

## **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO REATIVA (METÁTESE DO 2-PENTENO)**

Vilmar Steffen, Edson Antonio da Silva(Orientador/UNIOESTE), e-mail:  
eq.vilmar@bol.com.br.

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Centro de Engenharia e Ciências  
Exatas – Toledo – PR.

**Palavras-chave:** destilação reativa, modelagem, simulação.

### **Resumo**

Neste trabalho foi empregado o modelo matemático de estágios em equilíbrio termodinâmico e químico para descrever o comportamento de uma coluna de destilação reativa em regime permanente. A solução da modelagem de colunas de destilação reativa de estágios em equilíbrio químico apresenta uma grande dificuldade no que diz respeito a um conjunto de equações algébricas não lineares. Foi elaborada uma rotina de cálculo para colunas de destilação reativa obedecendo ao modelo citado, esta rotina foi testada utilizando o exemplo da metátese de 2-penteno. O programa utilizado foi o FORTRAN, sendo que todos os códigos foram gerados manualmente, ou seja, não foram utilizadas rotinas prontas de cálculo. A rotina de cálculos inicia com um método que gera boas estimativas iniciais, o que é um dos requisitos para que se obtenha a convergência de sistema de equações algébricas não lineares. Os resultados obtidos com a simulação foram semelhantes aos disponíveis na literatura.

### **Introdução**

Destilação reativa é a combinação de reação e separação por destilação em um único equipamento (geralmente estes processos acontecem separadamente e em seqüência nas indústrias de processos químicos). Combinar estas duas importantes funções aumenta o desempenho global da linha de produção. Mas, é obvio que, nem todos os processos de reação química seguidos de separação por destilação têm seu desempenho melhorado com esta integração, portanto, para que tal integração seja realizada é necessário um estudo prévio da possibilidade de se reunir estes processos em um só equipamento.

A destilação reativa é potencialmente um processo alternativo atrativo para reação em fase líquida convencional que exibem uma ou mais destas características: reação química limitada pelo equilíbrio, reações exotérmicas, mau uso das matérias-primas devido a perdas por seletividade ou excessiva complexidade no fluxograma (Chen et al. ,2000).

A destilação reativa é normalmente aplicada a sistemas nos quais as volatilidades relativas dos reagentes e dos produtos são tais que os produtos

podem ser facilmente removidos da mistura reativa enquanto mantém os reagentes dentro da coluna (Luyben, 2006).

O processo de destilação reativa enquadra-se nos chamados “processos intensificados”. A expressão “intensificação de processos” se refere às tecnologias que substituem equipamentos grandes, onerosos e com alto consumo de energia por outros menores, mais baratos e mais eficientes, ou por processos que combinem múltiplas operações em um menor número de unidades ou, ainda, em uma única unidade. Assim, este conceito emerge como uma nova filosofia de projeto, a qual se aplica tanto a novos tipos de equipamentos (hardware), quanto a novas técnicas de processamento e a métodos de desenvolvimento de processos e/ou unidades industriais (software) (Reis, 2006).

Os processos de destilação reativa comercial têm demonstrado reduções no capital de investimento e/ou consumo de energia. É difícil trazer um novo processo de destilação reativa para linhas de produção por causa da complexidade no projeto, síntese e operabilidade do processo de destilação reativa resultante da interação da reação e destilação. A análise do processo e operabilidade é efetivamente tratada através da simulação. Como a coluna de destilação tem vários parâmetros que podem ser controlados a simulação é uma importante ferramenta para a otimização do equipamento.

Nas últimas décadas foram desenvolvidos vários algoritmos para simulação de colunas de destilação com diferentes graus de precisão e conseqüentemente de dificuldades, mas estes algoritmos não fornecem um procedimento para a obtenção de estimativas iniciais. A convergência de um algoritmo para simulação de colunas de destilação reativa depende das estimativas iniciais. Portanto, foi desenvolvido nesta pesquisa algoritmo para solução da modelagem de colunas de destilação reativa com um procedimento de obtenção de estimativas iniciais razoáveis que facilitem a convergência do método.

