

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO – DESENVOLVIMENTO
DE PROCESSOS QUÍMICOS

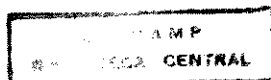
**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE COLUNAS DE
DESTILAÇÃO REATIVA**

Autor: Wellington Pires Bonifácio

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Regina Wolf Maciel

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

Março - 1999



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V.	
T.	37921
P.	229/99
	☐ ☒
PREÇO:	R\$ 11,00
DATA:	12/06/99
N.º CPD	

CM-00124168-9

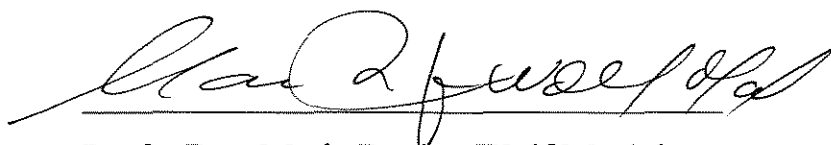
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B641s Bonifácio, Wellington Pires
Simulação e otimização de colunas de destilação
reativa. / Wellington Pires Bonifácio.--Campinas, SP:
[s.n.], 1999

Orientadora: Maria Regina Wolf Maciel
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Simulação (Computadores). 3.
Processos químicos. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

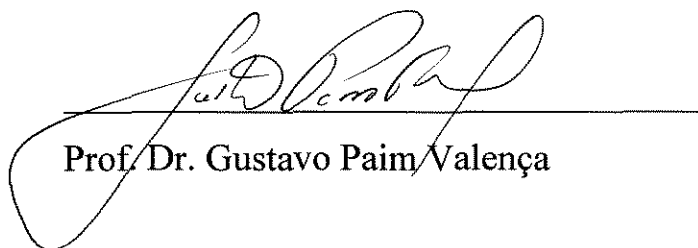
Dissertação defendida e aprovada em 26 de março de 1999
pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Maria Regina Wolf Maciel', written over a horizontal line.

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

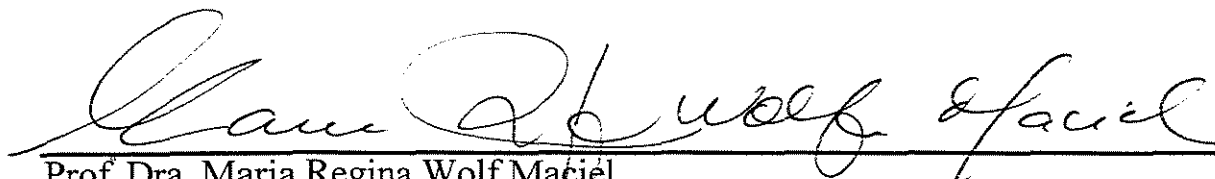
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Antonio José de Almeida Meirelles', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Gustavo Paim Valença', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Wellington Pires Bonifácio e aprovada pela Comissão Julgadora em 26/03/1999



Prof Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ter sido concluído sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

À Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, orientadora deste trabalho, pelo incentivo, orientação e ajuda.

A meus pais e meu irmão pelo amor e incentivo em todos os momentos de minha vida.

A minha namorada Marcia, pelo amor e compreensão.

Ao Engenheiro Emerson Martim pela ajuda no desembaraço das providências burocráticas, preparação para a qualificação, apoio e amizade.

À Rhodiaco Indústrias Químicas Ltda, pela disponibilização do software ASPEN PLUS.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas simulações e otimização do processo de destilação reativa, utilizando o software comercial ASPEN PLUS. Frente a isto, o processo de produção e separação do MTBE e a separação de xilenos, foram escolhidos como casos estudos. O objetivo é obter produtos de alta pureza e a minimização de geração de efluentes.

No processo do MTBE, foi utilizada uma coluna de 17 estágios teóricos, com a zona reativa localizada entre os estágios 4 e 11. Os coeficientes de atividade foram calculados através da equação de UNIQUAC e para os coeficientes de fugacidade foi utilizada a equação de Redlich-Kwong. Finalmente, foi utilizado o modelo cinético definido por Rehfinger (1990).

No processo de separação de xilenos, foi considerada uma coluna de 12 estágios teóricos. A pressão de operação desta coluna é de 44 a 54 torr e a taxa de refluxo é 2,0. Para o cálculo do equilíbrio líquido e vapor foi utilizada a lei de Raoult. Para o equilíbrio cinético, foi utilizada a equação de energia livre de Gibbs.

O fenômeno da multiplicidade do estado estacionário foi observado em ambos os casos, e este fato foi de fundamental importância para definir o ponto ótimo de operação em cada caso.

No processo de separação do MTBE, o produto obtido possui 99,9% de pureza e, na separação de xilenos, foi proposto um processo contendo 3 colunas para atingir-se a pureza de 99,5% em p-xileno.

Palavras chaves: Destilação Reativa, MTBE, xilenos

ABSTRACT

In this work, simulations and optimization of the reactive distillation process, using the commercial software ASPEN PLUS were developed. Based on it, the process of production and separation of MTBE and the separation of xylenes, were chosen as case studies. The objective is to get products with high purity and waste minimization.

In the MTBE process, it was considered a column of 17 theoretical stages, with the reactive zone between stages 4 and 11. The activity coefficients were calculated by UNIQUAC equation. And, finally, it was used the reactional model defined by Rehfinger (1990).

In the xylenes separation process, it was considered a column of 12 theoretical stages. The operation pressure of this column is between 44 and 54 torr and the reflux ratio is 2,0. For the liquid and vapor equilibrium calculation the Raoult's law was used. For Kinetic equilibrium, it was used the Gibbs free energy equation.

The phenomenon of multiplicity of the steady state was observed in both cases, and this fact was very important to define the optimum operating point in each case.

In the MTBE process, was obtained a product with 99,9% of purity and, in the separation of xylenes, it was proposed a process containing 3 columns to reach a purity of 99,5%.

Key words: Reactive Distillation, MTBE, xylenes

ÍNDICE

NOMENCLATURA.....	3
I – OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE	5
II – INTRODUÇÃO	7
III – ESTUDO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	10
III.1. CONCEITUAÇÃO	10
III.2. - MULTIPLICIDADE DE ESTADOS ESTACIONÁRIOS	15
<i>III.2.1. Multiplicidade de variáveis de entrada.....</i>	<i>18</i>
<i>III.2.2. Multiplicidade de variáveis de saída</i>	<i>21</i>
III.3. AZEÓTROPO REATIVO	24
IV – PROCESSO DE PRODUÇÃO E SEPARAÇÃO DO MTBE	32
IV.1. - TRABALHOS NA LITERATURA	32
IV.2. DESCRIÇÃO DO MODELO PROPOSTO PARA O MTBE	46
IV.3. VALIDAÇÃO DO MODELO UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DO MTBE	48
IV.4. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO E SEPARAÇÃO DO MTBE	55
V – PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE XILENOS	60

V.1. CONCEITUAÇÃO DO PROCESSO.....	60
V.2. DESCRIÇÃO DO MODELO PROPOSTO PARA A SEPARAÇÃO DE XILENOS.....	65
V.3. VALIDAÇÃO DO MODELO UTILIZADO NA SEPARAÇÃO DE XILENOS.....	66
V.4. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE XILENOS	73
VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	82
VI.1. CONCLUSÕES	82
VI.2. SUGESTÕES	84
APÊNDICE I.....	85
APÊNDICE II.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

NOMENCLATURA

a = atividade do componente

f = vazão de alimentação do componente, kmol/s

H = entalpia da mistura líquida, J/kmol

h = entalpia da mistura vapor, J/kmol

K^R = constante de equilíbrio da reação

k = fator pré-exponencial

l = vazão líquida do componente, kmol/s

m_e = número de reações de equilíbrio

n_c = número de componentes

Q = calor fornecido, J/s

S = vazão/ extração lateral, kmol/s

T_* = temperatura de referência, K

Símbolos Gregos

v = coeficiente estequiométrico do componente

Subscrito

i = índice do componente

j = índice do estágio

k = índice da reação

Sobrescrito

P = equilíbrio de fase

I – OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE

Tendo em vista as dificuldades encontradas para se realizar a separação de alguns sistemas binários e multicomponentes, tem-se criado, cada vez mais, diferentes alternativas de processos de separação, a fim de que estas operações sejam realizadas de maneira a se obter alta eficiência a um custo reduzido. Exemplos comumente encontrados de processos de separação alternativos em relação aos mais convencionais, são: destilação extrativa, destilação azeotrópica, destilação com eletrólitos, destilação molecular, adsorção e membranas. Uma das novas tendências nas indústrias químicas e correlatas é a destilação reativa ou catalítica, que consiste em utilizar reações químicas para tornar possível uma separação inicialmente complexa.

Um outro comportamento já totalmente difundido nos meios industriais é a utilização dos simuladores comerciais como ferramenta de trabalho para a engenharia de processos. Existem inúmeros pacotes comerciais que cada vez mais fazem parte do dia a dia de um engenheiro químico. Porém, a utilização desta ferramenta deve ser feita com muito critério, a fim de que o sistema em estudo seja fielmente representado. Uma simulação que não reflete o processo de maneira realística pode levar a diagnósticos errados e a soluções inadequadas.

Frente às duas tendências apresentadas, este trabalho tem os seguintes objetivos:

- a) Familiarização com o simulador comercial ASPEN PLUS
- b) Formulação do problema de destilação reativa no simulador
- c) Simulação de processos de Destilação Reativa no simulador ASPEN PLUS, abordando os seguintes sistemas:
 - c.1. Produção e separação do Metil-terc-butil-eter (MTBE)
 - c.2. Separação de isômeros (xilenos)
- d) Otimização dos processos de destilação reativa referentes aos sistemas mencionados.

Os dois casos escolhidos para serem estudados, são clássicos quando o assunto é destilação reativa. Até mesmo a otimização de alguns parâmetros da destilação já foram discutidos em trabalhos anteriores. Neste trabalho de tese serão focados pontos não apresentados ainda na literatura como o desenvolvimento de uma metodologia para o estabelecimento do problema no simulador ASPEN, enfatizando os diversos dados que devem ser fornecidos ao simulador pelo usuário, definição de estratégia para a obtenção de produtos de elevada pureza, simulação termodinâmica de sistemas reativos e, finalmente, otimização do sistema de separação.

II – INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios atuais no ramo industrial é o de produzir quantidades competitivas a baixos custos operacionais. Para isso, tem-se investido cada vez mais em desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem alta eficiência nos processos de produção e, simultaneamente, que sejam de rápida implementação e que, principalmente, necessitem de um baixo capital investido.

A destilação reativa ou catalítica surge em meio a este contexto, como uma alternativa que tem se tornado uma tendência no que diz respeito às separações multicomponentes que são inviáveis técnica e/ ou economicamente quando realizadas através de outras operações de separação. Esta aplicação da destilação com uma reação química ocorrendo simultaneamente também tem sido um novo caminho para que se possa reduzir o número de equipamentos em processos clássicos como, por exemplo, o de esterificação, que normalmente possui uma seção de reação e uma posterior em que ocorre a separação dos produtos reacionais.

Outro aspecto importante a ser salientado neste processo alternativo é o fator energético. Em reações exotérmicas, toda energia gerada na reação é utilizada para a separação dos componentes por diferença de volatilidade.

Além das variáveis econômicas, que têm fundamental importância por motivos óbvios, é cada vez mais evidente e necessária a preocupação com o

meio ambiente e com a minimização da geração de poluentes.

Apesar de o próprio processo de destilação reativa possibilitar a diminuição de fronteiras com o meio ambiente, tornando menos complexa a tarefa de controle e monitoramento da geração e emissão de poluentes, a minimização deste problema passa necessariamente por uma etapa de otimização do processo.

Nesta fase, uma ferramenta que atualmente já está amplamente difundida, tanto na indústria química quanto em centros de pesquisa, são os pacotes comerciais de simulação de processos. Com ela, é possível que se estabeleçam metodologias para a otimização rigorosa de processos, evitando-se a utilização de funções objetivo e métodos matemáticos complexos, o que muitas vezes força à simplificação física do problema.

É de fundamental importância, no entanto, que a simulação realizada represente de maneira fiel a realidade do equipamento em questão. Muitas vezes, não se tem o histórico e o conhecimento desejado do sistema estudado. No entanto, deve-se ter a certeza de que os modelos físicos, cinéticos e termodinâmicos escolhidos são os mais indicados para aquele sistema e, quando possível, deve-se utilizar dados experimentais para representar as interações dos diversos componentes, fazendo sempre as considerações pertinentes.

Alguns dos sistemas mais estudados quando se discute o assunto da separação reativa são: separação de isômeros, esterificação, purificação de correntes gasosas e a separação do monômero volátil em um processo de

policondensação, entre outros.

Frente às necessidades levantadas, este trabalho focará atenção no processo de separação de xilenos, que em muitas plantas em todo o mundo é realizado através de cristalização, e na formação do MTBE, com larga aplicação na produção de combustíveis.

III – ESTUDO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO REATIVA

III.1. Conceituação

Nos últimos anos, a destilação reativa tem sido objeto de atenção, devido ao seu potencial em efetuar separações que até então eram consideradas muito difíceis e com um alto consumo de energia, como misturas envolvendo azeótropos e isômeros.

Apesar dos recentes avanços alcançados na aplicação desta técnica de separação por diversos pesquisadores como Doherty *et al* (1987), continua havendo muita dificuldade para se encontrar métodos de projeto aceitáveis. Isto se dá devido à dificuldade associada à modelização deste sistema. Como resultado disto, não são abundantes na bibliografia dados como: constantes cinéticas, resultados de simulações e dados de entrada de projeto e operação.

Contudo, um processo de separação com reação química não é novidade. Reações auto catalíticas como esterificações e hidrólises muitas vezes ocorriam sem, no entanto, se ter a possibilidade de controle durante a separação. A partir disto, as reações químicas começaram a ser introduzidas deliberadamente com o objetivo de tornar possível uma separação.

Para que se possa aplicar as reações a favor da separação, alguns princípios devem ser respeitados. As reações químicas mais apropriadas à destilação reativa são em fase líquida, sendo:

- as que apresentem taxa de reação significativa nas condições da destilação, ou seja, reações rápidas para que os produtos estejam presentes apenas no interior da coluna, não devendo contaminar as correntes de saída;
- as reações reversíveis (de equilíbrio), para que a contínua remoção de um ou mais constituintes presentes aumente significativamente a conversão da reação no sentido desejável.
- as com calor de reação significativa, pois auxilia na etapa de vaporização (exotérmica)/ condensação (endotérmica) da destilação.
- 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.

Para a modelização deste processo, utilizam-se basicamente as mesmas equações aplicadas na destilação convencional, exceto as equações relacionadas com as reações químicas. Para o estado estacionário, as equações consideradas, baseadas na figura III.1, são:

1) Balanço Material por Componente:

$$l_{j-1,i} - SL_{j-1,i} \cdot l_{j-1,i} + v_{j+1,i} - SV_{j+1,i} \cdot v_{j+1,i} - v_{j,i} - l_{j,i} + f_{j,i} + R_{j,i} = 0 \quad (III.1)$$

onde:

$$S_{j-1}^L = l_{j-1,i} \cdot SL_{j-1}$$

$$i = 1, 2, \dots, n_c$$

2) Balanço de Energia:

$$\begin{aligned} & \left(\sum_i l_{j-1,i} \right) H_{j-1} - \left(\sum_i SL_{j-1} \cdot l_{j-1,i} \right) H_{j-1} + \left(\sum_i v_{j+1,i} \right) h_{j+1} - \left(\sum_i SV_{j+1} \cdot v_{j+1,i} \right) h_{j+1} - \left(\sum_i f_{j,i} \right) H_j - \left(\sum_i l_{j,i} \right) H_j - \\ & - \left(\sum_i v_{j,i} \right) h_j + QR_j + Q_j = 0 \end{aligned} \quad (III.2)$$

Onde:

Q_j = calor fornecido ao estágio j , J/s

QR_j = calor fornecido ao estágio j pela reação, J/mol

3) Equilíbrio da reação química

$$K_{jk}^R - \prod_l a_{jl}^{v_{kj}} = 0 \quad (III.3)$$

$$k = 1, 2, \dots, m_e$$

3) Equilíbrio de fases:

$$K_{j,i}^P \frac{l_{j,i}}{\sum l_{j,i}} - \frac{v_{j,i}}{\sum v_{j,i}} = 0 \quad (III.4)$$

$$i = 1, 2, \dots, n_c$$

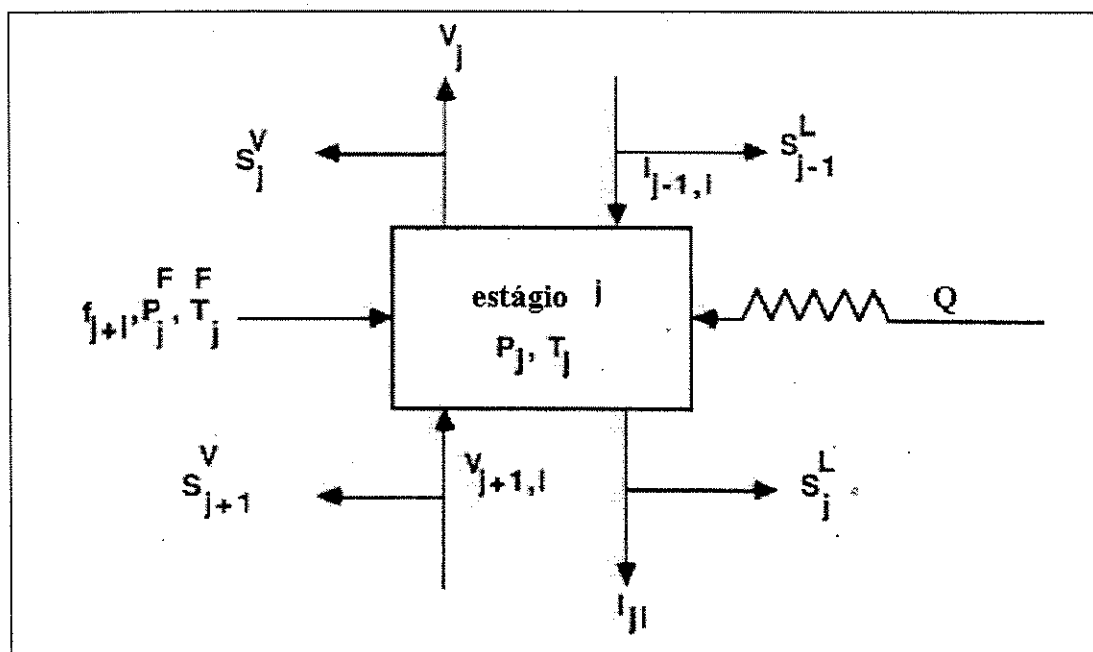


Figura III.1 – Representação Esquemática de um Estágio de Equilíbrio

Muito tem se feito em termos de modelização e simulação da destilação reativa. No trabalho de Xien and Hongfang (1988), por exemplo, foi desenvolvido um modelo matemático e um algoritmo de cálculo. Este algoritmo é baseado na técnica da matriz tridiagonal. Outro exemplo de modelização de colunas de destilação reativa foi a de Doherty *et al* (1987), que fez uma simulação dinâmica utilizando-se o método numérico de Runge-Kutta de 4^a ordem ou o método de Gear. O sistema simulado neste trabalho é o da polimerização do nylon 6,6.

Além de diversas tentativas em desenvolver uma modelagem matemática, com diferentes considerações, muitos outros trabalhos desenvolvem simulações fazendo uso de pacotes comerciais existentes, porém é de fundamental importância que se saiba estabelecer o problema completo no simulador, o que normalmente não é mostrado na literatura publicada.

Dentre uma das aplicações mais conhecidas da destilação reativa tem-se a separação de isômeros. Uma outra alternativa para a destilação de misturas complexas, seria a destilação extrativa, cujo princípio é a adição de solvente, o qual faz aumentar a volatilidade relativa (α) entre os componentes. Mas para que se consiga este efeito, é necessário que os componentes apresentem diferenças na natureza química com intensidade suficiente para que a presença do solvente, crie efeitos diferentes em relação a cada um. Um caso em que a destilação extrativa não fornece bons resultados é a separação de xilenos (meta e para), devido à grande similaridade entre as moléculas.

Outros tipos de separações têm sido estudadas aplicando-se reação e separação no mesmo equipamento: é o caso da esterificação com a produção de acetato de metila; reações catalíticas como na produção do MTBE e ETBE; torre de absorção de ácido nítrico; polimerização na produção do nylon; e ainda clorações, hidratações e transesterificações.

Tendo em vista as necessidades de mercado e, considerando-se, que este é o primeiro trabalho nesta linha no LDPS (Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação), os casos estudados neste trabalho envolverão os seguintes sistemas: produção do MTBE e separação do meta e para-xileno.

III.2. - Multiplicidade de Estados Estacionários

Muito tem-se falado do fenômeno de multiplicidade de estados estacionários, que consiste na obtenção de estados estacionários distintos, no que diz respeito a rendimentos, perfis de temperatura e composição, adotando-se especificações idênticas para as colunas de destilação (multiplicidade de saída), ou ainda, mesmo estado estacionário para diferentes condições das variáveis de entrada (multiplicidade de entrada). A figura III.2 ilustra de forma mais clara as diferenças entre um caso e outro.

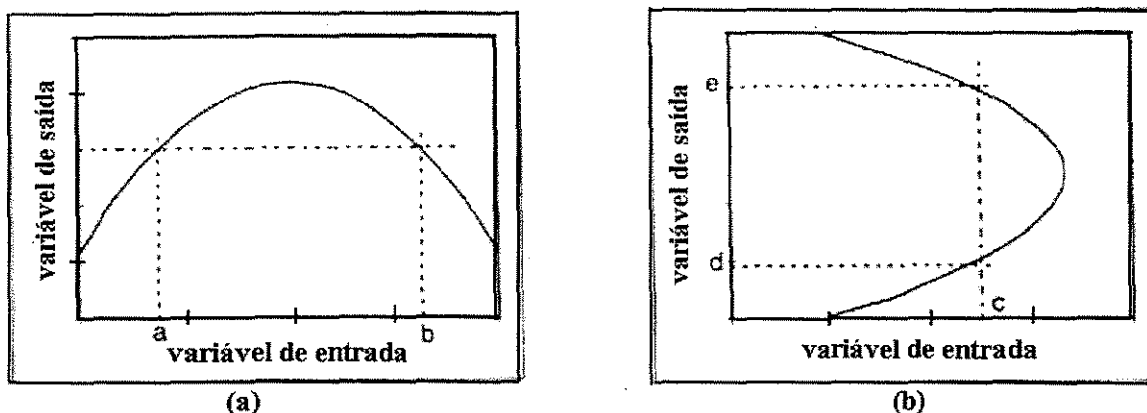


Figura III.2 – Multiplicidade de Entrada (a) e Multiplicidade de Saída (b)

A diferenciação entre as variáveis de entrada e saída é feita de maneira mais precisa baseada em estrutura de controle. Variáveis de entrada (input) são aquelas que podem ser manipuladas por controladores. Para processos de destilação, as variáveis de processo primárias, que são a taxa de refluxo e a carga térmica no refeedor, são variáveis de entrada. Porém, as vazões de topo (destilado) e de fundo e combinações destas, também podem ser consideradas como variáveis de entrada.

