



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Modelagem e simulação de um reator multitubular para a produção de MTBE

Autor: Giovani Lorenzatto Zanella

Orientador: Marla A. Lansarin

Porto Alegre, dezembro de 16

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
1.1 Informações sobre a Empresa na qual foi realizado este trabalho	1
1.2 Breve descrição da Unidade de MTBE	5
1.3 Estrutura do Trabalho	7
2 Cinética e Termodinâmica da Síntese de MTBE	8
2.1 Cinética da Síntese de MTBE	8
2.2 Reações paralelas	10
2.2.1 Dimerização e trimerização do Isobuteno (DIB/TIB)	10
2.2.2 Desidratação de Metanol: Formação de Dimetil Éter (DME) e Água.	11
2.2.3 Hidratação de Isobuteno (TBA)	12
2.2.4 Terc-amil metil éter (TAME)	13
3 Modelagem do Reator Multitubular para produção de MTBE	14
3.1 Informações sobre a Produção comercial de MTBE	14
3.2 Informações sobre o caso em estudo	15
3.3 Hipóteses simplificativas usadas neste trabalho	16
3.4 Equações utilizadas	18
3.4.1 Cálculo da Conversão	18
3.4.2 Balanço de Energia	18
3.5 Softwares e pacotes	19
3.5.1 Pacote termodinâmico	20
3.5.2 Método UNIFAC	20
3.6 Formulação do Problema	20
4 Apresentação e discussão dos Resultados	22
4.1 Resultados preliminares	22
4.2 Validação do modelo	22
4.3 Sensibilidade ao teor de isobuteno	25
4.4 Reações secundárias	27
5 Conclusões e sugestões para futuros trabalhos	32
5.1 Conclusões	32
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	32
6 Referências	34
APÊNDICE A	35

Agradecimentos

Em primeiro lugar, à minha professora orientadora Marla Azário Lanzarin pela oportunidade de desenvolver este trabalho ao seu lado, pelas contribuições e instigações.

À equipe de Engenharia de Processo da Braskem, e dessa forma, à empresa, que me proporcionaram um excelente estágio, e não mediram esforços para ajudar na realização deste trabalho, em especial o eng. Thiago Goss.

Aos mestres da UFRGS, por todos os ensinamentos inspiradores e lições aprendidas.

Aos meus colegas de turma da Engenharia Química 2012/1 e de outras, que me acompanharam durante a graduação, em especial Gilmar Pellegrini, Igor Santos, Joanna Zani, Laura Drescher, Pedro Maia e Pedro Pinheiro.

Aos meus pais, Edson e Marinês Zanella, que me deram o dom da vida e sempre me guiaram no bom caminho, não medindo esforços para me proporcionar uma educação de excelência.

Ao meu irmão Anderson Zanella, colega de profissão.

À minha esposa, Gabriela Zanella, pelo vasto suporte durante as etapas finais de minha graduação, onde mais precisei, e por estar sempre ao meu lado. Pelo seu carinho, cumplicidade e companheirismo em todos os momentos. Muito obrigado!

" Não há ventos favoráveis para aqueles que não sabem onde querem chegar. "

Epícuro

Resumo

Neste trabalho foi construído um modelo matemático para um reator multitubular bifásico utilizado para produção de MTBE pela Braskem S.A. O modelo foi implementado em MatLab e integrado ao simulador iiSe para obtenção dos parâmetros termodinâmicos necessários. As reações secundárias consideradas foram a oligomerização do isobuteno (DIB e TIB), a formação de TBA e a formação de DME. Os resultados encontrados apresentaram boa concordância com o que é observado na planta, principalmente em termos de conversão, e comportamento das principais variáveis. O objetivo de encontrar o máximo teor de isobuteno na carga que permite alcançar a conversão especificada foi atingido. Observou-se que o fator limitante é a temperatura do leito. Também foram realizados estudos sobre a influência da temperatura da carga, da temperatura do fluido de resfriamento e do calor específico do fluido de resfriamento sobre a conversão, temperatura do leito e temperatura do fluido de resfriamento, quando pertinentes.

Lista de Figuras

Figura 0.1: Esquema representativo da cadeia produtiva da Indústria petroquímica	2
Figura 1.2: Fluxograma simplificado da UNIB 2 RS	4
Figura 1.3: Reação do MTBE.....	5
Figura 1.4: Fluxograma simplificado da unidade de MTBE.....	5
Figura 2.1: Reação de Síntese de MTBE	8
Figura 2.2: Reações de oligomerização do isobuteno.....	10
Figura 2.3: Hidratação do Isobuteno.....	12
Figura 4.1: Conversão de isobuteno em função do comprimento do reator.	23
Figura 4.2: Temperatura ao longo do leito do reator.	23
Figura 4.3: Temperatura do lado do casco do reator em configuração co-corrente.	24
Figura 4.4: Temperatura do lado do casco do reator em configuração contracorrente....	24
Figura 4.5: Perfil de conversão para as diversas frações molares de Isobuteno na carga testadas na análise.	26
Figura 4.6: Perfil de temperaturas para as diversas frações molares de Isobuteno na carga testadas na análise.	26
Figura 4.7: Concentração de DIB.....	27
Figura 4.8: Concentração de TIB	27
Figura 4.9: Concentração de DME.....	28
Figura 4.10: Concentração de TBA.....	28
Figura 4.11: Influência das reações secundárias na conversão do isobuteno.....	29
Figura 5.12: Influência da temperatura da carga na conversão.	29
Figura 4.13: Influência da temperatura da água de resfriamento na conversão	30
Figura 4.14: Influência da temperatura da água de resfriamento na temperatura do leito	30
Figura 4.15: Influência do calor específico (c_p) do fluido de resfriamento na temperatura	31

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Principais produtos das empresas envolvidas na transformação da nafta em bens de consumo. Em destaque, a linha de transformação do MTBE, interesse do trabalho.	3
Tabela 2.1: Parâmetros do modelo proposto DIB/TIB.....	11
Tabela 3.1: Composição típica da corrente de C4	15
Tabela 3.2: Composição típica da carga do reator em estudo	16
Tabela 3.4: Solucionadores de EDOs disponíveis no MatLab. (Fonte: Help MatLab).....	19
Tabela 4.1: Comparação entre os dados reais e os simulados.	22
Tabela 4.2: Parâmetros para análise de sensibilidade.....	25
Tabela 4.3: Valores observados na análise	25

1 Introdução

O éter metil terc-butílico ($C_5H_{12}O$), também conhecido como MTBE, tem sido largamente utilizado nos últimos 30 anos para melhorar as características de combustão da gasolina, atuando para aumentar a octanagem e promover uma queima mais limpa, com menor produção de compostos orgânicos voláteis.

No Brasil, a obrigatoriedade do uso de etanol como aditivo impediu que MTBE se estabelecesse, de modo que somente a partir de 1993, em decorrência da séria crise de abastecimento, a PETROBRAS promoveu a implantação de unidades de produção em território nacional nas refinarias REVAP, REDUC, REPLAN e REPAR, além das unidades nas petroquímicas COPENE e COPESUL.

Atualmente toda a produção nacional, mais de 300 mil toneladas, é destinada ao mercado exterior, principalmente Europa e Ásia, favorecendo a balança comercial.

A produção do MTBE se dá pela reação do isobuteno com metanol utilizando um catalisador ácido, a qual é conduzida em temperaturas entre 340-360 K e pressão maiores que 10 atmosferas, normalmente com excesso de metanol. Esta reação pode ser realizada em reatores adiabáticos, em reatores multitubulares resfriados com água ou em destilação reativa.

O isobuteno pode ser obtido de várias fontes: *crackeamento* e reforma de nafta; desidrogenação do Isobutano via catalisador de Platina ou Paládio; oxidação e posterior desidratação do Isobutano. No Pólo Petroquímico de Triunfo, no Rio Grande do Sul, a produção de isobuteno se dá através de craqueamento.

Desta maneira, o objetivo primário deste trabalho é construir e validar um modelo para o reator multitubular resfriado com água, utilizado para produção de MTBE com isobuteno obtido através de *crackeamento* da nafta que opera na BRASKEM S.A. Pretende-se realizar uma análise de sensibilidade ao teor de isobuteno e de outros contaminantes presentes na carga, visando utilizar possíveis correntes de outros *sites* e apoiar mudanças que ocorrerão na matéria prima do cracker.

1.1 Informações sobre a Empresa na qual foi realizado este trabalho

Este trabalho é fruto de um estágio realizado na BRASKEM S.A. A “Braskem” é hoje a maior produtora de resinas termoplásticas das Américas, sendo também líder mundial na produção de biopolímeros. Sua produção é focada nas resinas de polietileno (PE), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC), além de insumos básicos como eteno,

propeno, butadieno, benzeno, tolueno, cloro, soda, MTBE, solventes e outros. Possui capacidade de produção de mais de 16 milhões de toneladas por ano, distribuída entre 36 unidades fabris, 29 no Brasil e 7 no exterior (EUA e Alemanha).

A principal matéria-prima da Braskem é nafta e condensados, que advém das refinarias por tubovias ou navios, e é processada nas Unidades de Insumos Básicos (UNIB) gerando insumos como Eteno, Propeno, Propano, Butadieno, Benzeno, MTBE, Buteno-1, entre outros, que compõe a indústria de primeira geração, dentro da estrutura representada na Figura 1.1.

Figura 1.1: Esquema representativo da cadeia produtiva da Indústria petroquímica



Fonte: braskem.com.br

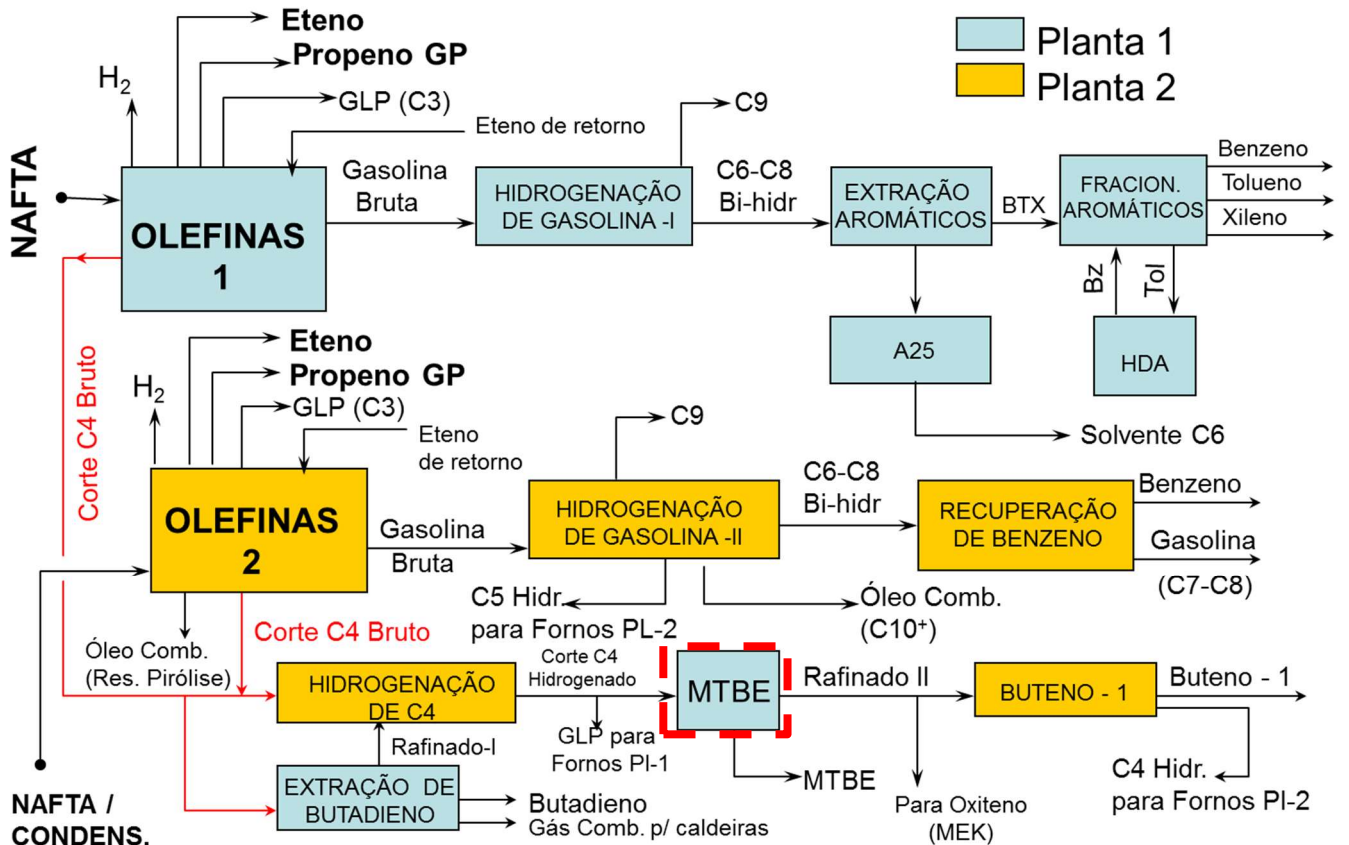
Tabela 1.1: Principais produtos das empresas envolvidas na transformação da nafta em bens de consumo. Em destaque, a linha de transformação do MTBE, interesse do trabalho.