## **Modelagem Matemática**

A coluna de destilação na qual foi desenvolvido o modelo matemático possui um refeedor parcial, um condensador total e uma entrada de alimentação, conforme ilustrado na Figura 1. A coluna tem  $N_p$  estágios, sendo que o primeiro estágio é o condensador total e conseqüentemente o último é o refeedor parcial.

As principais considerações na construção do modelo foram:

- Equilíbrio de fases e químico em cada estágio;
- Não ocorre reação no refeedor e condensador;
- Cinética de reação em fase líquida dominante;
- Pressão constante ao longo de toda a coluna;
- Capacidade calorífica da coluna desprezível;
- Cada estágio comporta-se como um CSTR, ou seja, as correntes de saída têm as mesmas características do estágio;
- Regime permanente.

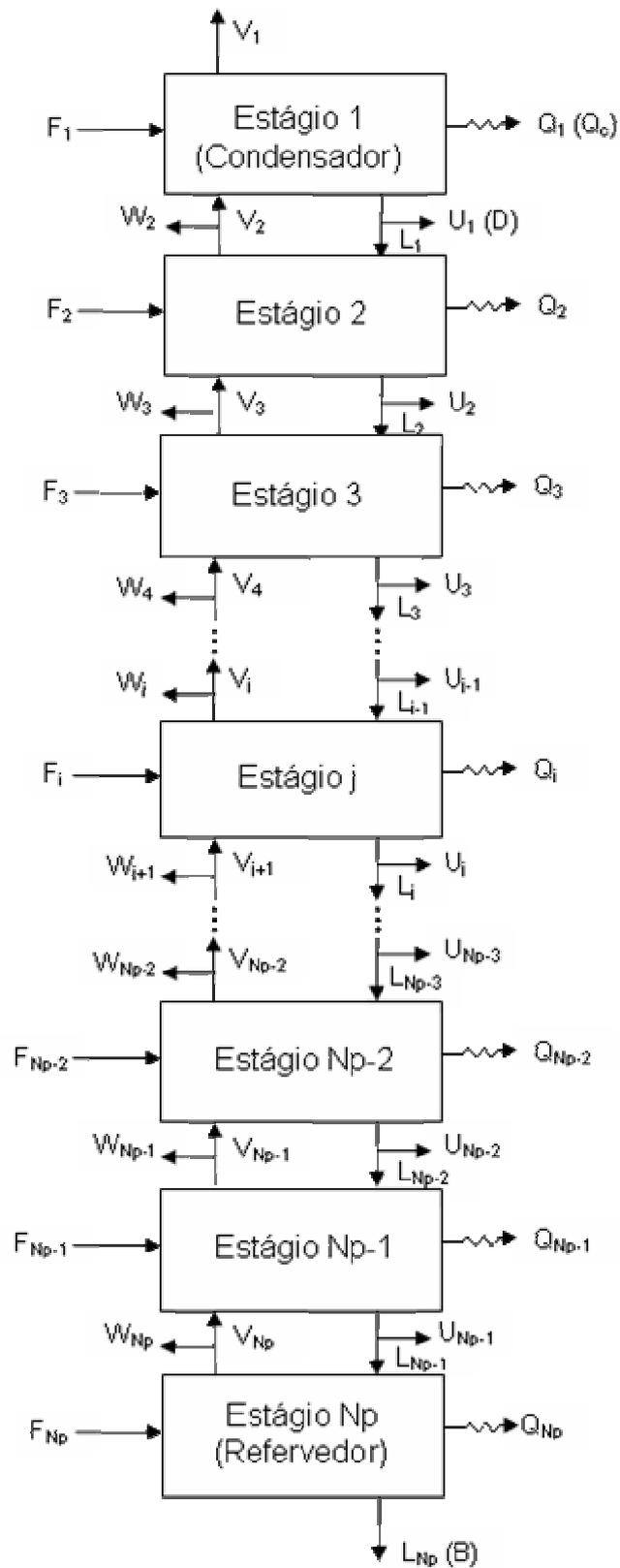


Figura 1 – Esquema da coluna de destilação modelada.

