

Simulação da síntese de ETBE em coluna de destilação

Ana Paula Meneguelo^{1*}, Lorena Borges Martins²

¹Professora do Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES campus São Mateus, ES

²Estudante de Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES campus São Mateus, ES

*Autor para correspondência, e-mail: anapmeneguelo@gmail.com

Resumo: A Destilação Reativa é um processo intensificador no qual as operações de reação e separação por destilação ocorrem em um único equipamento a fim de promover a remoção do produto de interesse de forma mais rápida e simplificada. A escolha deste arranjo em detrimento do processo convencional leva a vantagens como aumento da conversão dos reagentes a produtos, menores investimentos e redução de capital de custo. Dentre as aplicações industriais mais importantes de Destilação Reativa, destacam-se os processos de esterificação, como é o caso da síntese do Éter Etil Terc-Butílico (ETBE), um aditivo que atua como oxigenante para aumentar o índice de octanagem da gasolina. Neste trabalho, foi realizada a simulação dinâmica da síntese de ETBE em coluna de destilação reativa utilizando-se as condições operacionais definidas por Jhon e Lee (2003). Analisaram-se os perfis em estado estacionário e os resultados obtidos foram comparados com obtidos por outros autores. Verificou-se a dinâmica do processo frente perturbações na variável: vazão de alimentação de etanol, a qual está diretamente relacionada ao rendimento do processo. A ferramenta utilizada para a simulação foi o software comercial Aspen Hysys[®] v.7.2.

Palavras chave: Destilação Reativa, ETBE, simulação, *software* Aspen Hysys[®].

1. Introdução

A destilação reativa (DR) é um processo químico intensificador que combina reação e destilação simultaneamente a fim de otimizar uma planta química (Kao e Ward, 2014). Segundo Bonifácio (1999), as reações químicas mais apropriadas à destilação reativa são as limitadas pelo equilíbrio químico e que ocorrem preferencialmente em fase líquida. Quando ambas as operações puderem coexistir, são inúmeras as vantagens existentes, de acordo com Noeres *et al.* (2003):

- Aumento de conversão;
- Aumento de seletividade pela supressão de reações paralelas e consequente redução da formação de subprodutos;
- Redução do consumo de energia via integração energética;
- Separação de componentes com temperaturas de ebulição semelhantes;
- Utilização de menores quantidades de catalisador;
- Redução de capital de investimento e custos de operação devido ao arranjo de ambas as operações em um único aparato;
- Evitam-se possíveis azeótropos de mistura de produtos de reação, pois estes são “quebrados” pela própria reação química.

A DR tem grande sucesso em processos de esterificação e eterificação. Os éteres MTBE (Éter Metil terc-Butílico) e ETBE (Éter Etil terc-Butílico) destacam-se devido as suas excelentes propriedades antidetonantes (Sundmacher e Kienle, 2003). O ETBE oferece também a oportunidade de reaproveitamento do etanol (Jhon e Lee, 2003).

A síntese de ETBE ocorre por meio de uma reação de eterificação reversível em fase líquida de isobuteno (IB) e etanol (EtOH) na presença de um catalisador ácido e inertes como 1-buteno e cis-2-buteno. Tal reação é exotérmica e limitada pelo equilíbrio químico (Tadé e Tian, 2000). A equação estequiométrica é dada por



Neste artigo são realizadas análises do perfil estacionário do processo de síntese de ETBE por meio de uma coluna de destilação reativa. Os resultados obtidos foram avaliados e julgados de acordo com os perfis apresentados por Jhon e Lee (2003) para o processo com as mesmas condições operacionais. Para a simulação do modelo de DR o software Aspen Hysys® v.7.2 indica o método da continuação dispersa enquanto que Jhon e Lee (2003) utilizaram o método da continuação homotópica.

2. Características do processo

2.1. O modelo matemático representativo do processo

O modelo matemático utilizado para representar os estágios em equilíbrio é proposto, segundo as equações MESH (equações de balanço de **M**assa, relações de **E**quilíbrio, **S**omatórios de frações molares e balanços entálpicos de energia – **H**) com adaptações para incluir as reações químicas. Tomam-se as seguintes considerações

- Regime permanente;
- As correntes de líquido e vapor que saem do estágio estão em equilíbrio termodinâmico;
- Admite-se mistura perfeita em cada estágio, isto é, as correntes de saída tem a mesma composição do estágio;
- Reação em fase líquida;
- Queda de pressão constante;
- As reações não ocorrem no condensador e refeedor;
- Holdup* do vapor é desprezível, somente o *holdup* do líquido é considerado nos estágios;
- Entalpia nos estágios é a entalpia do líquido, uma vez desprezado o *holdup* do vapor, sua massa no prato é desconsiderada.
- Não há transferência de massa e calor entre as fases no tanque de refluxo;
- Fase vapor ideal;
- Fase líquida não ideal.