A primeira discussão relevante a respeito de multiplicidade em casos de destilação foi feita por Jacobsen and Skogestad (1991) que indentificaram

duas causas fundamentais de multiplicidade de estados estacionários (multiplicidade de saída), que foram descritos como transformação de uma variável de entrada e interação do balanço de energia.

Este tipo de multiplicidade tem sido encontrado no caso de destilação reativa para a produção de MTBE por diversos pesquisadores através de estudos de simulação e de trabalhos experimentais. No entanto, as condições necessárias para a ocorrência da multiplicidade não têm sido definidas e tão pouco têm sido dada uma explicação consistente e completa para a causa deste fenômeno. Muitos mecanismos propostos foram descartados, como multiplicidade devido às considerações do CSTR, calor de reação e reações múltiplas. Muitas outras causas propostas podem ser desconsideradas, incluindo os efeitos de azeótropos normais e reativos.

Assim, este fenômeno não está totalmente esclarecido mesmo no caso da destilação reativa para a produção do MTBE (as suspeitas recaem sobre as reações químicas que ocorrem neste sistema ou sobre a combinação dos componentes presentes).

Uma atenção muito menor tem sido dada ao fenômeno de se obter o mesmo estado estacionário para diferentes condições de uma mesma variável de entrada (Multiplicidade de entrada), possivelmente por ser esta muito mais comum e presente em diversos tipos de processo.

III.2.1. Multiplicidade de variáveis de entrada

Simulações de uma coluna de destilação reativa para a produção de ETBE foram realizadas por Sneesby *et al* (1997), com o objetivo de otimizar a conversão do isobutileno em função da carga térmica no refeedor e da taxa de refluxo.

O processo de destilação reativa necessita de que as condições de operação a serem utilizadas tanto para a reação quanto para a separação coincidam. Se as condições requeridas para uma boa separação são tais que as temperaturas são muito baixas ou muito altas para uma reação efetiva, a destilação reativa não pode ser utilizada de maneira satisfatória. Isto implica em que as condições operacionais da coluna devam ser otimizadas com relação aos dois aspectos, reação e separação. Um exemplo disto é a carga térmica no refeedor, que pode influenciar de maneira fundamental a taxa de conversão do isobutileno, no caso do ETBE, estudado pelos autores acima. A necessidade de se otimizar o calor fornecido à coluna é um caso típico de multiplicidade de variáveis de entrada ou manipuladas. A figura III.3 mostra o fenômeno de multiplicidade de variáveis como temperatura de fundo, conversão do isobutileno e pureza do produto obtido (ETBE) em função de uma variável de entrada ou manipulada: a carga térmica do refeedor. Para valores abaixo do ponto ótimo de carga no refeedor, a reação de formação de ETBE é favorecida, mas a separação é comprometida, fazendo com que se obtenha uma baixa pureza do produto.

Este comportamento também pode ser observado para colunas de

destilação reativa de MTBE, e resultados semelhantes podem ser obtidos em simulações do caso MTBE. É importante salientar, no entanto, que este tipo de multiplicidade não está presente em colunas de destilação convencionais, em que o aumento de carga no refeedor normalmente aumenta a temperatura de fundo. As duas regiões claramente definidas na figura III.3, acima e abaixo da carga ótima, podem ser classificadas como controle de separação e controle de reação, respectivamente.

O fato de ocorrer este tipo de multiplicidade da variável manipulada no caso da destilação reativa, faz com que dois pontos sejam salientados. Primeiramente, o estreito intervalo de condições em que os equilíbrios químico e de fases se sobrepõem favoravelmente, faz com que haja necessidade de um controle justo de certas variáveis de operação (carga térmica no refeedor, vazões de fundo e topo, etc.). O controle manual de uma coluna de destilação reativa não é aconselhado por não ser suficiente para fornecer controle adequado de calor fornecido, e poderia acarretar no comprometimento da conversão do reagente e pureza do produto.

O segundo ponto a ser mencionado é que a existência deste fenômeno impossibilita a utilização de variáveis como a temperatura ou composição do fundo como variável de controle, pois isto implicaria na necessidade da aplicação de um controlador com ganho variável, e que passaria pelo valor zero dependendo do ponto de operação em que este se encontra. Esta restrição favorece a utilização de variáveis controladas alternativas como a temperatura de um estágio intermediário onde o fenômeno da multiplicidade não ocorre.

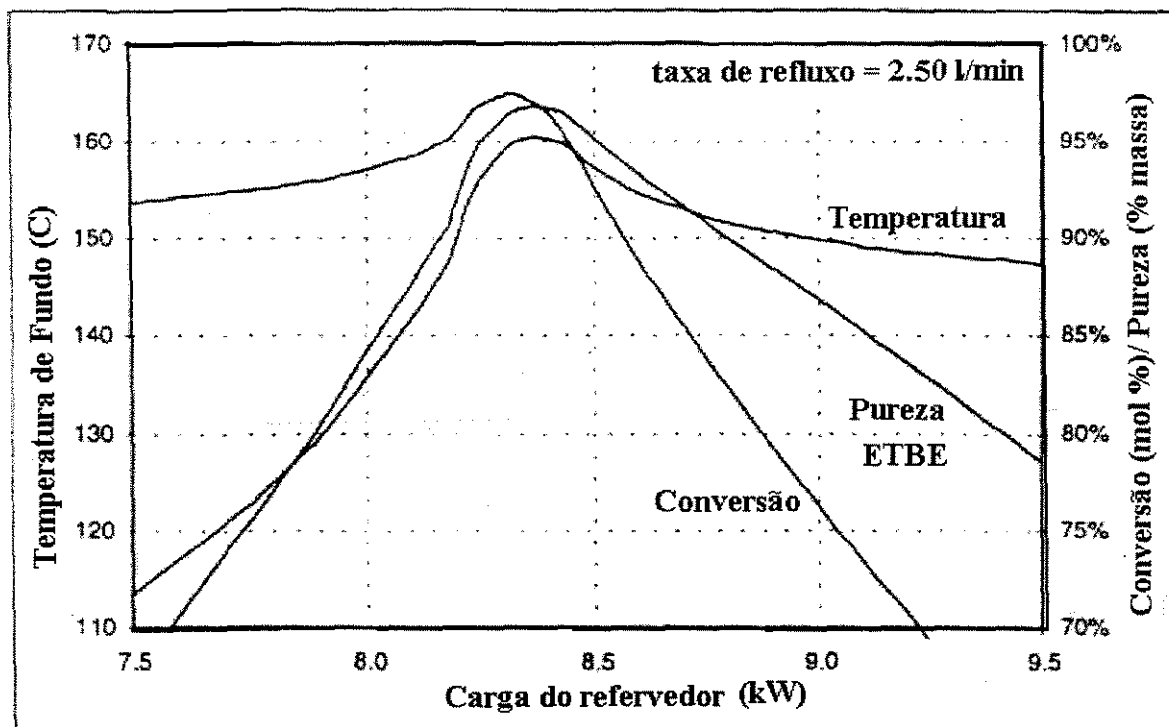


Figura III.3 – Multiplicidade de uma variável manipulada em uma coluna de destilação reativa de ETBE (Sneesby *et al* –1997)

III.2.2. Multiplicidade de variáveis de saída

Não há evidências de ocorrência de multiplicidade de variáveis de saída ou não controladas no caso do ETBE. Porém, vários pesquisadores anteriormente constataram a ocorrência deste fenômeno no caso de colunas de destilação reativa para a produção do MTBE. Sneesby *et al* (1997) usaram o pacote comercial PRO II para a simulação deste caso.

No caso particular do MTBE, ocorre a formação de azeótropo entre metanol e butilenos, que contém mais de 11,0% de metanol. Isto tem o efeito de transferir metanol não reagido do produto de fundo (MTBE) para o destilado e auxilia para o aumento na taxa global de conversão do isobutileno. Foi assumido o equilíbrio para a reação principal e a reação de dimerização foi desconsiderada, por ter sido julgada de efeito desprezível no resultado final da simulação.

Apesar de apresentar algumas das multiplicidades de variáveis manipuladas como no ETBE, a destilação reativa para a produção do MTBE produz multiplicidades de variáveis não manipuladas, ou seja, assim como mostrado na figura III.4, para um mesmo valor de uma determinada variável manipulada, obtém-se diferentes respostas para variáveis não controladas.

Um dos exemplos estudados no trabalho de Sneesby *et al* (1997) é mostrado na figura III.4, onde são apresentados os resultados obtidos para a variação da vazão volumétrica de refluxo para um valor constante de carga térmica no refeedor. Para uma vazão entre 995 m³/h a 1030 m³/h existem diferentes valores de temperatura para exatamente a mesma combinação de

carga térmica e vazão de refluxo. Cada um dos pontos obtidos corresponde a um diferente rendimento de MTBE e conversão de isobutileno.

As implicações para operação e controle não são tão importantes quanto poderia se pensar inicialmente. Primeiramente, a multiplicidade de variáveis não manipuladas mostradas no trabalho de Sneeby *et al* (1997), e outros tipos de multiplicidade, reportadas no trabalho de Jacobsen e Skogestad (1991), apenas ocorrem com intensa vazão de líquido e vapor no interior da coluna, e não representam prováveis pontos de operação por não se apresentarem, na grande maioria das vezes, economicamente viáveis. Além disso, não há evidências de ocorrências de multiplicidade em variáveis não controladas, com configurações de controle baseadas no balanço material, a menos que o controle associado ao nível seja ineficiente. Neste caso, a possibilidade de multiplicidade pode ser evitada com o projeto de um esquema de controle apropriado.

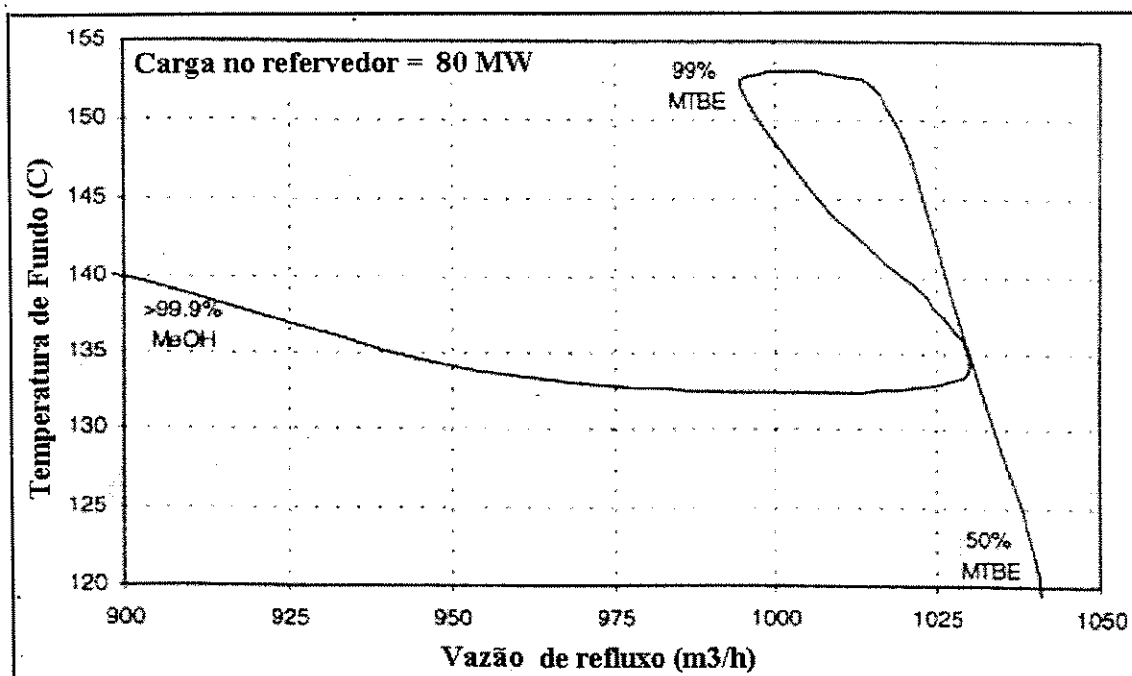


Figura III.4 – Multiplicidade de uma variável não manipulada em uma coluna de destilação reativa de MTBE (Sneesby *et al* –1997)

III.3. Azeótropo Reativo

Algumas vezes a destilação reativa pode ser utilizada como um processo alternativo viável em casos em que o sistema químico possui características termodinâmicas “não favoráveis”, como a existência de azeótropos ou baixos valores de constante de equilíbrio (K_{eq}). Azeótropos reativos (misturas reativas com ponto de evaporação constantes) podem beneficiar ou atrapalhar a obtenção da especificação de produto desejado. A temperatura, a composição e até mesmo a existência de azeótropos dependerá do valor da constante de equilíbrio da reação em questão, o que pode ser manipulada através da modificação da pressão da coluna. Esta condição desfavorável poderia ser contornada com uma relação de equilíbrio líquido e vapor favorável, tornando mais fácil a separação dos produtos, e levando a reação para a completa conversão.

A importância de azeótropos em destilações comuns tem sido estudada amplamente ao longo dos anos. Azeótropos alteram distribuições de produto e regiões atingíveis; causam limites para que a destilação ocorra; e motivou o desenvolvimento das destilações azeotrópica e extrativa. É de se esperar que azeótropos reativos tenham um impacto semelhante no caso da destilação reativa, como determinando regiões de composição de produto da destilação reativa em misturas contendo azeótropos reativos. Na produção de MTBE, um azeótropo reativo ocorre com uma composição muito próxima à do MTBE puro. Isto tem o efeito benéfico de causar a formação

de um MTBE relativamente puro na seção reativa de uma coluna de destilação reativa e que pode ser purificada em uma seção não reativa. No entanto, azeótropos reativos não são sempre um bom sinal.

Considere-se a reação $2B = A + C$, onde A e C são os componentes com maior e menor pontos de ebulição dentre os componentes neste sistema, respectivamente. A equação de equilíbrio líquido-vapor utilizada é:

$$\ln P_i^{sat} = A_1 + A_2 / (T + A_3) \quad (III.5)$$

$$P \cdot y_i = P_i^{sat} \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (III.6)$$

Onde:

P = pressão, Pa

T = temperatura, K

A equação de Wilson foi usada para o cálculo do coeficiente de atividade na equação III.6. Os dados termodinâmicos se encontram na Tabela III.1. O método de projeto para a destilação reativa usa uma expressão cinética baseada nas atividades dos componentes, que é mostrada na equação III.7.

$$rate = k_f (a_B^2 - a_A \cdot a_C / K_{eq}) \quad (III.7)$$

Tabela III.1– Dados Termodinâmicos para o sistema considerado

Componente	A	B	C
Ponto de Ebulição (K)	329,21	353,90	404,90
Coefficientes de Antoine			
A ₁	21,3099	20,6448	20,9550
A ₂	-2801,53	-2766,63	-3295,12
A ₃	-42,875	-50,500	-55,600
Coefficiente de Wilson (cal/mol)			
i = A		1092,338	196,5697
i = B	363,1469	-	91,6726
i = C	99,5944	244,2143	-
Volume Molar (ml/mol)	74,04	108,75	102,24

A curva the resíduo dos componentes A, B e C (figura III.5) mostra a existência de um azeótropo de mínimo entre os componentes A e C. Este azeótropo irá influenciar seja em um processo convencional contendo um reator e um processo de destilação, quanto em uma destilação reativa.

No caso convencional, a destilação azeotrópica é necessária para

recuperar os produtos e o reagente não reagido. Porém, no caso da destilação reativa é possível obter-se produtos de alta pureza utilizando apenas uma coluna e sem reciclo. A idéia chave é entender como o azeótropo influencia os dois processos e quando a destilação reativa pode oferecer um processo alternativo viável.

Azeótropos reativos são conhecidos por surgirem a partir de componentes puros e azeótropos não-reativos. Neste sistema, exemplificado no trabalho de Okasinski e Doherty (1997), um azeótropo reativo de mínimo surge a partir de um azeótropo comum de mínimo entre os componentes A e B. A localização deste azeótropo reativo pode ser dada como uma função da constante de equilíbrio da reação. Do diagrama de bifurcação mostrado na figura III.6, o azeótropo move-se no sentido do componente puro A, quando a constante de equilíbrio é aumentada, convergindo assintoticamente para o componente puro A, quando a constante de equilíbrio da reação vai para o infinito (reação completa). A Figura III.7 mostra que a composição do componente no azeótropo reativo é função da constante de equilíbrio da reação. Aumentando-se a constante de equilíbrio da reação, maior pureza do componente A pode ser obtida no destilado. Este efeito é mostrado na Figura III.8, onde altas purezas dos componentes A e C são obtidas para uma constante de equilíbrio igual a 50. Por isso, a destilação reativa apresenta uma configuração mais simples quando comparada ao processo convencional, para sistemas com altas constantes de equilíbrio de reação.

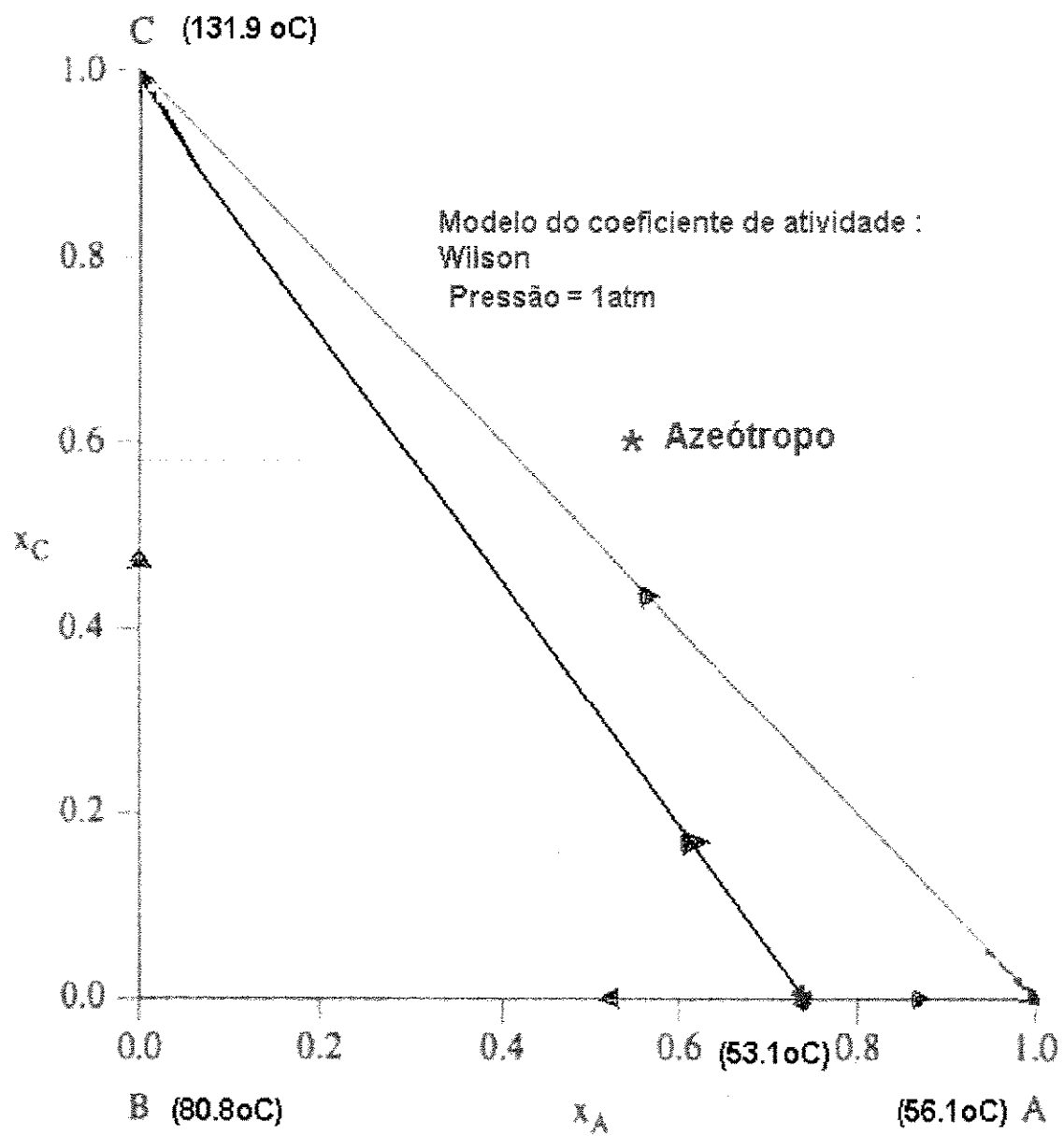


Figura III.5 – Curva de resíduo dos componentes A, B e C (Okasinski e Doherty -1997)

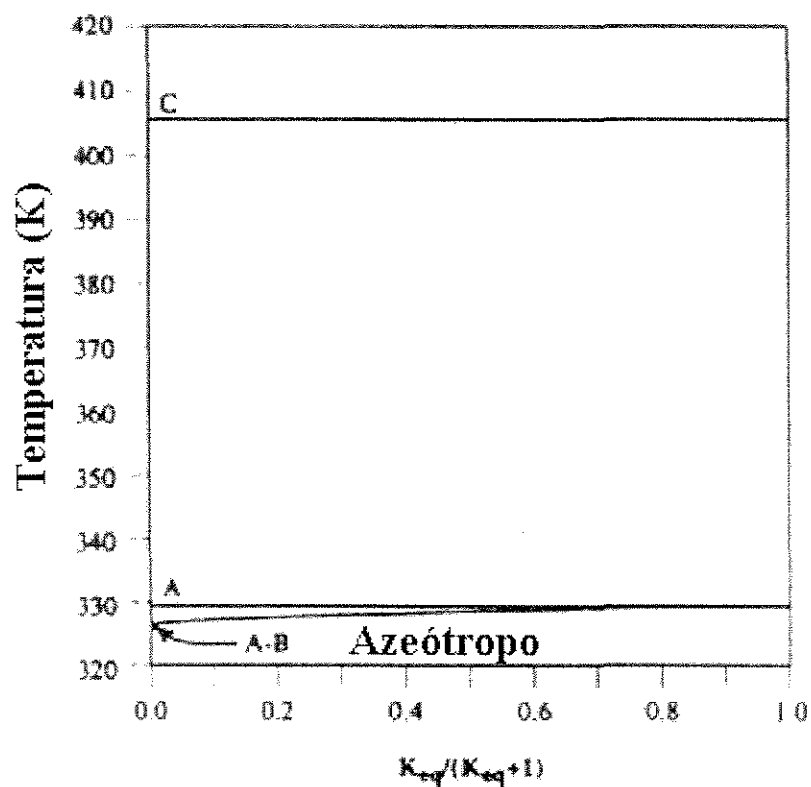


Figura III.6 – Diagrama de bifurcação para A, B e C (Okasinski e Doherty -1997)

No entanto, seria mais vantajoso utilizar a destilação reativa em casos que apresentam baixos valores para constantes de equilíbrio em que processos convencionais acarretaria em maiores vazões de reciclo devido à baixa conversão por passe no reator.

