



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Autor: Thauan da Rocha Cintra

Orientador: Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MACEIÓ

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia Química.

Autor: Thauan da Rocha Cintra

Orientador: Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

MACEIÓ

2019



THAUAN DA ROCHA CINTRA

***MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNA DE
DESTILAÇÃO REATIVA***

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

Prof. Dr. João Alberto de Souza Nunes

Prof. Dr. Hugo Valença de Araújo

AGRADECIMENTOS

Após tantas dificuldades, terminar esse TCC é uma sensação maravilhosa. Pouco após dar início ao trabalho, tive problemas com meu notebook que duraram meses, o que impediu de finalizar a tempo. Recomecei um ciclo e novamente enfrentei o problema, mas dessa vez consegui finalizar.

Ao longo desse tempo, tive muita ajuda da minha namorada, Gersiane Ferreira, que me apoiou e me motivou (também cobrou bastante). Minha irmã, Thauanne Rocha, também não me negou apoio, me deixando mais livre para ter tempo de dedicação ao TCC.

Também não posso deixar de agradecer à minha mãe, Ivalda Rocha, que foi quem me deu todas as condições para cursar Engenharia Química com tranquilidade me dedicando aos estudos.

E por último, agradeço ao meu orientador, Wagner Pimentel, pelo apoio e compreensão durante esse período.

RESUMO

A Engenharia Química busca sempre o aumento da qualidade alinhado com a redução dos custos de produção, com isso surgem métodos como a Destilação Reativa, que vem sendo adotada pelas indústrias. Esse tipo de operação, conhecida como intensificação de processos, está ganhando relevância por unir, ao menos, dois equipamentos em um só e por também permitir a obtenção de conversões ainda maiores. Diferente do processo comum que conta com um reator e uma coluna de destilação, este novo processo conta apenas com a coluna de destilação, pois a reação ocorre na própria coluna, o que torna o processo mais complexo de ser estudado e simulado, mas simplifica a operação. O presente trabalho teve como objetivo realizar a modelagem de uma coluna de destilação reativa em estado estacionário para a produção de acetato de metila. A modelagem foi realizada utilizando o programa Coco Simulator. Foram verificados os efeitos de parâmetros como pressão, temperaturas das alimentações, razão de refluxo e vazão de produto de base sobre a conversão. Com as devidas modificações e estudos, foi verificado que é possível chegar a uma pureza de 99,9996% do acetato de metila no topo, porém este é um resultado que na prática é de difícil aplicação devido a dificuldades com colunas com alta taxa de refluxo.

Palavras-Chaves: Destilação Reativa, Equilíbrio Líquido-Vapor, Equilíbrio Químico, Coco Simulator, Modelagem, Simulação.

ABSTRACT

Chemical Engineering always seeks to increase quality in line with the reduction of production costs, with which methods such as Reactive Distillation, which has been adopted by industries, have emerged. This type of operation, known as process intensification, is gaining relevance by uniting at least two pieces of equipment in one and also allowing to obtain even greater conversions. Unlike the common process that has a reactor and a distillation column, this new process has only the distillation column, because the reaction occurs in the column itself, which makes the process more complex to be studied and simulated, but simplifies the process. operation. The present work aimed to model a reactive distillation column in steady state for the production of methyl acetate. The modeling was performed using the Coco Simulator program. The effects of parameters such as pressure, feed temperatures, reflux ratio and flow rate of base product on the conversion were verified. With the necessary modifications and studies, it was verified that it is possible to reach a purity of 99.9996% of the methyl acetate at the top, however this is a result that in practice is difficult to apply due to difficulties with columns with a high reflux rate.

Keywords: Reactive Distillation, Liquid-Vapor Equilibrium, Chemical Equilibrium, Coco Simulator, Modeling, Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemas de processamento para a reação $A + B \rightleftharpoons C + D$, em que C e D são os produtos desejados, (a) Configuração típica de um processo convencional; (b) configuração da destilação reativa.	15
Figura 2 - Coluna de síntese de acetato de metila com a reação lateral de desidratação do metanol.	19
Figura 3 - Estágio em Equilíbrio Genérico e sem reação.	21
Figura 4 - Equações MESH.	21
Figura 5 - Algoritmo de cálculo da coluna de destilação reativa.	22
Figura 6 - Representação do cálculo da entalpia com referência no estado do componente.	25
Figura 7 - Diferença de composição local.	28
Figura 8 - Lista de compostos da simulação.	31
Figura 9 - Configurações da coluna – Operation.	31
Figura 10 - Configurações da coluna – Thermodynamics - Parte 1.	32
Figura 11 - Configurações da coluna – Thermodynamics - Parte 2.	32
Figura 12 - Configurações da coluna – Thermodynamics - Parte 3.	32
Figura 13 - Configurações da coluna – Reactions.	33
Figura 14 - Configurações da coluna – Column specs.	33
Figura 15 - Produção de Acetato de Metila em coluna de destilação reativa.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de dependência da temperatura para os <i>parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC</i>	34
Tabela 2 - Resultados da simulação de produção do acetato de metila.	35
Tabela 3 - Variação da pureza com o número de estágios reacionais.	41

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Publicações ou patentes sobre Destilação Reativa no EUA no período 1971-2000 listadas na Engineering Index e U.S. Patente Office.	14
Gráfico 2 - Perfil de temperatura dos estágios.	35
Gráfico 3 - Perfil de composição do líquido na coluna.	36
Gráfico 4 - Perfil de composição do vapor na coluna.	37
Gráfico 5 - Perfil dos fluxos molares das fases líquida e vapor na coluna.	38
Gráfico 6 - Variação da pureza de Acetato de Metila com a pressão.	39
Gráfico 7 - Variação da pureza de Acetato de Metila com as temperaturas de alimentação.	39
Gráfico 8 - Variação da pureza de Acetato de Metila com as vazões de alimentação.	40
Gráfico 9 - Variação da pureza de Acetato de Metila com a razão de refluxo e vazão da base.	41

LISTA DE SÍMBOLOS

n_c – Número de componentes;

N_p – Número de estágios;

k_F – Coeficiente de tendência de a reação ir para os produtos;

k_B – Coeficiente de tendência de a reação ir para os reagentes;

R – Constante dos gases ideias;

T – Temperatura;

T_{pe} – Temperatura do ponto de ebulição;

m_{cat} – Massa de catalisador;

a – Coeficiente de atividade na reação;

r – Taxa de reação;

R_n – Taxa de geração da reação no estágio n ;

V_{ret} – Volume retido no estágio;

v – Coeficiente estequiométrico;

A – Parâmetro da equação de Antoine;

B – Parâmetro da equação de Antoine;

C – Parâmetro da equação de Antoine;

V – Fluxo molar de vapor;

L – Fluxo molar de líquido;

F – Fluxo molar da alimentação;

D – Fluxo molar do topo;

B – Fluxo molar da base;

RR – Razão de refluxo no topo;

RB – Razão de refluxo na base;

x – Fração molar na fase líquida;

y – Fração molar na fase vapor;

K – Razão de equilíbrio entre as fases líquida e vapor;

Q – fluxo de calor

H – Entalpia da fase líquida;

h – Entalpia da fase vapor;

ΔH_f^o – Entalpia de formação padrão

ΔH^{vap} – Entalpia de vaporização;

C_p – Calor específico à pressão constante;

$\phi^{mistura}$ – Fugacidade da mistura;

ϕ^{sat} – Fugacidade da substância pura;

γ – Coeficiente de atividade;

V^l – Volume molar do líquido;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVOS GERAIS	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 DESTILAÇÃO REATIVA	14
3.2 TIPOS DE DESTILAÇÃO REATIVA	16
3.3 LIMITAÇÕES E FACILITADORES	16
3.4 SÍNTESE DE ACETATO DE METILA	17
4 METODOLOGIA	20
4.1 SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO	20
4.1.1 ALGORITMO	22
4.1.2 MÉTODO DE CÁLCULO	23
4.1.3 MODELO NRTL	28
4.1.4 MODELO UNIQUAC	29
4.1.5 COCO SIMULATOR	30
4.1.5.1 SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA NO COCO SIMULATOR	30
5 RESULTADOS	34
6 CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

As crescentes dificuldades de custos de matérias-primas e energia dificultam a realização de certos processos produtivos. Além desse fator, a sociedade vem mudando seu padrão de consumo, exigindo produtos que sejam mais sustentáveis, evitando desperdícios e aumentando eficiência. Estas mudanças modificaram a indústria química, que precisou rever os processos existentes. É nesse contexto que surgem métodos inovadores, como foi a junção da reação e destilação em uma única operação, a destilação reativa (Luyben e Yu, 2008).

Geralmente os processos de reação e destilação ocorrem de forma separada e em sequência nas indústrias químicas – ainda que sejam feitos ciclos de material e energia –, porém na Destilação Reativa os dois processos ocorrem no mesmo equipamento. A junção desses processos pode levar a um ganho global, porém é necessário um estudo prévio que certifique a possibilidade de fazer essa união. De forma geral, a forma que se tem para testar essa possibilidade é a modelagem e simulação (Steffen, 2010).

Um dos primeiros processos criados foi o de DuPont, onde tereftalato de dimetila reage com etilenoglicol numa coluna de destilação para produzir metanol e tereftalato de etileno, com os reagentes sendo alimentados no meio da coluna, estágio onde ocorre a reação reversível. Como o metanol é mais volátil, é removido pelo topo da coluna, e o tereftalato de etileno é removido do fundo. Adicionar uma sangria de produtos na zona de reação desloca o equilíbrio para os produtos. É comum, na destilação reativa, observar baixas constantes de equilíbrio químico, que podem ser superadas através da remoção de produtos nos estágios de reação, resultando em altas conversões (Luyben e Yu, 2008).

O número de publicações que lidam com a simulação e a avaliação experimental da destilação reativa aumentou rapidamente em vários processos de esterificação e hidrólise envolvendo acetato de alquila (Suzuki et al., 1971; Chang e Seader, 1988; Agreda et al. al., 1990), glicóis (Ciric e Gu, 1994), a alquilação do cumeno (Shoemaker e Jones, 1987) e a formação de oxigenados de combustível como MTBE (Smith, 1984; Zheng e Xu, 1992; Doherty e Buzad, 1992; Sundmacher e Hoffmann, 1994, 1996).

A separação de isômeros também é uma aplicação muito conhecida na Destilação Reativa. Porém, há outros tipos de processo para a destilação de misturas complexas, como a destilação extrativa, onde é adicionado solvente, aumentando a volatilidade relativa entre os componentes. Mas é necessário que os componentes possuam diferenças na natureza química, com intensidade suficiente, para que a presença do solvente crie efeitos diferentes em relação a cada um. A separação de xilenos (meta e para) é um caso em que a destilação extrativa não é efetiva. Além desse tipo, ainda existem outros tipos de separações onde ocorre reação e separação no mesmo equipamento: é o caso da esterificação com a produção de acetato de metila; torre de absorção de ácido nítrico; polimerização na produção do nylon; e ainda clorações, hidratações e transesterificações (Bonifácio, 1999).

Neste trabalho, foi realizada a simulação da produção de acetato de metila a partir do metanol e ácido acético. Apesar de Backhaus desenvolver em 1921 um processo simples de destilação reativa, a implementação industrial só foi realizada em 1983 pela Eastman Chemical Company (Bessling, 1998). Esse produto é utilizado como solvente e como reagente em diversas reações.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Modelar e simular o processo de destilação reativa do Acetato de Metila para buscar compreendê-lo e atingir níveis de exatidão aceitáveis com base em dados da literatura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver os balanços de energia e massa do sistema por prato;
- Determinar o perfil de temperatura e pressão da coluna por prato;
- Verificar a influência dos principais parâmetros no desempenho da coluna.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

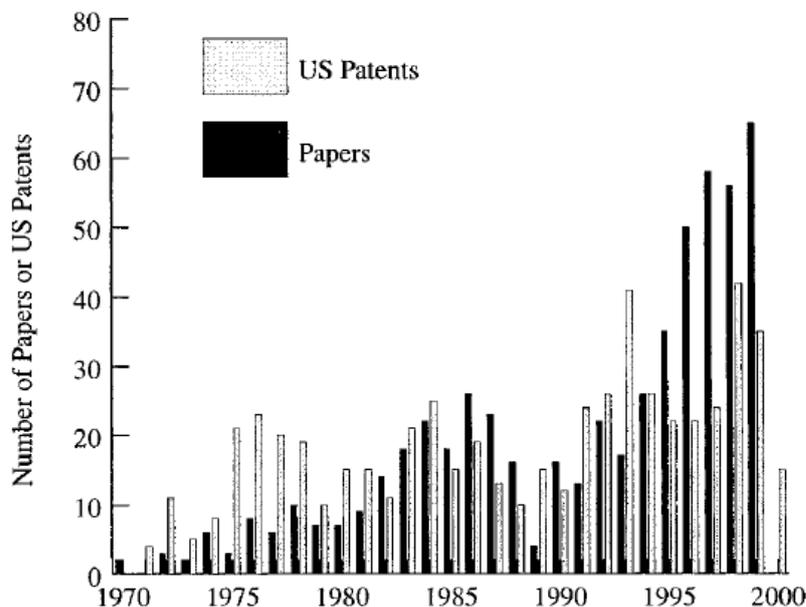
Grande parte da energia consumida na indústria química é utilizada para gerar vapor, o qual é usado como fonte de calor em refeedores. Assim, os equipamentos de destilação possuem um excessivo consumo energético. Esse consumo também ocorre devido a sua baixa eficiência. Apesar disso, a destilação fornece boas taxas de separação, o que justifica sua ampla utilização. Desta forma, integrar o processo de destilação e de reação pode significar uma economia significativa para diversos processos (Steffen, 2010).