Na modelagem matemática da coluna foram realizados balanços de energia e molar global e para cada componente em cada um dos estágios da coluna. Na coluna em estudo, não existe saída de vapor no estágio 1 (condensador total), logo,  $V_1=0$ .

Para a fase vapor foi usada a equação de Peng-Robinson e para a fase líquida o método UNIFAC.

A seguir são apresentadas as equações de balanço e equilíbrios utilizados na modelagem da coluna.

Balanço molar Global:

$$\sum_{j=1}^{Np} (F_j + R_j) = B + D + V_1 + \sum_{j=2}^{Np} W_j + \sum_{j=2}^{Np-1} U_j \quad (01)$$

Balanço molar:

Para  $j = 1, \dots, Np-1$

$$L_j = V_{j+1} - V_1 - D + \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=2}^j (R_m - U_m - W_m) \quad (02)$$

$$L_{Np} = B \quad (03)$$

Balanço molar por componentes:

Para  $j=1$

$$[V_1 \cdot K_{i,1} + L_1 + D] \cdot x_{i,1} - [V_2 \cdot K_{i,2}] \cdot x_{i,2} = F_1 \cdot z_{i,1} \quad (04)$$

Para  $j = 2, \dots, Np-1$

$$[L_{j-1}] \cdot x_{i,j-1} - [(U_j + L_j) + (W_j + V_j) \cdot K_{i,j}] \cdot x_{i,j} + [V_{j+1} \cdot K_{i,j+1}] \cdot x_{i,j+1} = -F_j \cdot z_{i,j} - \sum_{l=1}^{Nr} V_{i,l} \cdot \xi_{l,j} \quad (05)$$

Para  $j=Np$

$$L_{Np-1} \cdot x_{i,Np-1} - [B + (W_{Np} + V_{Np}) \cdot K_{i,Np}] \cdot x_{i,Np} = -F_{Np} \cdot z_{i,Np} \quad (06)$$

Balanço de energia:

$$\alpha_j \cdot V_j + \beta_j \cdot V_{j+1} = \gamma_j \quad (07)$$

Onde:

$$\alpha_j = h_{j-1} - H_j \quad (08)$$

$$\beta_j = H_{j+1} - h_j \quad (09)$$

$$\gamma_j = Q_j + F_j \cdot (h_j - h_{Fj}) + W_j \cdot (H_j - h_j) + R_j \cdot h_j + \left[ \sum_{m=1}^{j-1} (F_m) - \sum_{m=2}^{j-1} (U_m + W_m - R_m) - V_1 - D \right] \cdot (h_j - h_{j-1}) \quad (10)$$

Destilado e produto de fundo:

$$D^{(k)} = \frac{V_2^{(k)} + F_1 - V_1}{r_D + 1} \quad (11)$$

$$B^{(k)} = \frac{V_{Np}^{(k)} + W_{Np}}{r_B} \quad (12)$$

Equilíbrio de fases:

$$K_{i,j} = \frac{\gamma_{i,j} \cdot P_{i,j}^{sat} \cdot \phi_i^{sat}}{P_{col} \cdot \hat{\phi}_i^V} \cdot \exp\left(\frac{V_i^L}{R \cdot T} \cdot (P - P_{i,j}^{sat})\right) \quad (13)$$

Equilíbrio Químico:

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\sum_{i=1}^{Nc} \nu_i \cdot G_i^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (14)$$

$$K(T) = \left[\prod_{i=1}^n (x_i \cdot \gamma_i)^{\nu_i}\right] \cdot \exp\left(\frac{(P - P^o)}{R \cdot T} \cdot \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot V_i\right) \quad (15)$$