1ª Geração	2ª Geração	3ª Geração
Eteno	PEAD	Sacolas, embalagens de cosméticos e produtos de limpeza
	PELBD PEBD	Embalagens para alimentos, brinquedos, utilidades domésticas e outros
	ES→PS	Copos descartáveis, componentes eletrônicos
	EPDM	Borrachas e autopeças
Propeno	PP	Autopeças, sacarias, potes, fios têxteis
Butadieno	SBR	Pneus, solados de calçados
Rafinado (C4)	MEK	Solventes para tintas
Buteno-1, Propano	PEBLBD	Embalagens para alimentos, brinquedos, utilidades domésticas e outros
Benzeno	ES→PS	Copos descartáveis, componentes eletrônicos, borrachas e espumas
Tolueno, Xilenos, C7+		Tintas, thinner, adesivos, defensivos agrícolas, gasolina
MTBE		Gasolina
C9 Solvente		Solvente, gasolina
Gasolina, GLP		Combustível

O Polo Petroquímico de Triunfo, no Estado do Rio Grande do Sul, é um dos centros petroquímicos mais importantes do país, congregando diversas empresas de primeira, segunda e terceira geração da indústria petroquímica, inclusive a Braskem, e nele está situada a UNIB 2 RS, sendo responsável por prover os insumos básicos e algumas utilidades para o restante do polo.

Os processos utilizados no beneficiamento da nafta são de alta complexidade, e envolvem diversas unidades e condições de operação. A Figura 1.2 apresenta uma visão simplificada e generalista de como é o processo produtivo dentro da UNIB 2 RS.

Figura 1.2: Fluxograma simplificado da UNIB 2 RS



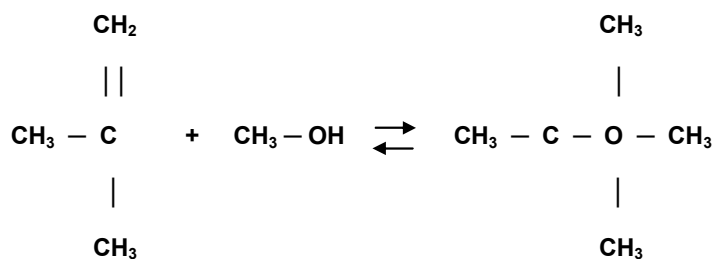
O trem de gases é constituído por um conjunto de unidades de separação e conversão que tem com finalidade separar o corte C4 bruto, oriundo do craqueamento da nafta em diversos produtos de interesse comercial, com 1,3-butadieno, buteno-1, MTBE, entre outros.

Este trabalho tem por finalidade modelar o primeiro reator da unidade de MTBE (destacada pela linha tracejada vermelha), que é responsável pela conversão de mais de 90% do isobuteno admitido na unidade em MTBE, determinando se ele poderá absorver mudanças de carga oriundas de novas matérias primas mais competitivas.

1.2 Breve descrição da Unidade de MTBE

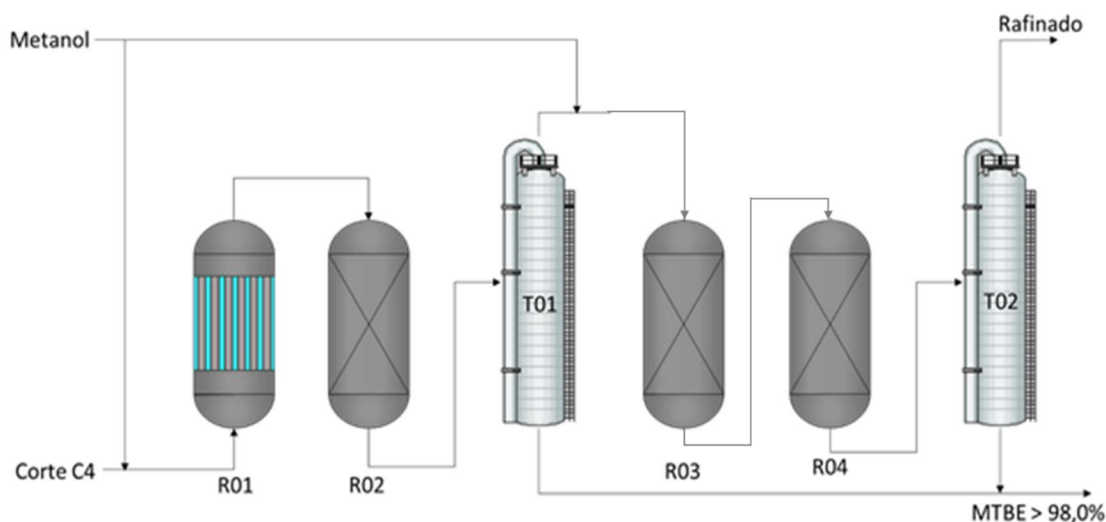
A unidade de MTBE visa à produção de MTBE, um aditivo para gasolina, através da reação de isobuteno, proveniente da unidade de butadieno, com o metanol, vista na Figura 1.3.

Figura 1.3: Reação do MTBE



A área possui quatro reatores, um isotérmico e três adiabáticos, todos com leito constituído por resina catalítica. A seção de reação é subdividida em primeira (reatores 01 e 02) e segunda (reatores 03 e 04) seções de reação. Ao fim de cada seção de reação, há uma torre para separar o MTBE (fundo) do metanol e C4 não reagido (topo). A Figura 1.4 dá uma visão geral da seção de reação da área.

Figura 1.4: Fluxograma simplificado da unidade de MTBE

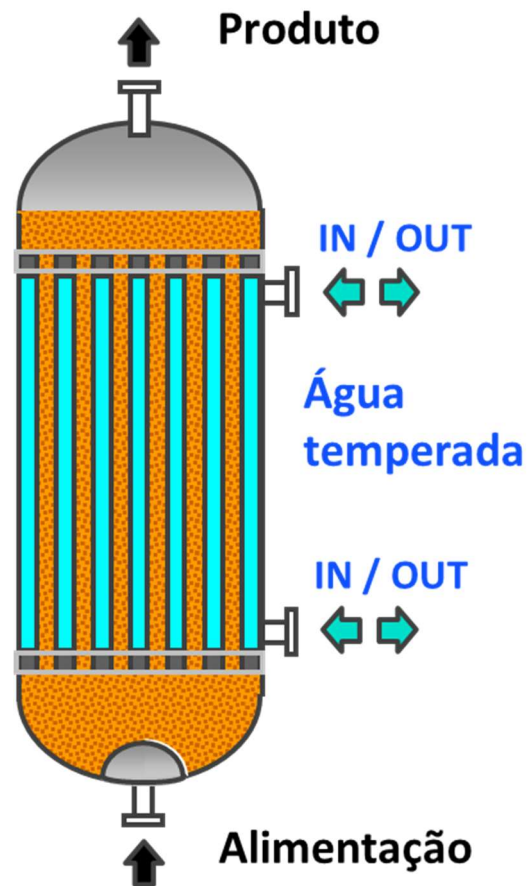


A alimentação da unidade, que é constituída pelo corte C4 advindo da área de Hidrogenação de C4, é constituída basicamente por 50% de Isobuteno e o restante de butenos e butanos. A essa corrente é adicionado Metanol em proporção adequada sendo, então, direcionada à primeira seção de reação. Após os dois primeiros reatores, a Torre 01 realiza a separação e o produto de topo (C4 não reagido e metanol) é alimentado na

segunda seção de reação e segue para a torre 02. O MTBE produto segue para área de estocagem, e o refinado para a seção de lavagem.

O reator 01 é um reator multitubular resfriado a água, de operação isotérmica e com fluxo ascendente, a Figura 1.5 apresenta um esquema simplificado.

Figura 1.5: Esquema simplificado do R01.



1.3 Estrutura do Trabalho

Este trabalho é estruturado em 5 capítulos, o primeiro é esta introdução. A obtenção da cinética de reação e das características termodinâmicas do sistema, contendo o corte C4 hidrogenado e metanol será apresentada no Capítulo 2.

No Capítulo 3 será apresentada a modelagem da Seção de Reação de MTBE, com todas as equações que compõem o modelo, além de uma breve discussão sobre reatores heterogêneos bifásicos. Os resultados obtidos, bem como a influência das principais variáveis de processo sobre o desempenho da Seção, serão abordados no Capítulo 4. Finalizando, o Capítulo 5 será utilizado para apresentar as principais conclusões obtidas e sugestões de trabalhos futuros.

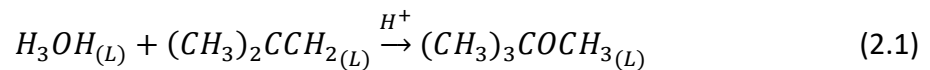
2 Cinética e Termodinâmica da Síntese de MTBE

A primeira parte deste capítulo trata da escolha do modelo cinético de reação da síntese de MTBE sobre a resina catalítica industrial de troca iônica ácida e da aquisição dos dados termodinâmicos relativos à mesma.

A segunda parte é um arrazoado sobre reações secundárias envolvidas no processo, que servirá para aproximar ao máximo o modelo da realidade.

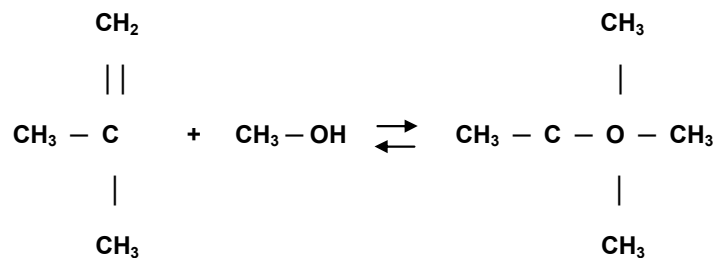
2.1 Cinética da Síntese de MTBE

Na síntese do MTBE, é realizada uma reação reversível entre álcool metílico e isobuteno, que é altamente exotérmica. Esta reação é geralmente catalisada por uma resina de troca iônica ácida e pode ser realizada em fase líquida ou gasosa, dependendo das condições de processo. Para a fase líquida, que é o caso da unidade em estudo, a reação pode ser representada da seguinte forma:



Que pode ser melhor observada sob a forma apresentada na Figura 2.1:

Figura 2.1: Reação de Síntese de MTBE



A formação de MTBE libera aproximadamente 37300 Joules por mol de isobuteno reagido, em fase líquida, a 298K, e pode ser calculada para outras temperaturas pela equação 2.2, onde T representa a temperatura, em Kelvin, e a entalpia da reação é dada em joules por mol de isobuteno reagido.

$$\Delta H_m^o = 122341,5 + 1935,2541T + 8,8598T^2 - 1,7915 * 10^{-2}T^3 + 1,3234 * 10^{-5}T^4 \quad (2.2)$$

O limite da reação se dá através de equilíbrio termodinâmico, ou seja, quando a razão entre a atividade do MTBE e a dos reagentes for igual à constante de equilíbrio na dada temperatura, a reação não avança mais, atingiu-se um limite de conversão. Como esta reação é exotérmica, baixas temperaturas a favorecem.