A utilização da destilação reativa gera algumas vantagens, sendo elas (Malone e Doherty, 2000):

- Reduzir os custos de investimento e de produção combinando duas unidades em uma;
- Aumento da conversão da reação, superando as limitações do equilíbrio químico, pela remoção dos produtos da reação;
- Os custos térmicos podem ser reduzidos ao utilizar o calor da reação para evaporar os produtos;
- As limitações da mistura azeotrópica podem ser superadas por reação;
- Redução dos custos de reciclagem do excesso de reagente - necessário para um reator convencional para evitar reações colaterais e limitação do equilíbrio químico.

Ao longo dos anos esse processo vem sendo mais estudado, porém é comum que muitos estudos utilizem simuladores como o Aspen®, a fim de estudar as influências das variáveis do processo. O tipo mais comum de reação é o de ETBE e MTBE, apesar da existência de outros outros processos de separação por destilação reativa. O crescente estudo do assunto fica claro no Gráfico 1, que mostra a relevância do tema nos Estados Unidos entre os anos 1970 e 2000.

Gráfico 1 - Publicações ou patentes sobre Destilação Reativa no EUA no período 1971-2000 listadas na Engineering Index e U.S. Patente Office.



Fonte: Malone e Doherty, 2000.

Entre essas pesquisas é possível encontrar diversos modelos matemáticos e algoritmos de cálculos, como no trabalho de Xien e Hongfang (1988), que desenvolveu um algoritmo baseado na técnica da matriz tridiagonal. Já Doherty et al (1987) fez uma simulação dinâmica utilizando-se do método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem ou o método de Gear.

3.1 DESTILAÇÃO REATIVA

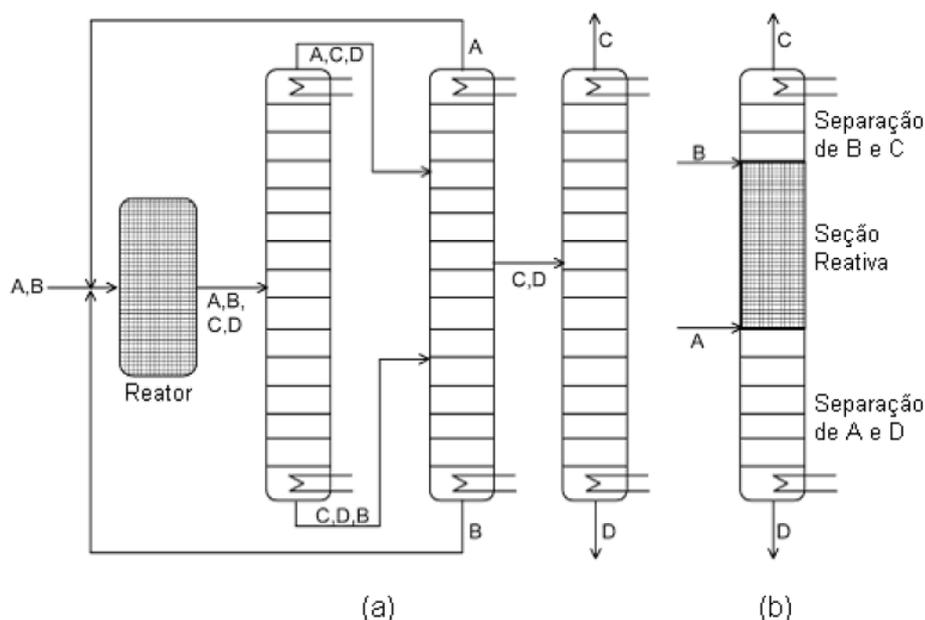
A operação de uma coluna de destilação reativa exige que as condições de equilíbrio químico e de fases existam nos mesmos intervalos ou em intervalos próximos. Por se tratar de uma destilação, é preciso que os produtos sejam mais leves e/ou mais pesados que os reagentes. Será considerado um sistema ideal com dois reagentes e dois produtos, para exemplificar uma coluna de Destilação Reativa.

Na Figura 1 é ilustrado um processo de destilação reativa. Sendo a reação reversível do tipo $A + B \rightleftharpoons C + D$, as temperaturas de ebulição dos componentes aumentam na seguinte ordem: A, C, D e B. Para obter C e D em um processo convencional – Figura 1 (a) –, é posta uma etapa de reação seguida por uma sequência de colunas de destilação. Correntes de A e B alimentam o reator, onde ocorre a reação, até que o equilíbrio termoquímico seja atingido. Após esta etapa, uma

sequência de colunas de destilação se faz necessária para a obtenção dos componentes C e D puros. Os componentes A e B não reagidos são, então, reciclados de volta para o reator. Na prática, tal sequência de colunas poderia ser muito mais complexa do que a mostrada na Figura 1 (a) se um ou mais azeótropos se formassem a partir dos componentes presentes na mistura efluente do reator (REIS, 2006).

Utilizando-se o processo de Destilação Reativa para tal sistema – Figura 1 (b) –, o processo é simplificado. Caso a coluna seja híbrida, terá uma seção reativa, localizada na porção intermediária da mesma, e duas seções de separação não reativas, sendo uma de retificação e outra de esgotamento, localizadas no topo e no fundo da coluna, respectivamente. O papel da seção de retificação é a recuperação do reagente B da corrente de produto C. Na seção de esgotamento, A é retirado da corrente de produto D. Na seção reativa, os produtos são separados *in situ*, deslocando o equilíbrio químico no sentido de formação de produtos e evitando o aparecimento de reações paralelas indesejáveis entre os reagentes A (ou B) e os produtos C (ou D). Para uma coluna de destilação reativa projetada de forma apropriada, uma conversão de 100% pode, praticamente, ser atingida (REIS, 2006).

Figura 1 - Esquemas de processamento para a reação $A + B \rightleftharpoons C + D$, em que C e D são os produtos desejados, (a) Configuração típica de um processo convencional; (b) configuração da destilação reativa.



Fonte: Taylor e Krishna, 2000.

Apesar de alguns trabalhos considerarem que não há diferença de pressão na coluna, essa é uma característica importante na destilação reativa. Nela a temperatura

afeta o equilíbrio de fases e a cinética química. Temperaturas baixas com altas volatilidades geram taxas de reação pequenas, que exigem grande retenção de líquido nas bandejas. Já as altas temperaturas reduzem as constantes de equilíbrio químico, o que pode dificultar o direcionamento da reação para os produtos em reações exotérmicas. Altas temperaturas também podem resultar em reações paralelas. Estes fatores aumentam a importância da escolha da pressão ótima (Luyben e Yu, 2008).

3.2 TIPOS DE DESTILAÇÃO REATIVA

As colunas de Destilação Reativa podem ser de dois tipos: híbrido e não híbrido. No primeiro caso a reação ocorre apenas em estágios intermediários, que são recheados com catalisador, já que a mesma não é viável sem a presença desse facilitador. No segundo caso a reação pode ocorrer em todos os pratos, dependendo das concentrações dos reagentes (Steffen, 2010).

A destilação reativa ainda é classificada como uma “intensificação de processos”, o que significa que é uma tecnologia substitutiva a grandes equipamentos, que são onerosos. Esse é um conceito que emerge como filosofia de projeto, podendo se aplicar a novos equipamentos ou técnicas de processamento. A mudança causada por essas inovações implica em redução de custos com terrenos, investimentos em imobilizados, matérias-primas, utilidades e tratamento de resíduos, além de poder significar um aumento na segurança (Santana, 2017).

Outro ganho da intensificação está no controle dos processos, que pode, por exemplo, remover de forma mais eficiente o calor proveniente de uma reação química fortemente exotérmica. Esse controle maior abre a possibilidade para obtenção de novos produtos com mais segurança, maiores rendimentos, conversões e purezas dos produtos (Reis, 2006).

3.3 LIMITAÇÕES E FACILITADORES

Apesar das vantagens, a destilação reativa possui certas limitações, pois demanda a obtenção de equilíbrio químico e termodinâmico. Algumas delas estão descritas abaixo:

- Temperatura e pressão: é preciso haver compatibilidade entre os parâmetros de reação e de separação (Taylor e Krishna, 2000);

- Volatilidades: as volatilidades relativas dos componentes devem ser tais que os reagentes possam estar contidos na coluna e os produtos possam ser facilmente removidos do topo e/ou do fundo (Taylor e Krishna, 2000);
- Taxa de refluxo: há certa dificuldade para projetar colunas com altas taxas de refluxo devido a problemas de distribuição do líquido em colunas empacotadas (Taylor e Krishna, 2000);
- Taxa de reação: é necessário que as taxas de reações sejam razoavelmente altas, pois, se forem muito lentas, seria necessário o uso de bandejas grandes, além de uma grande quantidade delas (Taylor e Krishna, 2000);
- Fase reativa: as reações são limitadas à fase líquida, pois há muito pouca retenção na fase de vapor (Luyben e Yu, 2008);
- Reações exotérmicas: uma reação altamente exotérmica pode secar completamente as bandejas (Luyben e Yu, 2008).

Alguns fatores podem facilitar o uso desta intensificação de processos (Bonifácio, 1999):

- Reações rápidas, nas condições da destilação, para que os reagentes estejam presentes apenas no interior da coluna – baixíssima contaminação das correntes de saída;
- Reações reversíveis, onde a contínua remoção de um ou mais constituintes presentes aumente significativamente a conversão da reação no sentido desejável;
- Reações com calor de reação significativo, pois auxilia na etapa de vaporização (exotérmica);
- No caso de misturas formadas por isômeros, o solvente deve reagir seletivamente com apenas um dos isômeros;
- O ponto de ebulição do solvente líquido deve ser maior do que o do componente menos volátil, ou menor que do componente mais volátil, de acordo com a seletividade da reação.

3.4 SÍNTESE DE ACETATO DE METILA

O acetato de metila (MeAc) pode ser produzido pela reação em fase líquida de ácido acético (HAc) e metanol (MeOH) na presença de um catalisador ácido (podendo

ser ácido sulfúrico ou uma resina de troca iônica de ácido sulfônico) a uma pressão de 1 atm (Huss et al., 2002). A reação é:



O acetato de metila é utilizado como um intermediário em uma ampla variedade de sínteses, como por exemplo, no processo de preparação de nitratos de celulose. Geralmente, é produzido por esterificação do ácido acético com o metanol na presença de um catalisador ácido, onde se usa um reator e nove colunas de destilação para se obter um produto com alta pureza. Essa dificuldade ocorre por causa da formação de misturas azeotrópicas binárias e ternárias (Neto et al., 2018).