Balanco material total no estágio j :

$$\frac{dU_j}{dt} = V_{j+1} + L_{j-1} + F_j - V_j - S_j^V - L_j - S_j^L + \sum_{m=1}^r \sum_{i=1}^c v_{i,m} R_{m,j} \varepsilon_j \quad (2)$$

Balanco molar por componente i :

$$\frac{dU_j x_{i,j}}{dt} = V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{i,j-1} + F_j z_{i,j} - (V_j + S_j^V) y_{i,j} - (L_j + S_j^L) x_{i,j} + \sum_{m=1}^r v_{i,m} R_{m,j} \varepsilon_j \quad (3)$$

Balanco total de energia:

$$\frac{dU_j H_j}{dt} = V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L + F_j H_j^F - (V_j + S_j^V) H_j^V - (L_j + S_j^L) H_j^L - Q_j \quad (4)$$

Equilíbrio de fases:

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad (5)$$

Equilíbrio químico:

$$K_{j,m} = \prod_{i=1}^n (a_{i,j})^{v_i} \quad (6)$$

onde:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} = 1 \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} y_{i,j} = 1 \quad (8)$$

A Fig. 1 ilustra o esquema de equilíbrio termodinâmico entre os pratos.

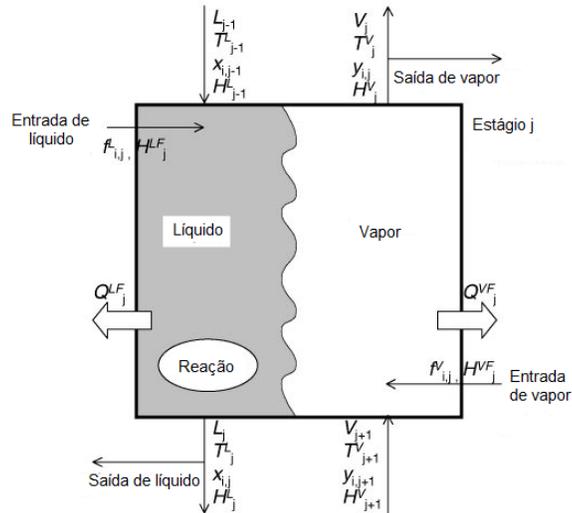


Figura 1: Representação esquemática do balanço de massa, energia e equilíbrio termodinâmico em um prato de uma DR.

2.2. Propriedades termodinâmicas, parâmetros da reação e condições da simulação

A síntese de ETBE possui o seguinte modelo de taxa de reação (Sneesby *et al.*, 1997):

$$r_{ETBE} = \frac{m_{cat} k_{taxa} a_{EtOH}^2 \left(a_{IB} - \frac{a_{ETBE}}{K_{ETBE} a_{EtOH}} \right)}{(1 + K_{ETBE} a_{EtOH})^3} \quad (mol/s), \quad (9)$$

onde

$$k_{taxa} = 2,0606 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-60,4 \times 10^3}{RT}\right) \quad (mol/(kgs)), \quad (10)$$

$$\ln K_{ETBE} = -1,0707 + 1323,1/T \quad (11)$$

Para representar o comportamento da fase vapor utilizou-se a Equação de Estado de Peng-Robinson (PR) e para o comportamento não ideal da fase líquida utilizou-se o método de contribuição de grupos UNIQUAC, o qual é uma variação do método UNIFAC disponível no *software* Aspen Hysys[®] v.7.2.

O método para a resolução das equações referentes à DR proposto pelo Aspen Hysys[®] v.7.2 é o método da continuação dispersa. Este é baseado em equações que suportam duas fases distintas de líquido e é recomendado para resolução de sistemas não ideais e de destilação reativa, além de requerer bons pontos de partida (Aspentech, 2001).

