

SIMULAÇÃO DINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA A PREDIÇÃO DE COMPORTAMENTO EM PARTIDAS

P. B. Staudt, R. P. Soares, A. R. Secchi

Grupo de Integração, Modelagem, Simulação Controle e Otimização de Processos – (GIMSCOP)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS
Rua Engenheiro Luis Englert, s/n, Campus Central - CEP 90040-040 – Porto Alegre - RS
E-mail: [paula,rafael,arge}@enq.ufrgs.br](mailto:{paula,rafael,arge}@enq.ufrgs.br)

RESUMO – Nos últimos anos, a integração das operações de reação e destilação em um só processo vem ganhando enorme interesse. A combinação destas operações é especialmente conveniente e apresenta inúmeras vantagens. O procedimento de partida de uma coluna de destilação convencional consome muito tempo e energia além de gerar uma grande quantidade de produtos fora de especificação. Em colunas de destilação reativa este problema é agravado, uma vez que o produto não pode ser facilmente refluxado, tornando o processo ainda mais dispendioso. Neste trabalho é estudada a simulação dinâmica de colunas de destilação reativa para a avaliação de diferentes procedimentos de partida. Diferentes estratégias foram implementadas e simuladas. Além disso, realizou-se um estudo acerca do efeito das incertezas de parâmetros do modelo sobre o tempo de partida da coluna.

PALAVRAS-CHAVE: destilação reativa, simulação dinâmica, partida.

ABSTRACT – In the last years, the integration of reaction and distillation in one process, has gained more interest. The mixing of these two operations is especially convenient and shows many advantages. The startup procedure of a conventional distillation column spends a lot of time and energy besides to produce off-spec products. In reactive distillation this problem becomes worse once the product can not be easily recycled, making the start-up procedure very cost-intensive. In this work the dynamic simulation of reactive distillation columns is studied in order to analyze different startup procedures. Different strategies were implemented and simulated. Furthermore, a study about the effect of parameters uncertainties in the startup time was made.

1. INTRODUÇÃO

Destilação reativa pode ser definida como a integração de um sistema de reação e um sistema de separação térmica em um só processo. Pode ser aplicada industrialmente em processos que envolvam reações de esterificação ou eterificação, como por exemplo a produção de MTBE (Reepmeyer *et al.*, 2004). Este processo apresenta inúmeras vantagens, algumas delas são:

- Redução do custo de equipamentos e de operação por combinar duas unidades em uma;
- Aumento da taxa de conversão da reação pelo deslocamento do equilíbrio químico através da retirada dos produtos da reação;
- Redução do fornecimento de calor para a coluna por aproveitar o calor gerado na reação;
- Possibilidade de separação de misturas azeotrópicas pela utilização de reação;
- Diminuição do custo de ciclos dos reagentes para manter o excesso dos mesmos como em reatores convencionais a fim de sanar limitações no equilíbrio da reação e evitar reações intermediárias (Lee e Dudukovic, 1998).

Por essas e outras razões, o número de publicações a cerca de simulação e experimentos de destilação reativa cresceu rapidamente nos últimos anos.

A partida de uma coluna de destilação, e especialmente de uma coluna reativa, é um processo muito complexo e difícil de controlar. Ao contrário da destilação sem reação, o produto fora de especificação gerado durante a partida da unidade não pode ser facilmente refluxado, pois desloca o equilíbrio cinético no sentido da formação de reagentes. Além disso, todas as variáveis do processo mudam de valor rapidamente, dificultando

ainda mais o acompanhamento do procedimento.

2. MODELAGEM

Para prever o comportamento dinâmico, necessário para representar a partida de uma coluna vazia e fria, um modelo rigoroso foi implementado na linguagem do simulador EMSO (Soares e Secchi, 2003). Para o cálculo das propriedades termo-físicas foi utilizado o pacote termodinâmico VRTherm (VRTech, 2005).

As principais considerações realizadas na concepção do modelo foram: a reação acontece apenas na fase líquida e as fases líquida e vapor estão em equilíbrio termodinâmico.