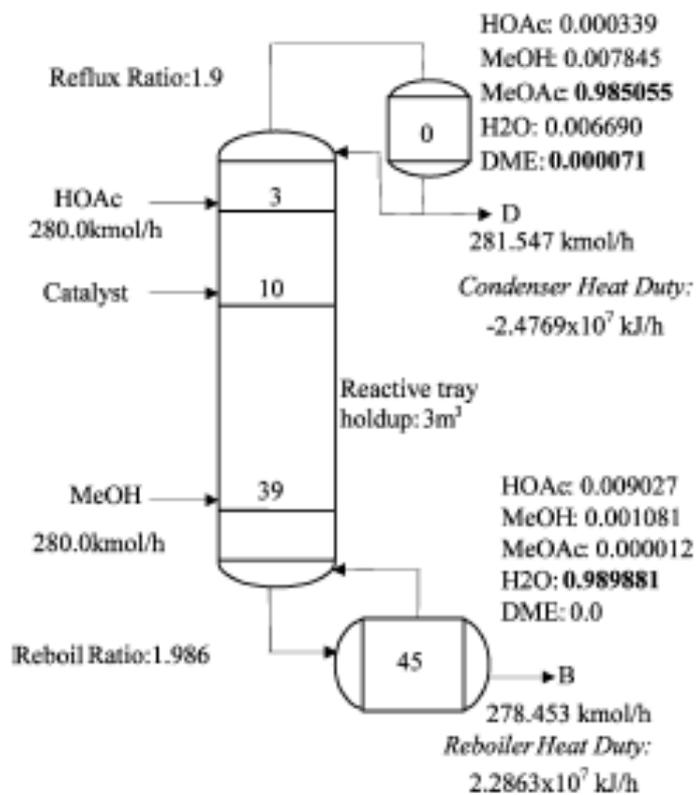
Já Bessling (1998) relata que a produção do acetato de metila é limitada também pela razão de equilíbrio químico ($K_{eq} = 5,2$). Em um processo convencional, é preciso usar um excesso de reagente, dois reatores e oito colunas de destilação.

Em uma coluna de fluxo em contracorrente com ácido sulfúrico como catalisador homogêneo, as limitações de equilíbrio químico são superadas por uma vaporização do produto desejado. Os azeótropos de ebulição mínimos são quebrados por reação do metanol e uma destilação extrativa integrada com o ácido acético do arrastador reativo. As altas purezas dos produtos – acetato de metila como produto superior e água como produto inferior – também são alcançadas pela separação de produtos e reagentes nas seções não reativas abaixo e acima da seção reativa da coluna (Bessling, 1998).

Além do problema com azeótropos, este processo ainda sofre com a possibilidade de ter uma reação lateral, na qual ocorre a desidratação do metanol para formar o éter dimetílico e água. Abaixo está a reação lateral e a Figura 2 mostra os efeitos dessa reação em uma coluna de destilação reativa (Huss et al., 2002).



Figura 2 - Coluna de síntese de acetato de metila com a reação lateral de desidratação do metanol.



Fonte: Huss et al., 2002.

4 METODOLOGIA

A metodologia deste estudo se baseou inicialmente em uma revisão bibliográfica sobre colunas de destilação reativa. Além de um estudo sobre a modelagem e simulação de problemas envolvendo destilações reativa, a fim de antecipar as necessidades e meios de implementar os métodos com o objetivo de alcançar os resultados corretos.

Após a revisão inicial, foi escolhido como base Steffen, 2010, para criação do código – isto ocorreu devido à grande variedade de formas de trabalho, com graus de dificuldades variados, especialmente para obtenção dos dados necessários e o uso de conceitos não vistos na graduação. Com o trabalho definido, foi feito o código para simular uma coluna de destilação reativa. Porém, ao implementar o algoritmo no software Matlab, o mesmo não rodou de forma satisfatória, assim não obtendo os resultados pretendidos.

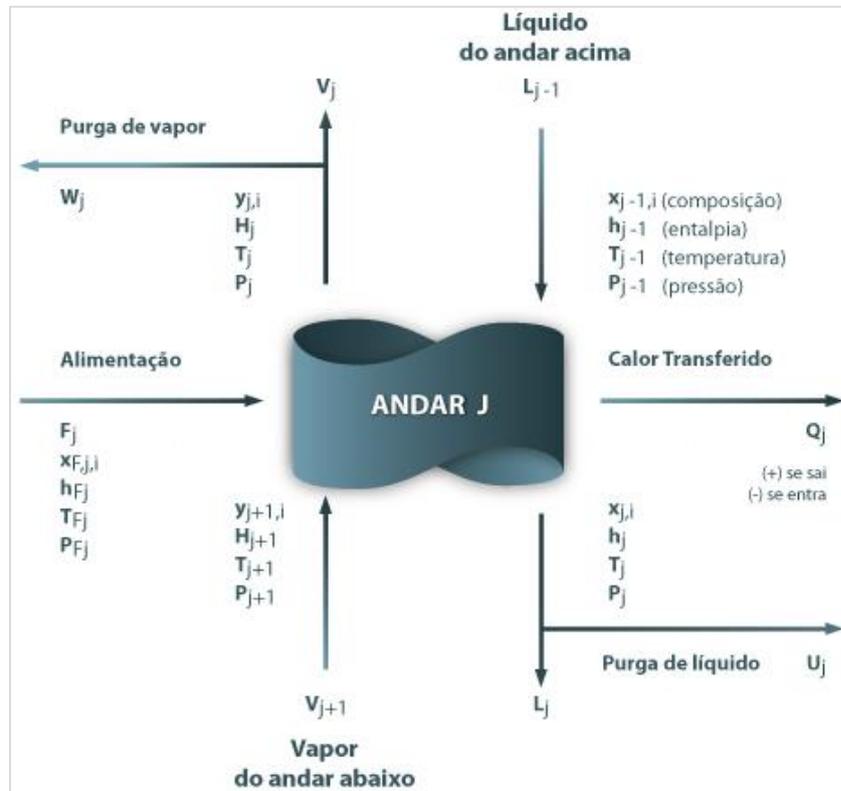
Devido à impossibilidade de resolver o problema em tempo hábil, optou-se por utilizar um software indicado por um dos integrantes da banca durante a apresentação do Plano de TCC. Neste simulador, foram inseridas as informações necessárias para se obter os resultados. Para entendimento da linha de cálculo, abaixo seguem as fórmulas utilizadas no código feito para o Matlab.

4.1 SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO

Para fazer essa simulação, é necessário adaptar modelos já existentes – que tratam de colunas de destilação convencionais – adicionando um fator que considere a reação.

Uma coluna de destilação convencional pode ser compreendida como um conjunto de unidades flash empilhadas, considerando que há Equilíbrio Líquido-Vapor entre os fluxos que saem de cada unidade e estabelecendo os balanços mássicos e energéticos para cada unidade. Este esquema constitui as equações de MESH (Figura 4): balanços de massa (M), equações de Equilíbrio Líquido-Vapor (E), somatório das frações molares igual a 1 (S) e balanços de entalpia (H). Cada uma dessas unidades é um estágio em equilíbrio (Figura 3) (Coimbra, 2018).

Figura 3 - Estágio em Equilíbrio Genérico e sem reação.



Fonte: Coimbra, 2018.

Figura 4 - Equações MESH.

$$M : L_{j-1}x_{j-1,i} + V_{j+1}y_{j+1,i} + F_jx_{F,j,i} = (L_j + U_j)x_{j,i} + (V_j + W_j)y_{j,i}$$

$$E : y_{j,i} = k_{j,i}x_{j,i}$$

$$S : \sum_i y_{j,i} = 1 \quad e \quad \sum_i x_{j,i} = 1$$

$$H : L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} + F_jh_{F,j} - Q_j = (L_j + U_j)h_j + (V_j + W_j)H_j$$

$$i = 1, nc$$

Fonte: Coimbra, 2018.

Para facilitar as simulações, geralmente são feitas as seguintes suposições e simplificações:

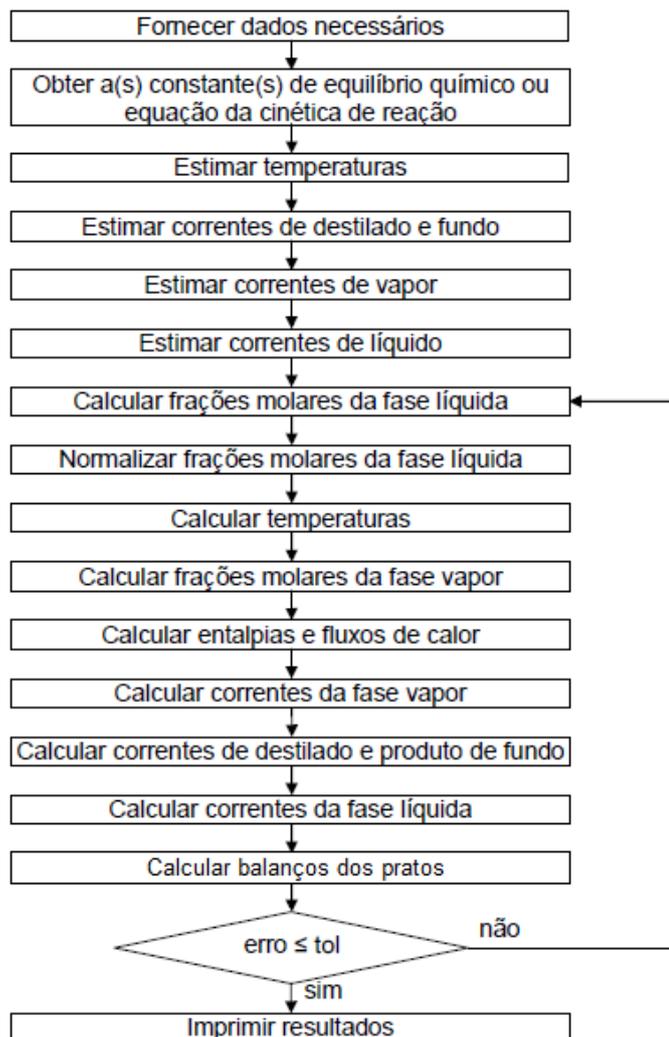
- Regime permanente;
- Correntes de saída em equilíbrio termodinâmico e com composições iguais às do estágio de saída;

- Equilíbrio químico;
- Pressão constante;
- Reação apenas em fase líquida;
- As reações ocorrem apenas na coluna, ou seja, não ocorre no refeedor e no condensador;
- Não há troca de calor com o ambiente externo.

4.1.1 ALGORITMO

O algoritmo apresentado Figura 5 mostra a sequência dos cálculos sendo cada passo do algoritmo apresentado separadamente. O algoritmo deve especificar as razões de refluxo do condensador e do refeedor (Steffen, 2010).

Figura 5 - Algoritmo de cálculo da coluna de destilação reativa.



Fonte: Steffen, 2010.

4.1.2 MÉTODO DE CÁLCULO

Como o processo é descrito por diversas equações não lineares, um método que pode ser utilizado é o de relaxamento, onde se calcula as frações molares e os perfis de temperatura em estado estacionário em toda a coluna. O método consiste em usar as equações do modelo de estágio de equilíbrio e modificar os dados até que as variações cessem (Luyben e Yu, 2008).

As taxas de reação específicas e a constante de reação podem variar de acordo com a reação, como exemplo, as Equações 1, 2 e 3 representam a cinética da reação de produção do Acetato de Metila (Luyben e Yu, 2008).

$$k_F = 2,961 * 10^4 e^{-49190/RT} \quad (1)$$

$$k_B = 1,348 * 10^6 e^{-69230/RT} \quad (2)$$

$$r = m_{cat}(k_F a_{HAc} a_{MeOH} - k_B a_{MeAc} a_{H2O}) \quad (3)$$

A taxa de reação líquida para o componente j na bandeja n na zona reativa é dada pela multiplicação do coeficiente estequiométrico do componente j (v_i) pelo número de moles de líquido no estágio N (V_{ret}).