2.3. Condições operacionais

As simulações em estado estacionário realizaram-se com as mesmas condições operacionais apresentadas por Jhon e Lee (2003). Abaixo, é possível observar as variáveis, suas especificações e sistema de unidades utilizado.

Tabela 1: Estágios da coluna de DR.

Variáveis	Especificações
Número de estágios	20
Condensador	Estágio 1
Seção de retificação	Estágios 2-3
Seção reativa	Estágios 4-12
Seção de <i>stripping</i>	Estágios 13-19
Refrervador	Estágio 20

Tabela 2: Especificações do condensador.

Variáveis	Especificações
Tipo	Condensador Total
Pressão, kPa	700
ΔP , kPa	10,13
Razão de refluxo	5
Volume, m ³	0,1

Tabela 3: Especificações do refrervador.

Variáveis	Especificações
Tipo	Refrervador Parcial
<i>Duty</i> , W	62.000
Volume, m ³	0,3

Tabela 4: Alimentação 1 – Etanol.

Variáveis	Especificações
Estado	Líquido saturado
Entrada	Estágio 4
Vazão	0,3120 mol/s
Temperatura	50°C
Frações molares	0 de IB
	1,00 de EtOH
	0 de ETBE
	0 de 1-C ₄
	0 de cis-2- C ₄

Tabela 5: Alimentação 2 – Butenos

Variáveis	Especificações
Estado	Vapor saturado
Entrada	Estágio 13
Vazão, mol/s	1
Temperatura, °C	84
Frações molares	0,30 de IB
	0 de EtOH
	0 de ETBE
	0,35 de 1-C ₄
	0,35 de cis-2- C ₄

3. Metodologia

Uma das principais etapas de uma simulação é a entrada dos dados que a caracterizam. Isto é, a definição adequada das condições iniciais garante o sucesso da simulação e dos resultados encontrados. Para a DR, implementaram-se as seguintes condições no *software* Aspen Hysys[®]:

- a) Sistema químico envolvido;

- b) O pacote termodinâmico;
- c) A cinética da reação corrente;
- d) As condições operacionais da coluna.

Desta forma, neste trabalho utilizaram-se ambos dados de entrada e considerações iniciais publicados por Jhon e Lee (2003). Uma vez alcançada a convergência da simulação no estado estacionário, os perfis de composição molar, temperatura e vazão molar de líquido ao longo da coluna foram plotados e analisados, comparando-os com os resultados encontrados pelos autores citados.

4. Resultados e discussões

Nesta seção serão discutidos alguns dos perfis gerados na simulação segundo as condições operacionais apresentadas.

4.1. Perfil de composição molar

A importância da análise do perfil de composição molar ou mássica ao longo de uma coluna de destilação reativa é importante por possibilitar a análise da localização dos reagentes ao longo dos pratos da unidade. Nesta análise deseja-se que os reagentes estejam em maior fração molar na região reativa, possibilitando assim, maior interação entre eles e possível maior conversão em produtos desejados.

A composição molar dos componentes à medida que se avança ao fundo da coluna é evidenciada na Fig. 2.