A relação molar metanol/isobuteno também interfere na conversão obtida, onde valores altos conferem maiores conversões de isobuteno.

A síntese do MTBE pode ocorrer em reatores adiabáticos de leito fixo, reatores multitubulares ou ainda em torres de destilação reativas. São necessários dois ou mais reatores em série, contando com uma separação intermediária, para atingir alta conversão do isobuteno.

Quanto à cinética da reação, pode ser expressa através do modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (ZHANG e DATTA, 1995), no qual o metanol adsorvido na resina reage com o isobuteno livre na mistura reacional, sendo a reação na superfície o passo limitante.

$$-r_{IB} = k' * \left(\frac{\alpha_{IB}}{\alpha_{MeOH}} - \frac{1}{K_{MTBE}} \frac{\alpha_{MTBE}}{\alpha_{MeOH}^2} \right) \quad (2.3)$$

Onde k' é a constante intrínseca de reação, α_{IB} , α_{MeOH} e α_{MTBE} correspondem a atividade do isobuteno, do metanol e do MTBE, respectivamente, dadas pelo modelo UNIFAC, e K_{MTBE} é a constante de equilíbrio termodinâmica.

k' e K_{MTBE} são dependentes apenas da temperatura, e podem ser calculados através das equações 2.4 e 2.5, respectivamente:

$$k' = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Sendo:

$$A_0 = 6,3 * 10^{12} \frac{mol}{h * g}$$

$$E = 85,4 \frac{kJ}{mol}$$

$$K_{MTBE} = \exp\left(-13.482 + 4388.7 * (T^{-1}) + 1.2353 * \log(T) - 0.013849 * T + 2.5923 * 10^{-5} * (T^2) - 3.1881 * 10^{-8} * (T^3)\right) \quad (2.5)$$

Onde T é a temperatura dada em Kelvin.

O modelo UNIFAC tem sido empregado satisfatoriamente para determinação da atividade em fase líquida (FITÉ et al, 1998). A equação de Wilson e o modelo UNIQUAC também podem ser empregados para determinação dos coeficientes de atividade em fase líquida em sistemas com éteres. Como o sistema opera sob pressões moderadas, a não idealidade da fase vapor é pouco significativa.

As condições de operação são, portanto, resultado de aspectos cinéticos e termodinâmicos.

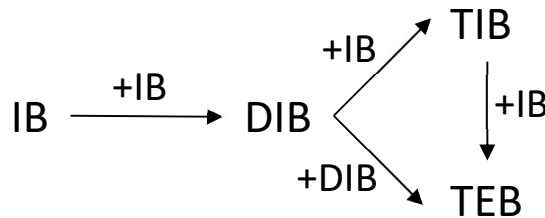
2.2 Reações paralelas

No caso em que a obtenção de MTBE se dá através de uma corrente que contém diversos hidrocarbonetos, além do isobuteno, reações secundárias são possíveis, e passam a ser descritas.

2.2.1 Dimerização e trimerização do Isobuteno (DIB/TIB)

Esse processo ocorre pela adição de moléculas de isobuteno, sendo catalisado em resina de troca iônica ácidas a altas temperaturas. Na Figura 2.2 vemos um esquema demonstrando a formação desse subproduto:

Figura 2.2: Reações de oligomerização do isobuteno



Segundo Tong *et al* (2015), a formação destes produtos pode ser descrita utilizando o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH). A formação de TEB será ignorada, pois a seletividade observada para esta espécie química, nos experimentos, foi muito pequena (menor que 1,5%). O sistema de reação de cada componente pode ser descrito da seguinte forma:

$$IB: -2r_1 - r_2 \quad (2.6)$$

$$DIB: r_1 - r_2 \quad (2.7)$$

$$TIB: r_2 \quad (2.8)$$

onde:

$$r_1 = \frac{k_1 C_{IB}^2}{(C_{IB} + k'_{DIB} C_{DIB} + k'_{TIB} C_{TIB})^2} \quad (2.9)$$

$$r_2 = \frac{k_2 k'_{DIB} C_{IB} C_{DIB}}{(C_{IB} + k'_{DIB} C_{DIB} + k'_{TIB} C_{TIB})^2} \quad (2.10)$$

e seus parâmetros são apresentados na Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Parâmetros do modelo proposto DIB/TIB

$k_{DIB,0}$ (kmol/kg.s)	E_{DIB} (kJ/mol)	$k_{TIB,0}$ (kmol/kg.s)	E_{TIB} (kJ/mol)	K'_{DIB}	K'_{TIB}
$1,40 \times 10^{-2}$	23,88	$3,02 \times 10^{-4}$	12,13	0,58	180,15

Para os cálculos das constantes de reação k_1 e k_2 , na devida temperatura, será utilizada a equação de Arrhenius.

2.2.2 Desidratação de Metanol: Formação de Dimetil Éter (DME) e Água

A cinética da formação de DME em catalisadores ácidos foi investigada diversas vezes, e a maioria dos estudos concorda que ela segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (Gates and Johanson, 1971) ou o modelo de Eley-Rideal (Kiviranta-Paakkonen et al., 1998) *apud* Hosseininejad (2012).

Hosseininejad (2012) se propõe a determinar a cinética da reação em resina de troca iônica através de LH, partindo da Equação 2.11.

$$r_{DME} = \frac{k_s K_M^2 C_M^2}{(1 + K_M C_M + (K_W C_W)^n + K_D C_D)^m} \quad (2.11)$$

Onde k_s é a constante de taxa de reação superficial, K_M , K_W , K_D , C_W e C_D são respectivamente as constantes de equilíbrio, concentração de metanol, água e DME. O m possui valor de 2 para o modelo de LH (Langmuir-Hinshelwood) e o valor de n pode ser 0.5, 1 ou 2. Pode-se assumir K_D e C_D valem zero no modelo de estudo e no modelo proposto também.

Através da análise do efeito da concentração de metanol na taxa de reação foi possível utilizar regressão linear para estimar k_s , utilizando Arrhenius (Eq. 2.4) com valores para k_0 e E_a de 6.12×10^7 kmol/s.kgcat e 98kJ/mol, respectivamente.

Para a determinação de K_M e K_W linearizou-se a eq. 2.11:

$$\frac{1}{\sqrt{r_{DME}}} = \frac{1}{\sqrt{k_s}} + \frac{1}{\sqrt{k_s}} \left(\frac{K_W}{K_M} \right) \left(\frac{C_W}{C_M} \right) \quad (2.12)$$

Na equação 2.13, K_M e K_W são dependentes da temperatura, e podem ser definidos como:

$$K_W = K_{W0} \exp\left(-\frac{\Delta H_W}{RT}\right) \quad (2.13)$$

$$K_M = K_{M0} \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{RT}\right) \quad (2.14)$$

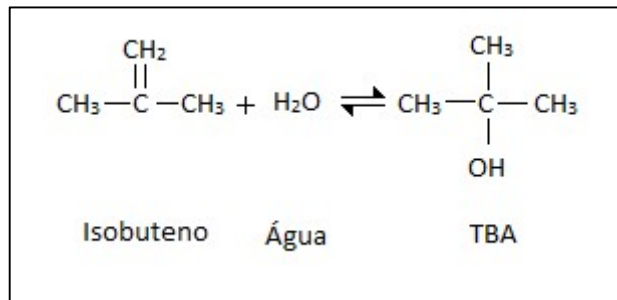
Tomando a razão entre as equações 2.13 e 2.14, utilizando os dados e rearranjando os termos chega-se na equação 2.15.

$$\frac{K_M}{K_W} = \exp\left(-6.46 + \frac{2964}{T}\right) \quad (2.15)$$

2.2.3 Hidratação de Isobuteno (TBA – Tert-butil-álcool)

A reação de formação do TBA é ilustrada na Figura 2.3.

Figura 2.3: Hidratação do Isobuteno



A cinética da reação de hidratação dada por Duan *et al* (2016) é apresentada na equação 2.16:

$$r = \frac{k\left(C_{IB}C_W - \frac{C_A}{K_C}\right)}{(1+K_W C_W)^2} \quad (2.16)$$

Onde C_{IB} é a concentração de isobuteno, C_W é a concentração de água e C_A é a concentração de TBA. A relação entre o coeficiente de inibição do TBA e a temperatura é dada por:

$$K_W = e^{7.0143 - \frac{5504.15}{T}} \quad (2.17)$$

A constante de equilíbrio é obtida pela equação 2.18:

$$K_C = e^{\frac{6311.42}{T} - 22.731} \quad (2.18)$$

E a constante da taxa de reação é calculada por Arrhenius:

$$k = 4.3409 * 10^{12} e^{-\frac{122356.182}{8.314 * T}} \quad (2.19)$$

2.2.4 *Terc-amil metil éter (TAME)*

Se houver quantidade elevada de C5 na carga, além da perda de atividade da resina por depósito, pode ocorrer a adição de metanol aos isoamilenos reativos (2-metil-1-buteno e 2-metil-2-buteno). A reação acontece através de protonação para fornecer o cátion butílico terciário como intermediário comum, seguida da adição nucleofílica de metanol para produzir TAME. Entretanto, como a carga comum da unidade não ultrapassa 0,3% (base mol) de C5 totais, esta reação não será considerada.

3 Modelagem do Reator Multitubular para produção de MTBE

Este capítulo trará informações específicas do caso em estudo, caracterizando as correntes de processo, tipo de reator e resina, assim como as equações utilizadas para o modelo e as hipóteses simplificativas adotadas durante o processo de elaboração.

3.1 Informações sobre a Produção comercial de MTBE

As primeiras unidades de produção de MTBE foram construídas no final da década de 70 e início da década de 80, e eram tipicamente formadas por um conjunto de dois ou três reatores, uma coluna de destilação e uma seção de recuperação de metanol. Essas unidades eram capazes de atingir até 96% de conversão de isobuteno, o que é reflexo da concentração de equilíbrio do isobuteno e MTBE. Desde então, o conceito básico do processo não se alterou.

No final da década de 80, a tecnologia de destilação catalítica, ou destilação reativa, surgiu impactando fortemente o setor de MTBE, pois, ao utilizar o catalisador na coluna de destilação, atingiu-se conversões de mais de 99% de isobuteno.

Entretanto, a maioria das unidades de MTBE localizadas em refinarias ainda são baseadas na tecnologia convencional, pois em muitos casos, os altos investimentos necessários não se justificam.

No Processo Convencional de produção de MTBE, a unidade contém uma série de reatores de síntese, uma coluna de destilação e a uma seção de recuperação de metanol. Em muitos casos, uma seção de pré-tratamento e uma unidade removedora de oxigenados e C4 não reagidos são requeridas.

A concentração de Isobuteno na carga varia muito conforme a sua fonte. Se for oriunda de uma unidade FCC, ela fica em torno de 20%, porém em crackers a vapor a concentração é mais alta. Quanto mais alta a concentração, maior atenção para o controle de temperatura do reator será requerida.