As pressões de vapor dos componentes puros são calculadas a partir da equação de Antoine (Equação 4). Nela temos os parâmetros (A, B e C) do modelo, e a temperatura do estágio (T_j).

$$\ln P_{i,j}^{sat} = A_i - B_i/(T_j + C_i) \quad (4)$$

Os acúmulos das bandejas estão descritos abaixo por seção da coluna com a seguinte organização: mássico global; mássico por componente; e energético global. Condensador ($j = NT$):

$$\frac{dM_{Np}}{dt} = V_{Np-1} - D(1 + RR) \quad (5)$$

$$\frac{d(x_{Np,i} M_{Np})}{dt} = V_{Np-1} y_{Np-1,i} - D(1 + RR) x_{D,i} \quad (6)$$

$$\frac{d(M_{Np} H_{Np})}{dt} = V_{Np-1} h_{Np-1} - D(1 + RR) H_D - Q_{Np} \quad (7)$$

Estágios ($j = 2, \dots, Np - 1$):

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j+1} + V_{j-1} - L_j - V_j + F_j + R_j \sum_{i=1}^{nc} v_i \quad (8)$$

$$\frac{d(x_{j,i}M_j)}{dt} = L_{j+1}x_{j+1,i} + V_{j-1}y_{j-1,i} - L_jx_{j,i} - V_jy_{j,i} + R_{j,i} + F_jz_{j,i} \quad (9)$$

$$\frac{d(M_jH_j)}{dt} = L_{j+1}H_{j+1} + V_{j-1}h_{j-1} - L_jH_j - V_jh_j + H_jR_j \sum_{i=1}^{nc} v_i + F_jH_{fj} - Q_j \quad (10)$$

Refrervedor ($j = 1$):

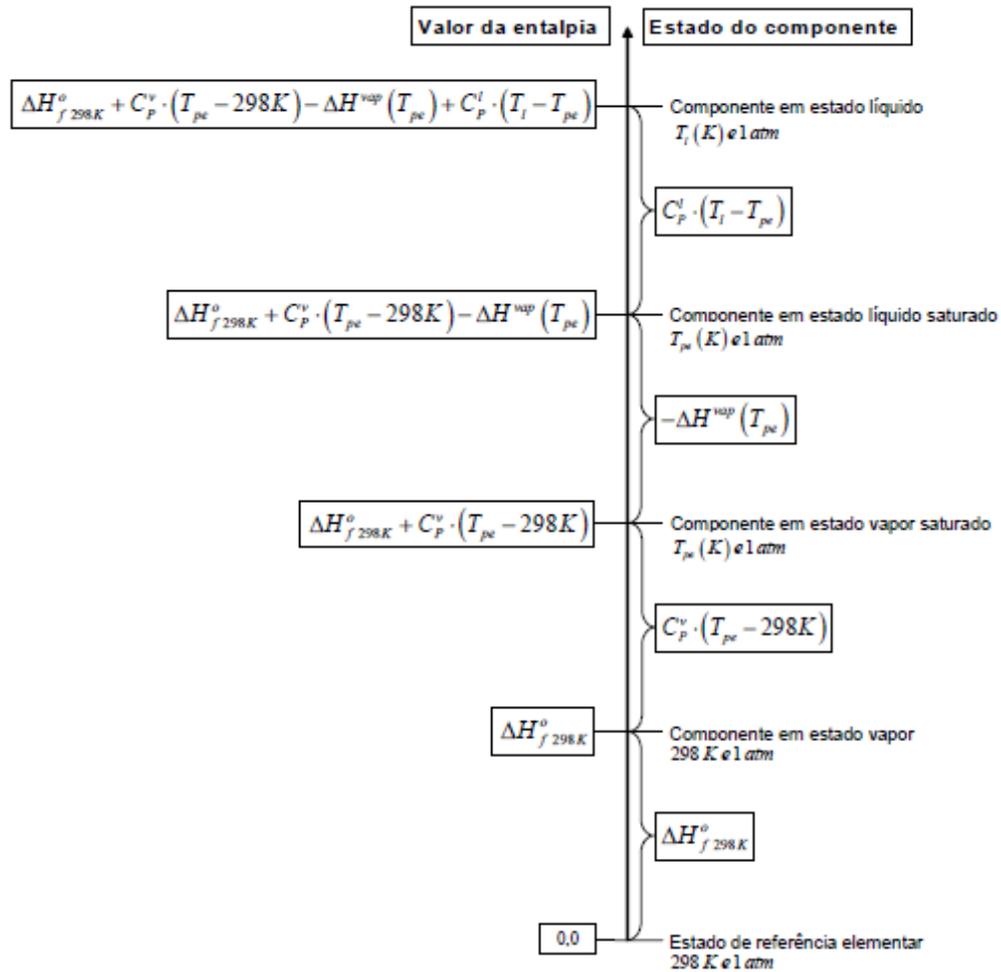
$$\frac{dM_B}{dt} = L_2 - B(RB + 1) \quad (11)$$

$$\frac{d(x_{B,i}M_B)}{dt} = L_2x_{2,i} - B(RB + 1)x_{B,i} \quad (12)$$

$$\frac{d(M_BH_B)}{dt} = L_2H_2 - B(RB + 1)H_1 - Q_1 \quad (13)$$

Para determinar as entalpias podemos tomar como base o valor do estado padrão para calcular a entalpia do componente no estado atual. Esse procedimento de cálculo está representado na Figura 6, na qual as equações de entalpias das misturas são representadas pelas Equações 14 e 15.

Figura 6 - Representação do cálculo da entalpia com referência no estado do componente.



Fonte: Steffen, 2010.

$$h_j = \sum_{i=1}^{nc} y_i \left[(\Delta H_f^o)_i + \int_{298K}^T C_{p_i}^{ig} dT \right] \quad (14)$$

$$H_j = \sum_{i=1}^{nc} x_i \left[H_i(T_{pe}) - \Delta H_i^{vap}(T_{pe}) + \int_{T_{pe}}^T C_{p_i}^l dT \right] \quad (15)$$

Tendo em vista que há uma relação de equilíbrio entre as fases líquida e vapor, podemos usar a formulação gamma/phi, onde são considerados os coeficientes de atividade (γ_n), fugacidade pura e fugacidade da mistura. A Equação 16 representa a relação de equilíbrio.

$$y_i \phi_i^{mistura} P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^l(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (16)$$

O coeficiente de fugacidade do componente puro pode ser calculado pela equação do virial (Equação 17). A Equação 18 é a correção de Tsonopoulos, que nos

dá o valor para o coeficiente do virial. Para misturas, o cálculo é o mesmo, porém a temperatura reduzida (T_{rij}) e o ômega (ω_{ij}) devem ser calculados por médias. Os parâmetros “a” e “b” são constantes de cada componente (Krähenbühl, 2018).

$$\ln(\phi_i) = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_{j=1}^{nc} y_j B_{ij} - B \right) \quad (17)$$

$$\frac{B_{ij} P_{cij}}{RT_{cij}} = \left(0,083 - \frac{0,422}{T_{rij}^{1,6}} \right) + \omega_{ij} \left(0,139 - \frac{0,172}{T_{rij}^{4,2}} \right) + \left(\frac{a}{T_{rij}^6} - \frac{b}{T_{rij}^8} \right) \quad (18)$$

$$B = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} y_i y_j B_{ij} \quad (19)$$

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad V_{cij} = \left[\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right]^3 \quad Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{V_{cij}}$$

Já a fração da fase líquida pode ser calculada pelas Equações 20 à 27. Após esse cálculo, é preciso normalizá-las, pois a soma pode não ser igual a 1, então o módulo de x é dividido pelo somatório dos módulos dos x de todos os componentes (Coimbra, 2018).

$$\begin{bmatrix} d_1 & u_1 & 0 & 0 & 0 \\ l_2 & d_2 & u_2 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & l_{N_p-1} & d_{N_p-1} & u_{N_p-1} \\ 0 & 0 & 0 & l_{N_p} & d_{N_p} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i1} \\ x_{i2} \\ \vdots \\ x_{iN_p-1} \\ x_{iN_p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{N_p-1} \\ b_{N_p} \end{bmatrix} \quad i = 1, \dots, N_c \quad (20)$$

$$l_j = L_{j-1} \quad j = 2, \dots, N_p \quad (21)$$

$$d_1 = -[V_1 K_{i,1} + L_1 + D] \quad (22)$$

$$d_j = -[V_j K_{i,j} + L_j] \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \quad (23)$$

$$d_{N_p} = -[B + V_j K_{i,N_p}] \quad (24)$$

$$u_j = V_{j+1} K_{i,j+1} \quad j = 1, \dots, N_p - 1 \quad (25)$$

$$b_j = -F_j z_{i,j} \quad j = 1, \dots, N_p \quad (26)$$

$$K_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}} = \frac{\gamma_{i,j} \phi_{i,j}^{sat} P_{i,j}^{sat}}{\phi_{i,j}^{mistura} P_j} \exp \left(\int_{P_{i,j}^{sat}}^{P_j} \frac{V_i^l}{RT} dP \right) \quad (27)$$

A temperatura inicialmente é estimada com uma equação linear, considerando as temperaturas máximas e mínimas de saturação dos componentes puros. Já a atualização pode seguir o método da secante, de acordo com as Equações 28 e 29.

$$F(T_j) = 1 - \sum_{i=1}^{nc} K_{i,j} x_{i,j} = 0 \quad j = 1, \dots, Np \quad (28)$$

$$T_j^{k+1} = T_j^k - F(T_j^k) \left[\frac{T_j^k - T_j^{k-1}}{F(T_j^k) - F(T_j^{k-1})} \right] \quad j = 1, \dots, Np \quad (29)$$

A fração molar da fase vapor é calculado pela Equação 30.

$$y_{i,j} = x_{i,j} K_{i,j} \quad (30)$$

Os fluxos de calor podem ser calculados pelas Equações 31 e 32. Os fluxos de calor dos estágios intermediários podem ser considerados iguais a zero para facilitar os cálculos.

$$Q_1 = F_1 H_{f1} + V_2 H_2 - V_1 H_1 - (L_1 + D) h_1 \quad (31)$$

$$Q_{Np} = \sum_{j=1}^{Np} F_j H_{fj} - V_1 H_1 - L_{Np} h_{Np} - \sum_{j=1}^{Np-1} Q_j \quad (32)$$

As correntes da fase vapor podem ser calculadas através das Equações 33 à 38.

$$\alpha_j V_j + \beta_j V_{j+1} = \gamma_j \quad j = 2, \dots, Np - 1 \quad (33)$$

$$\alpha_{Np} V_{Np} = \gamma_{Np} \quad (34)$$

$$\alpha_j = h_{j-1} - H_j \quad j = 2, \dots, Np - 1 \quad (35)$$

$$\beta_j = H_{j+1} - h_j \quad j = 2, \dots, Np - 1 \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \gamma_j = & Q_j + F_j (h_j - h_{fj}) + R_j h_j \\ & + \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m) - \sum_{m=2}^{j-1} (-R_m) - V_1 - D \right] (h_j - h_{j-1}) \end{aligned} \quad (37)$$

$$j = 2, \dots, Np - 1$$

$$\alpha_{Np} = 1 \text{ e } \gamma_{Np} = RB * B \quad (38)$$

As correntes da base e do destilado são calculadas pelas Equações 39 e 40.

$$B = \frac{L_2}{RB + 1} \quad (39)$$

$$D = \frac{V_{Np-1}}{RR + 1} \quad (40)$$

As correntes da fase líquida são calculadas pelas Equações 41, 42 e 43.

$$L_1 = RR * D \quad (41)$$

$$L_j = V_{j+1} - V_1 - D + \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=2}^j R_m \quad j = 2, \dots, Np - 1 \quad (42)$$

$$L_{Np} = B \quad (43)$$

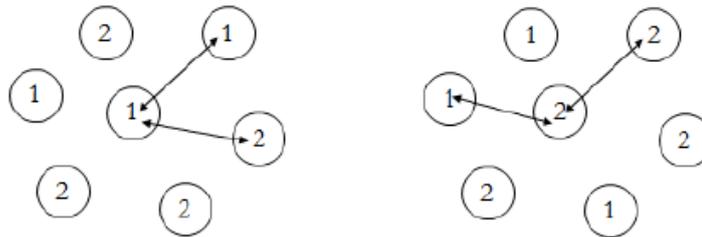
Por fim, a tolerância é calculada através da soma das variações da temperatura e dos balanços de massa e energia.

4.1.3 MODELO NRTL

O modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid), que é bastante apropriado para sistemas fortemente não ideais, é utilizado para determinar o coeficiente de atividade da fase líquida.

Este modelo é aplicado em sistemas de miscibilidade parcial ou total e se baseia na energia livre de Gibbs em excesso e no conceito de composição local, o qual assevera que a composição macroscópica, no interior de uma solução líquida, não corresponde à composição microscópica, isto é, as moléculas dos dois componentes não se distribuem uniformemente na mistura líquida. Dessa forma, na Figura 7, a molécula 1 interage e é rodeada tanto pela molécula 1 quanto pela 2, assim como a molécula 2 interage e é rodeada tanto pela molécula 2 como pela 1 (Sena, 2014).

Figura 7 - Diferença de composição local.



Fonte: Sena, 2014.

Em uma mistura multicomponente com n compostos, a equação do NRTL para o coeficiente de atividade é dada pela Equação 44 e seus parâmetros são representados pelas Equações 45 e 46.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki} \tau_{ki}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj} \tau_{kj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \right] \quad (44)$$

$$G_{ij} = e^{-\alpha_{ij}\tau_{ij}} \quad (45)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij}}{RT} \quad (46)$$

Os parâmetros g_{ij} e g_{ji} são independentes da temperatura, tendo relação com as interações i-j, e o α é puramente relacionado com a não aleatoriedade da mistura. Quando α_{12} é zero, a mistura é completamente aleatória (Krähenbühl, 2018).