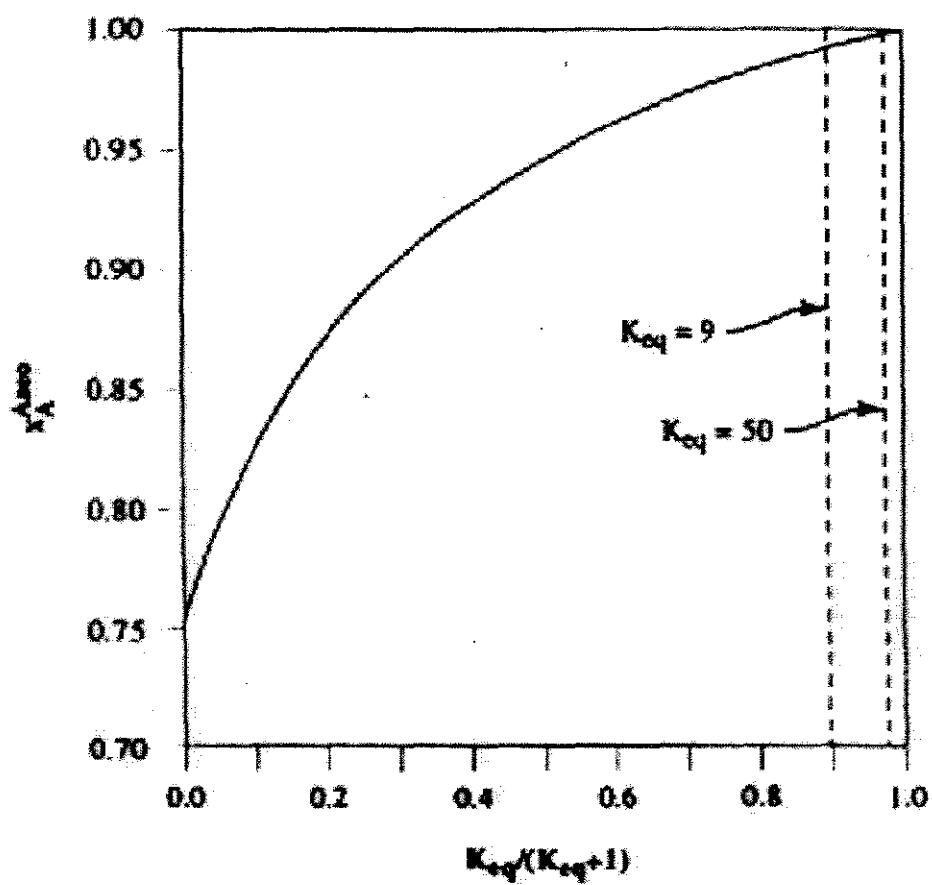


Figura III.7 – Fração molar do componente A no azeótropo reativo em função da constante de equilíbrio da reação (Okasinski e Doherty -1997)

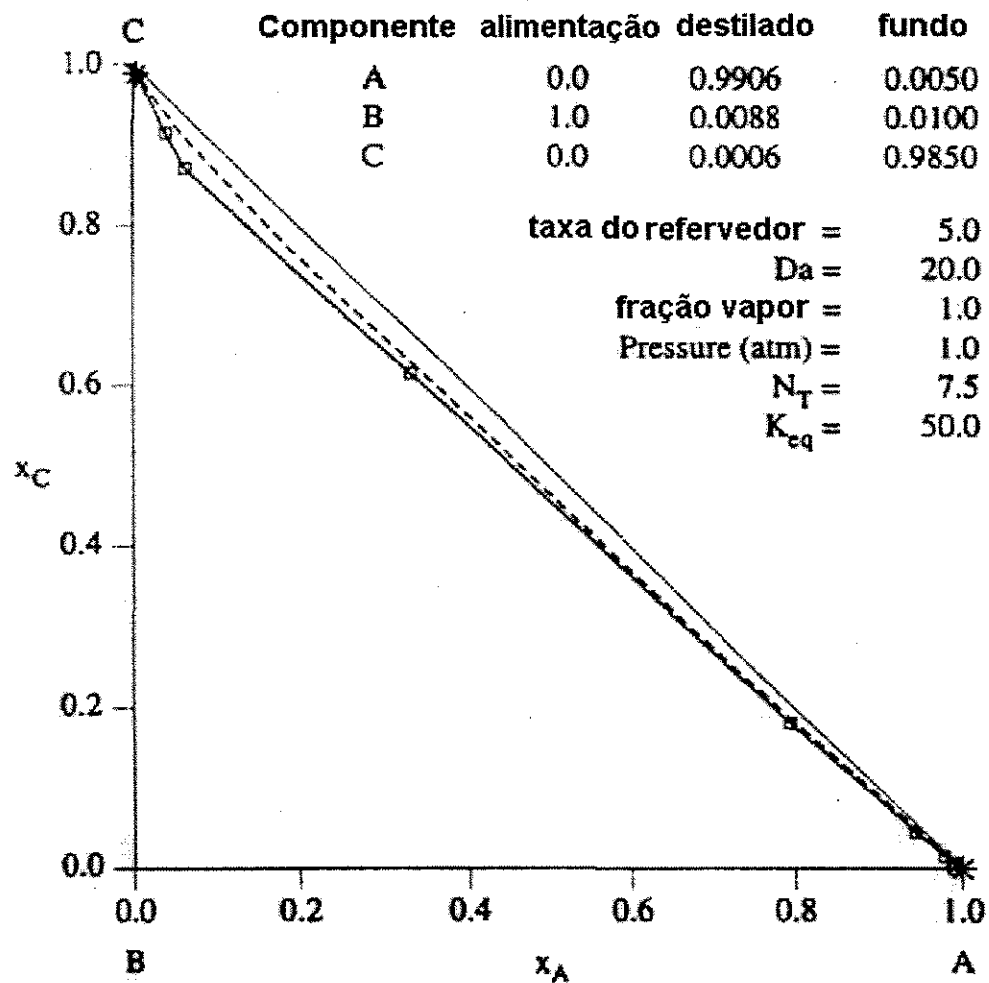


Figura III.8 – Curva de resíduos para $K_{eq} = 50$ (Okasinski e Doherty - 1997). Linha pontilhada – curva de equilíbrio da reação; linha cheia (—) – perfil da coluna

IV – PROCESSO DE PRODUÇÃO E SEPARAÇÃO DO MTBE

IV.1. - Trabalhos na Literatura

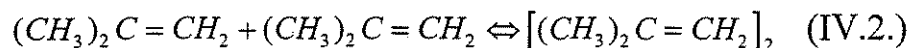
Uma área especialmente promissora na aplicação e utilização da destilação reativa é a obtenção de éteres. A reação é conduzida em fase líquida e catalisada por uma resina de troca iônica de ácido forte. O processo do MTBE é uma importante aplicação devido às grandes quantidades que estão sendo utilizadas para o aumento da octanagem em combustíveis.

A reação química principal, é:



Metanol Isobutileno MTBE

A reação de dimerização do isobutileno é a seguinte:



Isobutileno Isobutileno di-isobutileno

Diversos trabalhos desenvolveram simulações em estado estacionário e dinâmico do processo de produção do MTBE. Em 1996, Cisneros *et al* a fim de validar o modelo utilizado, tentaram reproduzir as simulações de Jacobs e Krishna (1993) e também as de Hauan *et al* (1995). Em ambos os casos,

foram obtidas soluções múltiplas, ou seja, diferentes estados estacionários podem ser obtidos para diferentes condições iniciais. No trabalho de Cisneros fica clara a grande importância das escolhas dos modelos termodinâmico e cinético no resultado final e na precisão da simulação realizada. A conversão do isobutileno mostrou sofrer grande influência do ponto de alimentação do metanol.

Com a combinação do modelo UNIQUAC para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida, a equação de estado de Redlich-Kwong para a determinação do coeficiente de fugacidade da fase vapor e a expressão de Rehfinger e Hoffman (1990) para o cálculo da constante de equilíbrio dependente da temperatura, os resultados apresentados por Hauan *et al* (1995) e Jacobs e Krishna (1993) foram reproduzidos. No entanto, utilizando-se o modelo UNIFAC nos cálculos dos coeficientes de atividade da fase líquida, foram obtidos resultados bastante similares para as soluções de alta conversão de isobutileno, porém alguma diferença nos resultados foram observados para as soluções de baixa conversão. Utilizando-se a expressão de Colombo *et al* (1983) para a constante de equilíbrio, dependente da temperatura, não são obtidas múltiplas soluções e a conversão de isobutileno é diferente para diferentes estágios de alimentação do metanol (Figura IV.1).

Outra evidência da importância dos modelos utilizados é que, utilizando-se a expressão de Rehfinger e Hoffman (1990), foi confirmada a existência de azeótropos reativos para composições de inerte (fração molar de 1-butenos) maiores que 0,0155. Porém, utilizando-se a expressão de

Colombo o azeótropo reativo não pode ser encontrado.

No trabalho de Hauan a questão da multiplicidade de estados estacionários é discutida mais profundamente. Segundo Jacobs e Krishna as reações simultâneas e o equilíbrio de fases poderiam explicar o comportamento observado, pois traçando os mapas das curvas de resíduos para equilíbrio químico e de fases, simultaneamente, eles são capazes de identificar duas famílias de curvas distintamente, dependendo da origem da curva no espaço da composição.

Hauan *et al* utilizaram o pacote comercial ASPEN-PLUS (bloco RADFRAC) para a modelização do sistema através do modelo descrito por Venkantaraman *et al*(1990). Foi utilizado o modelo UNIQUAC para a fase líquida com binários definidos por Rehfinger. Do mesmo modo que no trabalho de Cisneros *et al* (1996), utilizou-se a equação de Rehfinger *et al* (1990) para a determinação da constante de equilíbrio dependente da temperatura.

Foi discutida a relação entre a multiplicidade de soluções com a quantidade de n-buteno alimentada na coluna. No exemplo simulado, utilizando-se 17 estágios teóricos, observou-se que quando a vazão de n-buteno é maior do que 600 mol/s, somente alta conversão é obtida para qualquer ponto de alimentação do metanol. Por outro lado, se menos de 200 mol/s é alimentado, apenas baixa conversão é observada. Neste trabalho, foi discutido profundamente o mecanismo do processo de destilação reativa para a formação do MTBE. A hipótese inicial foi baseada na análise do

metanol e MTBE separadamente, mas esta mostrou-se ser incompleta. Quando o metanol era adicionado abaixo da zona reativa, alta ou baixa conversão dependeria da quantidade existente de MTBE, para que este pudesse “carregar” todo o metanol para a zona de reação, onde este entraria em contato com o isobutileno e reagiria a MTBE. À primeira vista, o metanol deveria ir para o fundo da coluna por ser ele o componente mais pesado, porém o metanol e o MTBE formam um azeótropo de mínimo, e uma hipótese que passa a ser válida é a que a recirculação interna do MTBE transportaria o metanol para a zona reativa.

Esta hipótese teve de ser abandonada como explicação geral. Nos casos de baixa conversão, continuava a haver grande quantidade de metanol nos estágios reativos. Apesar disto, foi descoberto através do gráfico de formação do MTBE que quando a solução de baixa conversão era obtida, o MTBE estava sendo formado na parte superior da zona de reação. Na parte inferior da zona de reação, a reação era revertida; MTBE era decomposto. Em outras palavras, na solução de baixa conversão há o reciclo de MTBE contra produtivo e este não pode sair da zona reativa sem ocorrer decomposição.

Após inúmeras simulações realizadas, Hauan *et al* (1995) mostraram que ao se aumentar a quantidade de n-butenos, a quantidade de MTBE decomposto diminuía. Como os componentes deixando a parte inferior dos pratos da reação estão em equilíbrio, a diluição da mistura reacional a partir dos inertes, introduz uma mudança na reação de formação do MTBE.

Os perfis de temperatura da zona reativa são afetados pela diluição. Quanto mais n-buteno, mais baixa a temperatura na seção onde se encontra o catalizador. Como a constante de equilíbrio da reação aumenta exponencialmente com a redução da temperatura, o equilíbrio é deslocado no sentido de formação do MTBE. O efeito da diluição nos coeficientes de atividade é mais um fator positivo. Para frações molares menores que 0.3, os três reagentes têm os coeficientes de atividade não tão longe de 1.0., mas como a mistura reacional é diluída pelo n-buteno, o coeficiente de atividade do metanol aumenta substancialmente. Isto implica em uma mudança do equilíbrio da reação no sentido do MTBE e, conseqüentemente, menos decomposição.

A fim de que se atinja alta conversão do metanol, segundo Hauan *et al* (1995), duas condições devem ser encontradas: a mistura de reação que se encontra na parte inferior da zona reativa deve ser suficientemente diluída, a fim de que o MTBE não seja decomposto antes de sair da zona reativa. Além disso, quando o metanol é alimentado abaixo da zona reativa, quantidades suficientes de outros componentes formam azeótropos de mínimo (Tabela IV.1), de maneira que todo o metanol é levado para a zona de reação. O azeótropo de buteno-metanol (Tabela IV.2) contém uma pequena quantidade de metanol, portanto, sua “capacidade de arraste” é limitada. É importante notar que as composições dos azeótropos são sensíveis à pressão.

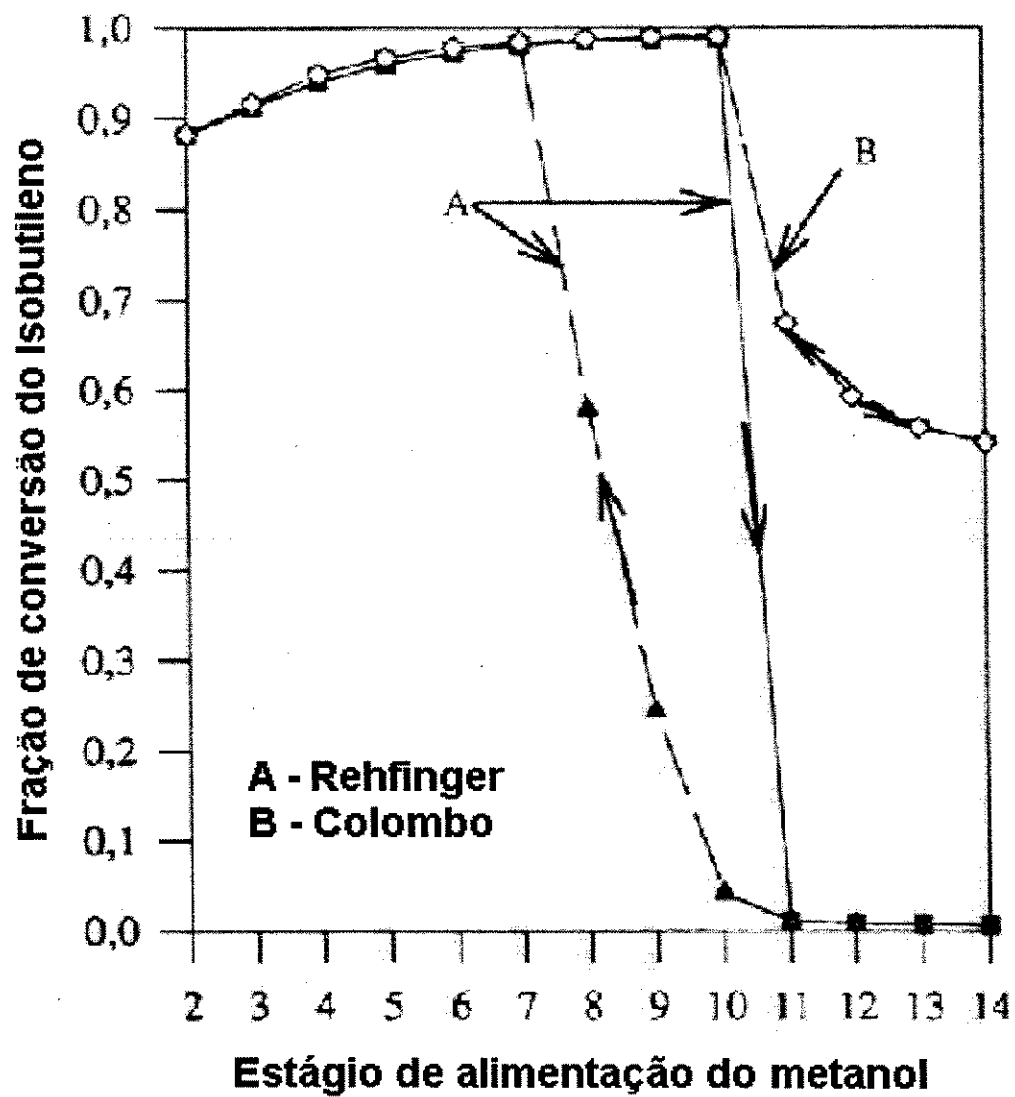


Figura IV.1 – Fração de Conversão do Isobutileno em função da alimentação do Metanol, utilizando duas expressões diferentes para $K(T)$

Segundo Hauan, o “arraste” do metanol pelo MTBE (comportamento azeotrópico) juntamente com a diluição da mistura de reação com n-buteno para prevenir a decomposição do MTBE na parte mais baixa da zona reativa, formam as condições necessárias para que se obtenha soluções de alta conversão. No caso em que a concentração de MTBE, presente na região mais baixa da zona reativa, for pequena e se, da mesma forma a quantidade de n-buteno for igualmente baixa, o metanol não reagido deixará a coluna no produto de fundo, e uma solução de baixa conversão é obtida.

Um modelo matemático dinâmico foi desenvolvido por Abufares and Douglas (1995). Neste trabalho, foram utilizados 10 estágios teóricos, considerando-se o condensador total. Mais uma vez a expressão utilizada para o cálculo da constante de equilíbrio da reação principal é a equação de Rehfinger e Hoffman (1990). Já a constante de equilíbrio utilizada para a reação de dimerização do isobutileno foi calculada a partir das energias livres de formação, e é descrita da seguinte maneira:

$$\ln K_a(T) = 95,2633 + \frac{581,864}{T} - 17,2 \ln T - 0,0356.T \quad (IV.3)$$

As propriedades físicas e termodinâmicas foram calculadas de maneira rigorosa, usando expressões desenvolvidas por “DIPPR project”. O coeficiente de atividade de cada componente foi calculado através da equação de Wilson. Os parâmetros binários experimentais estão disponíveis

no trabalho de Barbosa e Doherty (1988), mas somente para o MTBE, isobutileno e metanol e não para os outros componentes C_4 .

O trabalho considera também os componentes hidrocarbonetos n-butano, buteno-1, trans-2-buteno, cis-2-buteno e butadieno, porém para estes componentes os parâmetros binários de interação foram considerados como sendo o isobutileno.

Com o objetivo de se utilizar o modelo proposto para importantes análises de predição de comportamento do processo com confiança, é importante comparar os resultados do modelo a um conjunto de dados recentes. O modelo foi validado e comparado com dados experimentais e a uma simulação em estado estacionário desenvolvida no ASPEN PLUS. A simulação no ASPEN utilizou o modelo RADFRAC.

A principal diferença entre os modelos é que no modelo do estado estacionário, o equilíbrio químico foi calculado pela energia livre de Gibbs em todas as reações, enquanto que no SPEED UP um modelo cinético para a reação principal (IV.1.) e um modelo de equilíbrio para a reação de subprodutos foram utilizados.

Abufares and Douglas (1995), após validarem o modelo comparando as duas simulações (dinâmica e estado estacionário) com dados experimentais, obtiveram bons resultados.

Nas figuras IV.3. e IV.4. mostram-se os resultados obtidos nas simulações ASPEN e SPEED UP frente aos dados experimentais para

frações molares na fase líquida, tanto no topo quanto na base da coluna. As composições previstas são similares aos resultados experimentais. O diisobuteno (DIB) no fundo e o trans-2-butenos no topo apresentam as maiores diferenças. A fração molar de DIB nos dados experimentais é 0.06 e em ambos os simuladores, Abufares *et al*(1995) obtiveram 0.01. A baixa fração de DIB é explicada devido ao fato de a temperatura na zona catalítica não ser alta o suficiente para favorecer a reação, e a razão entre o isobuteno e metanol é baixa; isto foi experimentalmente verificado por Ancilotti *et al* (1978). A discrepância entre os modelos de simulação e as frações molares medidas têm duas fontes: a convergência dos simuladores garantem que os balanços materiais fechem, e quando se está trabalhando com vários componentes com baixas concentrações, os valores encontrados para alguns deles é baixo. A outra fonte, segundo Abufares, consiste no fato de que pequenos erros experimentais podem resultar em grandes diferenças relativas entre o valor predito e o valor medido. A fração molar do trans-2-butenos é também mais baixa do que o valor experimental. Isto pode ser explicado pelo fato da possibilidade de ter ocorrido isomerização do buteno-1 a buteno-2, devido à forma ativa do catalizador quando este está novo. A reação de isomerização não foi considerada em suas simulações.

Uma simples comparação é feita nas figuras IV.5. e IV.6. entre os resultados obtidos por Abufares na simulação ASPEN e SPEED UP no que diz respeito aos perfis de temperatura e fração molar na fase líquida. No dois gráficos pode-se verificar que em ambos os casos as curvas têm o mesmo comportamento e apresentam valores bastante similares. O perfil de

temperatura acima da zona reativa, estágios 1, 2 e 3, são idênticos. Tanto o ASPEN quanto o SPEED UP apresentam um aumento de temperatura no estágio que possui o catalizador (estágio 4).