Para cálculo da pressão de vapor utilizou-se a equação de Antoine:

$$\ln(P^{sat}) = A - \frac{B}{T + C} \quad (16)$$

Cálculo das entalpias:

$$h_j = \sum_{i=1}^{Nc} x_{i,j} \cdot \left(h_i^{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_j} C_{pi}^L \cdot dT\right) + h_j^E \quad (17)$$

$$h_{Fj} = \sum_{i=1}^{Nc} z_{i,j} \cdot \left(h_i^{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_{Fj}} C_{pi}^L \cdot dT\right) + h_{Fj}^E \quad (18)$$

$$h_i^{ref} = h_i^o \quad (19)$$

$$h^E = -R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{\partial(G^E/R \cdot T)}{\partial T}\right]_{P,x} \quad (20)$$

$$H_j = \sum_{i=1}^{Nc} y_{i,j} \cdot \left(h_i^{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_j} C_{pi}^L \cdot dT + \Delta H_i^{vap}(T_j)\right) + H_j^R \quad (21)$$

$$H_{Fj} = \sum_{i=1}^{Nc} z_{i,j} \cdot \left(h_i^{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_{Fj}} C_{pi}^L \cdot dT + \Delta H_i^{vap}(T_{Fj})\right) + H_{Fj}^R \quad (22)$$

Equação de Clapeyron:

$$\Delta H^{vap} = T \cdot \Delta V^{vap} \cdot \frac{dP^{vap}}{dT} \quad (23)$$

Calores do condensador e refeedor:

$$Q_C = F_1 \cdot h_{F1} + V_2 \cdot H_2 - V_1 \cdot H_1 - (L_1 + D) \cdot h_1 \quad (24)$$

$$Q_R = \sum_{j=1}^{Np} F_j \cdot h_{Fj} - V_1 \cdot H_1 - L_{Np} \cdot h_{Np} - \sum_{j=1}^{Np-1} (Q_j + U_j \cdot h_j) - \sum_{j=1}^{Np} W_j \cdot H_j \quad (25)$$

Equação de recorrência:

$$F(T_j) = 1 - \sum_{i=1}^{Nc} K_{i,j} \cdot x_{i,j} \quad (26)$$

As equações de (01) até (26) representam a modelagem da coluna, mas para que esta modelagem apresente convergência é necessário que se disponha de boas estimativas iniciais.

Para uma boa estimativa inicial das temperaturas propõe-se um perfil linear entre o refeedor e o condensador; para tal usa-se a maior e a menor temperaturas de saturação dos componentes puros:

$$T_i = \frac{B_i}{A_i - \ln(P_{col})} - C_i \quad (27)$$

$$\Delta T = \frac{T_{max} - T_{min}}{Np} \quad (28)$$

$$T_j = T_{min} + j \cdot \Delta T \quad (29)$$

Para estimativa do grau de avanço considera-se que no estágio de alimentação a corrente de alimentação atinge o equilíbrio químico, com isto obtém-se um valor para o grau de avanço, então a partir deste valor calcula-se as estimativas iniciais para os graus de avanço em todos os estágios, onde o valor obtido será o máximo valor e ocorrerá no estágio de alimentação ( $j=ja$ ) e do estágio de alimentação até seus extremos o valor do grau de avanço sofre uma queda quadrática:

Para  $j=2, \dots, ja$

$$\xi_j = \xi_{ja} \cdot \frac{(j-1)}{(ja-1)^2} \quad (30)$$

Para  $j=ja+1, \dots, Np-1$

$$\xi_j = \xi_{ja} \cdot \frac{(Np-j)}{(Np-ja)^2} \quad (31)$$

Para estimativa inicial do destilado e produto de fundo considera-se que para cada mol líquido evaporado a mesma quantidade de vapor condensa, ou seja, a taxa de fluxo de líquido sofre influência apenas dos termos de alimentação e das saídas laterais. A partir desta consideração e Balanços molares globais para a fase líquida tem-se que:

$$B = \frac{r_D \cdot (F_1 - V_1) + (r_D + 1) \cdot \sum_{j=2}^{Np-1} (R_j - U_j) + \sum_{j=2}^{Np} [(r_D + q_j) \cdot F_j - r_D \cdot W_j]}{r_B + r_D + 1} \quad (32)$$

$$D = \frac{(r_B + 1) \cdot (F_1 - V_1) + r_B \cdot \sum_{j=2}^{Np-1} (R_j - U_j) + \sum_{j=2}^{Np} [(r_B + 1 - q_j) \cdot F_j - (r_B + 1) \cdot W_j]}{r_B + r_D + 1} \quad (33)$$