4.1.4 MODELO UNIQUAC

O modelo UNIQUAC (Universal Quase-Chemical Theory) é uma alternativa ao NRTL, onde é possível representar com mais exatidão dados experimentais de sistemas fortemente não ideais e ainda pode ser aplicado em várias misturas líquidas não eletrolíticas contendo componentes polares e apolares. Além disso, este modelo apresenta duas vantagens: possui apenas dois parâmetros ajustáveis e seus parâmetros possuem uma dependência fraca em relação a temperatura.

Este modelo é formado por duas partes: uma combinatória, que considera o tamanho e a forma das moléculas, e outra residual, que depende das forças intermoleculares. Dessa forma, em uma mistura multicomponente com n compostos, o coeficiente de atividade de uma espécie i é dado pela Equação 47 (Winiewska-Gocłowska e Malanowski, 2001).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (47)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (48)$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i' \left[1 - \ln \left(\sum_{k=1}^n \theta_k' \tau_{ki} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k' \tau_{ki}} \right] \quad (49)$$

$$\tau_{ij} = e^{-\frac{\mu_{ij}}{RT}} \quad l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j}$$

$$\theta_i' = \frac{x_i q_i'}{\sum_{j=1}^n x_j q_j'} \quad r_i = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} Q_k$$

A quantidade z possui valor fixo de 10. Os parâmetros binários ajustáveis são τ_{ij} e τ_{ji} . As quantidades φ_i , θ_i e θ_i' são parâmetros das substâncias puras, já r_i é

determinado pelo volume da molécula e q_i junto com q'_i são obtidos pela área da molécula ($v_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i). Na formulação original – e até hoje mais utilizada deste modelo, $q_i = q'_i$, exceto para os compostos água e álcool. R_k e Q_k são parâmetros correspondentes ao volume e área superficial do grupo k e, na grande maioria dos casos, os parâmetros r_i e q_i já se encontram disponíveis na literatura (Winiewska-Gocłowska e Malanowski, 2001).

O modelo UNIQUAC possui vantagem em relação ao NRTL por ser aplicável a sistemas contendo moléculas pequenas e grandes, incluindo polímeros.

4.1.5 COCO SIMULATOR

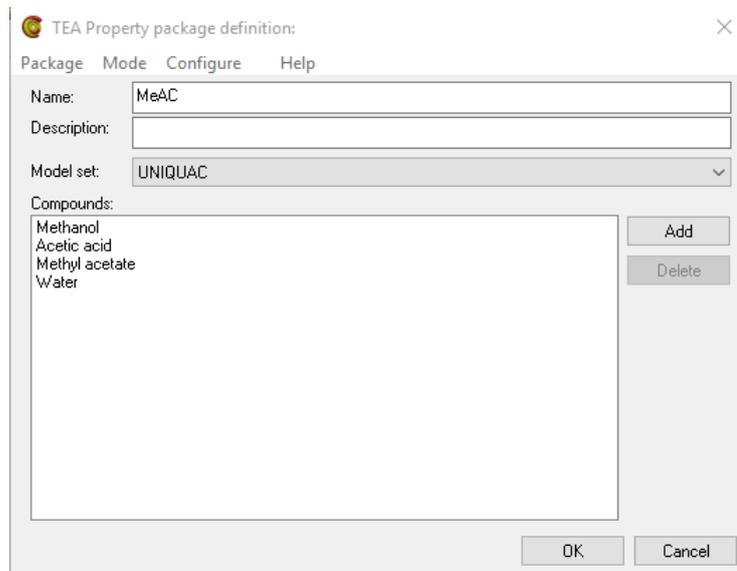
O simulador COCO é um ambiente de simulação com representação gráfica de processos químicos em estado estacionário, com banco de dados de compostos químicos baseado no ChemSep LITE, um simulador de coluna de equilíbrio livre. O software abrange um conjunto de operações unitárias, como divisores/misturadores de fluxo, trocadores de calor, colunas de destilação, compressores, bombas e reatores. Ainda dispõem de uma biblioteca termodinâmica que exporta mais de 100 métodos de cálculo, seja para alimentar modelos simples de conversão, equilíbrio, CSTR, minimização de Gibbs ou reatores de vazão de plug, permitir que sejam adicionadas novas operações unitárias ou pacotes termodinâmicos e também criar diagramas de fase, gráficos de propriedade e curvas de resíduos de sistemas ternários (Gonring, 2019).

O COCO destaca-se por ser uma licença gratuita, apresentar uma interface didática, leve e ser compatível com arquivos CAPE-OPEN. É indicado para estudantes e como ferramenta didática em simulação de processos industriais, visto que é considerado um software básico quando comparado com os demais existentes no mercado (Gonring, 2019).

4.1.5.1 SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA NO COCO SIMULATOR

Ao abrir um novo ambiente de simulação, é preciso clicar em “Settings” e em “Property packages” para inserir a lista de compostos presentes na simulação.

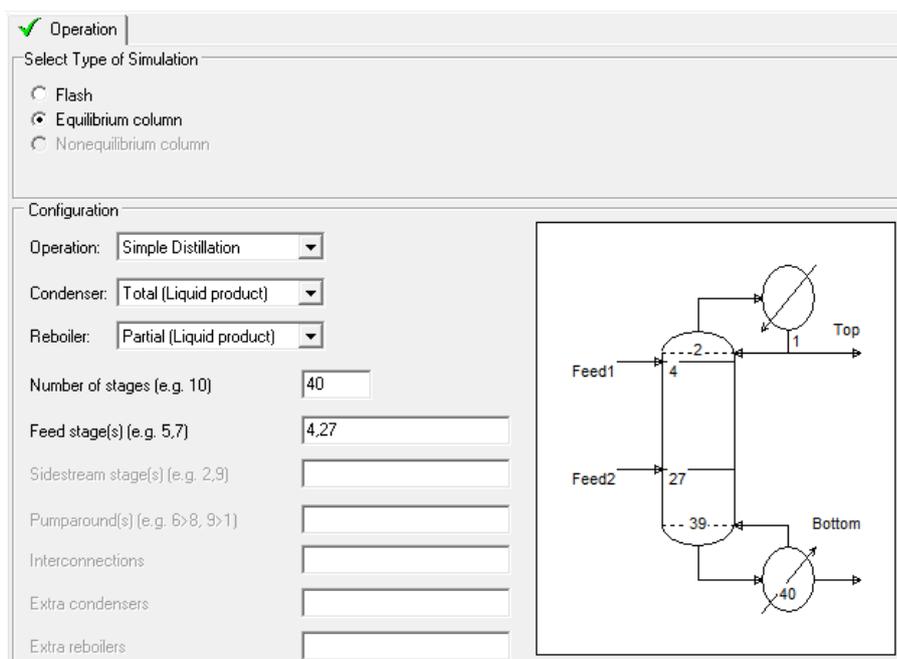
Figura 8 - Lista de compostos da simulação.



Fonte: Autor, 2020.

Clicando na coluna, é preciso ir em “Operation” e configurar como segue na Figura 9. Outras configurações devem ser seguidas de acordo com a Figura 10 à Figura 14. Para configurar as alimentações, é preciso clicar nas linhas e inserir as especificações de composição, temperatura e pressão.

Figura 9 - Configurações da coluna – Operation.



Fonte: Autor, 2020.

Figura 10 - Configurações da coluna – Thermodynamics - Parte 1.

Thermodynamics Physical properties Reactions

Select Thermodynamic Models

K-value: Prausnitz
 Equation of state: Chemical theory
 Activity coefficient: UNIQUAC
 Vapour pressure: Extended Antoine
 Enthalpy: Excess

Enthalpy / Exergy

Reference state: Vapour (298.1 (K))
 Heat of formation: Excluded
 Surroundings T: 298.150 (K)
 Heat Capacity IG: 4th order polyn
 Heat Capacity L:

Henry's law components

Select Thermodynamic Model parameters (when required)

UNIQUAC | Chemical theory | Extended Antoine

Units: K BIP estimation BIP T est. (K): 350.000 T dependence: A + D.T + F.T.T

i - j	A-ij	A-ij	D-ij	D-ij	F-ij	F-ij
Methanol - Acetic acid	2.03460	-0.970390	-3.157E-03	0.00306130	*	*
Methanol - Methyl acetate	0.710110	-0.724760	-1.167E-03	0.00235470	*	*
Methanol - Water	-3.14530	2.05850	0.00607130	-7.014E-03	*	*
Acetic acid - Methyl acetate	0.436370	-1.11620	-2.723E-04	0.00133309	*	*
Acetic acid - Water	0.0510070	0.293550	2.4019E-04	7.6741E-05	*	*
Methyl acetate - Water	-0.0101430	-0.962950	0.00216090	-2.013E-04	*	*

Fonte: Autor, 2020.

Figura 11 - Configurações da coluna – Thermodynamics - Parte 2.

Select Thermodynamic Model parameters (when required)

UNIQUAC | Chemical theory | Extended Antoine

Correlation

i - j	a-ij
Methanol - Methanol	1.63000
Methanol - Acetic acid	2.50000
Methanol - Methyl acetate	1.30000
Methanol - Water	1.55000
Acetic acid - Acetic acid	4.50000
Acetic acid - Methyl acetate	2.00000
Acetic acid - Water	2.50000
Methyl acetate - Methyl acetate	0.850000
Methyl acetate - Water	1.30000
Water - Water	1.70000

Fonte: Autor, 2020.

Figura 12 - Configurações da coluna – Thermodynamics - Parte 3.

Select Thermodynamic Model parameters (when required)

UNIQUAC | Chemical theory | Extended Antoine

Component:	Aj	Bi	Ci	Di	Ei	Fi
Methanol	345.383	-12679.0	0.000000	0.137610	-57.7220	-5.949E-05
Acetic acid	398.493	-15091.0	0.000000	0.167740	-67.6420	-7.273E-05
Methyl acetate	17.3704	-4973.30	0.000000	-0.0326520	3.11570	1.7275E-05
Water	68.5549	-7004.80	0.000000	0.00358880	-6.66890	-8.505E-07

Fonte: Autor, 2020.

Figura 13 - Configurações da coluna – Reactions.

Thermodynamics
 Physical properties
 Reactions

Define Reactions

#	Reaction
1	MeAc

Reaction 1: MeAc

Reversible reaction

Reaction type:

Kinetics basis:

Reactive zones:

Reactive zone	1
Begin stage	4
End stage	36
Stage volume (m3)	10.0000
Catalyst activity	1.00000

Component	Methanol	Acetic acid	Methyl ac	Water
Stoichiometric coeff.	-1	-1	1	1
Forward orders	1	1	0	0
Backward orders	0	0	1	1

Reaction rate	Eqn #	A	B	C	D	E
k-forward	119	-5916.53	10.2959	0	0	0
k-backward	119	-8326.92	14.11413	0	0	0

Fonte: Autor, 2020.

Figura 14 - Configurações da coluna – Column specs.

Analysis
 Pressures
 Heaters/Coolers
 Efficiencies
 Column specs

Column Product Specifications

Top product name:
 Condenser duty name:

Top specification: = (-)

Bottom product name:
 Reboiler duty name:

Bottom specification: = (kmol/h)

Fonte: Autor, 2020.

5 RESULTADOS

Na Tabela 1 tem-se os dados para correção dos parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC, de acordo com a temperatura, que foram alimentados no simulador.