Vários tipos de reator estão disponíveis para a síntese do MTBE, e todos enfatizam o controle de temperatura e o rendimento. O mais comum, é a recirculação do efluente do reator refrigerado para o próprio reator. Este é um método extremamente simples, porém devido à recirculação, os equipamentos são maiores que os de outros métodos. Estes reatores operam em condições adiabáticas, incorrendo em temperaturas mais altas na saída do reator em comparação com a entrada. Sendo o equilíbrio da reação de MTBE favorecido a baixas temperaturas, isto é uma desvantagem, e, portanto, é muito comum

haver dois ou três reatores de leio fixo em série, permitindo uma temperatura menor no segundo e terceiro reatores e obtendo um maior rendimento.

Reatores tubulares com camisas refrigeradas a água são largamente utilizados, pois embora sejam mais caros que os reatores de leio fixo, eles podem ser operados em condições praticamente isotérmicas e permitem um excelente controle de temperatura. Podem ser operados em um passe apenas, sem reciclo, o que significa reatores de menor volume. Este tipo de reator é, em princípio, um trocador de calor com resina dentro do feixe de tubos.

Ainda há alguns reatores de leio fixo que são projetados para operar nas condições de ponto de ebulição, de modo que o calor produzido pela reação seja removido através do calor latente, mantendo a temperatura estável. Estes reatores devem ter capacidade de remover gás e controlar a interface gás/líquido.

3.2 Informações sobre o caso em estudo

Neste trabalho foi analisado um reator de MTBE do tipo tubular com camisa de água para arrefecimento da temperatura, que possui 2100 tubos de 1^{1/4} de polegada, os quais com 7,2 metros de comprimento e resina de troca iônica ácida.

A corrente rica em isobuteno (Corrente de C4), provém do craqueamento de nafta, um processo simples e clássico, conhecido na indústria petroquímica, e por isso apresenta um alto teor de isobuteno, como pode ser visto na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição típica da corrente de C4

Composição típica da corrente de C4	
Composto	% mol
Isobuteno	35
Buteno-1	65

A adição de metanol é feita em relação molar que pode variar, sendo um controlador responsável pela definição da vazão baseada na concentração e vazão da corrente de C4, que possui analisador em linha (cromatógrafo). Assim, pode-se calcular a composição e vazões molares da corrente de entrada, expostos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição típica da carga do reator em estudo

Composição típica da carga			
Composto	mol/s	mol/s (por tubo)	%mol
Isobuteno	52,12	0,02482	23,9%
Metanol	52,64	0,02507	24,1%
Buteno-1	110,89	0,05280	50,8%
Água	2,53	0,00120	1,2%

O resfriamento se dá por água temperada circulante na camisa, com temperatura de entrada controlada em 45 °C e uma vazão normal de 300 toneladas por hora. A temperatura da água, para o caso típico, na saída é de 54 °C.

A resina de troca iônica é um catalisador polimérico, catiônico, fortemente ácido e macrorreticular, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 3.3:

Tabela 3.3: Propriedades da resina

Tipo	Macrorreticular
Forma física	Esferas opacas
Concentração de sítios ácidos	≥1,8 eq/L
Densidade	820kg/m ³
Porosidade	0,35
Temperatura máxima de operação	125 °C

3.3 Hipóteses simplificativas usadas neste trabalho

No presente trabalho, foram usadas as hipóteses simplificativas descritas a seguir.

1. Reator multitubular de leito fixo, com igual distribuição de resina e fluxo entre todos os tubos, de modo que o modelo pode ser feito para um e replicado aos demais.
2. O volume utilizado nas equações é o volume ocupado pelo leito em um tubo.
3. Operação em estado estacionário.
4. Reator operando com camisa de resfriamento, cujo coeficiente global de transferência de calor é fixo para todo comprimento do tubo e pode ser obtido em folha de dados da planta. Será desconsiderada a possível influência exercida pela presença de outros tubos na vizinhança.

5. O perfil de temperaturas que será usado como referência é o indicado na documentação da Planta, pela equipe de projeto, visto que não há termopares ao longo do reator. Este é o único dado disponibilizado pelo projetista além das medidas do reator, e é um perfil qualitativo, apenas para fim de comparação;
6. Pressão constante no leito, posto que a queda de pressão observada ($0,5\text{kgf/cm}^2$) é muito pequena se comparada à pressão de operação (16kgf/cm^2);
7. A reação principal é a formação de MTBE a partir de isobuteno e metanol, sendo o isobuteno o reagente limitante. O modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), tal como descrito por Zhang e Datta (1995), pode ser aplicado ao reator em estudo. Ainda:
 - a. o passo limitante é a reação na superfície da resina entre o metanol e o isobuteno, ambos já adsorvidos;
 - b. a molécula de metanol, por ser polar, é preferencialmente adsorvida frente à de isotubeno e à de MTBE.
8. As reações secundárias consideradas são:
 - Dimerização e trimerização do isobuteno, com cinética descrita por Tong *et al* (2015);
 - Formação de DME, com cinética descrita por Hesseinejad (2012);
 - Hidratação do isobuteno, formando TBA, com cinética descrita por Duan *et al* (2016).
9. O calor de reação das reações secundárias não será considerado nessa análise visto que o valor de concentrações e taxa de reação das mesmas são muito menores comparados à reação principal.
10. O modelo termodinâmico utilizado é o UNIFAC.
11. Não será considerada dispersão axial no tubo.
12. As informações sobre as composições das correntes de entrada e saída estão disponíveis através de análise laboratorial.
13. A possibilidade de limitação da transferência de massa foi descartada com base no trabalho de Zhang e Datta (1995) e também pela comparação entre a taxa de reação observada e a teórica, onde não se constatou grandes diferenças.

3.4 Equações utilizadas

Neste ponto do trabalho serão feitas considerações gerais sobre as equações utilizadas no modelo matemático que descrevem o reator. Informações detalhadas podem ser encontradas no Anexo A.

3.4.1 Cálculo da Conversão

A equação diferencial que descreve a conversão de isobuteno (A) por unidade de comprimento do reator é alcançada partindo-se da equação 3.1, que é o balanço molar para um reator tubular em escoamento pistonado (PFR), em estado estacionário para a espécie A. Onde F_A é o fluxo de mols A por segundo dentro do reator, V é o volume do reator, em m^3 , e r_A é a taxa de consumo de mols de A em $mol/s.m^3$

$$-\frac{dF_A}{dV} = (-r_A) \quad (3.1)$$

Ainda:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (3.2)$$

$$V = a_c l \quad (3.3)$$

Substituindo as equações 3.2 e 3.3 chega-se a equação 3.4.

$$\frac{dX_A}{dl} = \frac{(-r_A) a_c}{F_{A0}} \quad (3.4)$$

Nas referidas equações tem-se que X_A é a conversão da espécie A, F_{A0} é o fluxo molar inicial de A, a_c é a área transversal do reator e l o seu comprimento.

3.4.2 Balanço de Energia

Para o balanço de energia, considerou-se um reator com retirada de calor pela parede lateral, utilizando-se a equação 3.5.

$$\frac{dT}{dl} = a_c \left\{ \frac{Q - \Delta H_R (-r_A)}{F_{A0} (\sum \theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X_A)} \right\} \quad (3.5)$$

Onde dT/dl é a variação da temperatura do reator em K/m, Q é a taxa de calor retirado, ΔH_R é o calor gerado por mol de A reagido, θ é a razão molar de alimentação entre a espécie i e a espécie A e C_P é o calor específico a pressão constante, em J/(mol.K).

Substituindo-se a equação 3.6 n 3.5, chega-se a 3.7, que escreve a variação da temperatura no leito por unidade de comprimento do reator.

$$Q = Ua(T_a - T) \quad (3.6)$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{(Ua(T_a - T) + (-r_A)(-\Delta H_R))a_c}{F_{A0}(\sum \theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X_A)} \quad (3.7)$$

Onde U é o coeficiente global de transferência de calor entre o reator e o fluido de troca térmica, expresso em $J/(m^2 s K)$, a é a razão entre a área de transferência e o volume de reator, em m^2/m^3 , e T_a é a temperatura do líquido utilizado para o arrefecimento, que pode ser modelada pela equação:

$$\frac{dT_a}{dl} = \frac{Ua(T - T_a)a_c}{M_l * C_{P_l}} \quad (3.8)$$

Na qual M_l é a taxa mássica de líquido na camisa em kg/s , e C_{P_l} é o seu calor específico em $J/(kgK)$.

3.5 Softwares e pacotes

Para a simulação e modelagem deste sistema de reações, utilizou-se o MatLab, que é um software interativo destinado ao cálculo numérico, altamente robusto, e de linguagem simples. Dentro deste, existem diversos pacotes disponíveis para solucionar equação ordinárias diferenciais (EDOs), como mostra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Solucionadores de EDOs disponíveis no MatLab. (Fonte: Help MatLab)

Solver	Problem Type	Order of Accuracy	When to Use
ode45	Nonstiff	Medium	Most of the time. This should be the first solver you try.
ode23	Nonstiff	Low	For problems with crude error tolerances or for solving moderately stiff problems.
ode113	Nonstiff	Low to high	For problems with stringent error tolerances or for solving computationally intensive problems.
ode15s	Stiff	Low to medium	If ode45 is slow because the problem is stiff.
ode23s	Stiff	Low	If using crude error tolerances to solve stiff systems and the mass matrix is constant.
ode23t	Moderately Stiff	Low	For moderately stiff problems if you need a solution without numerical damping.
ode23tb	Stiff	Low	If using crude error tolerances to solve stiff systems.

O integrador utilizado foi o ode15s, pois o ode45 falhou, possivelmente pela rigidez que o problema apresenta, e ainda possui uma ordem de precisão maior que os outros solucionadores disponíveis para problemas com rigidez.

O ode15s é um solucionador de ordem variável, passo variável, baseado em diferenciação numérica de fórmulas (*numerical differentiation formulas* – NDFs), e é utilizado para problemas algébrico-diferenciais.

3.5.1 Pacote termodinâmico

Para obtenção das propriedades termodinâmicas, principalmente o cálculo das atividades das espécies envolvidas, utilizou-se o iiSe, acrônimo de *Industrial Integrated Simulation Environment*, que é um simulador estacionário de processo, baseado em equações, contendo a maioria das operações unitárias presentes na indústria química e petroquímica, também em processos de geração de energia e cogeração.

O iiSe possui um banco de dados de propriedades físicas e termodinâmicas de mais de 1200 compostos, o qual pode ser acessado através de linhas de comando no MatLab, proporcionando uma integração completa, com valores atualizados passo a passo, entre as propriedades necessárias e o solucionador.

3.5.2 Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional-group activity coeficientes) é um sistema semi-empírico de predição da atividade para mistura não ideias. Para isso, ele utiliza parâmetros binários de interação entre os grupos funcionais presentes na molécula de interesse da mistura líquida com as demais. Por utilizar a interação entre cada um dos grupos, a atividade de cada um dos componentes da mistura pode ser calculada. Essa informação é utilizada então para obter dados acerca do equilíbrio líquido, que é muito proveitoso em vários cálculos termodinâmicos, como em projeto de reatores e cálculos de destilação. A tabela de parâmetros escolhida foi a UNIFAC (Do).

Para o cálculo das outras propriedades, como densidade, calor específico e volume molar, utilizou-se a equação de estado de Redlich-Kwong (RK).

3.6 Formulação do Problema

O estudo de caso será conduzido de forma a encontrar a máxima fração possível de isobuteno na alimentação do reator que permite manter a conversão compatível com a operação do restante da área, além de manter a temperatura do leito abaixo da temperatura máxima sugerida pelo fornecedor da resina, evitando assim sua degradação e perda de atividade.