$$R_j = \sum_{l=1}^{Nr} \sum_{i=1}^{Nc} v_{i,l} \cdot \xi_{l,j} \quad (34)$$

Para estimativas de correntes de vapor utiliza-se novamente do fluxo equimolar entre as fases e balanços molar em cada estágio:

$$V_2 = (r_D + 1) \cdot D + V_1 - F_1 \quad (35)$$

Para  $j=3, \dots, N_p-1$

$$V_j = V_{j-1} + W_{j-1} + (q_{j-1} - 1) \cdot F_{j-1} \quad (36)$$

$$V_{N_p} = r_B \cdot B - W_{N_p} \quad (37)$$

Estimativas de correntes de líquido:

$$L_1 = r_D \cdot D \quad (38)$$

Para  $j=2, \dots, N_p-1$

$$L_j = V_{j+1} - V_j - D + \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=2}^j (R_m - U_m - W_m) \quad (39)$$

$$L_{N_p} = B \quad (40)$$

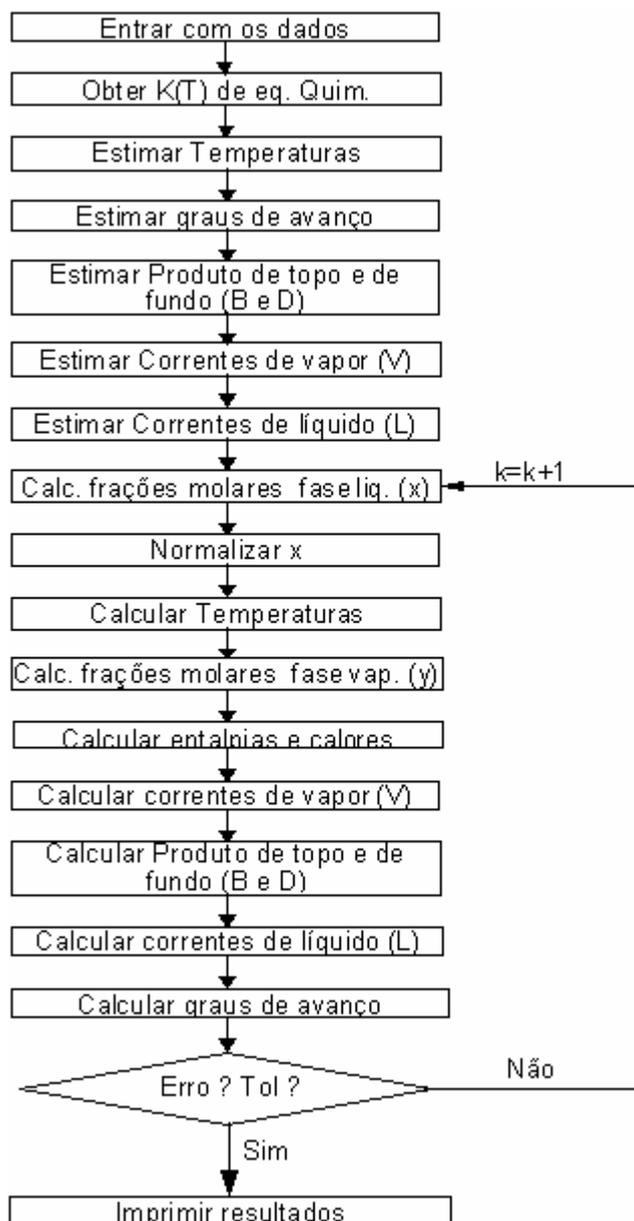


Figura 2 – Algoritmo de solução da modelagem de uma coluna de destilação reativa.

O método de Broyden foi utilizado para solução do conjunto de equações não lineares gerado pelo equilíbrio químico.

A figura 2 apresenta a seqüência de cálculo utilizada no método desenvolvido neste trabalho.

O algoritmo apresentado na Figura 2 foi implementado em linguagem computacional FORTRAN, não foram utilizadas pacotes prontos para solução de sistema de equações lineares e não lineares e/ou qualquer outro tipo sub-rotina pronta, ou seja, toda a programação foi desenvolvida passo-a-passo pelos autores deste trabalho.