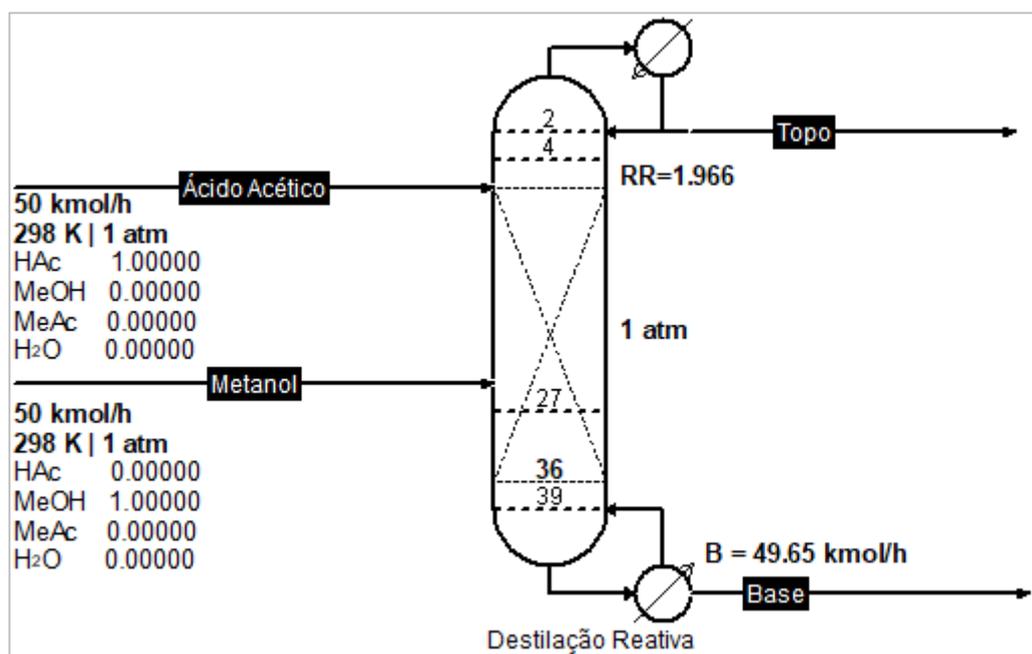
Tabela 1 - Parâmetros de dependência da temperatura para os parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC

i - j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
MeOH – HAc	2,03460	-0,970390	-3,157E-03	3,0613E-03
MeOH – MeAc	0,710110	-0,724760	-1,167E-03	2,3547E-03
MeOH – H ₂ O	-3,14530	205850	6,0713E-03	-7,014E-03
HAc – MeAc	0,436370	-1,11620	-2,723E-04	1,33309E-03
HAc – H ₂ O	0,0510070	0,293550	2,4019E-04	7,6741E-05
MeAc – H ₂ O	-0,0101430	-0,962950	2,1609E-03	-2,013E-04

Fonte: Luyben e Yu, 2008.

A Figura 15 mostra os parâmetros iniciais para a produção de Acetato de Metila em Coluna de Destilação Reativa. A reação ocorre entre os estágios 4 e 36, sendo 10 m³ de volume dos estágios. Como resultado, foram obtidos os dados da Tabela 2.

Figura 15 - Produção de Acetato de Metila em coluna de destilação reativa.



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 2 - Resultados da simulação de produção do acetato de metila.

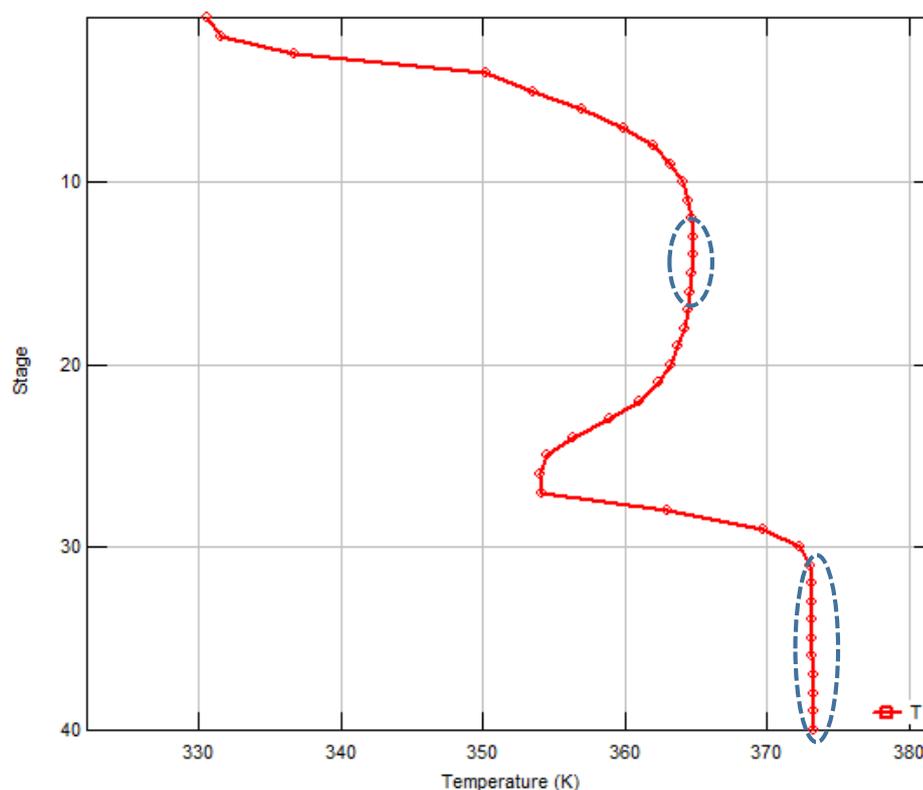
Parâmetro	Topo	Base	Topo*	Base*	%Var Topo	%Var Base
Temperatura (K)	329,88	373,92	-	-	-	-
Pressão (atm)	1	1	-	-	-	-
Vazão (kmol/h)	50,35	49,65	-	-	-	-
Metanol	0,00560	0,00000	0,00556	0,00763	0,8	-100,0
Ácido Acético	0,00054	0,00493	0,00087	0,01237	-37,7	-58,5
Acetato de Metila	0,98745	0,00000	0,98000	0,00000	0,8	0,0
Água	0,00641	0,99507	0,01357	0,98000	-52,8	1,5

Fonte: Autor, 2020. *Luyben e Yu, 2008.

Quando comparados com os valores encontrados na referência, pode-se dizer que a simulação é precisa, pois, apesar de a variação em porcentagem ser de até 100%, as diferenças são encontradas quase todas na 3ª casa decimal.

No Gráfico 2 pode-se ver que existem dois picos de temperatura na coluna, sendo um próximo da base, ou seja, próximo do refeedor, e outro nos estágios reacionais, o que mostra que esta é uma reação exotérmica.

Gráfico 2 - Perfil de temperatura dos estágios.

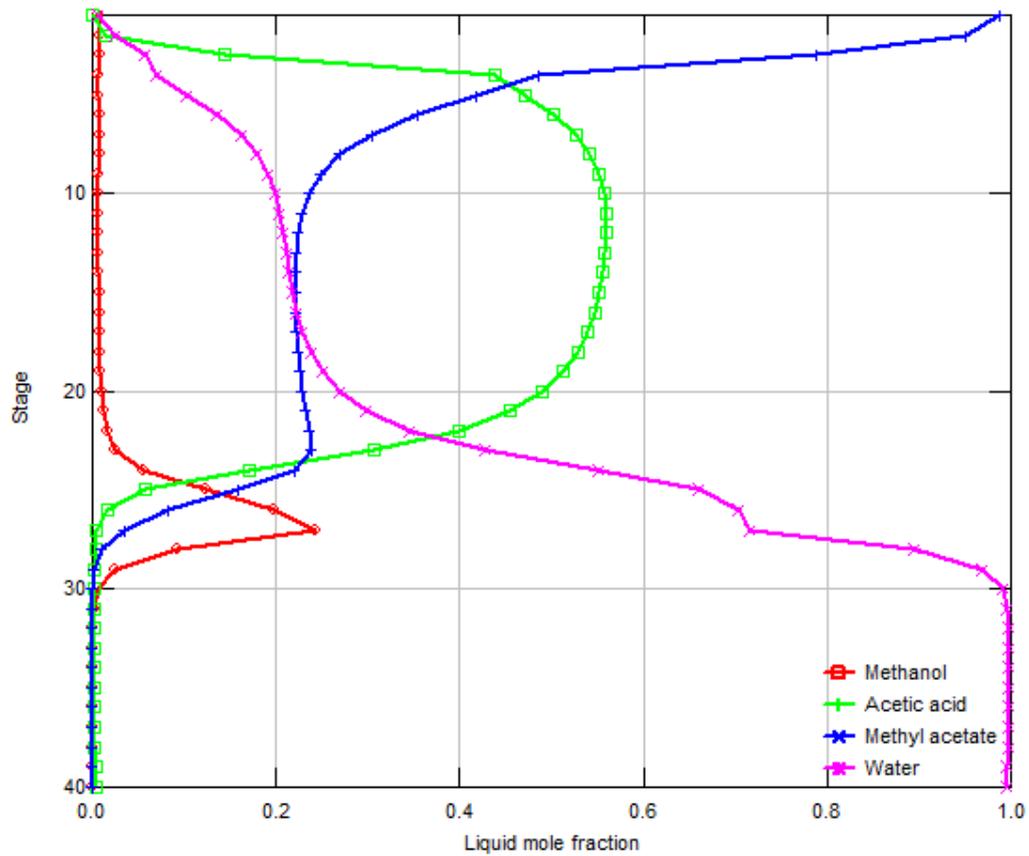


Fonte: Autor, 2020.

No Gráfico 3 é possível verificar as composições do líquido em cada estágio. Apesar das alimentações serem iguais, é possível ver que o Metanol só possui frações

relevantes próximo da alimentação. Já o Ácido Acético permanece relevante em todos os estágios reacionais.

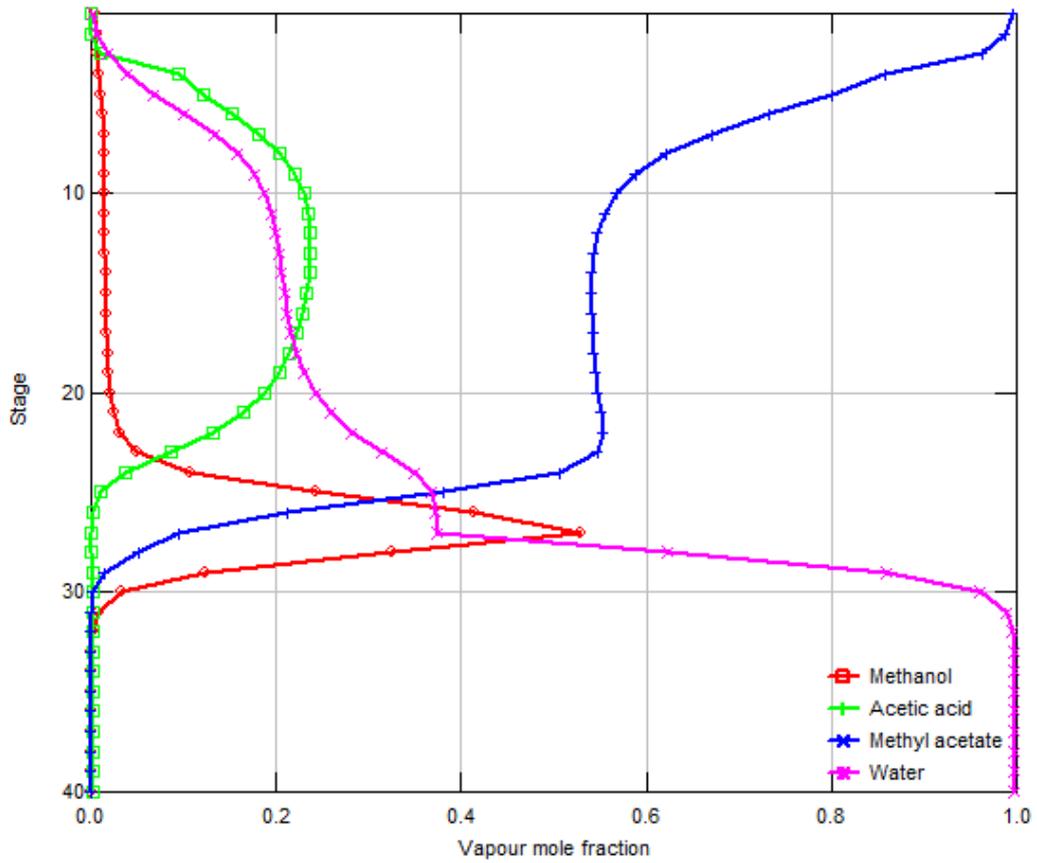
Gráfico 3 - Perfil de composição do líquido na coluna.



Fonte: Autor, 2020.

No Gráfico 4 verifica-se que as relevâncias dos reagentes mudam bastante, mas o Metanol continua sendo mais relevante próximo da alimentação.