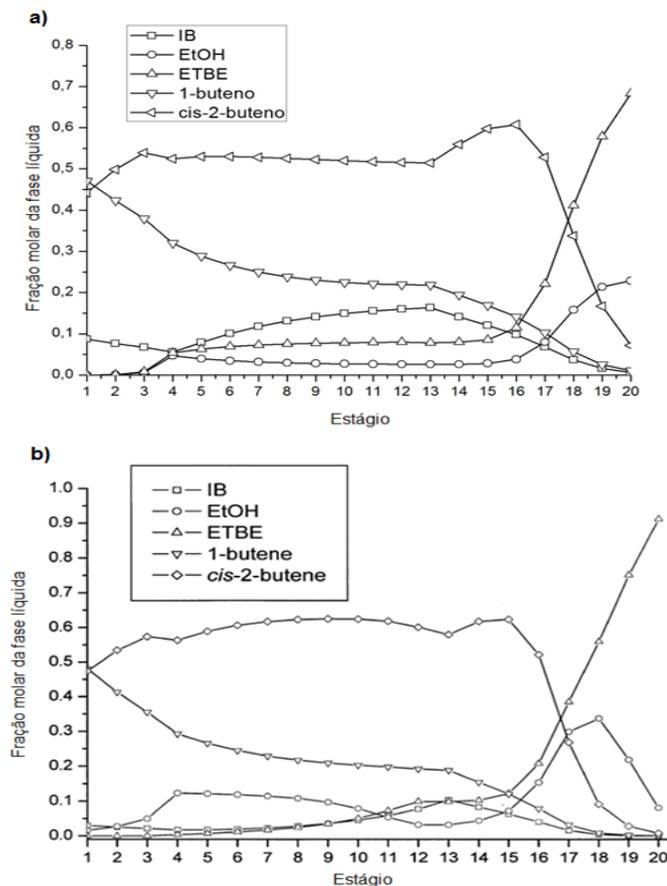


Figura 2: Perfis de composição: (a) gerados no presente trabalho; (b) gerados por Jhon e Lee (2003).

É possível notar que as frações molares distribuem-se de tal forma que os reagentes são mantidos nos estágios reacionais da coluna. Observa-se que a fração molar de etanol na corrente de fundo é de aproximadamente 0,23 enquanto no trabalho apresentado por Jhon e Lee (2003) este valor ficou em torno de 0,10. Considerando-se que em ambos os trabalhos foram simuladas as mesmas condições operacionais

e mesma configuração da coluna de destilação reativa a discrepância entre os valores pode estar associada aos modelos termodinâmicos e a diferença entre os *solvers* utilizados. Neste trabalho obteve-se rendimento de ETBE de 78% ao passo que o encontrado pelos autores é de aproximadamente 94 %.

4.2. Perfil de temperatura

A Fig. 3 ilustra o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa apresentada neste trabalho e por Jhon e Lee (2003).

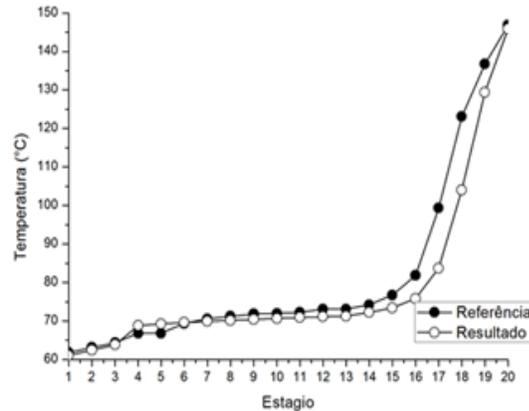


Figura 3: Perfil de temperatura comparado aos resultados de Jhon e Lee (2003).

Os resultados se mostraram semelhantes ao da referência e coerentes fisicamente, já que a temperatura é crescente à medida que se avança ao fundo da coluna. Nota-se também que o condensador exerce pequena influência na seção de retificação (estágios 2 e 3), dada a sua variação de temperatura baixa. Como o grau de resfriamento do condensador adotado é zero há somente mudança de fase, não havendo, portanto, variação de temperatura na corrente que deixa o tanque de refluxo. Na zona de reação (estágios 4 a 12), a temperatura tem um acréscimo em seu valor condizente com a reação de equilíbrio exotérmica. A partir do estágio 13 (seção de *stripping*), a variação da temperatura é mais acentuada, evidenciando a presença do refeedor localizado no último estágio.

4.3. Perfil de vazão molar

Na Fig. 4 é possível se analisar o perfil de vazão molar da corrente de líquido que deixa cada estágio. Observa-se uma coerência qualitativa e quantitativa nos perfis. Entretanto, observa-se que na alimentação no prato 4 os valores da referência são superiores aos deste trabalho. Isto pode evidenciar que os autores da referência utilizaram valores distintos daqueles apresentados em seu artigo e que foram reproduzidos neste trabalho. Os autores da referência ainda encontraram resultados evidenciando uma maior queda na vazão de líquido próximo aos limites da zona reativa (pratos de 4 a 12), porém essa discrepância pode estar associada com a diferença de métodos de resolução.

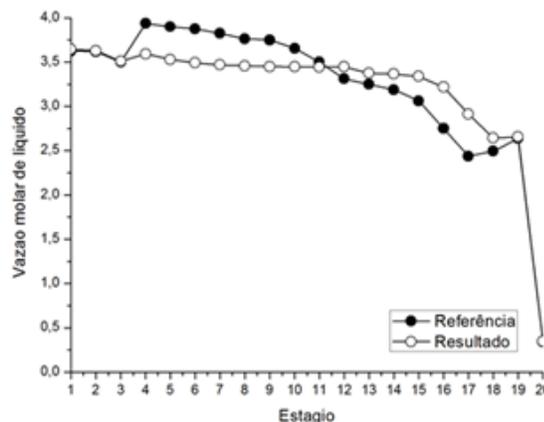


Figura 4: Perfil de vazão molar de líquido ao longo da coluna.