A reação em questão neste trabalho é a metátese do 2-penteno. A metátese de olefinas é muito usada na indústria petroquímica. A reação de metátese do 2-penteno (2-C5=) forma dois produtos: 2-buteno(2-C4=) e 3-hexeno(3-C6=):



Este sistema é um bom exemplo para coluna de destilação reativa por diversos motivos, dentre eles: todos os componentes são hidrocarbonetos e de estrutura química similar e as temperaturas normais de ebulição são bastante diferentes, facilitando a separação entre os produtos da reação.

## Resultados e Discussão

A modelagem foi elaborada considerando 14 estágios, pressão de 1 atm em todos os estágios, razão de refluxo no condensador total e refeedor parcial respectivamente iguais a 4 e 4,3647 e uma carga de 100 kmol/h de 2-penteno no estágio 7 à temperatura de 308.2 K. Estes dados foram retirados do trabalho de Alfradique (2003).

Os parâmetros da equação de Antoine e os volumes molares da fase líquida são apresentados na Tabela 1. Os parâmetros para cálculo das capacidades caloríficas do líquido a pressão constante e as propriedades padrão de formação são apresentados na Tabelas 2.

Tabela 1 – Parâmetros da equação de Antoine (para T em K e P em bar) e volume molar do líquido, Sinnott (1999).

ELEMENTO	A	B	C	Volume molar(m <sup>3</sup> /Kmol)
2-Penteno	9,210	2461,9860	-42,393	0,10691
2-Buteno	9,177	2201,7641	-36,600	0,09035
3-Hexeno	9,218	2680,5200	-48,400	0,12377

Tabela 2 – Parâmetros das capacidades calorífica do líquido a pressão constante (para Temperatura em K e  $C_p$  em KJ/Kmol.K,  $C_p=a+b.T+c.T^2$ ), Valores obtidos pelo método de contribuição de grupos de Ruzicka e Domalski, e propriedades padrão de formação, Poling et al. (2004).

ELEMENTO	a	b*10 <sup>1</sup>	c*10 <sup>4</sup>	G° (KJ/Kmol)	H° (KJ/Kmol)
2-Penteno	154,95	-2,3960	7,6890	71890	-28090
2-Buteno	131,70	-2,3503	6,8012	65900	-6990
3-Hexeno	165,40	-2,0155	8,7340	83070	-47650

O programa desenvolvido em linguagem FORTRAN nos fornece os perfis de temperaturas, vazões e composições molares das correntes de líquido e de vapor e grau de avanço, bem como a corrente de destilado, produto de fundo e os calores no condensador e no refeedor.

Os perfis de composição da fase líquida e vapor são apresentados respectivamente nas figuras 3 e 4.

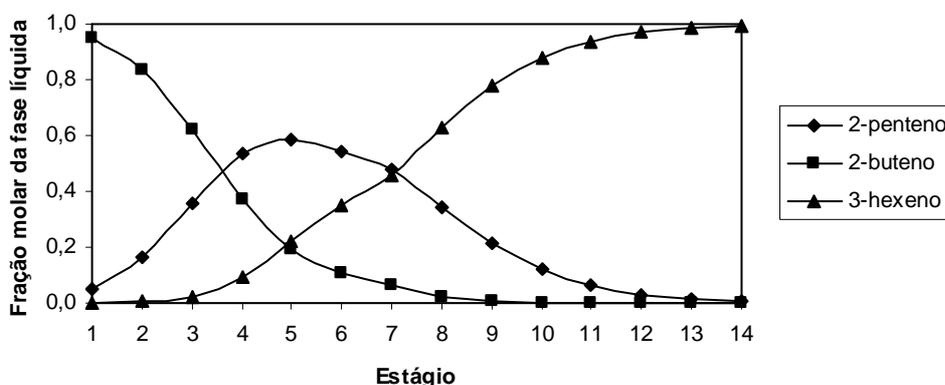


Figura 3 – Perfil de composição da fase líquida ao longo da coluna.