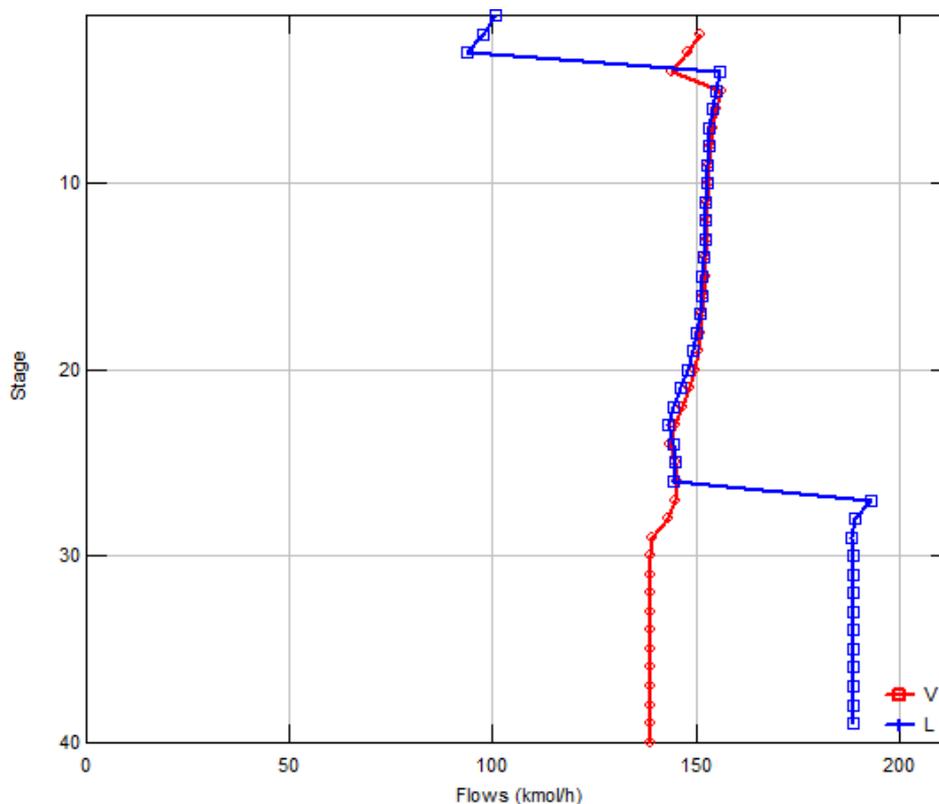
Gráfico 4 - Perfil de composição do vapor na coluna.



Fonte: Autor, 2020.

No Gráfico 5 temos os fluxos molares das fases líquido e vapor. A fase vapor permanece em aproximadamente em 150 kmol/h ao longo da coluna, já a fase líquida tem um crescimento nos pontos de alimentação.

Gráfico 5 - Perfil dos fluxos molares das fases líquida e vapor na coluna.

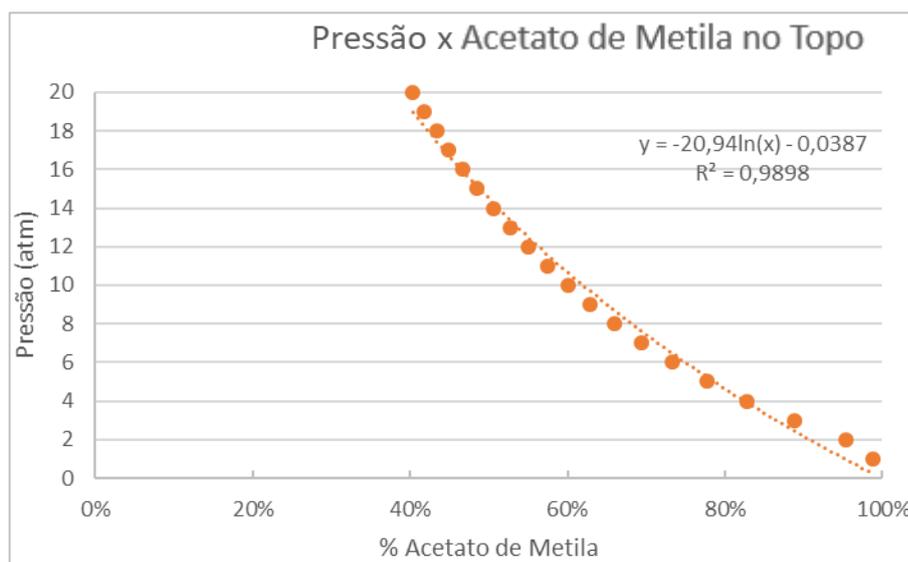


Fonte: Autor, 2020.

Tendo como base os resultados da primeira simulação na Tabela 2, os dados de alimentação e operação foram alterados para verificar a influência dos parâmetros na conversão total. Nota-se que a reação obteve 98,76% de Acetato de Metila no topo – sendo 99,45% de conversão da reação –, um nível bastante elevado, porém este valor ainda pode ser mais elevado com alguns ajustes.

No Gráfico 6 verifica-se a influência da pressão na conversão, onde quanto maior a pressão, menor é a pureza. Neste caso a vazão permaneceu constante (50,35 kmol/h) e aumentou a fração de água no topo, desta forma, o aumento da pressão reduz a eficiência e tornaria necessário um outro processo de separação.

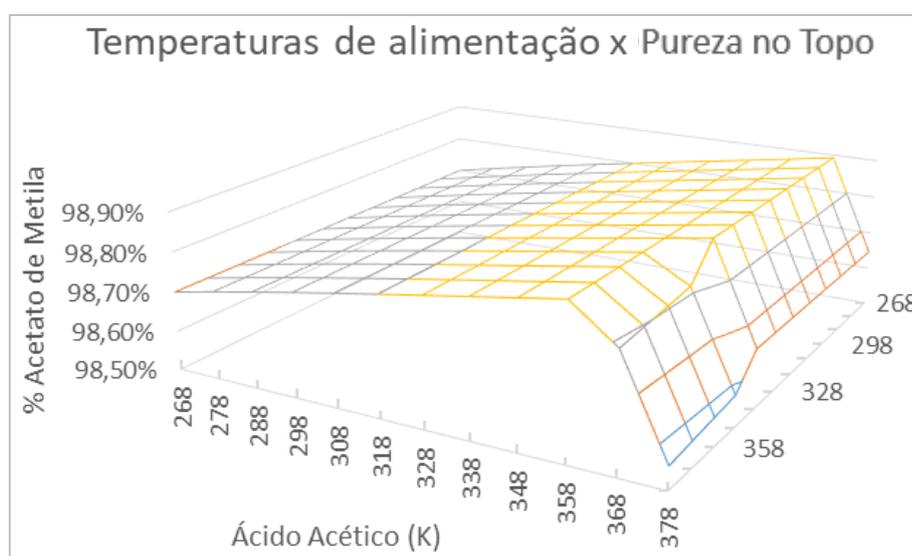
Gráfico 6 - Variação da pureza de Acetato de Metila com a pressão.



Fonte: Autor, 2020.

No Gráfico 7 tem-se a influência das temperaturas de alimentação na conversão. Pode-se ver que é uma tendência de crescimento com o aumento da temperatura na alimentação do Ácido Acético, porém ao chegar em 378 K a tendência é de queda. Também é possível notar que a temperatura do Metanol não teve grande influência nos resultados. Por fim, o ponto de maior pureza encontrado foi com Ácido Acético em 368 K e Metanol em 338 K, obtendo 98,89% de Acetato de Metila na corrente de saída do topo.

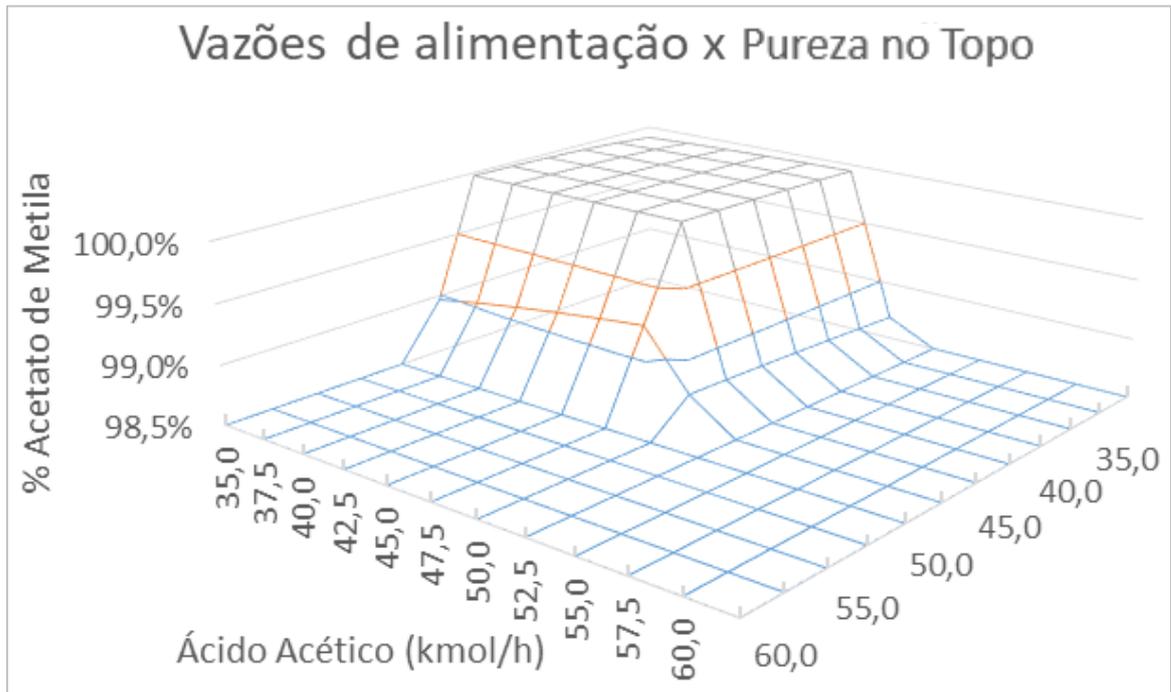
Gráfico 7 - Variação da pureza de Acetato de Metila com as temperaturas de alimentação.



Fonte: Autor, 2020.

No Gráfico 8 pode-se ver que a pureza tende a aumentar se as alimentações tiverem vazões parecidas e menores. Com 47,5 kmol/h de alimentação em cada corrente, chegou-se à pureza de 99,98% (1,21 p.p. de ganho), porém a vazão do topo caiu de 50,35 kmol/h para 45,35 kmol/h (ou 9,9% de redução).

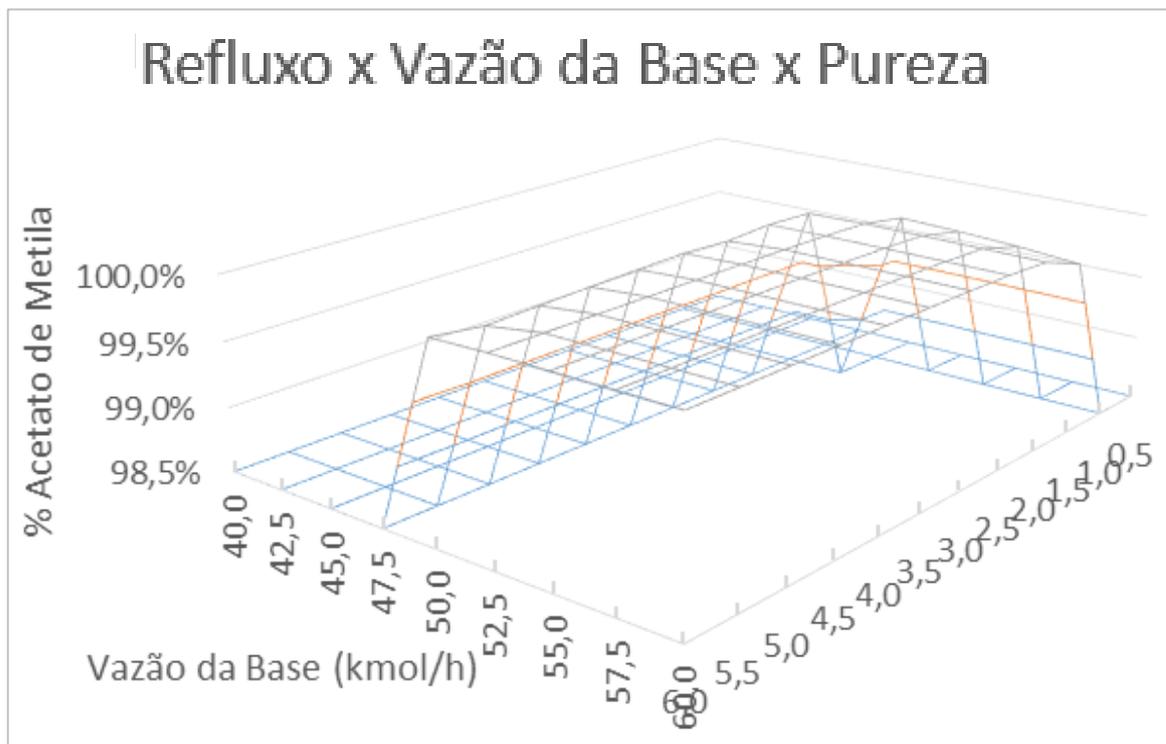
Gráfico 8 - Variação da pureza de Acetato de Metila com as vazões de alimentação.



