no custo variável de utilidades como energia elétrica e combustível. Portanto, antes de se definir a relação molar ácido acrílico – etanol com que o processo irá operar (de 1-1 a 1-1,5), faz-se necessário um estudo de viabilidade econômica levando-se em consideração os custos praticados destas utilidades na região onde a planta será instalada.

7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Durante a execução deste trabalho verificou-se a possibilidade de desenvolver este trabalho nas seguintes direções:

- Levantamento de dados cinéticos para diferentes condições de operação;
- Avaliar a possibilidade de se trabalhar com reator com condensador acoplado;
- Avaliar o uso da tecnologia da destilação reativa para este processo.

Referências Bibliográficas

ALVAREZ, MARIO E. T., Recuperação e Purificação do Ácido Acrílico Produzido a Partir da Cana de Açúcar, Projeto de Pós-Doutoramento no País, *UNICAMP*, São Paulo, Brasil, 2005.

ARIS, RUTHERFORD, Elementary Chemical Reactor Analysis, *Dover Publications, Inc.*, New York, 1989.

BENNET, C. O. e MYERS, J. E., Fenômenos de transporte de quantidade de movimento, calor e massa, *Editora McGraw-Hill do Brasil, Ltda*, São Paulo, 1978.

CRANE CO., Flow of Fluids Trough Valves, Fittings, and Pipe, Technical Parper nº 410, Metric Edition, 4th ed., USA, 1982.

DOMINGUES, A., Modelagem e Simulação de Processo de Oxidação do Etanol a Acetaldeído, Tese de Mestrado, *FEQ/UNICAMP*, Campinas, 1992.

FOGLER, H. Scott, Elements of Chemical Reaction Engineering, third edition, *Prentice Hall PTR*, New Jersey, 1999.

FROMENT, G. F. and BISCHOFF, K. B., Chemical Reactor Analysis and Design, 2th ed., *John Wiley & Sons*, New York, 1990.

FYNLAYSON, BRUCE A., Packed Bed Reactor Analysis by Orthogonal Collocation, *Ch. Eng. Scivol 7*, vol 26, p. 1081, 1971.

GMEHLING, J., ONKEN, U., ARLT W., Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, *Dechema*, .

GUNTER G. C., LANGFOR R, H., JACKSON J. E., MILLER D. J., Catalysts and Supports for Conversion of Latic Acid to Acrylic Acid and 2,3-Pentanedione, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, p. 974-980, 1995.

HILL, CHARLES G. Jr., An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design, *John Wiley & Sons*, New York, 1977.

HOLMEN, R. E., Production of Acrylates by Catalytic Dehydration of Latic Acid and Alkyl Lactates, U.S. Patent 2,859,240, 1958.

KERN, DONALD Q., Process Heat Transfer, *McGraw-Hill Book Company, Inc.*, Tókio, 1950.

KIRK OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, *John Wiley & Sons*, New York, 1996.

LEVENSPIEL, OCTAVE, Engenharia das Reações Químicas, *Editora Edgard Blucher Ltda*, 3ª edição, 1999.

LIDE, DAVID R., Handbook of Chemistry na Physics, CRC Press, 2005.

MACIEL FILHO, Rubens, Modelling and Control f Multitubular Reactor, Tese de Doutoramento, *The University of Leeds - DCE*, 1989.

MATSUDA, H., OCHI, K., J. Chem. Eng. Data, 48, 184-189, 2003.

NAUMAN, E. BRUCE, Chemical Reactor Design, Optimization and Scaleup, *McGraw-Hill*, 2001.

PAPERIZUS C., DOLHIL S. R., SHAW W. G., Catalytic Conversion of Lactic Acid and Ammonium Lactate to Acrylic Acid, *U.S. Patent* 4,786,756, 1988.

PERRY, ROBERT H., GREEN, DON W., Perry's Chemical Engineers Handbook, 6th edition, *McGraw-Hill, Singapore*, 1984.

PINTO, R.T.P., LINTOMEN, L., Luz Jr., L.F.L., WOLF MACIEL, M.R., *Fluid Phase Equilibria*, 228-229, 447-457, 2005

RASE, HOWARD F., Fixed-Bed Reactor design and Diagnostics, *Butterworth Publishers*, 1990.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. and POLING, B. E., The Properties of Gases and Liquids, *McGraw-Hill Book Company*, 4^a edição, 1987.

RIDDLE, E.H., Monomeric Acrylic Esters, Reinhold Publishing Corp., 1954.

RUBINSCHTEIN, B. I., LEONT'EV, YA. A., BUTAKOVA, T. V. E MOROZOV, L. A., Kinetics of Esterification of Acrylic Acid with Ethyl Alcohol in Presence of Sulfuric Acid, *Journal of Applied Chemistry of USSR, Consultants Bureau, Plenum Publish Corporation*, New York, 1972

SANDLER, STANLEY I., Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, *Marcel Dekker, Inc.*, New York, 1994.

SAWICKI R.A., Catalyst for Dehydration of Latic Acid to Acrylic Acid, U.S. Patent 4,729,978, 1988.

SMITH, J. M. e VAN NESS, H.C., Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, *Editora Guanabara Koogan S.A.*, Rio de Janeiro, 1980.

SNELL, FOSTER D., HILTON, CLIFFORD L., Encyclopédia of Industrial Chemical Analysis, *Interscience Publishers*, 1996.

ULLMANN'S, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A1, New York VCH, 1996.

VILLADSEN, J. V. e MICHELSEN, M. L., Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximations, *Prentice-Hall Inc.*, New Jersey, 1978.

YAWS, CARL L., Chemical Properties Handbook, McGraw-Hill, 2005.