Os trabalhos de Reepmeyer *et al.* (2003) e Reepmeyer *et al.* (2004) desconsideram o equilíbrio termodinâmico entre as fases até que as condições do ponto de bolha sejam alcançadas. Os autores alegam dificuldades na integração do sistema de equações resultante. Neste trabalho, o modelo considerou o equilíbrio termodinâmico desde o início.

A seguir, são apresentadas as principais equações do modelo:

Balances e acúmulos:

$$\frac{dM}{dt} = F_{Feed} z_{Feed} + F_{inL} x_{in} + F_{inV} y_{in} - F_{OutL} x_{Out} - F_{OutV} y_{Out} + r \quad (1)$$

$$\frac{dU}{dt} = F_{Feed} h_{Feed} + F_{inL} h_{inL} + F_{inV} h_{inV} - F_{OutL} h_{OutL} - F_{OutV} h_{OutV} + Q + Hr \cdot r \quad (2)$$

$$M = M_{liq} x_{Out} + M_{vap} y_{Out} \quad (3)$$

$$U = M_{liq} h_{OutL} + M_{vap} h_{OutV} - P_{OutL} V_{tray} \quad (4)$$

$$\sum x_{out} = 1 \quad (5)$$

$$\sum x_{out} = \sum y_{out} \quad (6)$$

Condições de equilíbrio:

$$\phi_{liq} x_{Out} = \phi_{vap} y_{Out} \quad (7)$$

$$T_{OutL} = T_{OutV} \quad (8)$$

$$P_{OutL} = P_{OutV} \quad (9)$$

Equações de hidrodinâmica:

$$F_{OutL} = \frac{1,84hw \left(\frac{hl - \beta \cdot hw}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}}{v_{liq}} \quad (10)$$

$$F_{OutV} = \frac{A}{v_{vap}} \sqrt{2 \frac{|P_{OutV} - P_{InL}|}{\alpha \rho_{vap}}} \quad (11)$$

No modelo, a eficiência de Murphree, definida pela Equação 12, é um parâmetro a ser fornecido pelo usuário:

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \quad (12)$$

onde y_n é a concentração molar do vapor e y_n^* é a concentração da fase vapor na interface com o líquido (em equilíbrio com a fase líquida).

3. ESTRATÉGIAS DE PARTIDA

No que diz respeito à partida de colunas de destilação reativa, existem poucos estudos desenvolvidos até o momento.

Para colunas de destilação sem reação, existem muitos trabalhos que referenciam diversos procedimentos operacionais para conduzir a unidade ao estado estacionário. Dentre as estratégias mais citadas, três delas serão abordados neste trabalho. São elas:

- Estratégia convencional: a coluna parte vazia e fria e a alimentação é iniciada. Assim que os níveis desejados são atingidos, os *setpoints* das variáveis

controladas são ajustados em seus valores estacionários e a unidade segue até atingir o estacionário.

- Refluxo Total: partindo fria e vazia, a alimentação na coluna é iniciada. Assim que o nível do refeedor chega no seu *setpoint*, o fornecimento de calor é iniciado. A partir daí, a coluna começa a operar em refluxo total. Não há retirada de destilado no topo da coluna, todo o produto é refluxado. Em um dado momento, os *setpoints* das variáveis controladas são ajustados em seus valores estacionários, e a unidade caminha para a estabilidade.
- Remoção total de destilado: ao contrário da estratégia anterior, durante a partida da coluna não há corrente de refluxo retornando para a unidade, isto é, todo o produto de topo é descartado. Depois de certo tempo, todos os *setpoints* das variáveis controladas são ajustados em seus valores estacionários e a unidade vai para o estado estacionário.

Segundo Reepmeyer *et al.* (2003), o ponto onde os *setpoints* das variáveis controladas são alterados para seu valor estacionário é definido quando a função MT, proposta por Yasuoka *et al.* (1987), atinge o seu valor mínimo, conforme a Equação 13.

$$MT = \sum_{trays} (T_{atual} - T_{estacionário}) \quad (13)$$

A função MT pode ser interpretada como a distância do estado atual da simulação ao estado estacionário a ser atingido.