Fonte: Autor, 2020.

Ao variar a vazão da base e a razão de refluxo, foi encontrado o ponto de maior pureza quando temos 52,5 kmol/h saindo na base e refluxo 6, atingindo 99,998% de Acetato de Metila no topo da coluna. Se aumentarmos essa razão até 14, ainda é possível chegar a 99,999%. Nos dois casos a vazão do topo é 47,5 kmol/h.

Gráfico 9 - Variação da pureza de Acetato de Metila com a razão de refluxo e vazão da base.



Fonte: Autor, 2020.

Desta forma, é possível otimizar a coluna através de um parâmetro que seria de fácil alteração e não demandaria um maior custo, como seria o caso do aumento da temperatura, que necessitaria de algum processo térmico para aquecimento.

Por fim, foi analisado o comportamento da coluna de acordo com o tipo – híbrida ou não-híbrida. Como nesta coluna a reação ocorre entre os estágios 4 e 36, a mesma é considerada híbrida, se considerarmos uma coluna não-híbrida – reação em todos os estágios, exceto condensador e refeedor –, tem-se os resultados da Tabela 3.

Tabela 3 - Variação da pureza com o número de estágios reacionais.

Parâmetro	Híbrida (4-36)		Híbrida (4-30)		Não-Híbrida	
	Topo	Base	Topo	Base	Topo	Base
Temperatura (K)	329,88	373,92	330,66	373,22	330,75	373,29
Metanol	0,00560	0,00000	0,00560	0,00000	0,01305	0,00000
Ácido Acético	0,00054	0,00493	0,00054	0,00513	0,00104	0,01219
Acetato de Metila	0,98745	0,00000	0,98745	0,00000	0,98000	0,00000
Água	0,00641	0,99507	0,00641	0,99487	0,00591	0,98781

Fonte: Autor, 2020.

Como é possível verificar pelos resultados, adicionar mais estágios reacionais não traria ganho para a pureza. O que ainda geraria um custo maior, pois demandaria o uso de mais catalisador. Por outro lado, reduzir os estágios reacionais não gerou diferença significativa, o que pode indicar ser melhor reduzir para usar menos catalisador.

6 CONCLUSÃO

Com a simulação realizada, podemos ver que o grau de conversão em uma coluna de destilação reativa pode ser altíssimo. E de fato simplifica a operação, pois, segundo Neto et al. (2018) seriam necessários um reator e nove colunas de destilação para obter um produto com alta pureza, sendo que uma coluna de destilação reativa obteve 98,75% de pureza no topo. Isto também comprova a eficiência deste processo quanto a presença de azeótropos.

Ao modificar os parâmetros, foi possível constatar a influência de cada um no resultado final da pureza e vazão. Cabe destacar que algumas modificações não são tão simples, como os estágios reacionais, número de estágios totais e locais de alimentação, por exemplo. Já outras, como razão de refluxo, podem ser modificadas com a coluna em operação, o que permite ajustes mais finos de acordo com os resultados obtidos empiricamente.

Ao realizar os ajustes na razão de refluxo do topo, atingiu-se uma pureza de 99,99%, indo ao encontro do que disse Bessling (1998) pois o mesmo afirmou que esse parâmetro tinha grande influência na pureza dos produtos.

Portanto, a simulação do processo é extremamente importante e devem ser testados diversos cenários para se obter o maior retorno, seja maximizando a conversão, pureza ou a produção.

REFERÊNCIAS

- AGREDA, V.H.; PARTIN, L. R.; HEISE, W. H. **High-purity methyl acetate via reactive distillation**. Chem. Eng Prog, 1990, 86, 40.
- BESSLING, B.; et al. **Investigations on the Synthesis of Methyl Acetate in a Heterogeneous Reactive Distillation Process**. Chem. Eng. Technol, 1998. 8p.
- BONIFÁCIO, W.P. **Simulação e otimização de colunas de destilação reativa**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, 1999. 96p. Dissertação (Mestrado).
- CHANG, Y.A.; SEADER, J. D. **Simulation of continuous reactive distillation by a Homotopy continuation method**. Comput. Chem. Engng, 1988, 12, 1243.
- CIRIC, A.R.; GU, D. **Synthesis of nonequilibrium reactive distillation processes via mixed integer nonlinear programming**. A.I.Ch.E. J., 1994, 40, 1479.
- DOHERTY, M.F.; BUZAD, G. **Reactive distillation by design**. Trans. Inst. Chem. Engrs. 1992, Part A, 70, 448.
- DOHERTY, M.F.; GROSSER, J.H.; MALONE, M.F. **Modelling of Reactive Distillation Systems**. Ind. Eng. Chem. RES., 1987. 983p-989p.
- GONRING, P.R. **COCO Simulator: Software de Simulação de Projetos. BETAEQ**. Disponível em: <<https://betaeq.com.br/index.php/2019/04/25/coco-simulator-software-de-simulacao-de-projetos/>>. Acesso em: 24 mai. 2020.
- HUSS, R.S.; et al. **Reactive distillation for methyl acetate production**. Department of Chemical Engineering, University of Massachusetts, Amherst, 2002. 12p.
- KRÄHENBÜHL, M. A. **Curva Binodal**. FEQ - Unicamp. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~mak/Roteiros/binodal.htm>>. Acesso em: 14 mar. 2019.
- KRÄHENBÜHL, M. A. **Equilíbrio Líquido - Vapor do Sistema: Ciclo-hexano e Tolueno**. FEQ - Unicamp. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~mak/Roteiros/elv.htm>>. Acesso em: 04 fev. 2020.
- LEE, J.H.; DUDUKOVIC, M.P. **A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column**.

Chemical Reaction Engineering Laboratory, Department of Chemical Engineering, Campus Box 1198, Washington University, St. Louis, MO 63130, USA, 1998. 14p.

LUYBEN, W.L.; YU, C. **Reactive Distillation Design and Control**. Hoboken: Wiley, 2008. 574p.

MALONE, M.F.; DOHERTY, M.F. **Reactive Distillation**. Ind. Eng. Chem. Res., 2000. 5p.

MENEGUELO, A. P.; MARTINS, L. B. **Simulação da síntese de ETBE em coluna de destilação reativa**. LAJER – Latin American Journal of Energy Research, 2014. v. 1, n. 2, p. 21-28.

Modelos Usados na Simulação Interactiva. Laboratório Virtual de Processos Químicos – Universidade de Coimbra, 2018. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=68&Itemid=144>. Acesso em: 19 set. 2019.

NETO, F.C.S.; et al. **Estudo da Produção de Acetato de Metila: Simulação de Processo e Avaliação Econômica de uma Unidade Industrial**. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2018/trabalhos/9/1911-26872.html>>. Acesso em: 04 fev. 2020.

REIS, M.H.M. **Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio para caracterização e aplicação em simulação de colunas de destilação complexa**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 254p. Tese (Doutorado).

SANTANA, H.S. **Miniaturização das plantas químicas – Parte 1: Intensificação de processos**. Microfluídica e Engenharia Química. Disponível em: <<https://www.blogs.unicamp.br/microfluidicaeengenhariaquimica/2017/11/23/miniaturizacao-das-plantas-quimicas-parte-1-intensificacao-de-processos/>>. Acesso em: 06 fev. 2020.

SATSUKAWA, L. **Técnica Computacional De Enxame De Partículas Na Análise De Comportamento No Mercado Financeiro**. Instituto de Ensino e Pesquisa. 2009. São Paulo.

SHOEMAKER, D.; Jones, E. M. **Cumene by catalytic distillation**. Hydrocarbon Process. 1987, 57.

SMITH, L.A. **Catalytic distillation structure**. 1984, °S Patent No. 4,443.559.

STEFFEN, Vilmar. **Modelagem e simulação de colunas de destilação reativa**. Campinas: Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010. 177p. Dissertação (Mestrado).

SUNDMACHER, K.; HOFFMANN, U. **Multicomponent mass and energy transport on different length scales in a packed reactive distillation column for heterogeneously catalysed fuel ether production**. Chem. Engng Sci., 1994, 49, 4443.

SUNDMACHER, K.; HOFFMANN, U. **Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via a detailed nonequilibrium model**. Chem. Engng Sci., 1996, 51, 2359.

SUZUKI, I.; et al. **Calculation of multicomponent distillation accompanied by a chemical reaction**. J. Chem. Engng Japan, 1971, 4, 26.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Modeling reactive distillation**. Chemical Engineering Science, v. 55, n22, 5183-5220p, Novembro. 2000.

WINIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; MALANOWSKI, S. K. **A new modification of the UNIQUAC equation including temperature dependent parameters**. Fluid Phase Equilibria, 2001, 180, 103-113.

XIEN, X.; HONGFANG, C. **Simulation of Distillation Processes with Reactions in Series**. Journal of Chemical Industry and Engineering, China, 1988. 57p-79p.

ZHENG, Y.; XU, X. **Study on catalytic distillation process**. Trans. Inst. Chem. Engrs. 1992, part A, 70, 465.

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIDADE DE DISSERTAÇÃO, TESE, TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO, ESPECIALIZAÇÃO OU MEMORIAL ACADÊMICO NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (RIUFAL)

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo ao Repositório Institucional da Universidade Federal de Alagoas (RIUFAL) a disponibilizar, através do site <http://www.repositorio.ufal.br>, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei n. 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, conforme permissões assinaladas, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção de científica brasileira, a partir desta data.

1 Identificação do material bibliográfico

	Dissertação + Produto Educacional
	Dissertação
	Tese
X	Trabalho de Conclusão de Curso
	Especializações
	Memorial Acadêmico

2 Identificação da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico

Autor:	THAUAN DA ROCHA CINTRA		
Lattes	5068941953622187		
Lattes Atualizado:	<input type="checkbox"/> Sim	<input checked="" type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Não
Orientador(a):	WAGNER ROBERTO DE OLIVEIRA PIMENTEL		
Coorientador(a):			

Membros da Banca:

1º Membro	JOÃO ALBERTO DE SOUZA NUNES
2º Membro	HUGO VALENÇA DE ARAÚJO
3º Membro	
4º Membro	
5º Membro	

Data da Defesa:	22 de MAIO de 2020
Titulação: Doutor / Mestre em:	GRADUADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico no idioma original:

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA

Palavras-chave no idioma original:

Destilação Reativa, Equilíbrio Líquido-Vapor, Equilíbrio Químico, Coco Simulator, Modelagem, Simulação.

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico em outro idioma (especifique):

Inglês: MODELING AND SIMULATION OF REACTIVE DISTILLATION COLUMN

Palavras-chave em outro idioma (especifique):

Inglês: Reactive Distillation, Liquid-Vapor Equilibrium, Chemical Equilibrium, Coco Simulator, Modeling, Simulation.

Programa de Defesa:

Graduação em Engenharia Química

Área de conhecimento - CNPq:

Engenharia Química

3 Agência de Fomento:

Universidade Federal de Alagoas

4 Informação de acesso ao documento

Liberação para publicação	X	Total	Parcial
---------------------------	---	-------	---------

Em caso de liberação parcial, especifique os arquivos restritos:

A restrição (parcial ou total) poderá ser mantida por até um ano a partir da data de autorização da publicação. A extensão deste prazo requer justificativa junto ao RIUFAL. O resumo e os metadados (elementos referenciais) ficarão sempre disponibilizados.

5 Endereço do Autor para contato:

Logradouro:	RUA HUGO CORRÊA PAES	
Nº:660	Compl.:ED. SORRENTO, APT 1207	CEP:57052-827
Cidade:MACEIÓ	Estado:ALAGOAS	
Tel.(s):(82) 99969-5751		
E-mail:THAUAN_DA_ROCHA@HOTMAIL.COM		
Data:02 de JUNHO de 2020		

Thauan da Rocha Cintra

Assinatura do Autor

RIUFAL
Repositório Institucional da Ufal