Isto é explicado por estar ocorrendo a reação exotérmica entre o metanol e o isobutileno, formando o MTBE. O pico de temperatura é maior no ASPEN pelo fato de que se está considerando que as duas reações estão indo para o equilíbrio. A maior temperatura do fundo é atribuída ao fato de se obter uma maior concentração de MTBE. A maior diferença entre as temperaturas das duas simulações se dá no fundo da coluna, quando o ASPEN obteve 420.0 K e, o SPEED UP obteve 387.0 K e o valor experimental é 399.9 K. A principal razão para esta diferença encontrada está na maior concentração de MTBE obtida na simulação ASPEN (2%).

O mesmo comportamento observado no perfil de temperatura pode ser verificado no perfil de concentração molar na fase líquida, e as principais diferenças entre os dois modelos explicam-se pelo fato de que o Aspen Plus considera o equilíbrio nas duas reações de seu modelo.

Após ter sido validado o modelo, o trabalho de Abufares discute a influência de dois importantes parâmetros: a taxa de refluxo e a pressão de operação da coluna.

As principais conclusões tiradas de suas simulações foram que quanto menor a pressão de operação da coluna, mais puro o MTBE no fundo e menor a concentração de metanol no topo. O mesmo resultado é obtido quando é aumentada a taxa de refluxo da coluna.

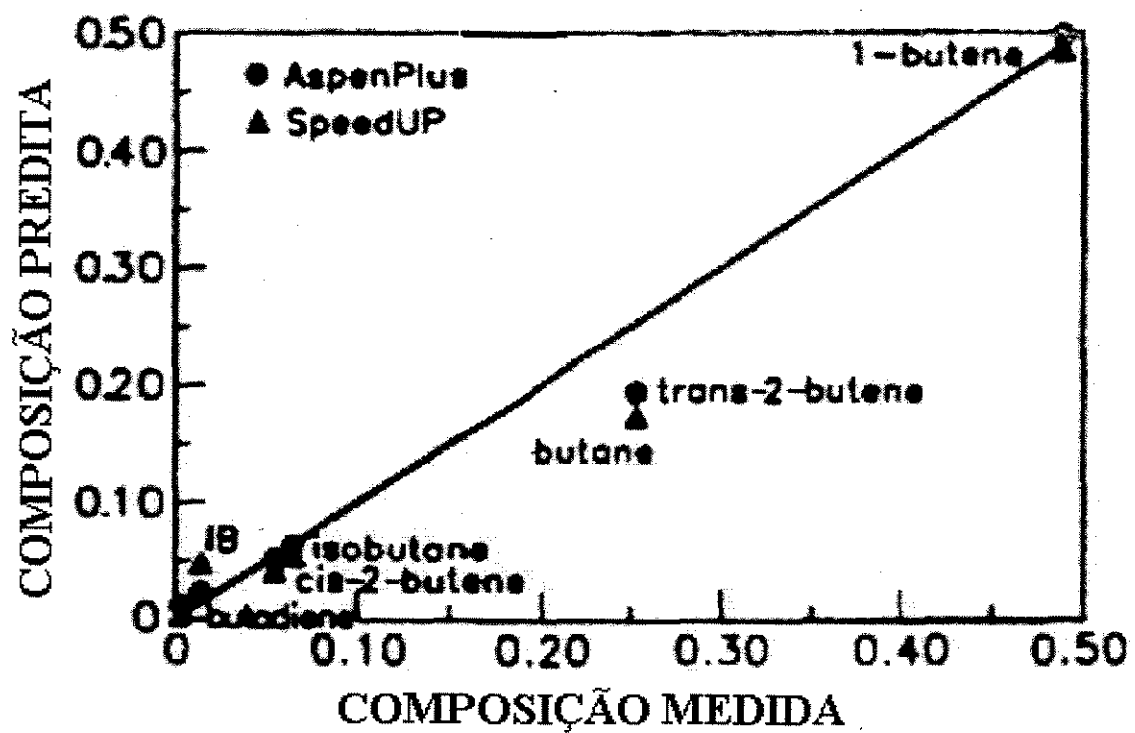


Figura IV.2. – Fração molar Preditada vs medida no Destilado (Abufores and Douglas – 1995)

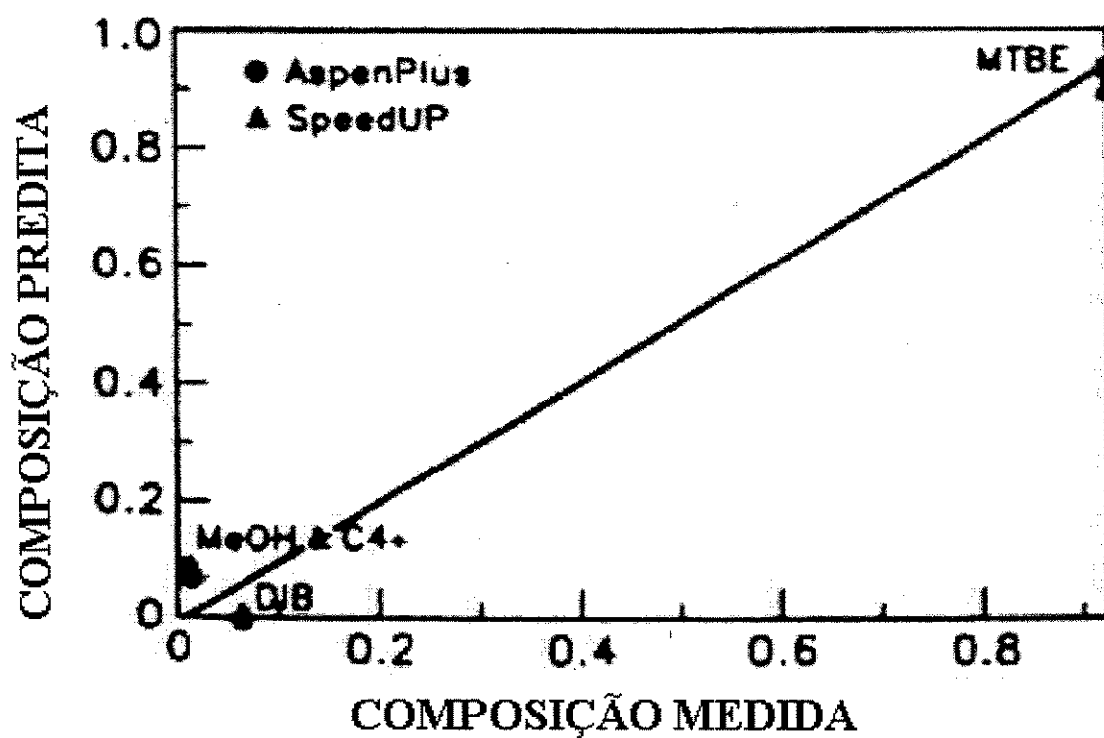


Figura IV.3. – Fração molar Preditada vs Medida no Fundo (Abufares and Douglas – 1995)

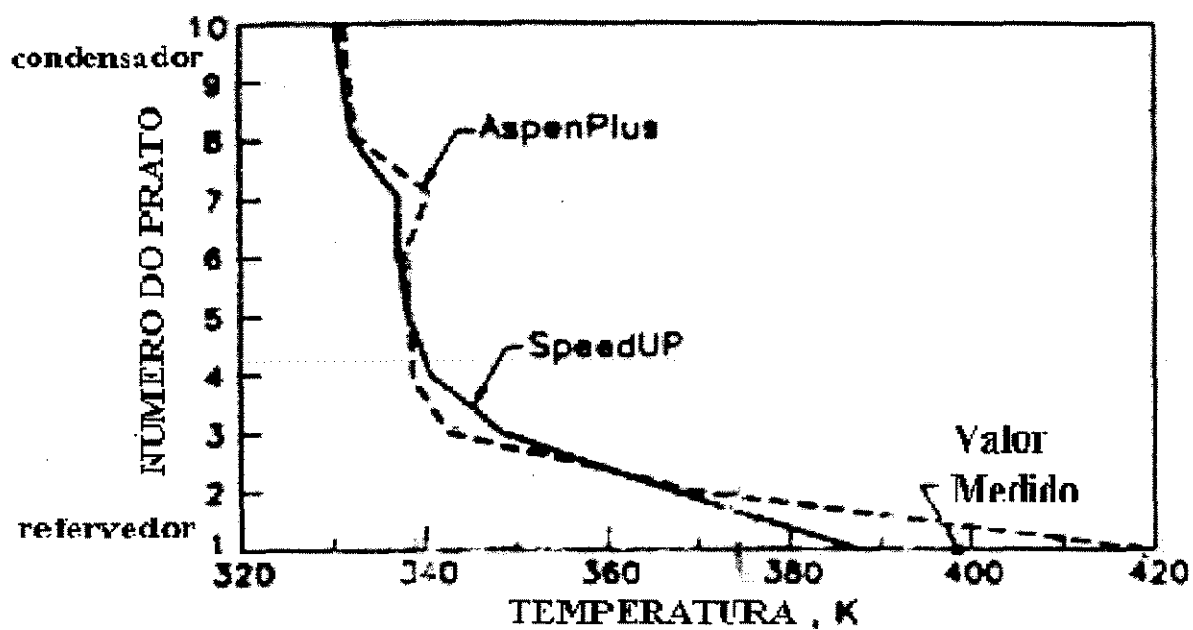


Figura IV.4. – Perfil de temperatura usando o Aspen Plus e Speed Up
(Abufares and Douglas – 1995)

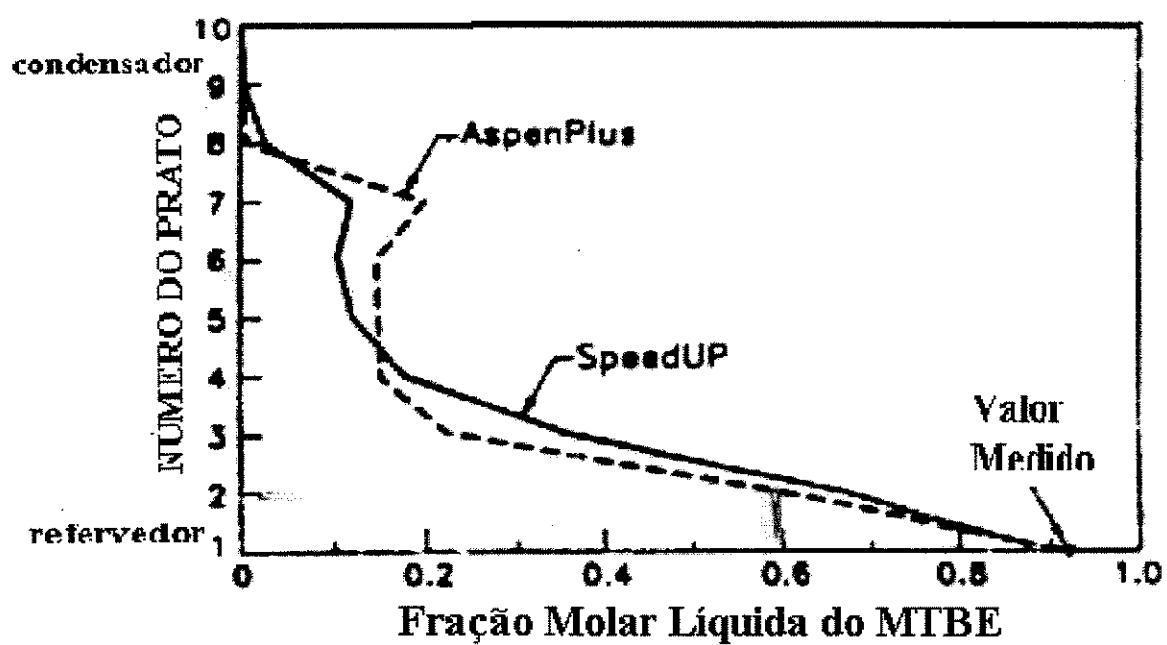


Figura IV.5. – Perfil de fração molar líquida utilizando o Aspen Plus e o Speed Up (Abufares and Douglas – 1995)

IV.2. Descrição do modelo proposto para o MTBE

O modelo proposto procurou reunir e levar em conta todas as considerações e experiências de trabalhos anteriores a fim de que se obtivesse um modelo preciso, capaz de representar de maneira satisfatória o sistema estudado, de maneira a fornecer resultados confiáveis no trabalho de otimização a ser desenvolvido.

Assim, como no trabalho de Hauan *et al* (1995), a coluna contém 17 estágios teóricos, zona reativa entre os estágios 4 e 11 e alimentação dos butenos no estágio 10. Os coeficientes de atividade da fase líquida foram calculados através da equação de UNIQUAC, com parâmetros de interação binários disponíveis no trabalho de Rehfinger. O modelo termodinâmico para o cálculo dos coeficientes de fugacidade da fase vapor utilizados, foi o de Redlich-Kwong. A constante de equilíbrio da reação foi calculada a partir da expressão polinomial também disponível no trabalho experimental de Rehfinger and Hoffmann(1990).

A equação principal para a formação do MTBE é dada por:

$$r = k \left(\frac{a_{IB}}{a_{MeOH}} - \frac{1}{K_a} \frac{a_{MTBE}}{a_{MeOH}^2} \right) \quad (IV.4)$$

A constante da taxa de reação, k , é dada pela equação de Arrhenius:

$$k = k(T_*) \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_*} \right) \right] \quad (IV .5)$$

e a constante de equilíbrio químico, K_a , é dada pelo polinômio definido por Rehfinger como:

$$\ln \left[\frac{K_a(T)}{K_a(T_o)} \right] = A_1 (1/T - 1/T_o) + A_2 \ln(T/T_o) + A_3 (T - T_o) + \quad (IV .6) \\ + A_4 (T^2 - T_o^2) + A_5 (T^3 - T_o^3) + A_6 (T^4 - T_o^4)$$

Estas expressões foram implementadas no simulador Aspen Plus através de uma subrotina Fortran, e que deve ser criada externamente ao “Set” criado para a simulação.

Desta maneira, tem-se como objetivo reproduzir o trabalho de Hauan *et al* (1995) e comparar este com os dados experimentais da literatura, além de outra simulação ASPEN apresentada no trabalho de Abufares and Douglas (1995).

IV.3. Validação do Modelo Utilizado para a Produção do MTBE

Como esperado, os resultados obtidos se mostram bastante similares aos resultados obtidos por Hauan, como pode ser constatado nas figuras IV.7 a IV.9. O mesmo comportamento observado de formação de um azeótropo reativo na solução de alta conversão, utilizando o modelo de Rehfinger ao invés da expressão polinomial de Colombo, também podem ser observados nas Figuras IV.10 e IV.11, e confrontados com as tabelas IV.1 e IV.2.

Para que se pudesse validar definitivamente a ferramenta a ser utilizada, mantiveram-se os mesmos modelos termodinâmicos e cinéticos de até então e comparou-se com os resultados obtidos por Abufares *et al* (1995) na simulação ASPEN e com alguns dos resultados experimentais apresentados em seu trabalho. Nas Figuras IV.12 e IV.13, pode-se constatar o mesmo comportamento tanto nos perfis de temperatura como no de concentração de MTBE ao longo dos pratos da coluna. São inúmeras as diferentes considerações feitas por Abufares, como por exemplo: considera as duas reações envolvidas no processo (reação principal e dimerização); o modelo termodinâmico utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida é a equação de Wilson; menor número de pratos teóricos (10); diferente taxa de reciclo (10), além da composição de alimentação e pressão de operação.

No entanto, talvez a maior diferença seja que a simulação deste

trabalho de tese considera o cálculo da constante de equilíbrio através da equação de Rehfinger, enquanto que Abufares and Douglas (1995) calcula a constante de equilíbrio através da minimização da energia livre de Gibbs.

Na Figura IV.12 pode-se notar que a temperatura obtida no fundo da coluna é de 393,7 K ao passo que no trabalho de Abufares *et al* é de 420,0 K, mostrando a influência, principalmente, da consideração de inúmeros componentes na corrente dos C4, mudando a composição dos inertes no fundo da coluna, uma vez que não se consegue justificar tal diferença pela composição de MTBE que se mostrou bastante similar na figura IV.13.

Outro fato que poderia trazer suspeitas como possível causa da diferença na temperatura de fundo é o modelo termodinâmico considerado. Assim, simulações foram realizadas utilizando-se a equação de Wilson e os binários fornecidos por Rehfinger, e os resultados obtidos foram os mesmos.

Tabela IV.1- Composição azeotrópica para diferentes pressões para
Metanol – MTBE (Hauan *et al* (1995))

P (atm)	T (°C)	X _{MEOH}	X _{MTBE}
9.0	124.7	0.555	0.445
10.0	129.0	0.565	0.435
11.0	132.9	0.575	0.425
12.0	136.6	0.580	0.42

Tabela IV.2 - Composição azeotrópica para diferentes pressões para
Metanol – n-buteno (Hauan *et al* (1995))

P (atm)	T (°C)	X _{MEOH}	X _{NBUT}
9.0	66.4	0.076	0.924
10.0	70.7	0.084	0.916
11.0	74.9	0.091	0.909
12.0	78.5	0.098	0.902