Além das três estratégias convencionais de partida de colunas de destilação, muitas outras foram encontradas na literatura. Para maiores informações ver Reepmeyer *et al.* (2004).

4. VALIDAÇÃO

Para testar o modelo apresentado anteriormente e estudar o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação reativa em procedimentos de partida, um exemplo amplamente conhecido na literatura foi utilizado. A escolha deve-se ao fato desse sistema representar um conjunto com aplicação em processos de destilação reativa, uma reação de esterificação. Trata-se da esterificação do etanol e ácido acético para formar acetato de etila. A reação é apresentada a seguir:



A taxa de reação e seus parâmetros cinéticos foram retirados de Lee e Dudukovic (1998) assim como os demais parâmetros do processo:

$$r = \exp \frac{-7150}{T} \left[4,85 \cdot 10^4 C_{ac.} C_{et.} - 1,23 \cdot 10^4 C_{acet} C_{H_2O} \right] \quad (15)$$

Através do modelo dinâmico, o estado estacionário foi validado. O comportamento do sistema apresentado em Lee e Dudukovic (1998) foi reproduzido. Os resultados podem ser observados nas figuras a seguir:

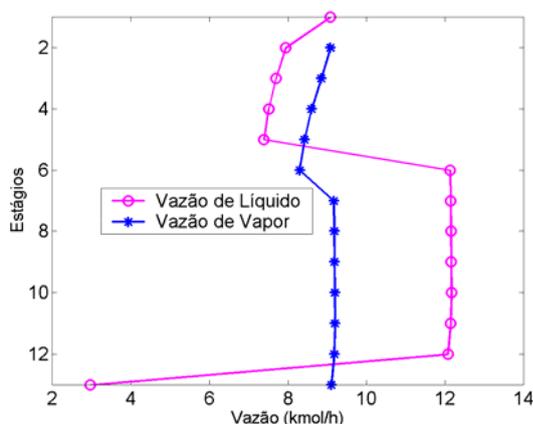


Figura 1 – Perfil das vazões molares de líquido e vapor no estado estacionário.

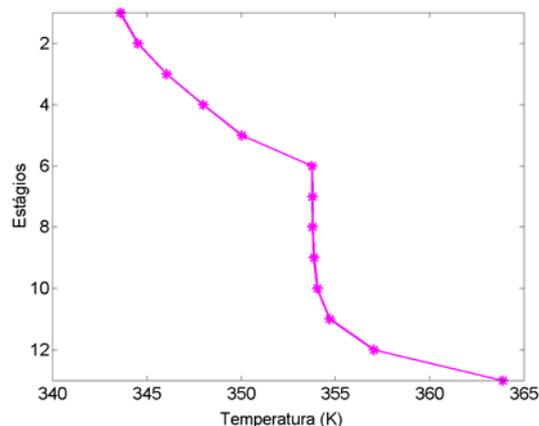


Figura 2 – Perfil de temperatura estacionário.

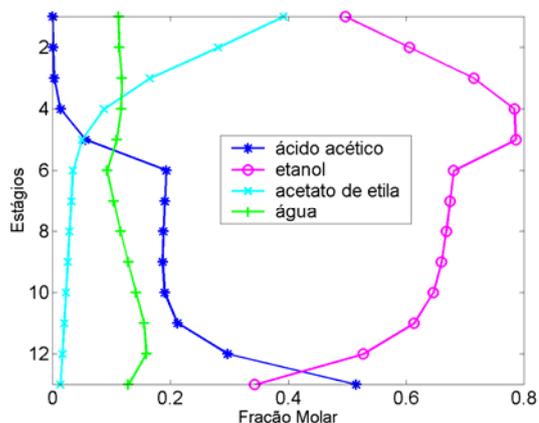


Figura 3 – Fração molar dos componentes na fase líquida ao longo da coluna no estacionário.