O modelo será validado frente a cinco pontos de operação distintos, e após será variada a fração de isobuteno alimentado e coletadas a conversão e temperatura máxima do leito.

Para os pontos onde for observada temperatura máxima acima da permitida, será feito o ajuste da vazão de água de resfriamento, dentro dos limites de operação da bomba.

4 Apresentação e discussão dos Resultados

Este capítulo terá como tema a apresentação dos resultados de validação do modelo, bem como o estudo de caso proposto e suas nuances, visando apresentar os valores obtidos com clareza e mantendo a comparação sempre que possível com a planta real.

4.1 Validação do modelo

Para a validação do modelo foram escolhidos 5 pontos de operação distintos, em que a unidade operou produzindo MTBE com a resina atual, sendo que a principal diferença se deu no teor de isobuteno (entre 25% e 52%) na carga da unidade e na vazão total da carga (entre 18 e 30 t/h). O teor de isobuteno na entrada e na saída do reator são obtidos através de analisadores em linha. Cada parâmetro acompanhado e seu erro para o valor encontrado em simulação, explicitados por caso, encontram-se na Tabela 4.1. O erro é calculado pela equação 4.1, onde V é a variável de interesse.

$$Erro = \frac{V_{observado} - V_{teórico}}{V_{observado}} * 100 \quad (4.1)$$

Tabela 4.1: Comparação entre os dados reais e os simulados.

Caso	Erro sobre valor coletado	
	Conversão	Temperatura de saída do leito
1	1,22%	-6,29%
2	3,49%	-13,16%
3	0,44%	-7,70%
4	2,25%	-7,94%
5	2,81%	-7,78%

É possível observar que o erro sobre a conversão calculada, principal fator de acompanhamento e o que possui medição mais confiável é menor que 4% para todos os casos. O caso 2 apresentou comportamento fora da curva pois é um ponto limite, onde a carga estava muito baixa e seu teor de isobuteno também, portanto nota-se que modelo perde precisão nesta ocasião.

O erro indicado na temperatura de saída do leito é negativo e possivelmente deve-se ao não isolamento térmico do reator, pois foi desconsiderada a troca com o meio ambiente. Como a temperatura de operação é sempre maior que de 45 °C, o reator está praticamente sempre perdendo calor para o meio. Além disso, o coeficiente global de transferência de calor foi estimado com base em dados históricos, o que deve ser fonte de erro.

4.2 Resultados preliminares

A primeira etapa do estudo consistiu em encontrar a taxa reação que melhor representava o perfil sugerido pelo projetista, além de fornecer valores finais que coincidiam com os valores encontrados em planta.

O modelo que se mostrou mais coerente foi o de LHHW, cujos resultados são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam o perfil de temperaturas da camisa em configuração co-corrente e contracorrente, respectivamente.

Figura 4.1: Conversão de isobuteno em função do comprimento do reator.

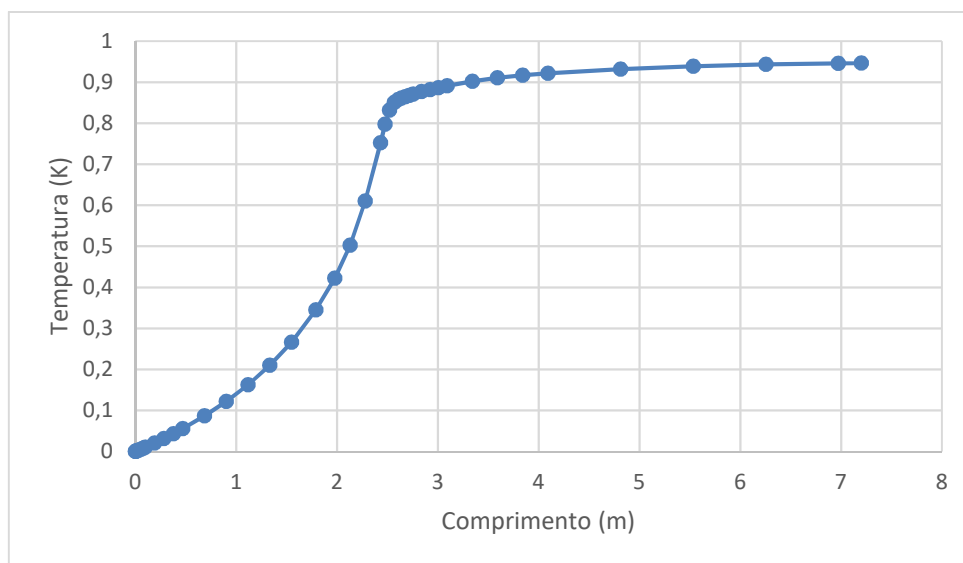


Figura 4.2: Temperatura ao longo do leito do reator.

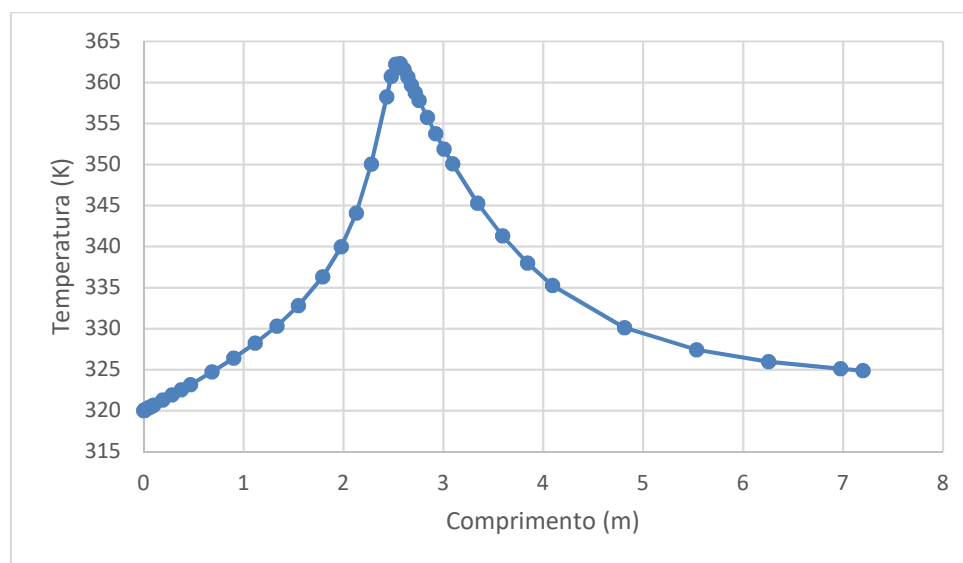
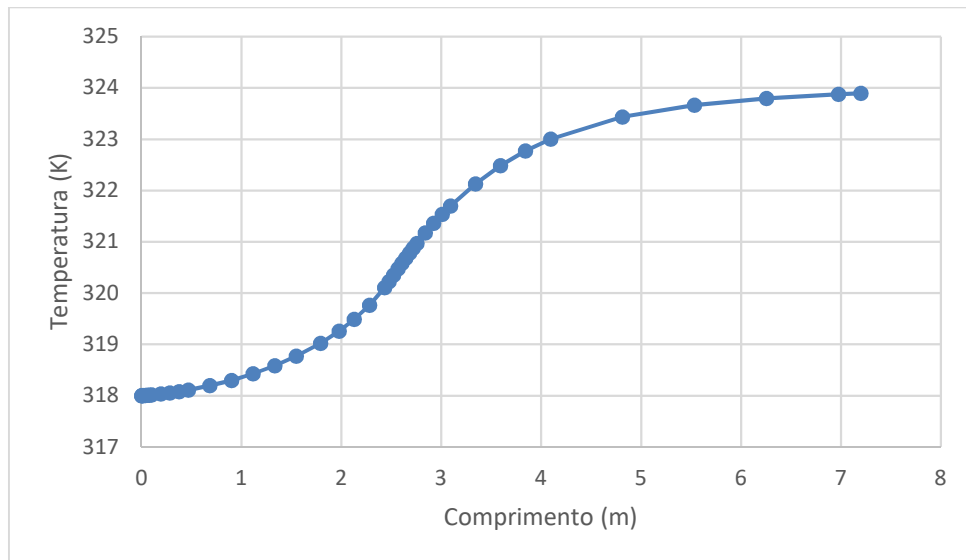
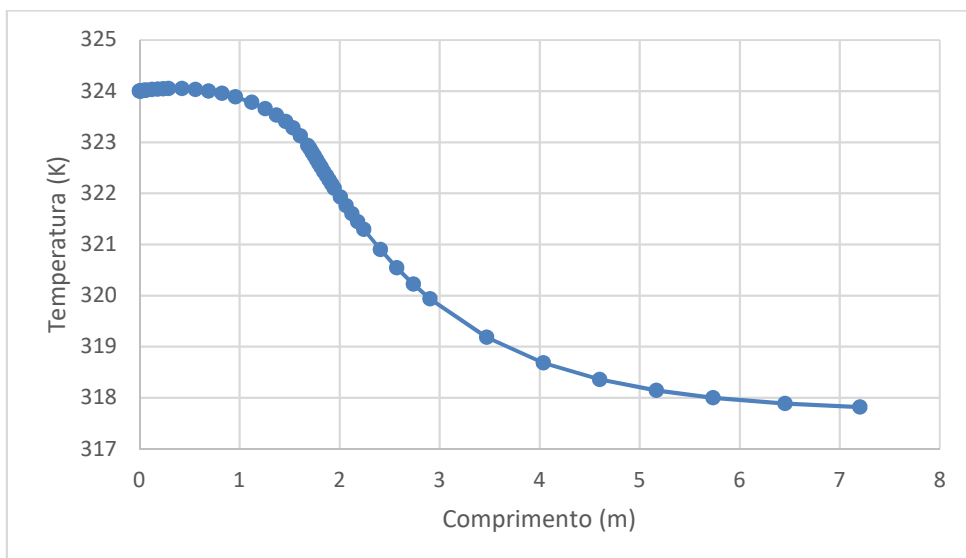


Figura 4.3: Temperatura do lado do casco do reator em configuração co-corrente.**Figura 4.4:** Temperatura do lado do casco do reator em configuração contracorrente.

A simulação da temperatura da água de resfriamento para a configuração em contracorrente foi motivada pela possibilidade de se operar nesse modo quando a campanha da área está no final. Nesta situação ocorreria um deslocamento do pico da temperatura para o fim do reator, devido à desativação da porção inicial de resina, e assim a troca térmica seria mais efetiva. Entretanto todas as outras análises serão realizadas na configuração co-corrente, que é a indicada para esse tipo de operação e sobre a qual há mais informações.

4.3 Sensibilidade ao teor de isobuteno

Para a análise de qual seria o teor de isobuteno limite na carga do reator, escolheu-se o ponto de operação praticado na planta com maior carga e com a vazão de água de resfriamento no máximo. Nesta condição variou-se o teor de isobuteno, mantendo a razão molar de metanol fixa em 1.02 vezes o número de mols de isobuteno, e foram registrados os valores de conversão e temperatura máxima do leito. Estas informações podem ser vistas nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2: Parâmetros para análise de sensibilidade

Carga máxima C4's	30,1 t/h
Vazão máxima de água de resfriamento	325 m ³ /h

Tabela 4.3: Valores observados na análise

Isobuteno na carga (fração molar)	0,45	0,55	0,65	0,75	0,8
Temperatura máxima no leito (K)	369,0	380,6	388,9	394,9	397,3
Conversão	0,957	0,960	0,961	0,959	0,963
isobuteno na saída (fração molar)	0,019	0,022	0,026	0,031	0,030

Através da Tabela 4.3 é possível ver que o reator consegue manter a conversão, mesmo com teores mais altos de isobuteno. O ponto limitante é a temperatura máxima atingida no leito que não deve ultrapassar os 120 °C (393 K). Assim o teor máximo, calculado por iterações sucessivas, foi de 0,72 (fração molar), que atingiu a temperatura de 392,9 K.