5. Considerações Finais

A coluna, composta por 20 estágios, sendo o primeiro um condensador total e o último um refeedor parcial, apresentou perfis fisicamente coerentes, porém parcialmente divergentes da referência. Este fato pode ser explicado pelos procedimentos distintos de simulação e, pela distinção dos *solvers*: enquanto Jhon e Lee (2003) utilizaram o método da continuação homotópica, o presente trabalho adotou o método da continuação dispersa.

Pelas análises prévias realizadas foi possível observar a influência da consideração de condensador total sem grau de resfriamento no perfil da zona de retificação. Observou-se que o condensador sem grau de resfriamento não interfere no perfil de temperatura da coluna, ou seu impacto é anulado pela zona reativa e zona de esgotamento. Nestas últimas é possível observar a influência da reação exotérmica e da propagação da influência do refeedor parcial.

Vale salientar a complexidade envolvida no processo de modelagem e simulação uma vez que são necessárias análises de três regiões com dinâmicas distintas, mas com forte interação entre elas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao fomento advindo da Fundação de Amparo a Pesquisa e Inovação do Estado do Espírito Santo – FAPES, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências bibliográficas

Bonifacio W.P. Simulação e Otimização de Colunas de Destilação Reativa. 1999. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas – SP.

Jhon, Y. H.; Lee, T.-H. *Dynamic simulation for reactive distillation with ETBE synthesis*. Separation and Purification Technology, v. 31, n. 3, p. 301-317, junho. 2003.

Kao, Y.; Ward, J. D. *Design and optimization of batch reactive distillation processes with off-cut*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 45, p. 411-420, 2014.

Noeres, C.; Kenig, E. Y.; Górak, A. *Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation*. Chemical Engineering and Processing, v. 42, p. 157-178, 2003.

Sneesby, M. G.; Tadé, M. O.; Datta, R.; Smith, T. N. *ETBE synthesis via reactive distillation. Steady-state simulation and design aspects*. Industrial and Chemical Engineering Research, v. 36, n. 4, p. 1855-1869, may. 1997.

Steffen, V. Modelagem e Simulação de Colunas de Destilação Reativa. 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Faculdade de Engenharia Química. Toledo - PR.

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

Tadé, M. O.; Tian, Y. *Conversion inference for ETBE reactive distillation*. Separation and Purification Technology, v. 19, p. 85–91, 2000.

LISTA DE SIGLAS

Abreviaturas

DR	Destilação Reativa
EQ	Equilíbrio
ETBE	Éter Etil <i>terc</i> -Butílico
IB	Isobutileno
MESH	equações de balanço de <i>Massa</i> , relações de <i>Equilíbrio</i> , Somatórios de frações
MTBE	Éter Metil <i>terc</i> -Butílico
PR	Peng Robinson

Nomenclatura

<i>a</i>	atividade
<i>F</i>	vazão de alimentação [mol/s]
<i>H</i>	entalpia molar [J/mol]
<i>k_f</i>	constante da taxa de reação [h ⁻¹]
<i>K</i>	constante de equilíbrio
<i>L</i>	vazão molar de líquido [mol/s]
<i>Q</i>	fluxo de energia [J/s]
<i>R</i>	taxa de reação [mol/L.s]
<i>S</i>	vazão de retirada lateral (kmol/s)
<i>U</i>	<i>holdup</i> molar [mol]
<i>V</i>	vazão molar de vapor [mol/s]
<i>x</i>	fração molar de líquido
<i>y</i>	fração molar de vapor
<i>z</i>	fração molar de alimentação

Letras gregas

α	volatilidade relativa
ε	volume da reação [L]
η	eficiência de <i>Murphree</i>
ν	coeficiente estequiométrico

Subscritos

<i>i, j</i>	Componente <i>i</i> , estágio <i>j</i>
<i>i</i>	índice do componente
<i>j</i>	índice do estágio
<i>m</i>	índice da reação

Sobrescritos

L	fase líquida
V	fase vapor