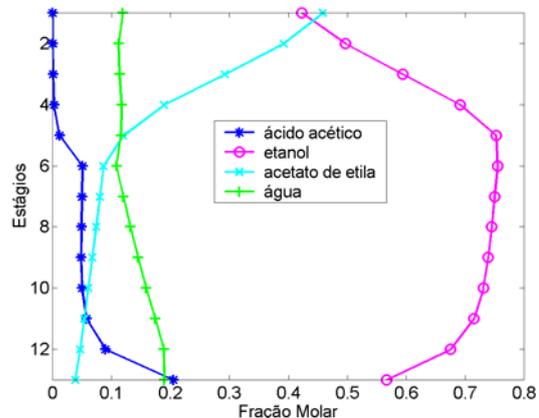


Figura 4 – Fração molar dos componentes na fase vapor ao longo da coluna no estacionário.

Os resultados da validação estacionária foram muito satisfatórios, o que é de suma importância porque o objetivo do trabalho é reproduzir o comportamento dinâmico de uma coluna reativa até chegar a um estado definido.

5. CRITÉRIO DE COMPARAÇÃO

Para que fosse possível saber quando a simulação chegou finalmente ao estado estacionário, uma função muito parecida com a MT foi utilizada. A função MX, desenvolvida por Yasuoka e Nakanishi (1982), é definida como segue, na Equação 16:

$$MX_{topo} = \sum_i |(x_{i,atual} - x_{i,estacionário})| \quad (16)$$

Se a função MX_{topo} alcança, e permanece, abaixo de 0,001, diz-se que o estado estacionário desejado foi atingido (Reepmeyer *et al.*, 2004).

Na Figura 5, pode ser visto o valor de MX com o tempo para as três estratégias de partida simuladas:

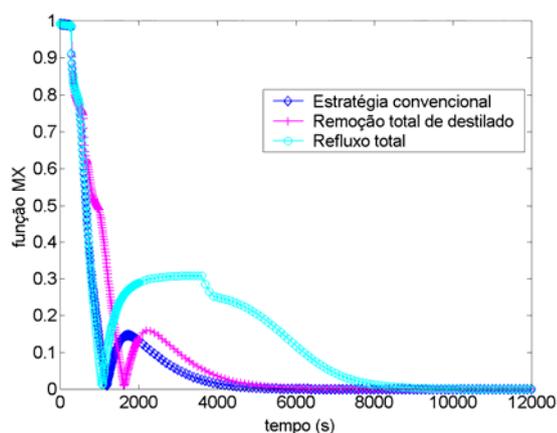


Figura 5 – Variação da função MX durante as simulações.

Como pode ser visto na Figura 5, a estratégia de partida com refluxo total, foi a que demandou o maior tempo de operação até atingir o estado estacionário. As outras estratégias, convencional e com remoção total do destilado, obtiveram tempos de partida

parecidos com pequena vantagem apresentada pelo procedimento tradicional. Na Tabela 1 são apresentados os tempos de partida:

Tabela 1 - Comparação dos tempos de partida.

Estratégia	Tempo de partida (min)
Convencional	78
Remoção de destilado	90
Refluxo Total	141

O maior tempo gasto quando se procedeu a partida com refluxo total é facilmente explicado. Quando a corrente de topo é reintroduzida na coluna, aumenta-se a concentração do produto da reação. Com esse aumento, o equilíbrio cinético é deslocado favorecendo a reação inversa (de formação dos reagentes), dificultando a estabilização da concentração do topo da coluna.

6. AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS DOS PARÂMETROS

Outro ponto importante do estudo realizado foi a avaliação do impacto das incertezas em parâmetros do modelo no tempo de partida da coluna. Foram três os parâmetros escolhidos para análise por serem os mais críticos a determinar. São eles: a eficiência de Murphree E_{MV} (Equação 12), a resistência oferecida pelo vapor ao escoamento do líquido α (Equação 11), e o fator de aeração β (Equação 10) relacionado com a quantidade de bolhas presentes na fase líquida. Com exceção da eficiência, os demais parâmetros não possuem um método de cálculo disponível. Assim, α e β , devem ser estimados empiricamente.