As figuras 4.5 e 4.6 trazem os perfis calculados de conversão e temperaturas do leito, respectivamente.

Figura 4.5: Perfil de conversão para as diversas frações molares de Isobuteno na carga testadas na análise.

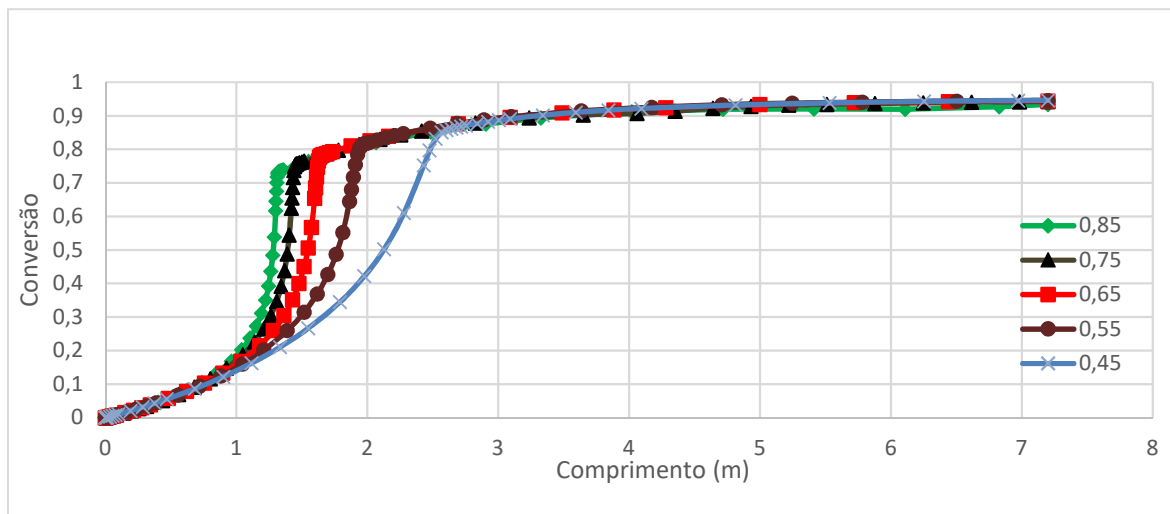
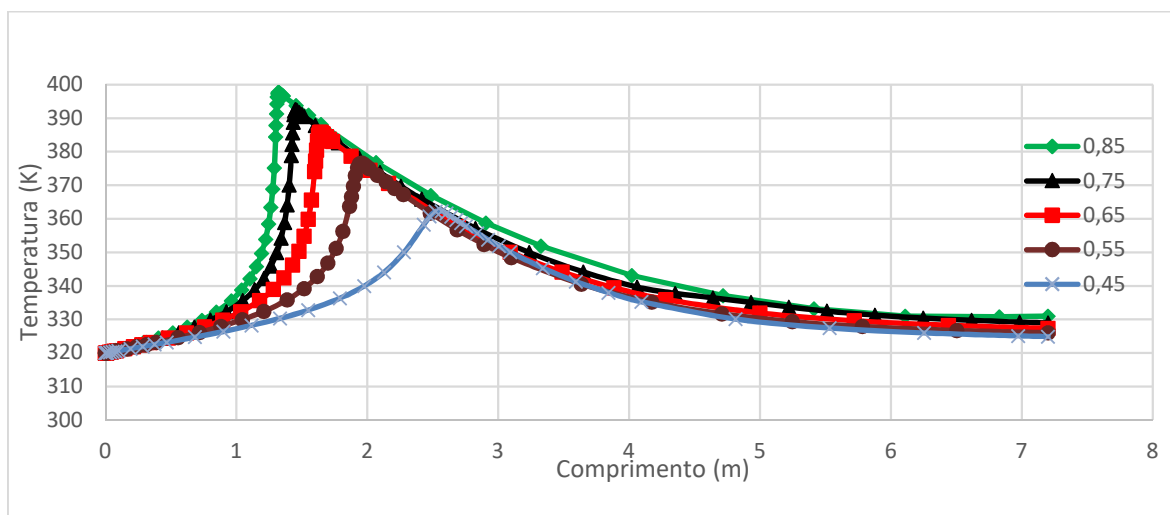


Figura 4.6: Perfil de temperaturas para as diversas frações molares de Isobuteno na carga testadas na análise.



A análise das figuras 4.5 e 4.6 permite concluir que o aumento do teor de isobuteno eleva o pico de temperatura, o que era esperado, ocasionando uma reação mais rápida. Entretanto, como o reator é muito maior que o necessário, a conversão se mantém constante para os diversos valores testados.

Assim, o que limita o teor de isobuteno na carga é a transferência de calor e não a conversão. Sabendo-se que a temperatura limite para esta resina é de 120 °C (393 K), o teor máximo de isobuteno teórico seria de 75% (massa) na carga, se forem mantidos este fluido de troca térmica e esta taxa mássica.

4.4 Reações secundárias

Os perfis de concentração para os produtos secundários podem ser vistos nas figuras 4.7 a 4.10. Neste caso são apresentados os valores para a situação de maior concentração de isobuteno na carga, que gera temperatura mais alta no leito, que por sua vez, é a condição que favorece a formação de subprodutos.

Figura 4.7: Concentração de DIB

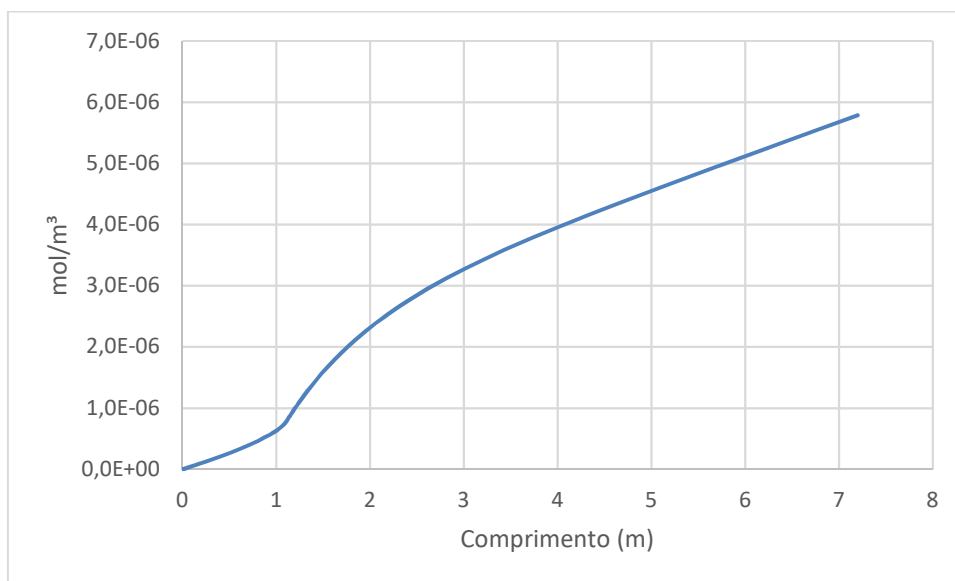


Figura 4.8: Concentração de TIB

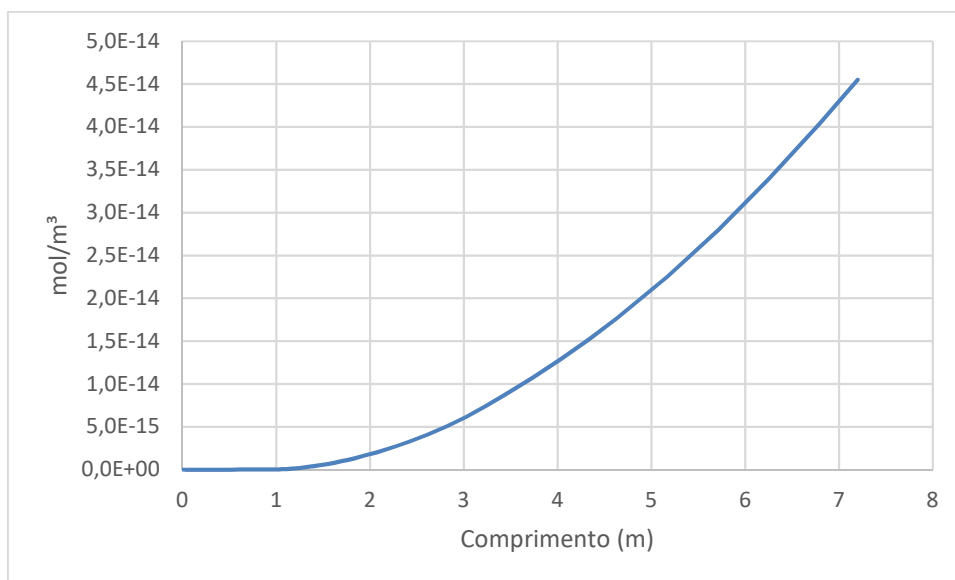
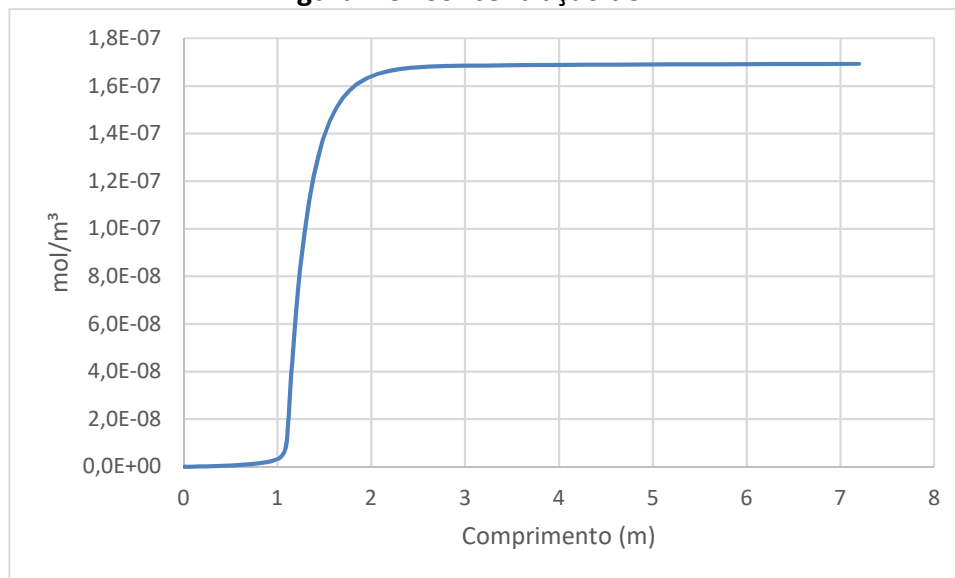
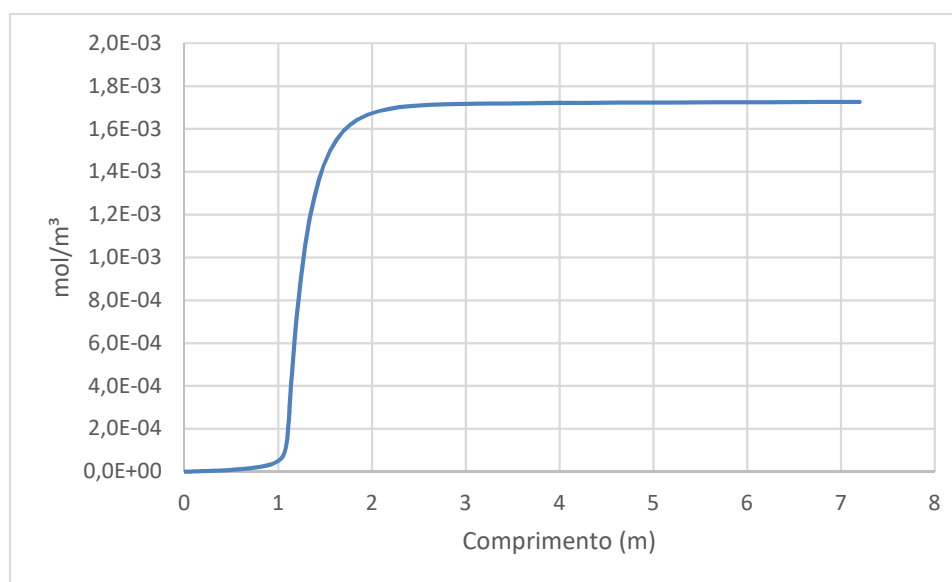
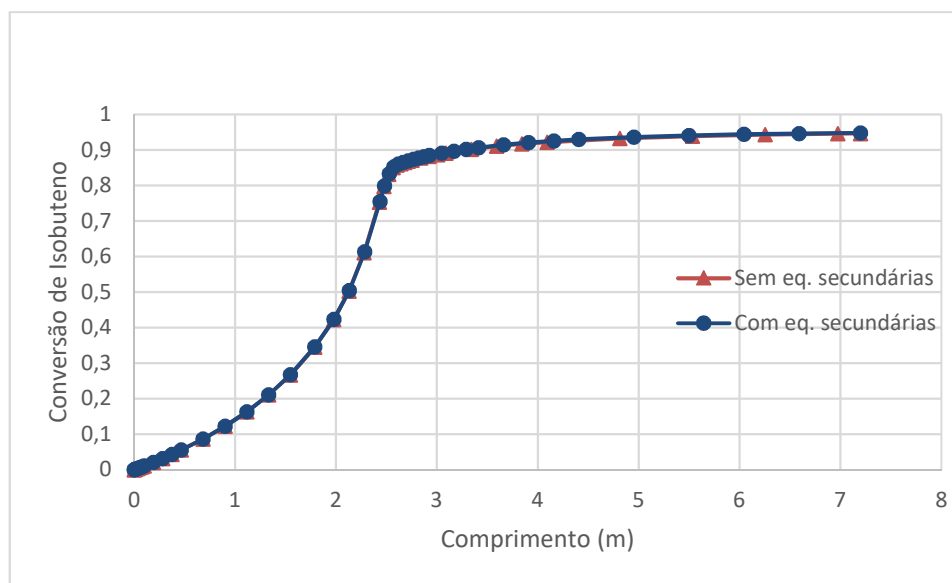