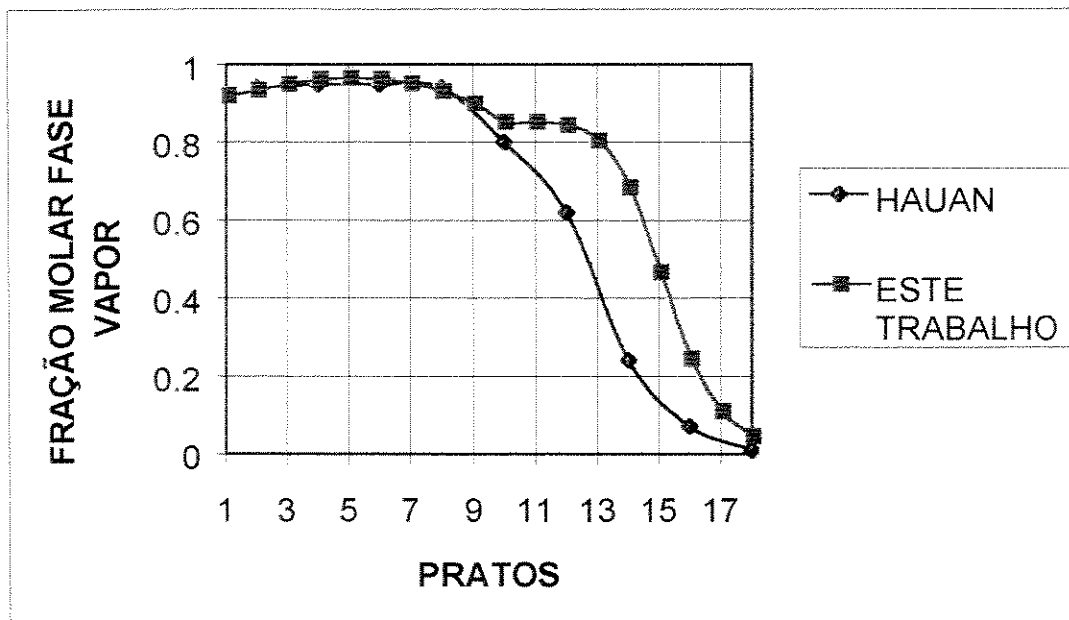


Figura IV.6 - Perfil de concentração do n-buteno na fase vapor

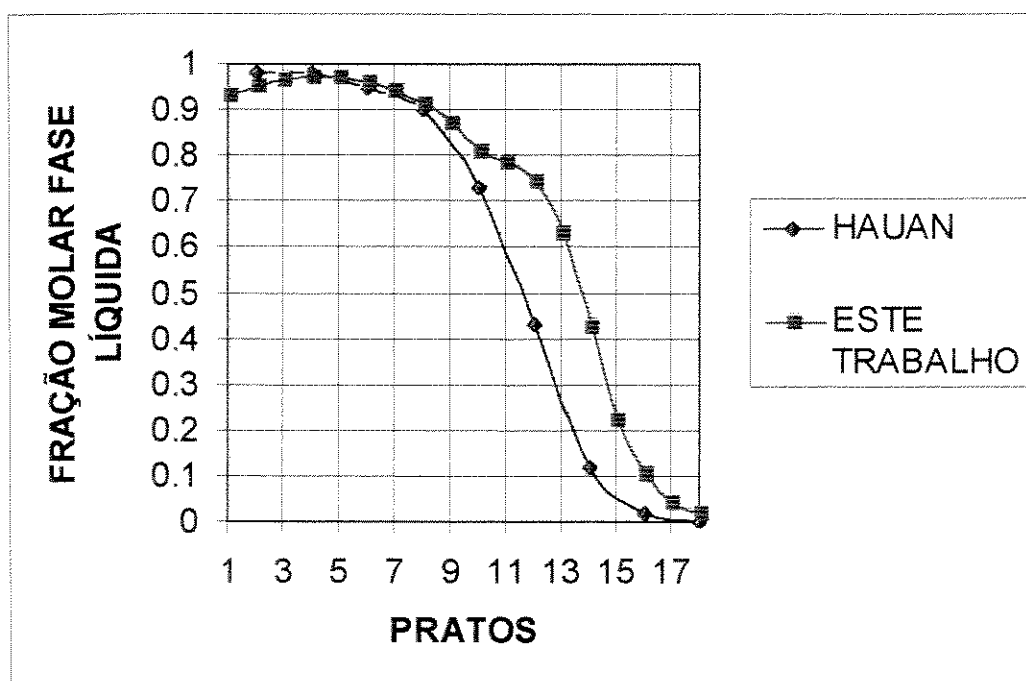


Figura IV.7 - Perfil de concentração do n-buteno na fase líquida

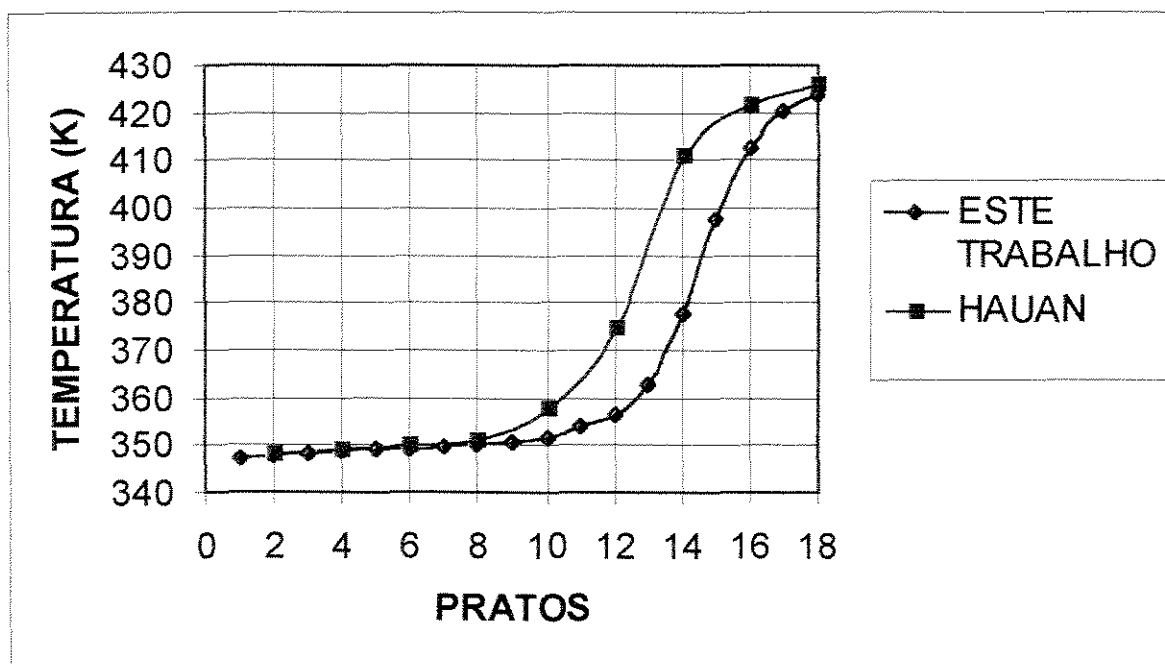


Figura IV.8 - Perfil de temperatura ao longo da coluna

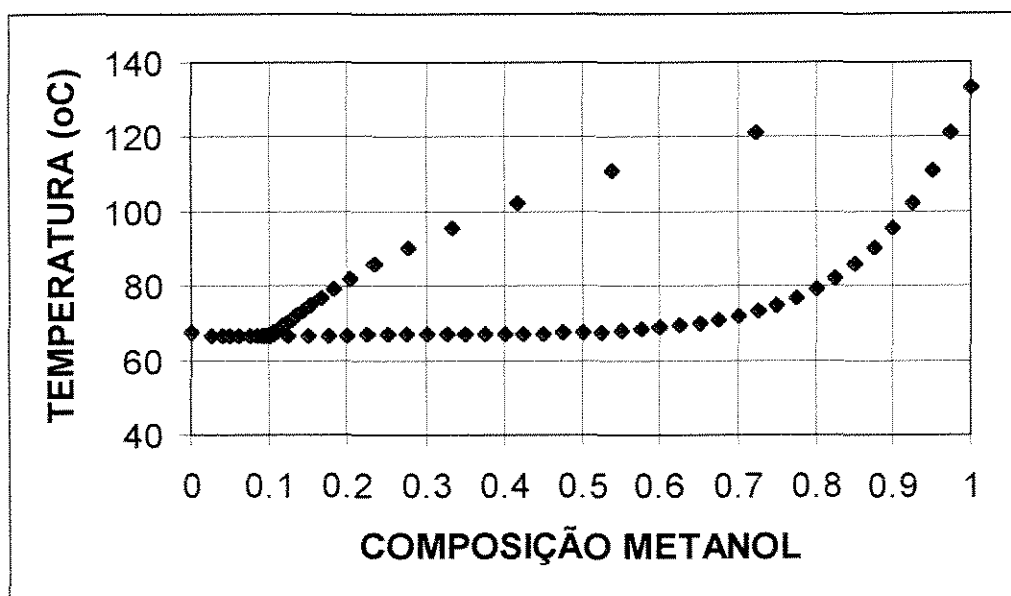


Figura IV.10 - Composição Azeotrópica do sistema metanol – n-buteno

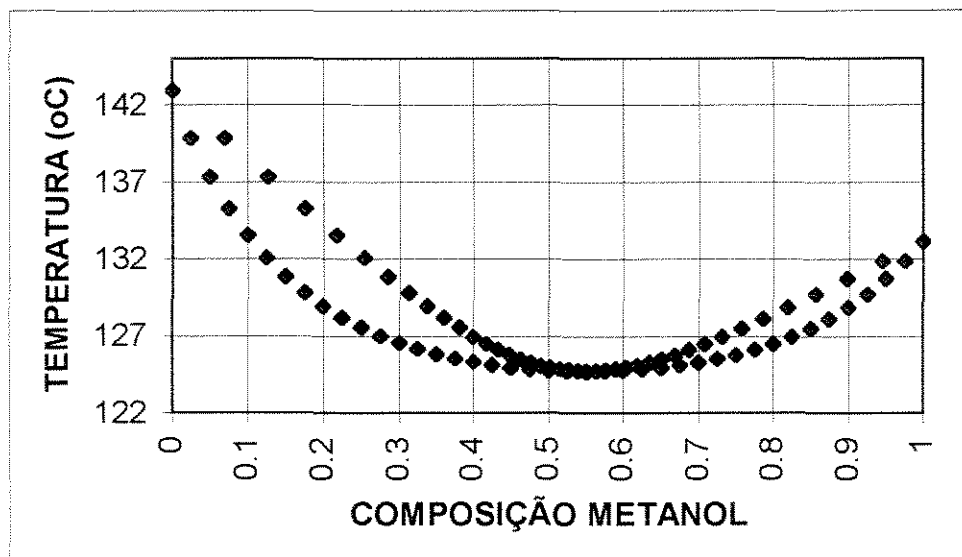


Figura IV.11 - Composição Azeotrópica do sistema metanol – MTBE

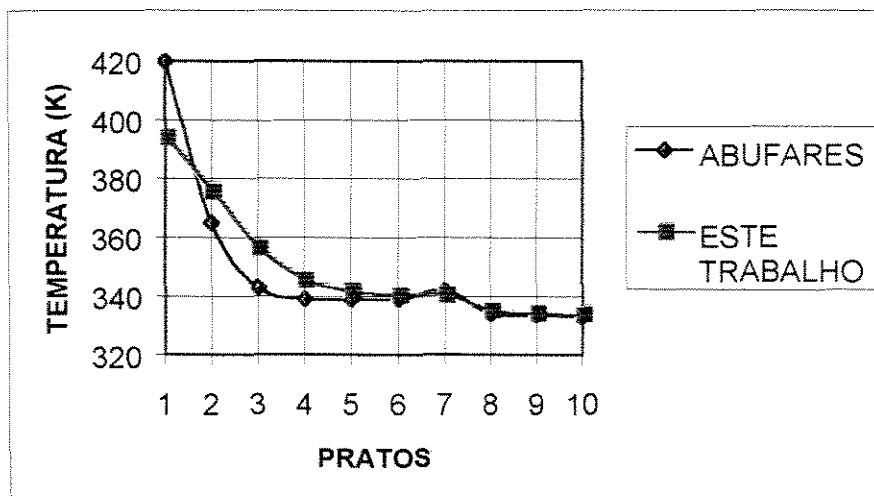


Figura IV.11 - Perfil de Temperatura ao longo da coluna

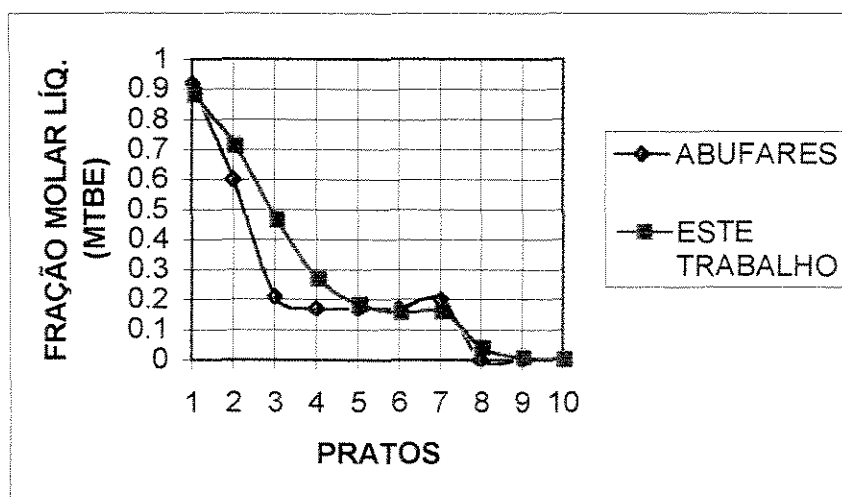


Figura IV.12- Perfil de concentração ao longo da coluna

Apesar disto, a temperatura obtida no fundo da coluna (393,7 K) está muito próxima de 400,0 K, obtido experimentalmente e apresentado nas Figuras IV.5. e IV.6. Tem-se, portanto, uma ferramenta confiável a ser utilizada na otimização do processo de destilação reativa aplicada à produção do MTBE. Pode ser verificada a complexidade de estabelecimento do problema, devido à diversidade de situações que podem ser seguidas.

IV.4. Otimização do Processo de Produção e Separação do MTBE

Como descrito anteriormente, a otimização do processo de produção e separação do MTBE tem como objetivo encontrar o ponto ótimo de operação deste processo de destilação com reação química quanto aos parâmetros de pureza do MTBE, consumo de energia e geração de efluentes e poluentes.

A otimização deste último parâmetro procura a possibilidade de se isolar o metanol, componente altamente tóxico, e que de qualquer maneira pode ser reutilizado no processo produtivo.

Durante a otimização do processo, buscou-se explorar ao máximo o fenômeno de multiplicidade do estado estacionário (variável de entrada) característico do processo de produção do MTBE via destilação reativa.

Durante a validação do modelo utilizado, definiram-se as mesmas

condições de operação utilizadas por outros autores a fim de que se obtivessem parâmetros de comparação. Porém, uma das variáveis avaliadas foi a influência da taxa de refluxo na pureza do produto final (MTBE). Na figura IV.14, pode-se verificar que com uma taxa de refluxo molar superior a 5.0, a concentração do produto MTBE na corrente de fundo torna-se constante.

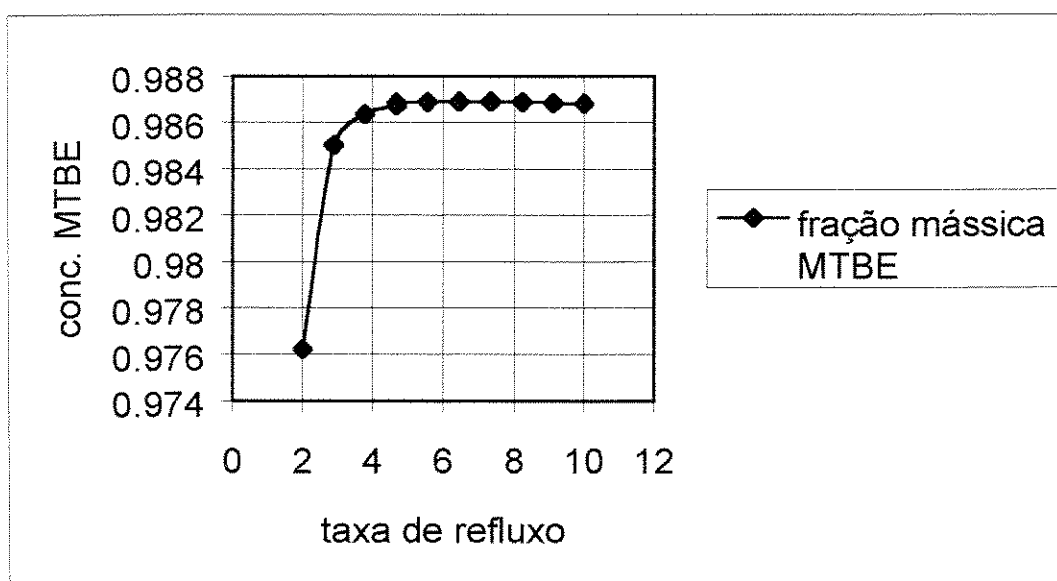


Figura IV.14 - Influência da taxa de refluxo

Todavia, após a redução da taxa de refluxo molar de 7 para 5, o ponto ótimo em termos de energia, ou seja, o ponto onde as regiões de favorecimento do equilíbrio químico e termodinâmico coincidem, muda. Como pode-se comprovar na figura IV.15, na antiga situação, a carga do

refervedor era de aproximadamente 46000.0 KW, e passa a ser, com a nova taxa de refluxo, de 33000.0 KW.

Variou-se, ainda, a pressão da coluna para se avaliar a influência deste parâmetro sobre a carga térmica da coluna, tanto no fervedor quanto no condensador; concentração de metanol no topo, e de MTBE no fundo e topo.

Verifica-se, com isso, que acima de 11.8 bar, a separação perde eficiência. Além disso, a conversão a MTBE também tem seu ponto ótimo com o valor de operação de aproximadamente 11.8 bar.

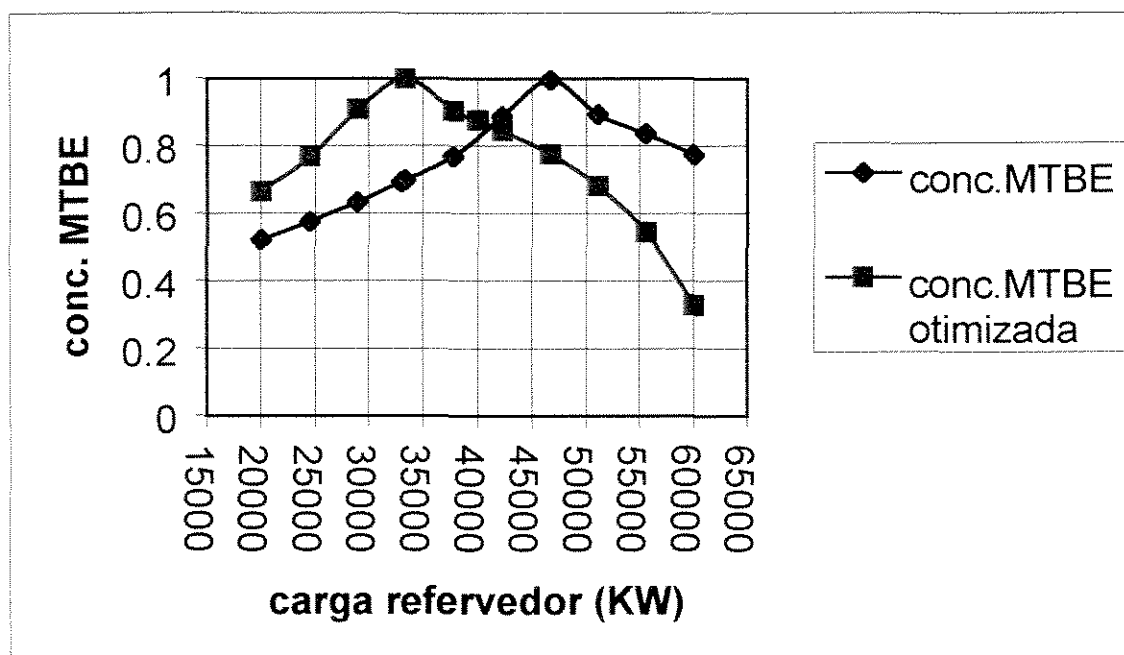


Figura IV.15 - Multiplicidade do Estado Estacionário

Tabela V.3 – Coeficientes específicos para produção de MTBE

Insumo	Antes da otimização	Após a otimização
Isobutileno (kg/kg MTBE)	0.636	0.663
Metanol (kg/kg MTBE)	0.399	0.417
Energia (kcal/kg MTBE)	610.0	477.0
Geração efluentes (kg/kg MTBE)	1.18	1.28

Com este procedimento de otimização dos principais parâmetros de operação, obteve-se na corrente de fundo da coluna, o produto MTBE com concentração mássica de 99.9%. Nesta simulação, foram fixadas a carga no refeedor e a taxa de refluxo, variáveis que foram otimizadas para a obtenção de uma pureza maior no produto final. Com isso, reduziu-se a taxa de refluxo e não mais fixou-se a vazão molar de fundo da coluna. O Balanço Material completo da coluna de produção do MTBE, encontra-se no Apêndice I.

Para que se possa realizar uma análise mais efetiva do processo em questão, adota-se o conceito de consumo específico, que nada mais é do que a quantidade de cada um dos insumos necessários para a produção do MTBE, por unidade de massa do produto final. Na tabela IV.3 pode-se verificar a influência da otimização nos consumos específicos.

Neste caso, quando se analisa a conversão do isobutileno, nota-se que o seu consumo específico é de 0.663 kg/ Kg de MTBE, para o ponto ótimo de operação, ao passo que antes da otimização tinha-se um consumo específico de 0.636. Do mesmo modo, o coeficiente do metanol é de 0.417 kg/kg de MTBE, contra 0.399 no caso não otimizado. Com isto tem-se que, dependendo das exigências que se tem em termos de pureza, pode-se operar em um ponto economicamente mais viável.

No que tange à geração de efluentes, para cada tonelada de MTBE produzido, tem-se uma corrente de 1,28 toneladas onde 4,0% desta vazão é metanol. O restante são hidrocarbonetos que não reagiram e mais 2.1% de isobutileno. Portanto, esta corrente contendo metanol deveria ser reciclada, uma vez que a separação e recuperação tanto do metanol quanto do isobutileno se tornaria economicamente inviável, uma vez que estão presentes em menores concentrações.

Quanto ao balanço econômico/energético, necessita-se de 477 Kcal/kg de MTBE no ponto ótimo de operação, ou em outras palavras, praticamente uma relação 1:1 quando se trata em massa de vapor por massa de MTBE, dependendo da classe de vapor utilizado na coluna. Já no processo não otimizado, consome-se 610 kcal/kg, ou seja, 27,8% a mais que na planta otimizada.

V – PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE XILENOS

V.1. Conceituação do Processo

Uma das mais importantes aplicações do processo de destilação reativa, que tem sido estudada por diversos autores, é a separação de isômeros. Em muitos processos químicos, há a necessidade de separar componentes que possuem pontos de ebulição muito próximos, normalmente misturas de isômeros. Exemplos destas misturas incluem os aromáticos C_8 (o-xileno, m-xileno, p-xileno e etilbenzeno), benzenos diclorinados, toluenos clorinados, propano e propileno e toluenos nitrados.

A separação destas misturas através da destilação convencional torna-se muito cara devido às altas taxas de refluxo e estágios teóricos, necessários para a separação. Para estas colunas, é típico se encontrar casos que apresentam a necessidade de 200 pratos teóricos, com uma taxa de refluxo de 15 ou mais.

A alternativa de separação mais atraente para estes casos é a destilação extrativa. A destilação extrativa separa componentes com pontos de ebulição próximos através da adição de um terceiro componente que aumenta a volatilidade relativa entre os dois componentes originais. Este processo é muito efetivo quando os componentes são diferentes quanto à natureza química. No entanto, isto não pode ser aplicado com sucesso na separação

de isômeros, uma vez que o componente que está sendo adicionado tem o mesmo efeito em cada um dos componentes e, portanto, não muda suas volatilidades relativas. Como um exemplo disto, Berg *et al* (1966) investigaram 40 diferentes componentes para a separação do p-xileno e m-xileno e descobriu que a volatilidade relativa de 1,020 podia ser aumentada no máximo para 1,029. Técnicas alternativas, no entanto, devem ser investigadas para a separação de misturas isoméricas. Algumas das alternativas incluem: mistura de solventes extratores, cristalização fracional (que aplica diferenças no ponto de congelamento), cristalização fracional combinada com isomerização catalítica, permeação por membrana, adsorção e destilação reativa que explora diferentes reações químicas (seletividade) entre os isômeros e um terceiro componente, o componente reagente.

Sulfonação seletiva dos isômeros de xileno é explorado em muitos dos processos de separação de xilenos publicados na literatura. O número de reações sucessivas e separações necessárias para que se atinja o objetivo final, ou seja purificação dos dois isômeros, tem restringido o uso deste processo em laboratório. A separação dos aromáticos C_8 através de reação seletiva com complexo de sulfonado cuproso e através da reação seletiva com o complexo $HF-BF_3$ têm sido propostas.

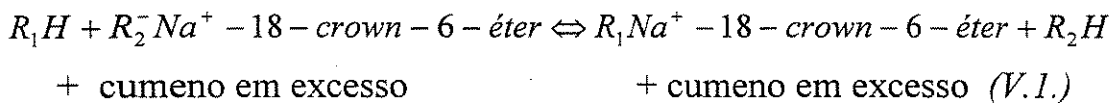
A idéia da destilação com um componente reativo é introduzir um terceiro componente na coluna de destilação onde reações de equilíbrio acontecem. O componente reagente deveria ser escolhido de maneira que este reaja preferencialmente com um dos isômeros (por exemplo, o mais pesado) e que seja o menos volátil dos três componentes alimentados na

coluna. Desta forma, o isômero mais leve será retirado como destilado, e o isômero mais pesado, o componente reativo e os produtos da reação, serão retirados no fundo da coluna. Uma segunda coluna pode ser utilizada para separar o produto de fundo em isômero pesado e componente reativo. Nesta segunda coluna, o isômero é retirado como destilado, causando a reação reversa até a total recuperação dos componentes originalmente alimentados no sistema.

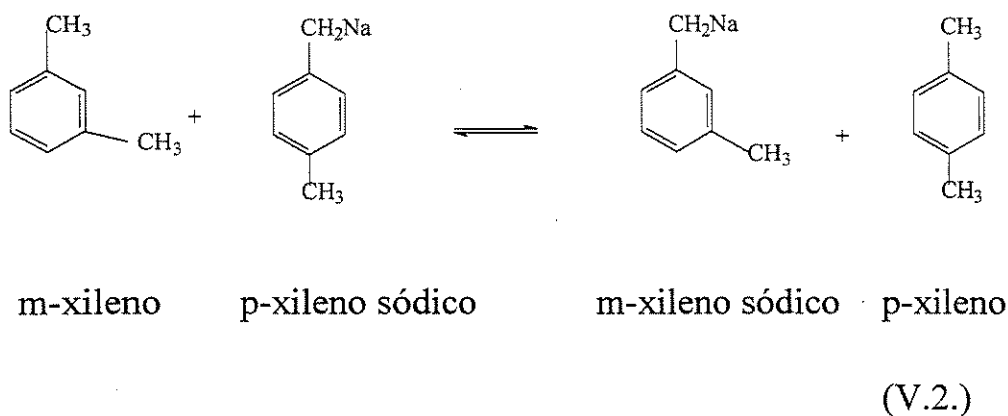
No caso da separação dos xilenos, diferentes propostas de processo já foram feitas. Gau (1971) sugeriu o uso de componentes reagentes organometálicos, que não exigem catalizadores sólidos, mas por outro lado necessitam de um agente líquido quelante de alto ponto de ebulição. Estes são muito mais convenientes de lidar do que catalisadores sólidos nas colunas de destilação. Um exemplo deste agente quelante, são as poliaminas, mas estas mantêm a estabilidade até cerca de 100° C. Elas, não seriam uma opção adequada, pois para que a separação de xilenos ocorra nesta faixa de temperatura, esta deveria estar ocorrendo a vácuo.