Neste trabalho, os três parâmetros foram ajustados com os resultados apresentados na Seção 4. A eficiência de

Murphree recebeu o valor 1, o parâmetro α o valor 5 e o fator de aeração β o valor 0.8.

Tomando como base a simulação ajustada com os valores acima apresentados, uma variação em cada parâmetro foi realizada para emular uma incerteza no valor do mesmo. A função MX_{topo} continuou sendo utilizada para a determinação do tempo de partida.

A eficiência sofreu uma variação de 15% para mais e para menos. Este foi o valor escolhido por representar uma margem de erro média associada à maioria das correlações para cálculo desse parâmetro. Nenhuma das estratégias apresentou uma variação significativa no tempo de partida com essa variação de E_{MV} .

O parâmetro α associado à resistência do vapor ao escoamento, presente na Equação 11, foi submetido a uma “incerteza” de 50% para mais e para menos. Assim, foram simuladas as três estratégias com α variando de 2,5 a 7,5. Apesar dessa grande variação imposta, novamente nenhuma das estratégias apresentou mudanças no tempo de partida maiores que 2 minutos.

Finalmente, o parâmetro β , ligado à aeração da fase líquida foi testado. Este parâmetro está presente na Equação 10 para o cálculo da vazão interna de líquido na coluna. Foram realizadas variações com β de 0.70 a 1. Este parâmetro apresentou grande influência no tempo de partida, pois afeta diretamente o tempo de residência do líquido nos estágios da coluna. Nas Tabela 2, 3 e 4 pode-se ver os resultados. Em termos relativos, a estratégia de remoção total de destilado foi a que apresentou maior variação frente às incertezas no parâmetro β . Por outro lado, a que teve menor efeito relativo foi a estratégia de refluxo total, provavelmente por apresentar maiores fluxos internos de líquido na coluna.

Tabela 2 - Influência de β no tempo de partida com a estratégia convencional.

Estratégia Convencional	Tempo de partida (min)
$\beta = 0,75$	48,3
$\beta = 0,8$	78,3
$\beta = 0,90$	88,3
$\beta = 1,00$	100

Tabela 3 - Influência de β no tempo de partida com a estratégia de remoção total de destilado.

Remoção total de destilado	Tempo de partida (min)
$\beta = 0,70$	48,3
$\beta = 0,75$	60
$\beta = 0,80$	90
$\beta = 0,90$	101,7
$\beta = 1,00$	113,3

Tabela 4 – Influência de β no tempo de partida na estratégia de refluxo total.

Estratégia de Refluxo total	Tempo de partida (min)
$\beta = 0,75$	111,7
$\beta = 0,80$	141,7
$\beta = 0,90$	155
$\beta = 1,00$	170

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a simulação de uma coluna de destilação reativa foi realizada. Ao contrário dos modelos encontrados na literatura para esse tipo de sistema, a condição de equilíbrio termodinâmico entre as fases líquido e vapor foi considerada desde o início da simulação. A partida de uma coluna vazia e fria foi simulada de acordo com três das estratégias convencionais encontradas na literatura. Como esperado, a partida realizada com refluxo total para a coluna apresentou um tempo de instabilidade maior que as demais. Embora essa estratégia seja a mais demorada, não se pode afirmar que é a menos indicada. Enquanto as demais geram produto fora de especificação, que é descartado, a de refluxo total não, fato que deve ser considerado. Para uma avaliação mais profunda, seria necessária uma otimização com uma unidade real, envolvendo custos de operação e das matérias primas.

Além disso, o modelo apresentado aqui se mostrou muito indicado para simulações de *start-up*, uma vez que possíveis dificuldades para a determinação de seus principais parâmetros não afetam a análise do tempo de operação dinâmica. O único cuidado a ser tomado é com o parâmetro β relacionado com a quantidade de bolhas na fase líquida, que afeta diretamente as vazões internas de líquido da coluna e, conseqüentemente, o tempo de residência da mistura reacional.

