



## 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)

**Palavras Chaves:** Destilação reativa, simulação dinâmica, partida

**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.

### 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 reciclos 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,



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

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.

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

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

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

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

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

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

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:

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

Os trabalhos de Reepmeyer et al (2003) e Reepmeyer et al. (2004) desconsideraram 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:

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

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

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 abordadas 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.



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

- **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.

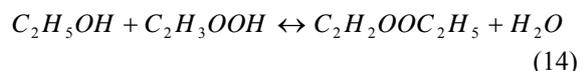
$$MT = \sum_{trays} (T_{atual} - T_{estacionário}) \quad (13)$$

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:

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

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:

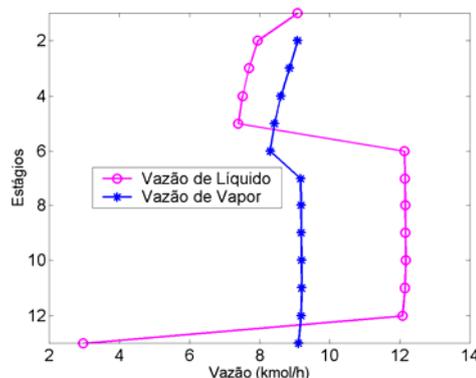


Figura 1 – Perfil das vazões molares de líquido e vapor no estado estacionário.

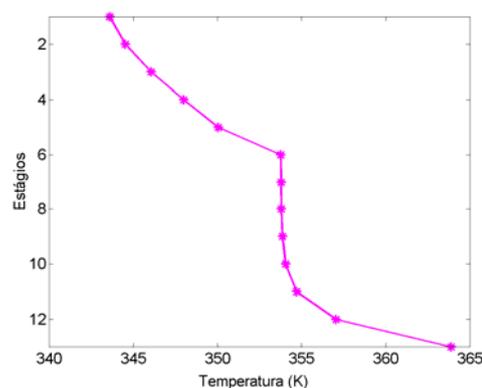


Figura 2 – Perfil de temperatura estacionário.

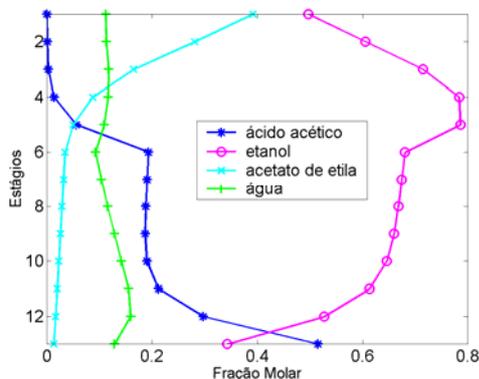


Figura 3 – Fração molar dos componentes na fase líquida ao longo da coluna no estacionário.

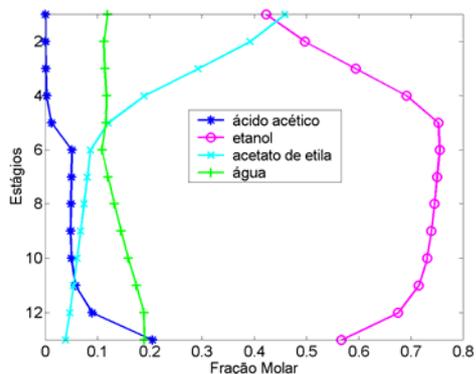


Figura 4 – Fração molar dos componentes na fase vapor ao longo da coluna no estacionário.

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 CRITÉRIOS 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:

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

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:

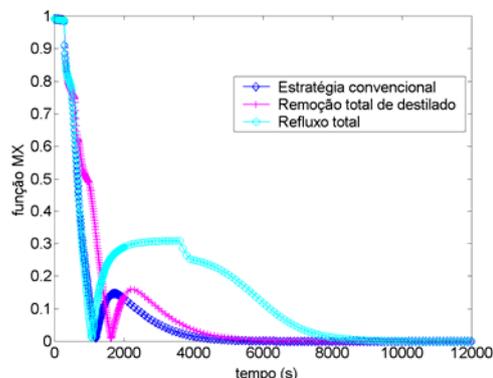


Figura 5 – Variação da função MX durante as simulações.

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



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

coluna. Foram três os parâmetros escolhidos para análise por serem os mais críticos a determinar. São eles: a eficiência de Murphree EMV, Equação 12, a resistência oferecida pelo vapor ao escoamento do líquido  $\alpha$ , Equação 11, e o fator de aeração  $\beta$  relacionado com a quantidade de bolhas presentes na fase líquida, Equação 10. Com exceção da eficiência, os demais parâmetros não possuem um método de cálculo disponível. Assim,  $\alpha$  e  $\beta$ , 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  $\alpha$  o valor 5 e o fator de aeração  $\beta$  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  $MX_{\text{topo}}$  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 EMV.

O parâmetro  $\alpha$  associado à resistência do vapor ao escoamento, foi submetido a uma “incerteza” de 50% para mais e para menos. Assim, foram simuladas as três estratégias com  $\alpha$  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  $\beta$ , ligado à aeração da fase líquida foi testado. Este parâmetro é utilizado para o cálculo da vazão interna de líquido na coluna. Foram realizadas variações com  $\beta$  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 Tabelas 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  $\beta$ . 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  $\beta$  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  $\beta$  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  $\beta$  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



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

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  $\beta$  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.

*Engng*, v. 27, p.466, 1987.

### REFERÊNCIAS

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.

REEPMEYER, F.; REPKE, J. U.; WOZNY, G. Analysis of the Start-up Process for Reactive Distillation. *Chem. Eng. Technol.*, 26, p 81-86, 2003.

REEPMEYER, F.; REPKE, J. U.; WOZNY, G. Time Optimal start-up strategies for reactive distillation columns. *Chem. Eng. Sc.*, 59, p 4339-4347, 2004.

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Emso: A new environment for modelling, simulation and optimization. In *ESCAPE 13<sup>th</sup>* [S.I.]: Elsevier Science Publishers, v. 1, p. 947-952, 2003.

VRTECH, VRTherm, Software para predição de propriedades termo-físicas de misturas complexas, [www.vrtech.com.br](http://www.vrtech.com.br), 2005.

YASUOKA, H.; NAKANISHI, E. A convenient algorithm for the online optimum startup operation of binary distillation. *Memoirs of the Faculty of the Engineering*, Kobe University, v. 29, p.161-169, 1982.

YASUOKA, H.; NAKANISHI, E.; KUNUGITA, E. Design of an online startup system for a distillation column based on a simple algorithm. *Intern. Chem.*