Figura 4.9: Concentração de DME**Figura 4.10:** Concentração de TBA

É interessante notar como o pico de temperatura que acontece em torno de 1,5 m afeta as concentrações dos subprodutos, especialmente TBA e DME, ocorrendo um brusco aumento no seu valor, nessa mesma região, quando a energia suplanta a energia de ativação das espécies envolvidas. Quanto ao DIB e ao TIB, essa influência não é percebida.

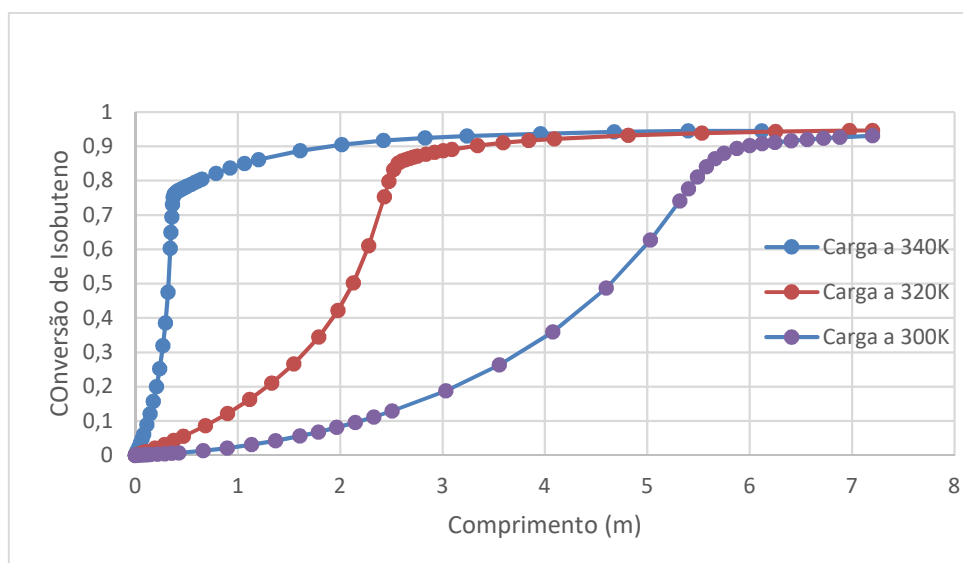
A conversão de isobuteno se altera muito pouco, mantendo os mesmos patamares encontrados anteriormente. A Figura 4.11 compara os dois momentos, com e sem equações secundárias (para uma mesma condição de operação).

Figura 4.11: Influência das reações secundárias na conversão do isobuteno

4.5 Outras possibilidades para a operação

Passa-se a discutir as possíveis consequências da variação da temperatura da carga, temperatura do fluido de troca térmica e do próprio fluido.

A Figura 4.12 retrata a importância da temperatura da carga, influenciando diretamente na velocidade de reação. Essa figura pode servir de embasamento para tomada de decisão durante a operação. Se houvesse desativação da resina, um aumento de temperatura poderia manter a conversão. Por outro lado, se a carga estiver muito concentrada e existir o risco de um disparo ou ponto quente, a redução da temperatura preveniria tais problemas.

Figura 5.12: Influência da temperatura da carga na conversão.

A temperatura da água utilizada no resfriamento influencia diretamente na capacidade de retirada de calor do leito e, conseqüentemente, em sua temperatura e conversão. Como pode ser visto nas figuras 4.13 e 4.14, existe uma temperatura limite que poderia inibir em parte a reação. Essa temperatura é regulada pela planta e pode ser utilizada como parâmetro de ajuste a depender do arranjo existente, o que não foi objeto de estudo deste trabalho.

Figura 4.13: Influência da temperatura da água de resfriamento na conversão

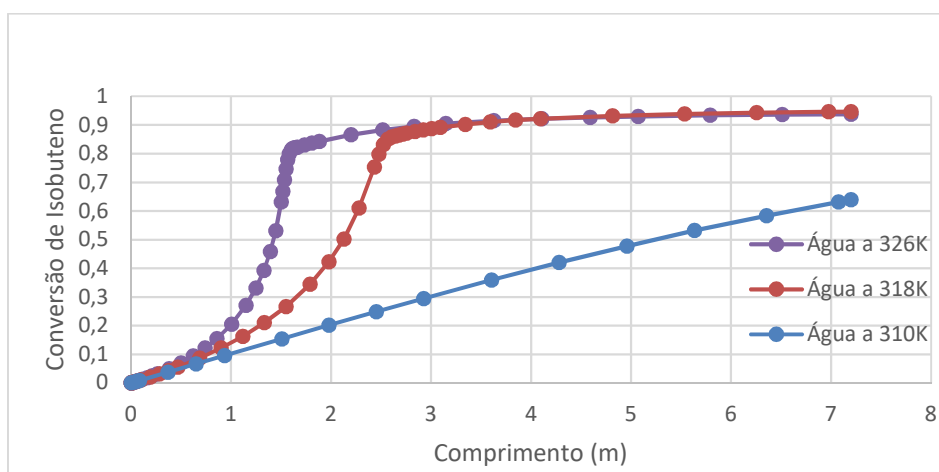
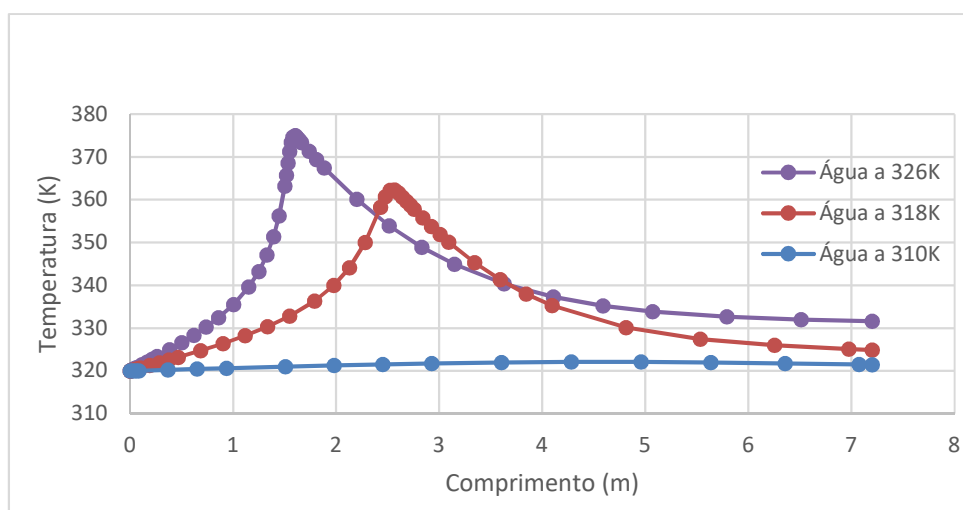
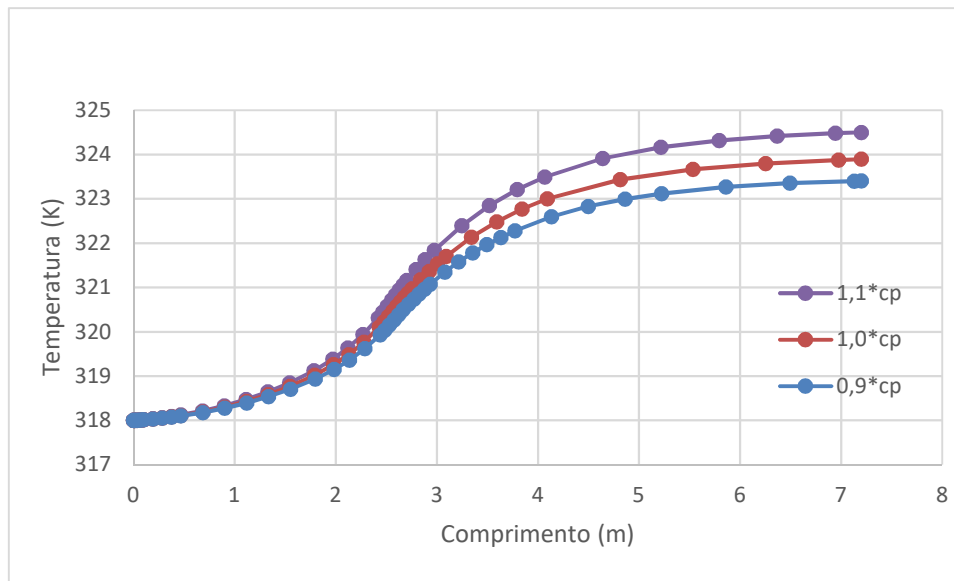


Figura 4.14: Influência da temperatura da água de resfriamento na temperatura do leito



A variação do calor específico do fluido utilizado no resfriamento do reator, refletindo as conseqüências de sua possível troca, também foi estudada (10% para mais e para menos). Na Figura 5.15 nota-se que a mudança foi pequena, cerca de 1 °C. A variação na conversão e na temperatura do leito que essa mudança ocasiona é demasiada pequena, de forma que não será representado ou discutida tal influência.