Visando evitar a destilação a vácuo, muitos autores escolheram uma nova geração de “crown” éteres, escolhendo o éter 18-crown-6. Tais compostos mantêm estabilidade a temperaturas mais elevadas e apresentam excelentes propriedades quelantes.

Além do quelante, é necessário um solvente (Cumeno) cuja função é de dissolver R_1Na -crown éter e complexos de R_2Na -crown éter.



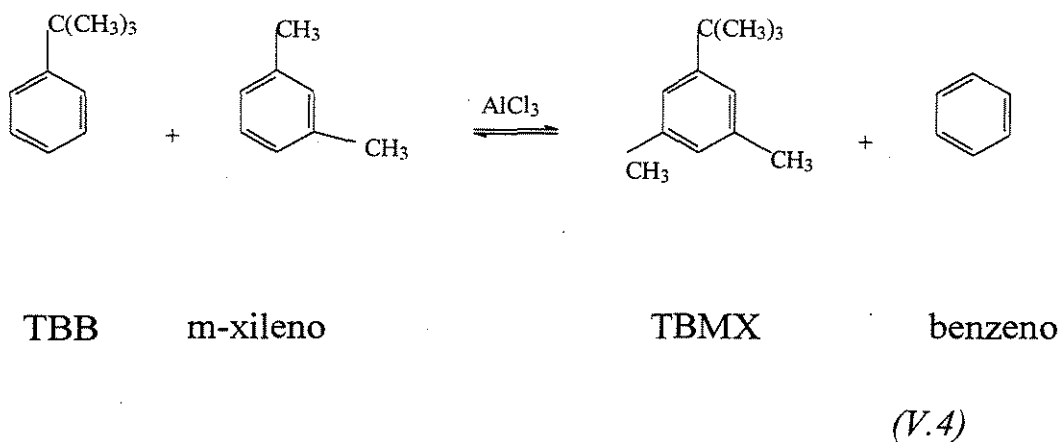
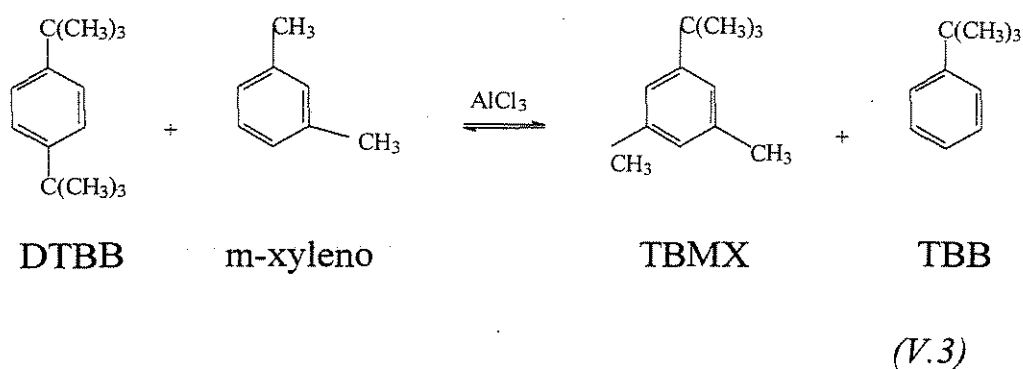
A reação pode ser reescrita para o caso da separação de xilenos:



Reações de troca organosódio como a equação V.2, são rápidas, reversíveis, que envolvem organometálicos com pressão de vapor desprezível. O sódio preferencialmente se liga ao componente ácido mais forte; portanto, a reação de transmetalização mostrada é apenas a substituição do componente ácido mais fraco ligado ao metal, pelo ácido mais forte.

No caso, o m-xileno é muito mais ácido do que o p-xileno; portanto, o sódio preferencialmente liga-se ao m-xileno, deixando o p-xileno livre para ir para o topo da coluna de destilação. Neste processo utiliza-se um solvente (cumeno) que tem alto ponto de ebulição e, portanto, vai para o fundo, indo junto com os compostos organo-sódio.

A outra rota proposta para a separação dos isômeros xilenos (meta e pára), foi proposta por Saito *et al* (1971). Seu trabalho descreve um método de separação envolvendo a alquilação da mistura em questão. É conhecido que apenas o m-xileno pode ser terc-butilado na presença de cloreto de alumínio e formar o Terc-butil-meta-xileno, com maior ponto de ebulição. As reações podem ser descritas como:



O equilíbrio deve ser deslocado pela retirada do componente de menor ponto de ebulição envolvido no sistema, o benzeno. Tem sido sugerido que um maior rendimento de p-xileno poderia ser obtido se as reações ocorressem em uma coluna de destilação.

No entanto, é difícil realizar um teste satisfatório em um experimento laboratorial. Então, simulações também foram utilizadas por Saito para investigar o processo de destilação reativo proposto. Apesar das dificuldades encontradas, a possibilidade de executar este método foi confirmado através dos resultados experimentais. O equilíbrio foi deslocado através da retirada no destilado do componente de menor temperatura de ebulição, o benzeno. Além disso, este processo foi simulado e considerado validado em seu trabalho.

V.2. Descrição do Modelo Proposto para a Separação de Xilenos

O modelo utilizado nas simulações deste trabalho baseou-se em diversos trabalhos realizados anteriormente, tanto de origem experimental quanto trabalhos realizados utilizando-se de pacotes comerciais para simulações em estado estacionário e dinâmico.

A coluna possui 12 estágios teóricos, incluindo o refeedor e um condensador total. Uma alimentação contendo uma mistura de m-xileno e p-xileno é introduzido no “reboiler” e o solvente contendo uma mistura de

terciário butil-benzeno (TBB) e diterciário butil-benzeno (DTBB). A coluna é operada de 44 torr a 54 torr, pressões do topo e fundo, respectivamente. A vazão de destilado é fixa em 0,45 lbmol/h, com uma taxa de refluxo definida e fixa em 2,0. Assim, como no trabalho de Venkataraman (1990), assumiu-se o estado de equilíbrio das reações em todos os estágios, menos no condensador, onde não haveria a presença de catalisador.

Para o cálculo do equilíbrio de fases, utilizou-se a lei de Raoult. Como modelo cinético, calculou-se o equilíbrio químico utilizando-se a equação da energia livre de Gibbs. Ao contrário do modelo proposto para o MTBE, não utilizou-se nenhuma subrotina FORTRAN para o cálculo do modelo termodinâmico e cinético.

V.3. Validação do Modelo Utilizado na Separação de Xilenos

Os resultados obtidos neste trabalho para a simulação da separação do p-xileno e m-xileno foram confrontados com o trabalho experimental de Saito *et al* (1971) e com o trabalho de Venkataraman (1990), trabalho este todo ele desenvolvido utilizando o pacote comercial ASPEN PLUS.

Nas figuras V.1 a V.7 apresentam-se os perfis de concentração e temperatura ao longo da coluna, fazendo com que seja possível validar a ferramenta escolhida e, assim, proceder com as otimizações.

Pode-se verificar valores bastante próximos, principalmente no que diz respeito às composições e às temperaturas de topo e fundo. Ao longo dos perfis da coluna, pode-se observar que as duas simulações desenvolvidas com o mesmo software apresentam comportamentos muito coerentes para todos os componentes. A pequena diferença observada poderia ser explicada por uma eventual diferença no banco de dados escolhido para a definição dos componentes em questão .

Porém, apesar de as duas simulações apresentarem concentrações e, conseqüentemente, as mesmas temperaturas de topo e fundo, ambas mostraram algumas discrepâncias com relação aos perfis de concentração experimentais de alguns dos componentes, como o Terc-butil-meta-xileno (figura V.1).

Apesar disto, em seu desenvolvimento computacional, Saito obteve os mesmos resultados encontrados por Venkataraman e neste trabalho de tese. Isto apenas vem salientar que, apesar da utilização das constantes de equilíbrio obtidas experimentalmente pelo próprio Saito, não se evita que haja algumas diferenças devido às considerações realizadas no modelo do processo, como pode-se comprovar nas figuras V.2 a V.7.

As diferenças encontradas entre os resultados das simulações e os dados experimentais poderiam ser creditados ao fato de que se utilizou o modelo termodinâmico segundo a lei de Raoult. Foram realizadas, então, algumas simulações utilizando modelos termodinâmicos não ideais. Porém, nas figuras V.8 e V.9 verificou-se a pequena influência do modelo

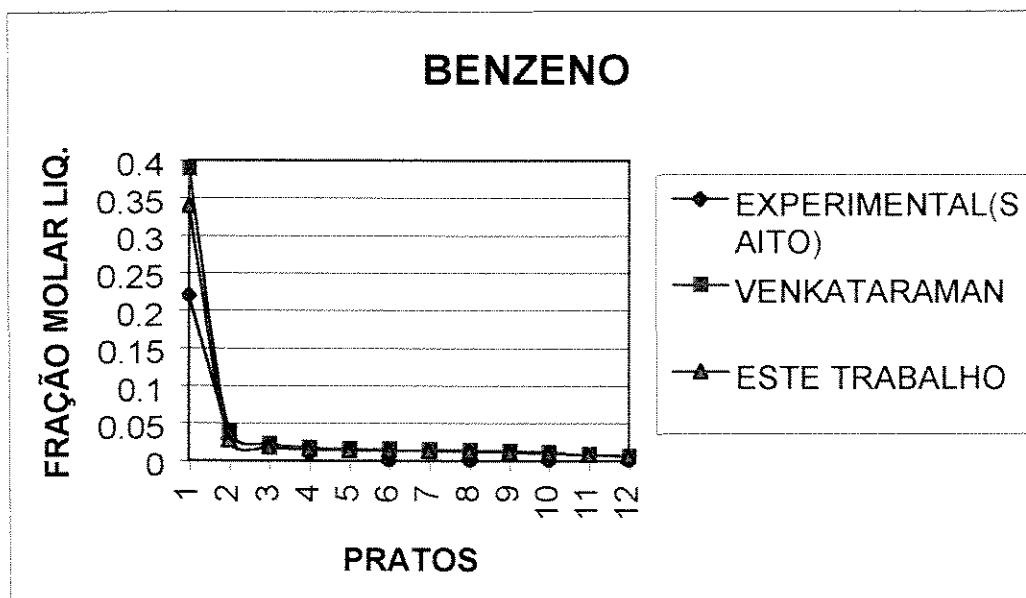


Figura V.2 – Perfil de concentração do Benzeno

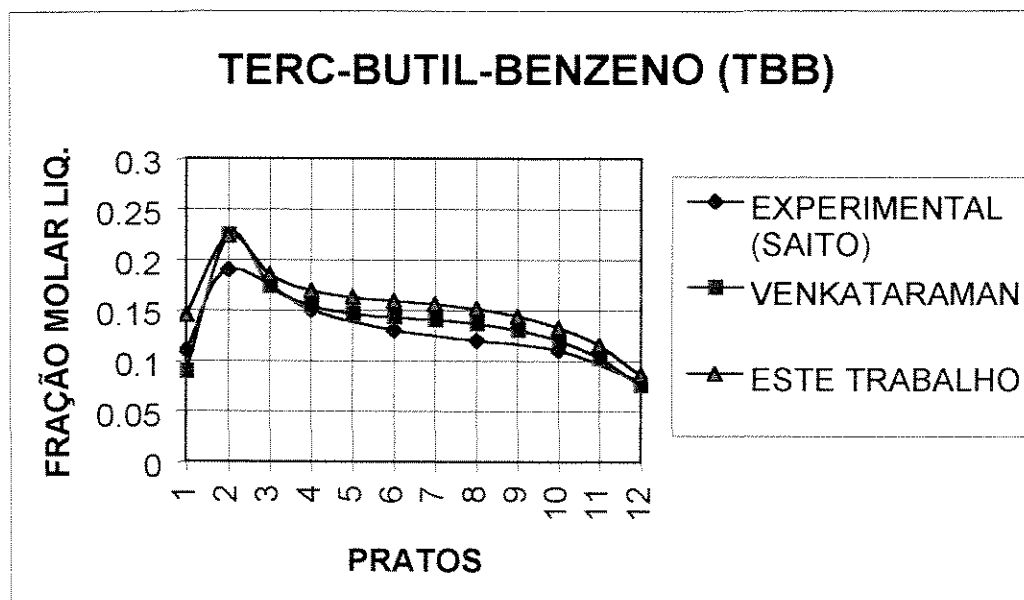


Figura V.3 – Perfil de concentração do TBB

termodinâmico nos resultados obtidos, principalmente no caso do TBMX e m-xileno.

De qualquer forma, as pequenas diferenças apresentadas não são capazes de influenciar negativamente no perfil de temperatura, como é mostrado na figura V.7.