8. LISTA DE SÍMBOLOS

A área total dos furos do prato, m^2

E_{MV} eficiência de Murphree

F_{Feed} vazão molar da alimentação, mol/s

z_{Feed} fração molar dos componentes da alimentação

h_{Feed} entalpia molar da corrente de alimentação, J/mol

F_{inL} vazão molar de líquido que entra no prato, mol/s

F_{inV} vazão molar de vapor que entra no prato, mol/s

F_{OutL} vazão molar de líquido que sai do prato, mol/s

F_{OutV} vazão molar de vapor que sai do prato, mol/s

h_{inL} entalpia molar da corrente líquida que entra no prato, J/mol

h_{OutL} entalpia molar da corrente líquida que sai do prato, J/mol

h_{inV} entalpia molar da corrente vapor que entra no prato, J/mol

h_{OutV} entalpia molar da corrente vapor que sai do prato, J/mol

Hr calor da reação, J/mol

hl nível de líquido no prato, m

hw altura do vertedouro, m

lw comprimento do vertedouro, m

M_{liq} acúmulo molar de líquido, mol

M_{vap} acúmulo molar de vapor, mol

M acúmulo total do prato, mol

P_{OutL} pressão da corrente líquida que deixa o prato, atm

P_{OutV} pressão da corrente de vapor que deixa o prato, atm

P_{inL} pressão da corrente líquida que entra no prato, atm

Q calor fornecido, J/s

r	taxa de reação, mol/l/s	REEPMEYER, F.; REPKE, J. U.; WOZNY, G. Analysis of the Start-up Process for Reactive Distillation. <i>Chem. Eng. Technol.</i> , 26, p 81-86, 2003.
T_{OutL}	temperatura da corrente de saída de líquido do prato, K	
T_{OutV}	temperatura da corrente vapor que sai do prato, K	REEPMEYER, F.; REPKE, J. U.; WOZNY, G. Time Optimal start-up strategies for reactive distillation columns. <i>Chem. Eng. Sc.</i> , 59, p 4339-4347, 2004.
U	acúmulo de energia do prato, J	
v_{liq}	volume molar do líquido, m ³ /mol	SOARES, R. P.; SECCHI, A. R Emso: A new environment for modelling, simulation and optimization. In <i>ESCAPE 13th</i> [S.I.]: Elsevier Science Publishers, v. 1, p. 947-952, 2003.
v_{vap}	volume molar do vapor, m ³ /mol	
V_{tray}	volume do prato, m ³	
x_{in}	fração molar da corrente líquida que entra no prato	VRTECH, VRTherm, Software para predição de propriedades termo-físicas de misturas complexas, www.vrtech.com.br , 2005.
x_{Out}	fração molar da corrente líquida que sai do prato	YASUOKA, H.; NAKANISHI, E. A convenient algorithm for the online optimum startup operation of binary distillation. <i>Memoirs of the Faculty of the Engineering</i> , Kobe University, v. 29, p.161-169, 1982.
y_{in}	fração molar da corrente vapor que entra no prato	
y_{Out}	fração molar da corrente vapor que sai do prato	YASUOKA, H.; NAKANISHI, E.; KUNUGITA, E. Design of an online startup system for a distillation column based on a simple algorithm. <i>Intern. Chem. Engng</i> , v. 27, p.466, 1987.
α	resistência oferecida pelo vapor ao escoamento do líquido	
β	fator de aeração do líquido	
ρ_{vap}	densidade do vapor, kg/m ³	
ϕ_{liq}	coeficiente de fugacidade do líquido	
ϕ_{vap}	coeficiente de fugacidade do vapor	

9. REFERÊNCIA

LEE, J. H.; DUDUKOVIC, M. P. A Comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column. *Comp. Chem. Engng*, 23, p 159-172, 1998.