Figura 4.15: Influência do calor específico (c_p) do fluido de resfriamento na temperatura

5 Conclusões e sugestões para futuros trabalhos

Este capítulo condensa as conclusões que o trabalho permitiu e as sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

O modelo proposto é capaz de prever muito bem a conversão de isobuteno, com erros aceitáveis na temperatura. Assim, poderá ser utilizado para apoiar as decisões de operação. No entanto, cabem melhorias: como a taxa de reação e seus parâmetros foram obtidos para uma resina diferente da empregada na planta, a estimação dos parâmetros da taxa, para este reator em especial, poderia trazer benefícios.

As taxas de reações secundárias apresentam resultados satisfatórios e condizentes com a realidade vista em planta. Salienta-se, no entanto, que suas taxas de reação foram propostas por diferentes autores, sendo desconsiderada a influência que a presença de uma reação possa ter sobre a outra, o que pode levar a erros em casos não explorados neste trabalho.

O teor máximo de isobuteno encontrado para uma carga de 30,1 t/h foi de 71,5%, mantendo a temperatura do leito abaixo dos 120 °C sugeridos pelo fabricante da resina, protegendo-a assim contra desativação por sobretemperatura.

Com o teor máximo de isobuteno a carga total (considerando metanol) chega a 41,5 t/h, ficando abaixo da carga máxima indicada pela projetista, de 41,9 t/h. Assim, uma análise de fluidização e/ou de pressão sobre as partículas deveria ser conduzido para validar tal valor de projeto e estimar a vazão máxima do equipamento.

O reator poderia operar com teores maiores de isobuteno na carga se as temperaturas da água de resfriamento e da carga pudessem ser manipuladas.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir listam-se algumas sugestões para trabalhos futuros. Essas ideias foram coletadas durante a construção do modelo e discussões com colegas, engenheiros e orientadora, sendo algumas de grande importância para a empresa em questão.

Considerar a perda de carga no leito.

Simular o reator em um *software* que possibilite um cálculo mais exato para a troca térmica.

Incorporar a desativação no modelo do reator, de modo a poder estimar a duração da campanha.

Realizar análise do restante da unidade para cargas diferenciadas, validando ou não a capacidade do processamento e quais equipamentos necessitariam de uma melhoria para viabilizar processamento.

Realizar análise de sensibilidade para contaminantes na carga e sua influência nas reações secundárias, como uma matéria prima contendo altas concentrações de água.

6 Referências

Duan Z., Li S., Wang L., Cheng Y., Wang J., Zhang J. *Simulation of Tert-Butyl Alcohol Forming Process by Slurry Catalytic Distillation with Custom Kinetic Program*. Advances in Chemical Engineering and Science 6 (2016) 140-148;

Fité C., Tejero J., Iborra M., Cunill F., Izquierdo F. *Enhancing MTBE Rate Equation by Considering Reaction Medium Influence*. AIChE Journal Vol 44 No 10 (1998) 2273 – 2279;

Hosseininejad S., Afacan A., Hayes R.E. *Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether*. Chemical engineering research and design 90 (2012) 825 – 833;

Tong L., Chen L., Ye Y., Qi Z. *Kinetic studies on the dimerization of isobutene with Ni/Al₂O₃ as a catalyst for reactive distillation process*. Chinese Journal of Chemical Engineering 23 (2015) 520 – 527;

Zhang T., Datta R. *Integral Analysis of Methyl tert-Butyl Ether Synthesis Kinetics* Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 730 – 740;

APÊNDICE A

```
function dcdw = pfr(l,x)
```

```
%Espécies envolvidas: a = Isobuteno b = Metanol c = MTBE
```

```
%d = Inerte(buteno1) e = água dib = diisobuteno tib = triisobuteno DME = dimetileter
```

```
TBA = tercbutilalcool
```

```
%características do Reator
```

```
L = 7.2; %comprimento do tubo (m)
```

```
Di = 1.12*0.0254; %diâmetro interno do tubo (m)
```

```
Ac = pi()*(Di/2)^2; %área transversal do tubo (m)
```

```
rhoc = 840; %densidade do cat (kg/m³)
```

```
rholeito = rhoc/(1.25^3); %corrigido pelo inchamento da resina, o qual aumenta o raio em 25%
```

```
% carga composta de 2 correntes: C4 (isobuteno e inerte) e Metanol
```

```
w = 30100/2100/3600; %carga C4 kg/s POR TUBO
```

```
thetaB = 1.02; %rel molar de MeOH
```

```
a0 = 0.45; %fração de IB na carga (mássica)
```

```
wa = w*a0; %massa de IB na carga
```

```
MMA= 56.11; %massa molar IB
```

```
MMD = 56.1072; %massa molar 1-buteno
```

```
Fa0=wa/MMA*1000; %mols de IB na carga
```

```
Fd = w*(1-a0)/MMD*1000; %mols de inerte
```

```
Fb0=Fa0*thetaB; %mols de MeOH na carga
```

```
Fc0 = 0; %mols de MTBE na carga
```

```
Fe0 = 2.53/2100; %mols de água na carga (oriundos da corrente de met)
```

```
%formação do vetor de variáveis para solucionador
```

```
xa = x(1,1); %conversão de a
```

```
xb = x(2,1); %conversão de b
```

```
xe = x(3,1); %conversão de e
```

```
cdib = x(4,1); %concentração de dib
```

```
ctib = x(5,1); %concentração de tib
```

```
cdme = x(6,1); %concentração de DME
```

```
ctba = x(7,1); %concentração de TBA
```

```
T = x(8,1); %temperatura do leito
```

```
Ta = x(9,1); %temperatura dá água de resfriamento
```

```
%cálculo de frações e componentes
```

```
Fa=Fa0*(1-xa); %vazão molar instantânea de a
```

```
Fb = Fb0*(1-xb); %vazão molar instantânea de b
```

```
thetaC = Fc0/Fa0; % proporção de c na carga
```

```
thetaE = Fe0/Fb0; % proporção de e na carga
```

```
Fc = Fa0*(thetaC + xa); %vazão molar instantânea de c
```

```
Ft = Fa+Fb+Fc+Fd+Fe0; %vazão molar instantânea de móis totais
```

```
za = Fa/Ft; %fração molar de a
```

$z_b = F_b/F_t$; %fração molar de b
 $z_c = F_c/F_t$; %fração molar de c
 $z_d = F_d/F_t$; %fração molar de d
 $z_e = F_{e0}/F_t$; %fração molar de e

%chamada da função iise, que retornará as propriedades escolhidas
 $[iiser] = iise2(z_a, z_b, z_c, z_d, z_e, T)$;

$\rho = iiser(1)$; %densidade da mistura (kg/m³)
 $c_p = iiser(2)$; %cp da mistura (j/mol.K)
 $v_l = iiser(3)$; %volume molar da mistura (m³/mol)
 $a_B = iiser(4)$; %atividade de a
 $a_{MeOH} = iiser(5)$; %atividade de b
 $a_{MTBE} = iiser(6)$; %atividade de c

%calculo de concentrações de interesse
 $c_a = F_a/(F_t \cdot v_l)$; %concentração de a mol/m³
 $c_b = F_b/(F_t \cdot v_l)$; %concentração de b mol/m³
 $c_{e0} = F_{e0}/(F_t \cdot v_l)$; %concentração inicial de e mol/m³
 $c_e = c_{e0} \cdot (1 - x_e)$; % concentração de e

%reação de formação de MTBE

$A_0 = (6.3 \cdot 10^{12}/3600) \cdot \rho_{holeito} \cdot 1000$; %constanten pré exponencial (mol/s.m³)
 $E = 85400$; % Energia de ativação (j/mol.K)
 $K_{eq} = A_0 \cdot \exp(-E/(8.314 \cdot T))$; %constante cinética (mol/s.m³)
 $K_{MTBE} = \exp(-13.482 + 4388.7 \cdot (T^{-1}) + 1.2353 \cdot \log(T) - 0.013849 \cdot T + 2.5923 \cdot 10^{-5} \cdot (T^2) - 3.1881 \cdot 10^{-8} \cdot (T^3))$; %constante de equilibrio
 $r_a = -K_{eq} \cdot ((a_B \cdot z_a / (a_{MeOH} \cdot z_b)) - (1/K_{MTBE}) \cdot (a_{MTBE} \cdot z_c / ((a_{MeOH} \cdot z_b)^2)))$; %equação da taxa (mol/s.m³)

%reação de oligomerização do isobuteno

$k_{dib} = 0.58$; %constante de equilíbrio DIB
 $k_{tib} = 180.15$; %constante de equilíbrio TIB
 $k_1 = 1.4 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-23880/(8.314 \cdot T)) \cdot \rho_{holeito}$; % constante cinética DIB em mol/m³.s
 $k_2 = 3.02 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-12130/(8.314 \cdot T)) \cdot \rho_{holeito}$; % constante cinética TIB em mol/m³.s
 $r_1 = -k_1 \cdot c_a^2 / ((c_a + k_{dib} \cdot c_{dib} + k_{tib} \cdot c_{tib})^2)$; %taxa de reação de formação de DIB
 $r_2 = -k_2 \cdot k_{dib} \cdot c_a \cdot c_{dib} / ((c_a + k_{dib} \cdot c_{dib} + k_{tib} \cdot c_{tib})^2)$; % taxa de reação de formação de TIB

%DME

$k_3 = 6.12E7 \cdot \exp(-98000/(8.314 \cdot T)) \cdot \rho_{holeito}$; %constante cinética DME em mol/m³.s
 $k_{mkw} = \exp(-6.46 + 2964/T)$; %constante de equilíbrio
 $r_3 = -(1/(k_3^{0.5}) + 1/(k_3^{0.5}) \cdot k_{mkw} \cdot (c_e/c_b))^{-2}$; %taxa de reação de DME

%TBA

```

k4 = 4.3409E12*exp(-122356.182/(8.314*T))*rhoIeito; %constante cinética TBM em
mol/l.s
kt = exp(6311.42/T-22.731); %constante de equilíbrio TBA
kw = exp(7.0143-5504.15/T); % constante de equilíbrio água
r4 = -k4*(ca*ce-ctba/kt)/((1+kw*ce)^2)/1000; %taxa de formação de TBA em mol/m³.s

% parâmetro de energia
Ua = (15000000/3600)*4.18; %capacidade de troca térmica do tubo em j/m².K.s vezes a
(área de troca/volume reator)
deltaHR = -36900; %calor de reação em j/mol

%parâmetros água de resfriamento
mh2o = 300000/2100/3600; %vazão mássica por tubo em kg/s
Cph2o = 4.18*mh2o*1000; %Cp do fluido em j/s

%equações diferenciais a serem resolvidas

dxadl = (-ra-2*r1-r2-r4)*Ac/Fa0;
dxbdl = (-ra-r3)*Ac/Fb0;
dxedl = -(r4-r3)*Ac/ce0;
dcdibdl = -(r1-r2)*Ac;
dctibdl = -(r2)*Ac;
dcdmedl = -r3*Ac;
dctbadl = -r4*Ac;
dTdl = (Ua*Ac*(Ta-T)+ra*Ac*(deltaHR))/(cpl*Ft);
dTadl = Ua*Ac*(T-Ta)/Cph2o;

%report da função
dcdw = [dxadl;dxbdl;dxedl;dcdibdl;dctibdl;dcdmedl;dctbadl;dTdl;dTadl];

E a função de chamada com as condições iniciais:

T0 = 320; % temperatura da carga 47 °C
xa0 = 0;
Ta0 = 318; %temperatura da agua de resfriamento com set em 45 °C
ctib0 = 0;
xb0 = 0;
xe0 = 0;
cdib0 = 0;
ctba0 = 0;
cme0 = 0;

lf = 7.2;
x0 = [xa0;xb0;xe0;cdib0;ctib0;cme0;ctba0;T0;Ta0];
[l,x] = ode15s('fiise2',[0 lf],x0);

```