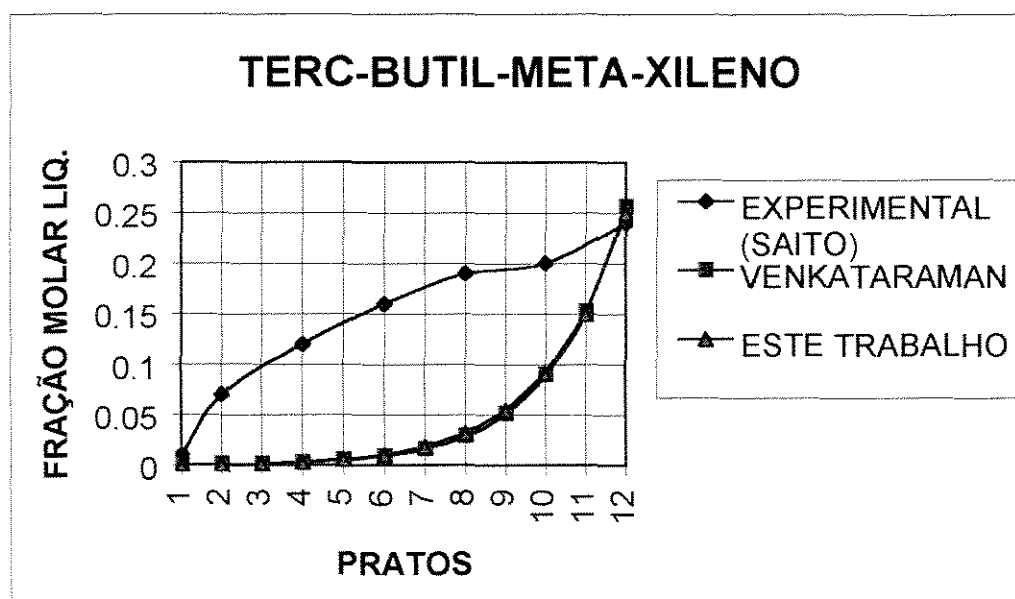


Figura V.1 – Perfil de concentração de TBMX

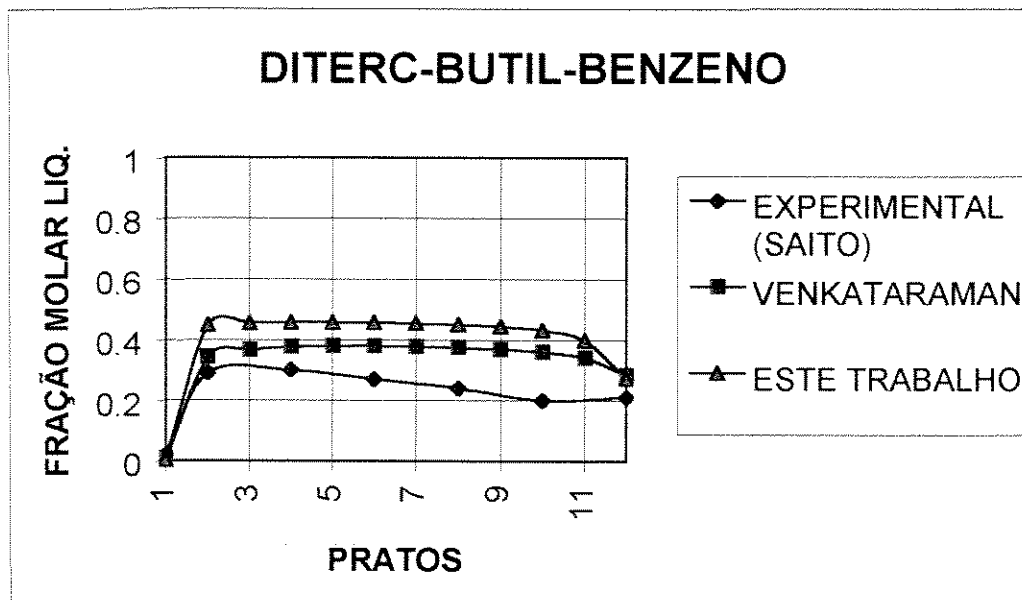


Figura V.4 – Perfil de concentração do DTBB

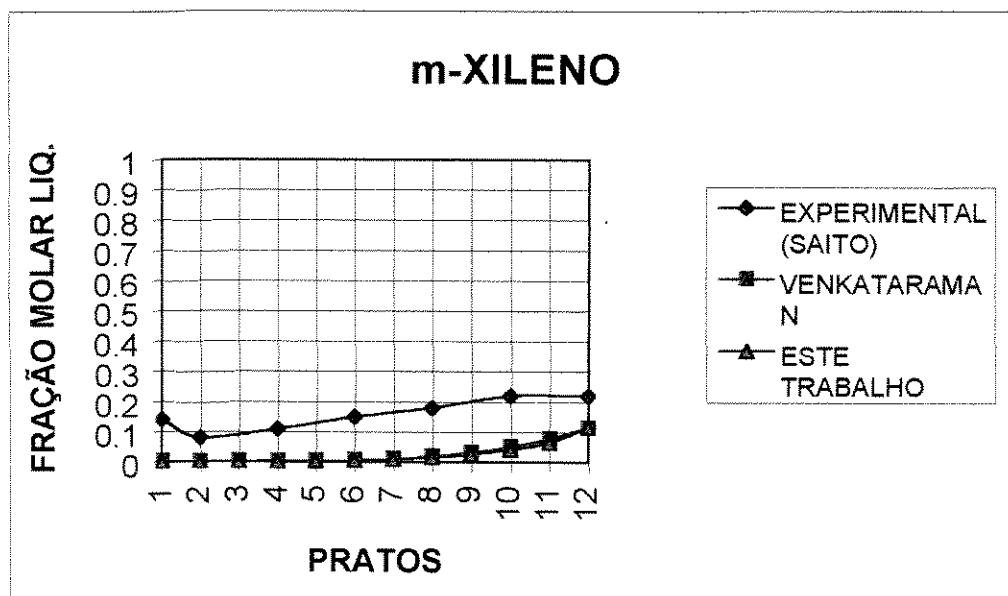


Figura V.5 – Perfil de concentração do m-xileno

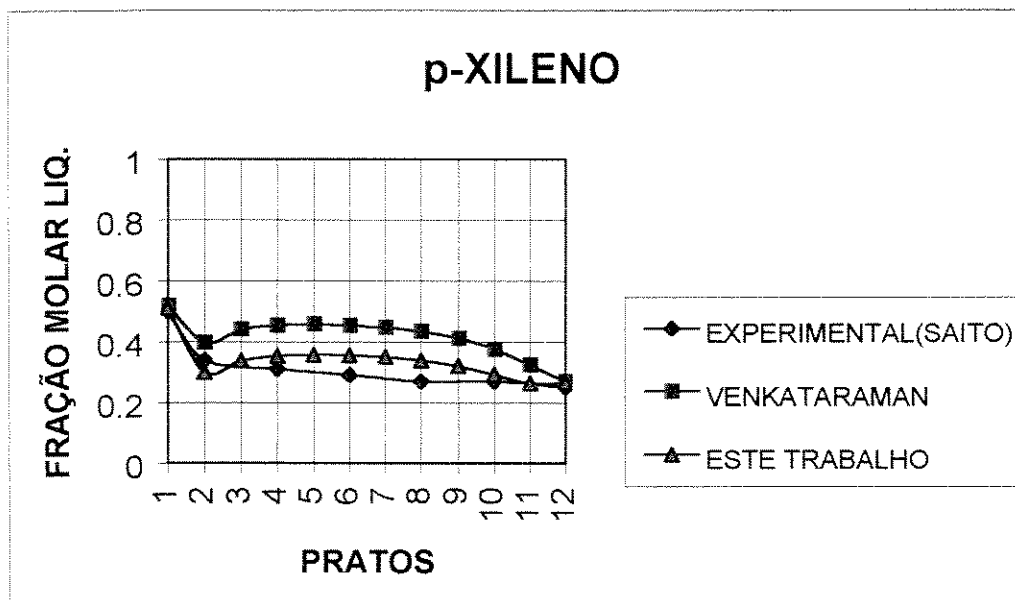


Figura V.6 - Perfil de concentração do p-xileno

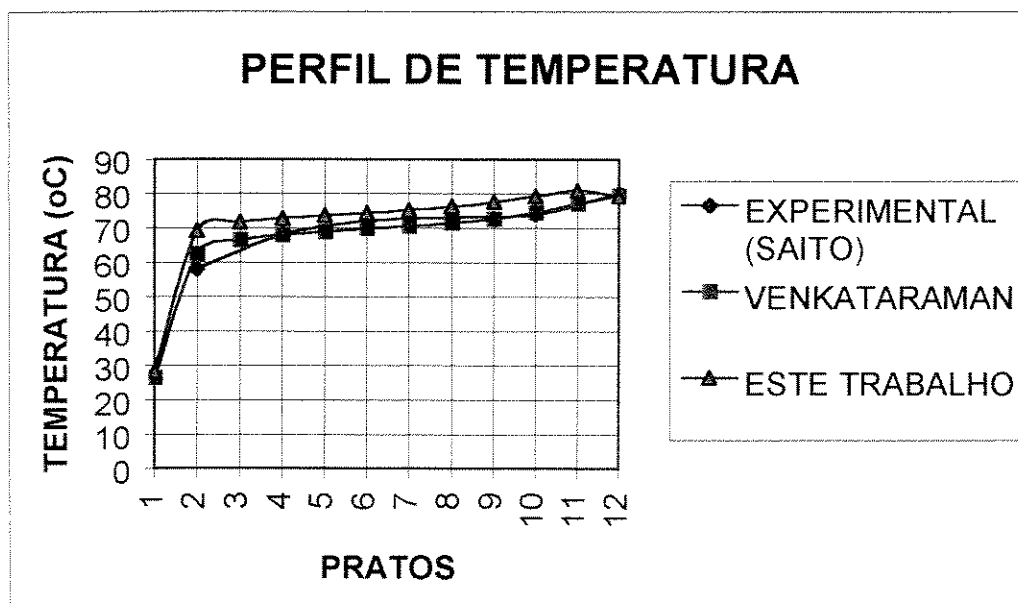


Figura V.7 – Perfil de temperatura

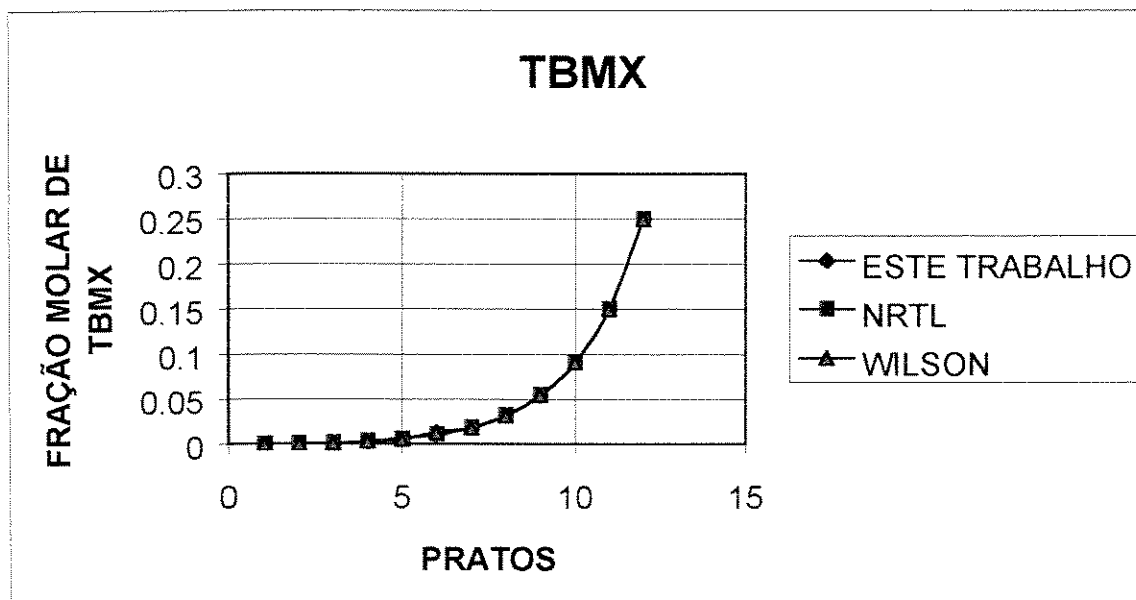


Figura V.8 – Comparação entre modelos termodinâmicos para Tert-butil-meta-xileno

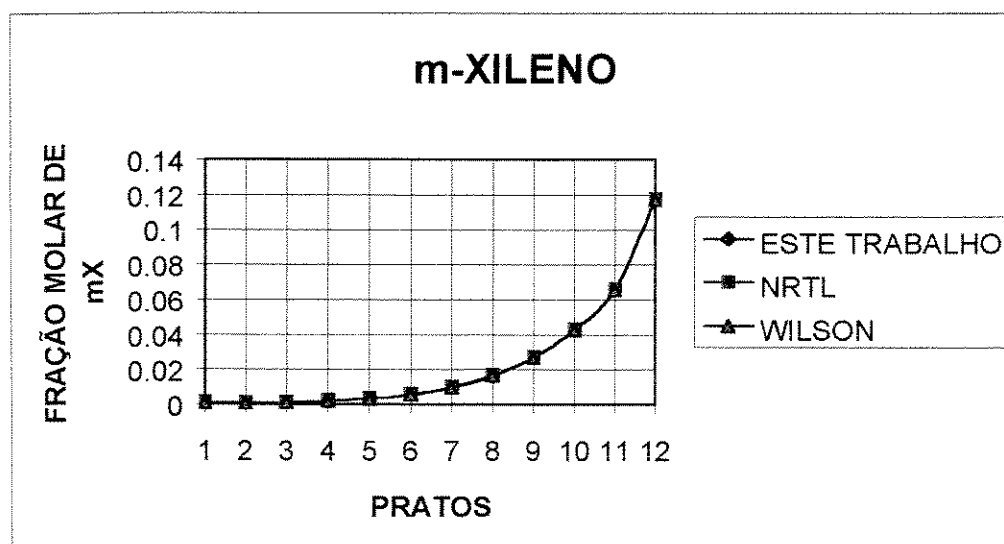


Figura V.9 – Comparação entre modelos termodinâmicos para m-xileno

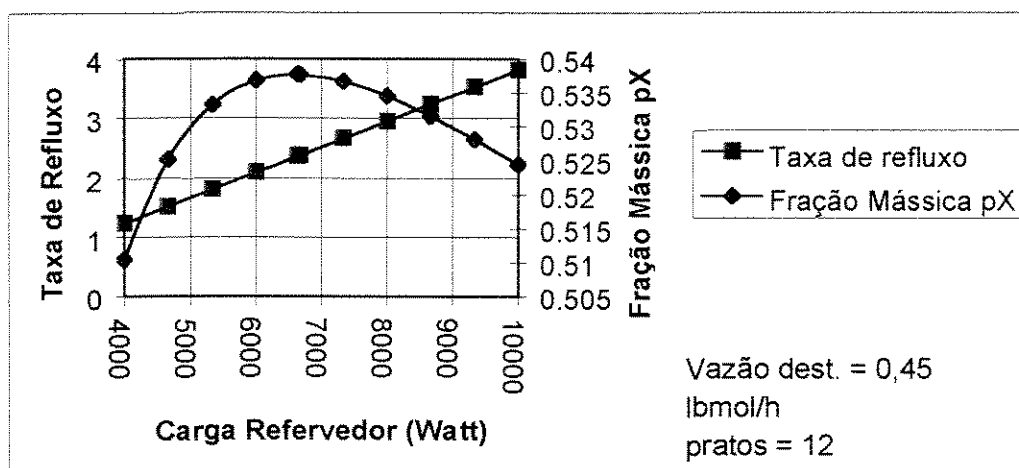
V.4. Otimização do Processo de separação de Xilenos

Neste trabalho, buscou-se a otimização do processo de separação de xilenos através da destilação reativa, tendo como objetivo principal, maximizar a pureza do p-xileno, minimizar o consumo de energia e da geração de efluentes e poluentes.

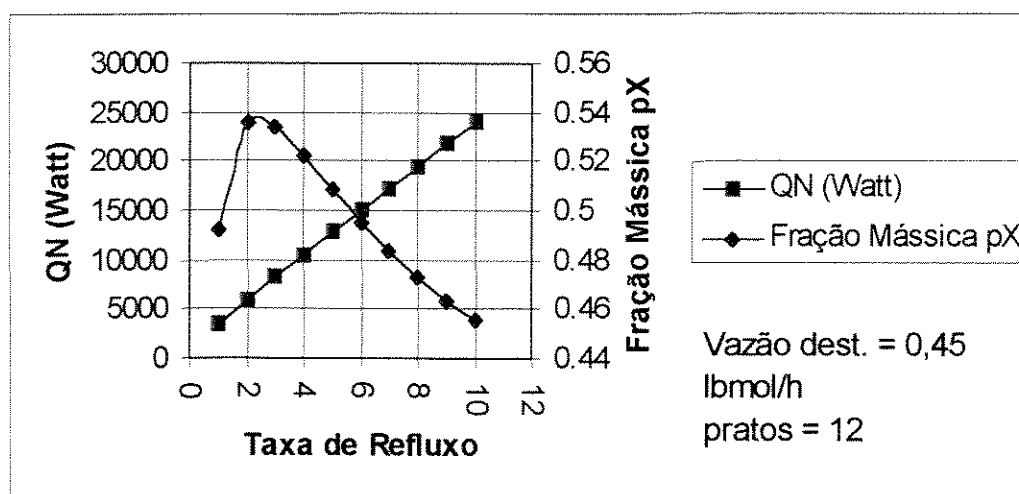
Para isso, avaliaram-se variáveis como número de estágios teóricos, taxa de refluxo, retirada de destilado e carga no “reboiler”, para que se conheça qual o efeito de cada uma delas sobre os parâmetros a serem otimizados.

Variando-se apenas a carga no reboiler da coluna de destilação reativa, pode-se verificar através da figura V.10 que obtém-se 53,7% de p-xileno como valor possível nas condições iniciais de operação. Isto corresponde a uma taxa de refluxo de 2,3, muito próximo do valor inicialmente utilizado. Obtém-se o mesmo resultado quando varia-se a própria taxa de refluxo (figura V.11).

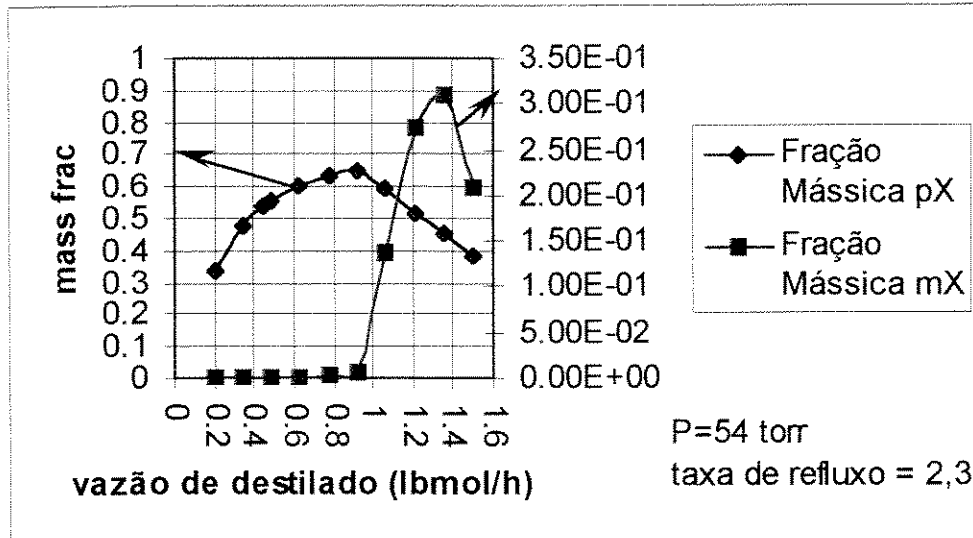
Por outro lado, pode-se obter um produto de topo com concentração de 65% contra os 53,7% obtidos, apenas aumentado-se a vazão molar de destilado de 0,45 lbmol/h para 0,92 lbmol/h. Acima deste valor, a concentração de p-xileno cai a uma taxa bastante elevada, conforme pode-se verificar na figura V.12.



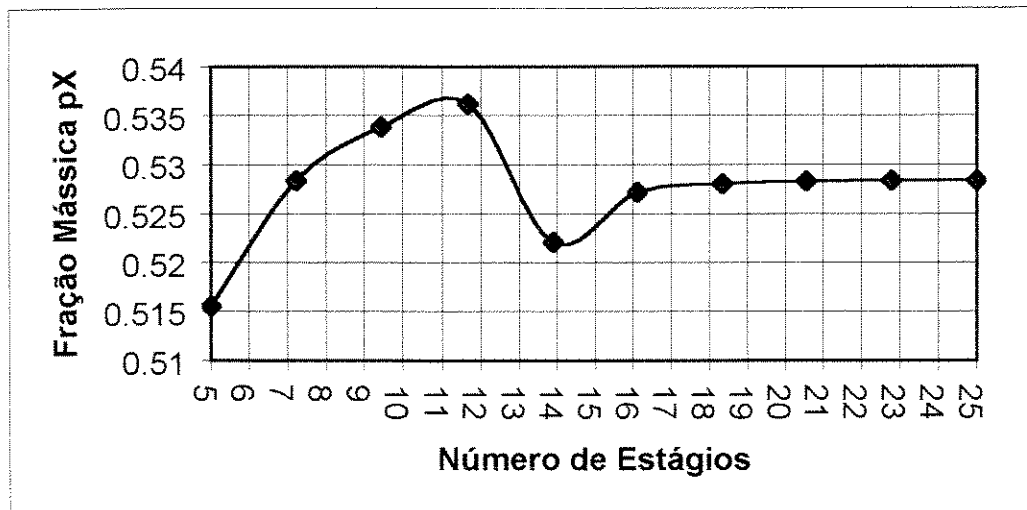
FiguraV.10 – Influência da carga no refeedor



FiguraV.11 – Influência da taxa de refluxo



FiguraV.12 – Influência da vazão de destilado



FiguraV.13 – Número de estágios ideal

A fim de que se pudesse maximizar ainda mais a concentração de p-xileno na corrente de topo, variou-se o número de estágios teóricos e pode-se concluir que o ponto ótimo encontra-se entre 10 e 12 estágios, como pode-se comprovar na figura V.13.

Tendo em vista a baixa concentração obtida para o p-xileno no processo de destilação reativa, propôs-se um processo contemplando colunas de destilação convencionais que estariam em série com o processo de destilação reativa. Este processo tem como objetivo atingir a pureza máxima do p-xileno, a fim de que este tenha aceitação no mercado, principalmente para a produção de ácido tereftálico purificado (PTA).

Para isso, foi necessária a implementação de mais três colunas de destilação, para o processo de destilação reativa ainda não otimizado. A primeira recebe a corrente de topo da destilação reativa contendo além do p-xileno, aproximadamente 28% de benzeno e 17% de terc-butil-benzeno. Nesta coluna será feita a separação do benzeno, que sai pelo topo da coluna, enquanto que no fundo, obtém-se uma mistura ternária com aproximadamente 5% de benzeno, 71% de p-xileno e 23% de terc-butil-benzeno.

Esta corrente de fundo da segunda coluna segue para a terceira coluna, onde agora será separado o terc-butil-benzeno como produto de fundo, com aproximadamente 80% da concentração mássica. Esta corrente de fundo deve ser reciclada a fim de que se reduzam os consumos específicos de solvente para a separação desejada.

A corrente de topo da terceira coluna tem 93% de p-xileno e o restante de benzeno. Com esta concentração o p-xileno obtido está longe de ser um produto a ser comercializado. Portanto, esta corrente deve sofrer a última operação de separação, obtendo-se com isso uma corrente de p-xileno com concentrações superiores a 99%.

Para cada uma das colunas também procurou-se o ponto ótimo para maximizar a separação. Na segunda coluna, encontrou-se o ponto ótimo em função da concentração de p-xileno no fundo da mesma através da vazão de destilado, sendo este aproximadamente 26% da alimentação, com as concentrações dadas.

Já na terceira coluna, variou-se a taxa de refluxo mássico para que se pudesse avaliar quais seriam os ganhos em termos da concentração de p-xileno no topo da coluna. Verifica-se na figura V.15 que acima de 6.0, o aumento na taxa de refluxo não proporciona ganhos substanciais em termos de concentração, porém a energia necessária para a separação cresce de maneira diretamente proporcional ao aumento de refluxo.

Após a otimização da coluna de destilação reativa, atingiu-se a concentração de p-xileno de 65%, no entanto, como pode-se verificar na figura V.12 a concentração de m-xileno também começa a aumentar, o que acaba dificultando a maximização da pureza no produto final. Para que isso fosse evitado, determinou-se qual seria o ponto de operação da coluna de destilação reativa a fim de que se reduzisse o número de colunas no processo proposto e maximizasse a pureza do p-xileno.

A vazão definida como ótima foi de 0,567 lbmol/h, atingindo-se, assim, aproximadamente 58,5% na corrente de topo da coluna de destilação reativa. Com esta nova composição de alimentação da segunda coluna, foi possível realizar a otimização dos principais parâmetros em todas as colunas (figuras V.15 a V.18) e realizar a separação com apenas três colunas, obtendo-se a corrente de produto final com uma pureza superior a 99,5%. O balanço material final obtido, encontra-se no Apêndice II.

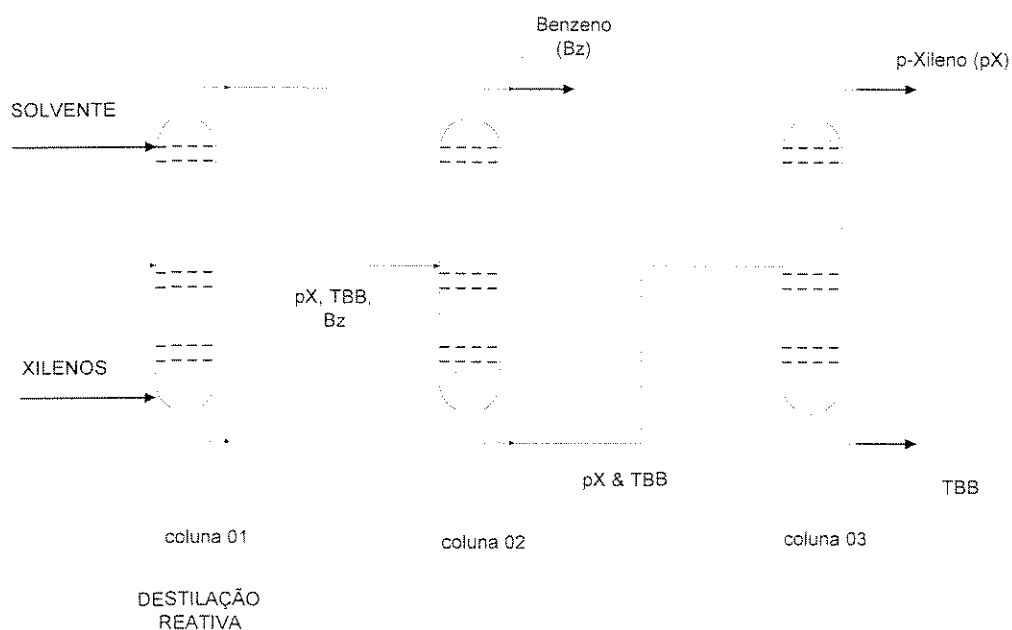


Figura V.14 – Processo Proposto para a separação de Xilenos

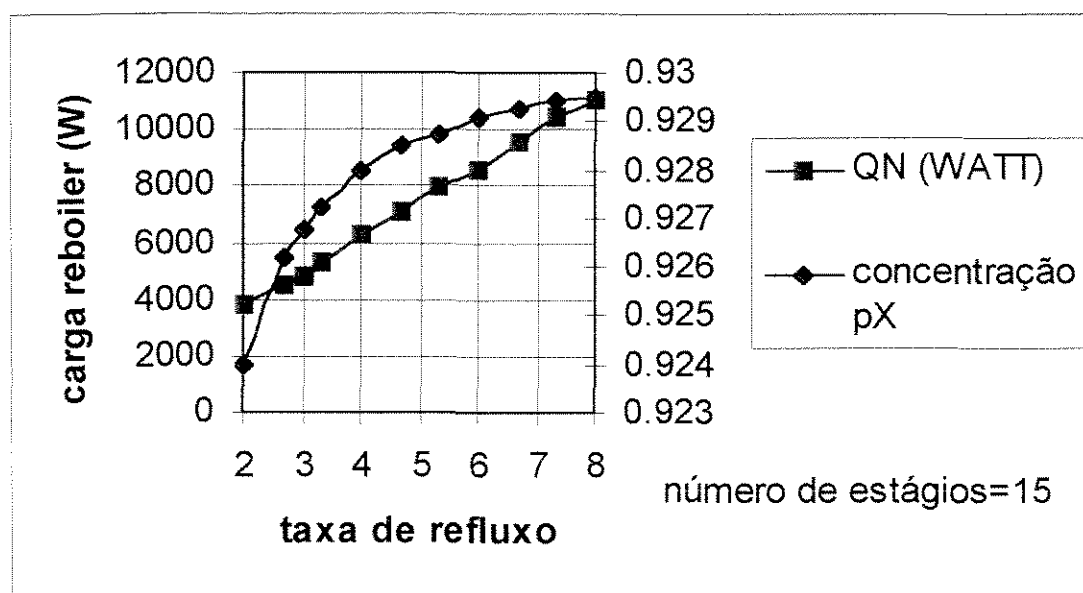
Avaliou-se também a influência da pressão de operação na coluna de destilação reativa, a fim de que se reduzisse o capital inicial necessário. Pode-se verificar que no caso do aumento de pressão, a concentração de p-

xileno no topo cai devido ao aumento de outros componentes ou, em outras palavras, houve perda de eficiência na separação.

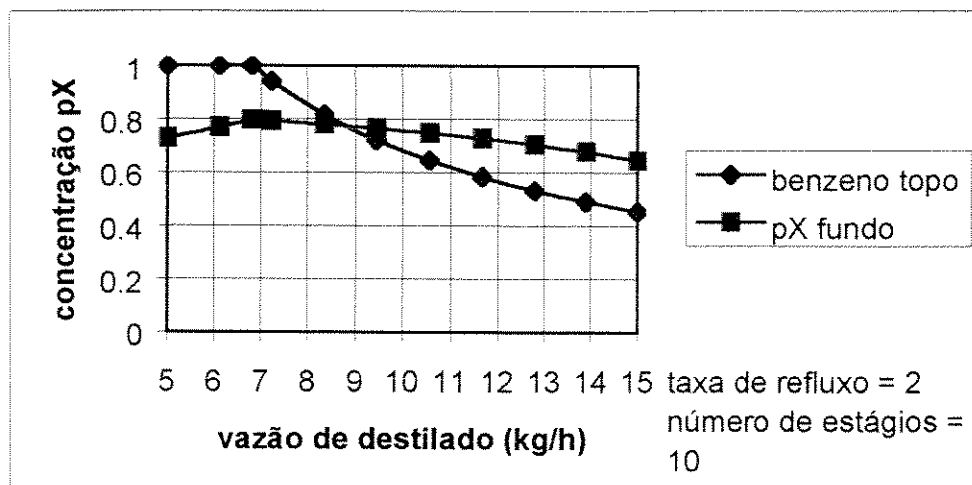
Novamente, para se avaliar melhor a produtividade do processo proposto, utilizou-se o consumo específico de cada um dos componentes como parâmetro.

O consumo específico de solvente obtido foi de 4,4 kg/kg de p-xileno sendo que 0,26 kg de terc-butil benzeno podem ser recuperados para cada kg de p-xileno produzido.

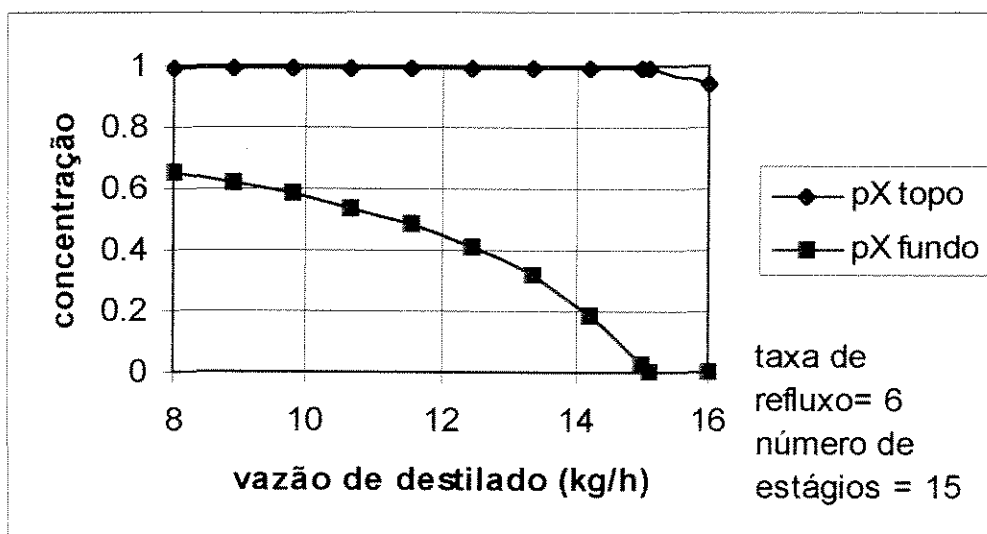
Quanto ao problema ambiental, o benzeno foi totalmente isolado na segunda coluna, e corresponde a uma produção de 0,453 kg/kg de p-xileno produzido.



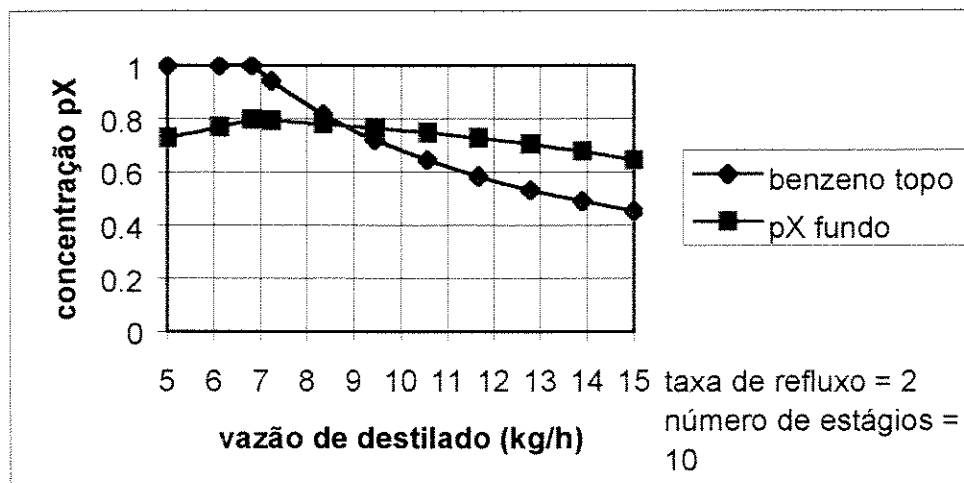
FiguraV.15 – Influência da Taxa de Reciclo na Terceira Coluna



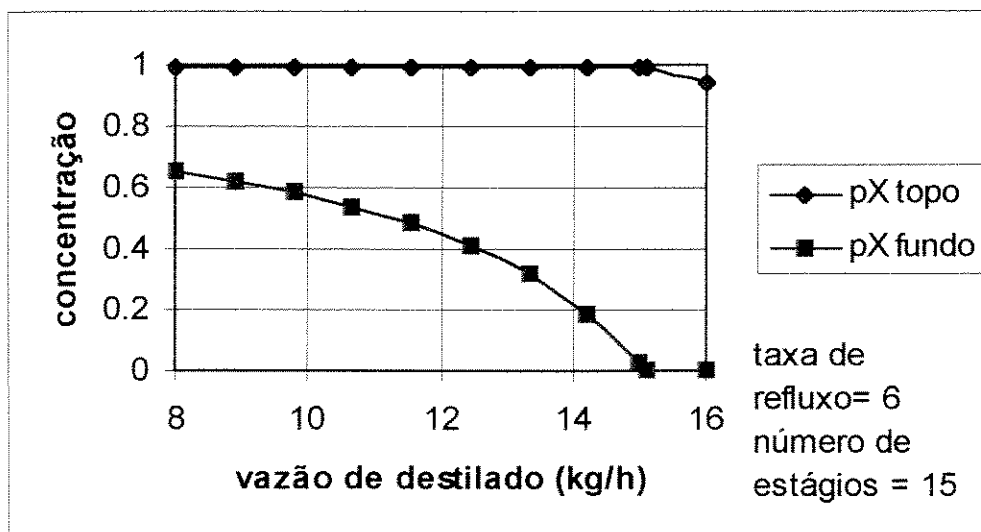
FiguraV.16 – Influência da Vazão de destilado na Segunda coluna



FiguraV.17 – Influência da Vazão de destilado nas concentrações de p-xileno na Terceira Coluna



FiguraV.16 – Influência da Vazão de destilado na Segunda coluna



FiguraV.17 – Influência da Vazão de destilado nas concentrações de p-xileno na Terceira Coluna

VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VI.1. Conclusões

Pode-se, através deste trabalho, conhecer a complexidade de implementação do processo de destilação reativa no simulador comercial e sobrepor as dificuldades. Isto é de extrema importância para futuros trabalhos no laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) onde esta linha de pesquisa continua.

Após todas as considerações feitas ao longo deste trabalho, pode-se tirar as seguintes conclusões:

- Tanto no processo de produção e separação do MTBE, quanto na separação de xilenos, o parâmetro pressão é de fundamental importância.
- Em termos de controle de processo, não há uma flexibilidade muito grande no processo do MTBE devido à ocorrência do fenômeno de multiplicidade do estado estacionário.
- Já no processo de separação de xilenos as alternativas são bem maiores.
- O custo inicial para a implementação do processo de MTBE, após uma primeira análise, se mostra bem inferior do que no caso da separação de xilenos, devido ao número de colunas e às condições

de operação.

- Isolar o metanol no processo de produção do MTBE se mostra inviável, devendo a corrente onde o metanol se encontra, ser reciclada.
- O benzeno pode ser isolado e reaproveitado no processo de separação dos xilenos.
- O fenômeno da multiplicidade de estado estacionário para variáveis de entrada também se mostra presente no processo de separação de xilenos (figura V.12).

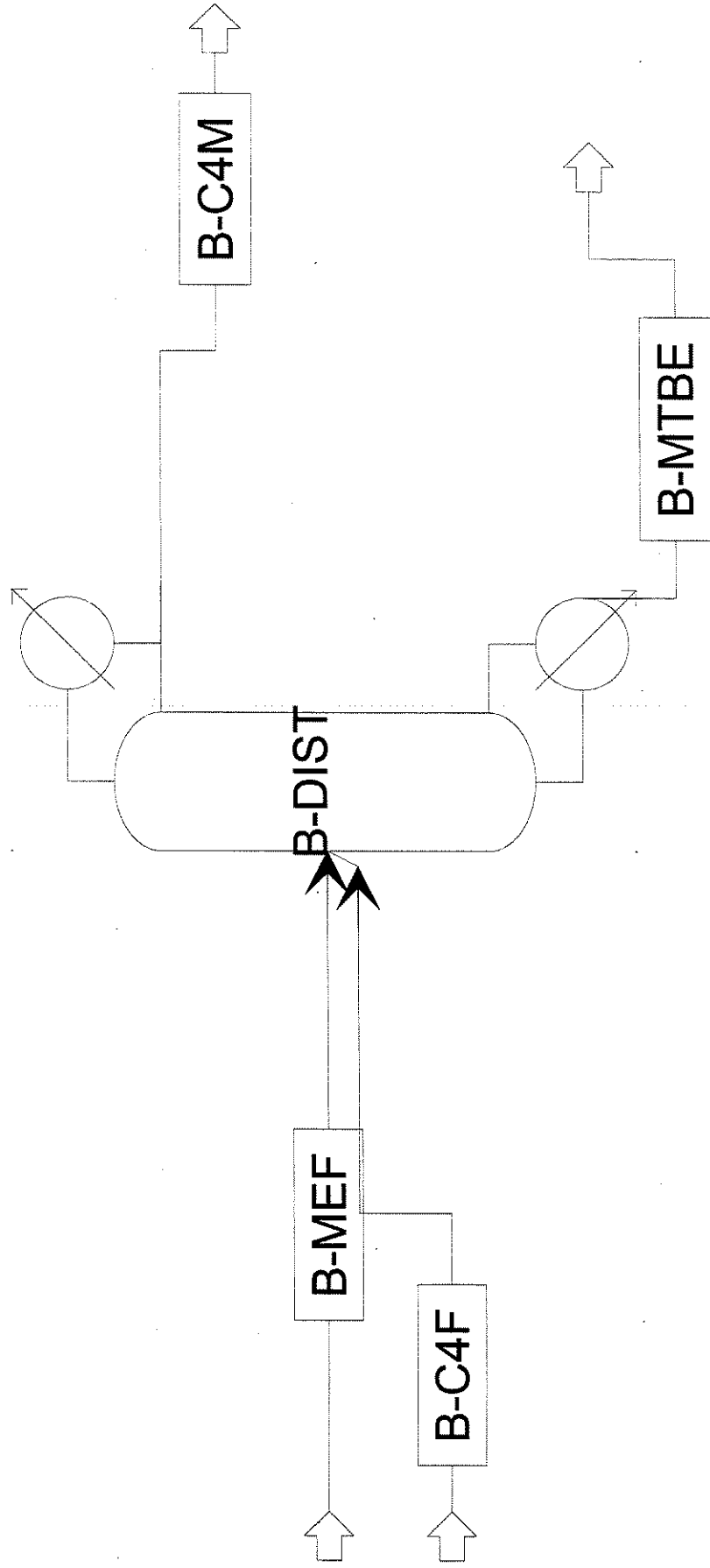
VI.2. Sugestões

Frente aos resultados obtidos neste trabalho, algumas sugestões tornam-se pertinentes:

- Avaliar em trabalhos futuros a influência do reciclo de algumas das correntes obtidas, tanto no processo do MTBE quanto do p-xileno.
- Pesquisar a viabilidade econômica principalmente do processo de separação de xilenos via destilação reativa, uma vez que tecnicamente esta se mostra possível.
- Aplicar a ferramenta da destilação reativa associada a um simulador comercial como o ASPEN PLUS para outros processos, ou seja, envolvendo outros sistemas.

APÊNDICE I

Balanço Material do Processo de Produção e
Separação do MTBE

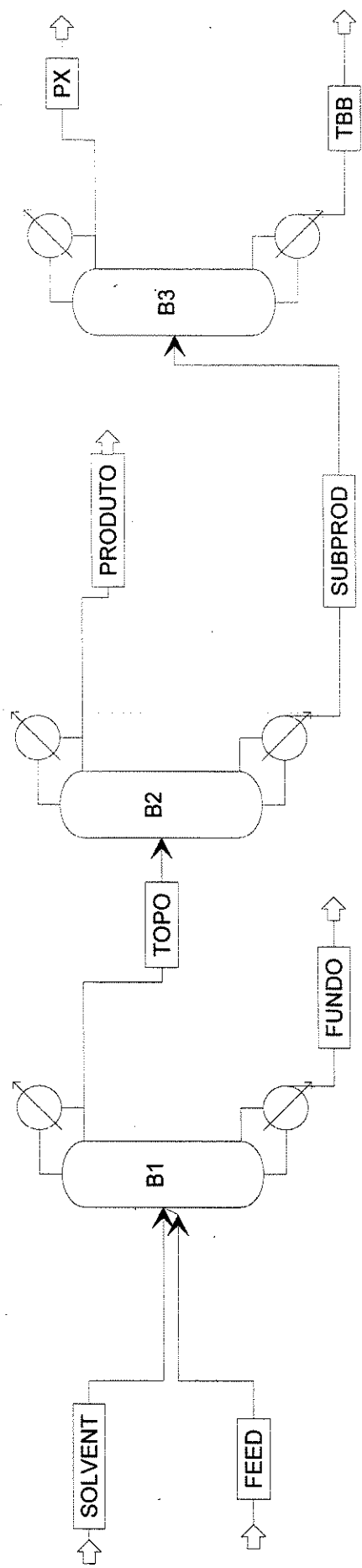


C — C — C — C — C — C

(c) 1996 Aspen Technology, Inc.

APÊNDICE II

Balanço Material do Processo de Separação do
m-xileno e p-xileno



Run ID: px2 Item: STREAM-SUM Screen: Stream-Sum.Main

Display ALLSTREAMS	FEED	FUNDO	PRODUTO	PX	SOLVENT	
Units:	From	B1	B2	B3		
Format: GEN_E	To B1				B1	
	Phas	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	
Temperature [C]		62.0	83.1	7.1	54.6	124.8
Pressure [TORR]		54.00	54.00	40.00	40.00	44.00
Vapor Frac		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mole Flow [LBMOL/HR]		1.220	1.443	0.192	0.311	0.780
Mass Flow [KG/HR]		58.751	99.026	6.800	15.000	65.960
Volume Flow [CUM/HR]		0.071	0.114	0.008	0.018	0.076
Enthalpy [MMBTU/HR]		-0.010	-0.053	0.004	-0.003	-0.038
Mass Flow [KG/HR]						
DTBB			38.139	trace	trace	58.362
MX		27.613	7.175	trace	0.027	
TBMX			31.194	trace	trace	
TBB			6.196	trace	0.025	7.598
BZ			0.203	6.798	0.013	
PX		31.138	16.118	0.001	14.935	
Mass Frac						
DTBB			0.385	trace	trace	0.885
MX		0.470	0.072	288 PPB	0.002	
TBMX			0.315	trace	1 PPB	
TBB			0.063	561 PPB	0.002	0.115
BZ			0.002	1.000	864 PPM	
PX		0.530	0.163	220 PPM	0.996	
Mole Flow [LBMOL/HR]						
DTBB			0.428	trace	trace	0.655
MX		0.573	0.149	trace	0.001	
TBMX			0.424	trace	trace	
TBB			0.102	trace	< 0.001	0.125
BZ			0.006	0.192	< 0.001	
PX		0.647	0.335	< 0.001	0.310	
Mole Frac						
DTBB			0.297	trace	trace	0.840
MX		0.470	0.103	212 PPB	0.002	

TBMX		0.294	trace	trace	
TBB		0.071	326 PPB	0.001	0.160
BZ		0.004	1.000	0.001	
PX	0.530	0.232	162 PPM	0.996	

Display ALLSTREAMS	SUBPROD	TBB	TOPO
Units: From B2	B3	B1	
Format: GEN_E To B3		B2	
Phas LIQUID	LIQUID	LIQUID	
Temperature [C]	62.1	81.9	28.2
Pressure [TORR]	50.00	50.00	44.00
Vapor Frac	0.000	0.000	0.000
Mole Flow [LBMOL/HR]	0.375	0.064	0.567
Mass Flow [KG/HR]	18.885	3.885	25.685
Volume Flow [CUM/HR]	0.023	0.005	0.030
Enthalpy [MMBTU/HR]	-0.004	-0.002	-0.001
Mass Flow [KG/HR]			
DTBB	0.103	0.103	0.103
MX	0.027	< 0.001	0.027
TBMX	0.003	0.003	0.003
TBB	3.719	3.695	3.719
BZ	0.013	trace	6.811
PX	15.018	0.083	15.020
Mass Frac			
DTBB	0.005	0.027	0.004
MX	0.001	72 PPM	0.001
TBMX	181 PPM	879 PPM	133 PPM
TBB	0.197	0.951	0.145
BZ	686 PPM	trace	0.265
PX	0.795	0.021	0.585
Mole Flow [LBMOL/HR]			
DTBB	0.001	0.001	0.001
MX	0.001	trace	0.001

TBMX	< 0.001	< 0.001	< 0.001
TBB	0.061	0.061	0.061
BZ	< 0.001	trace	0.192
PX	0.312	0.002	0.312
Mole Frac			
DTBB	0.003	0.018	0.002
MX	0.001	91 PPM	992 PPM
TBMX	124 PPM	729 PPM	82 PPM
TBB	0.163	0.954	0.108
BZ	975 PPM	trace	0.339
PX	0.831	0.027	0.550

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

I. Abufares, A A, Douglas, P. L. ; “MATHEMATICAL MODELLING AND SIMULATION OF NA MTBE CATALYTIC DISTILLATION PROCESS USING SPEEDUP AND ASPENPLUS” – Institution of Chemical Engineers, JANUARY 1995, VOL. 73, págs 3 - 12.

II. Ancilotti, F., Massi Mauri, M., Pescarollo, E., Romagnoni, L.; “MECHANISMS IN THE REACTION BETWEEN OLEFINS AND ALCOHOLS CATALYSED BY ION EXCHANGE RESIN” – Journal Molec. Catal., 1978 – 4: págs. 37 – 48.

III. Barbosa, D., Doherty, M. F.; “DESIGN AND MINIMUM-REFLUX CALCULATIONS FOR DOUBLE-FEED MULTICOMPONENT REACTIVE DISTILLATION COLUMNS” - Chemical Engineering Science, 1988, Vol.43, n°9, págs 2377 - 2389.

IV. Barbosa, D., Doherty, M. F.; “THE INFLUENCE OF EQUILIBRIUM CHEMICAL REACTIONS ON VAPOR-LIQUID PHASE DIAGRAMS” - Chemical Engineering Science, 1988, Vol.43, n°3, págs 529 - 540.

V. Berg, L., Buckland, S. V., Robinson, W. B., Nelson, R. L., Wilkinson, T. K., Petrin, J. W.; - Hydrocarbon Processing, 1966 – 45 (12), 103.

VI. Cisneros, P. E., Schenk, M., Gani, R.; "ASPECTS OF SIMULATION, DESIGN AND ANALYSIS OF REACTIVE DISTILLATION OPERATIONS"; Computers Chemical Engineering, 1996, págs. S267 – S272, vol. 20 .

VII. Colombo, F., Corl, L., Dalloro, L. and Delogu, P.; "EQUILIBRIUM CONSTANT FOR THE METHYL TERT-BUTYL ETHER LIQUID PHASE SYNTHESIS BY USE OF UNIFAC", Intl. Eng. Chem. Fundam, 1983, 22, págs 219-223.

VIII. Doherty, M. F., Grosser, J. H., Malone, M. F.; "MODELLING OF REACTIVE DISTILLATION SYSTEMS" – Ind. Eng. Chem. RES., 1987, 26, págs. 983-989.

IX. Gau, G.; "METHOD FOR SEPARATING HYDROCARBONS ESPECIALLY AROMATIC HYDROCARBONS AND INSTALLATIONS THEREFOR" – U. S. Patent 3.849.261, 1974.

X. Hauan, S., Hertzberg, T., Lien, K. M.; "MULTIPLICITY IN REACTIVE DISTILLATION OF MTBE" – Computers Chemical Engineering, 1995, Vol. 19., págs. S327-S332.

XI. Jacobs, R. and Krishma, R.; "MULTIPLE SOLUTIONS IN REACTIVE DISTILLATION FOR METHYL-TERT-BUTYL-ETHER SYNTHESIS" – Ind. Eng. Chem. Res., 32.s., págs. 1706 – 1709, 1993.

XII. Jacobsen, E. W., Skogestad, S.; "MULTIPLE STEADY

STATES IN IDEAL TWO-PRODUCT DISTILLATION", *AIChE.J.*, 1991, 37 (4), págs. 499 – 511.

XIII. Okasinski, M. J., Doherty, M. F.; "EFFECTS OF UNFAVORABLE THERMODYNAMICS ON REACTIVE DISTILLATION COLUMN DESIGN"- *Distillation and Absorption'97*, vol.2, págs. 695 – 704, 1997.

XIV. Rehfinger, A., Hoffmann, U.; "KINETICS OF METHYL TERTIARY BUTYL ETHER LIQUID PHASE SYNTHESIS CATALYZED BY ION EXCHANGE RESIN-I. INTRINSIC RATE EXPRESSION IN LIQUID PHASE ACTIVITIES" – *Chemical Engineering Science*, 1990, Vol.45, n°6, págs 1605 – 1617.

XV. Rehfinger, A., Hoffmann, U.; "KINETICS OF METHYL TERTIARY BUTYL ETHER LIQUID PHASE SYNTHESIS CATALYZED BY ION EXCHANGE RESIN-II. MACROPORE DIFFUSION OF METHANOL AS RATE-CONTROLLING STEP" – *Chemical Engineering Science*, 1990, Vol.45, n°6, págs 1619 – 1626.

XVI. Saito, S., Michishita, T., Maeda, S.; "SEPARATION OF META- AND PARA-XYLENEN MIXTURE BY DISTILLATION ACCOMPANIED BY CHEMICAL REACTIONS"- *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1971, vol. 4, págs. 37 – 43.

XVII. Sneesby, M. G., Tadé, M. O, Smith, T. N.;

**“IMPLICATIONS OF STEADY-STATE MULTIPLICITY FOR
OPERATION AND CONTROL OF ETHERIFICATION COLUMNS”**

- Distillation and Absorption'97, vol.1, págs. 205 – 216.

**XVIII. Venkataraman, S., Chan, W. K., Boston, J. F.,
“REACTIVE DISTILLATION USING ASPEN PLUS” – Chemical
Engineering Progress, August 1990 – págs. 49 – 54.**

**XIX. Xien, X. e Hongfang, C, “SIMULATION OF
DISTILLATION PROCESSES WITH REACTIONS IN SERIES”;
Journal of Chemical Industry and Engineering (China) 1988, págs. 57 -
69 .**

.....