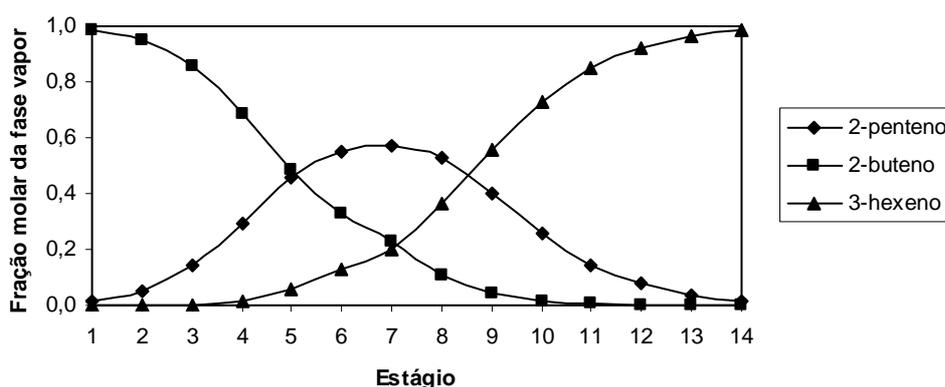


Figura 4 – Perfil de composição da fase vapor ao longo da coluna.

As figuras 5, 6, 7 e 8 apresentam respectivamente as comparações entre as estimativas iniciais e resultados obtidos pela simulação para os perfis de temperatura, correntes de líquido, correntes de vapor e grau de avanço.

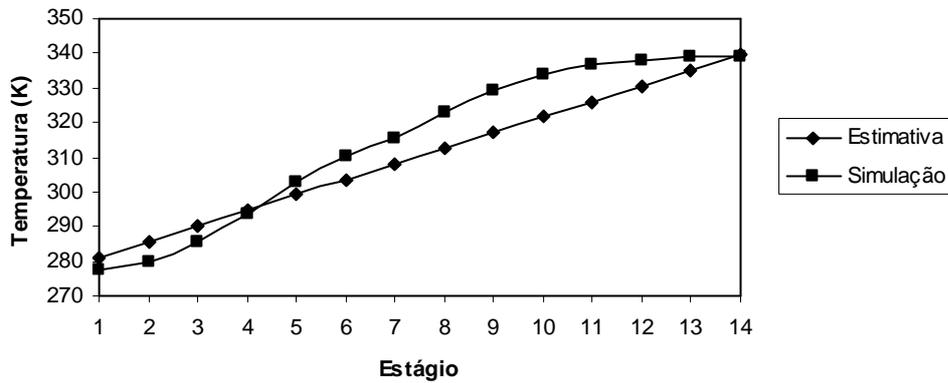


Figura 5 – Comparação entre a estimativa inicial e resultado para o perfil de temperatura.

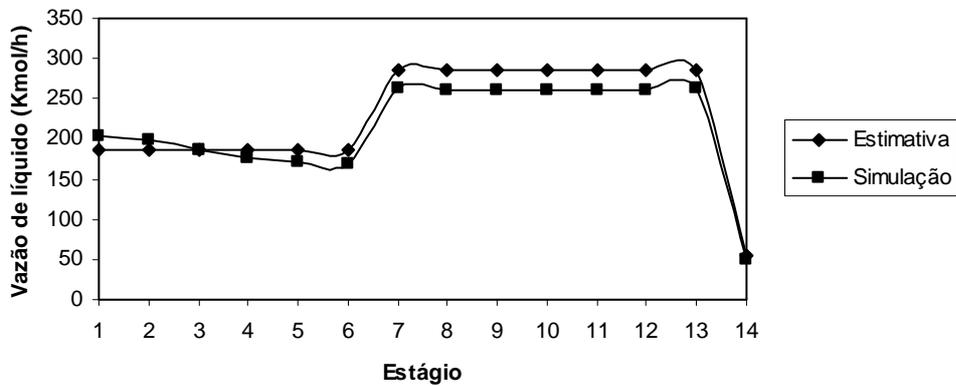


Figura 6 – Comparação entre a estimativa inicial e resultado para o perfil de corrente de líquido.

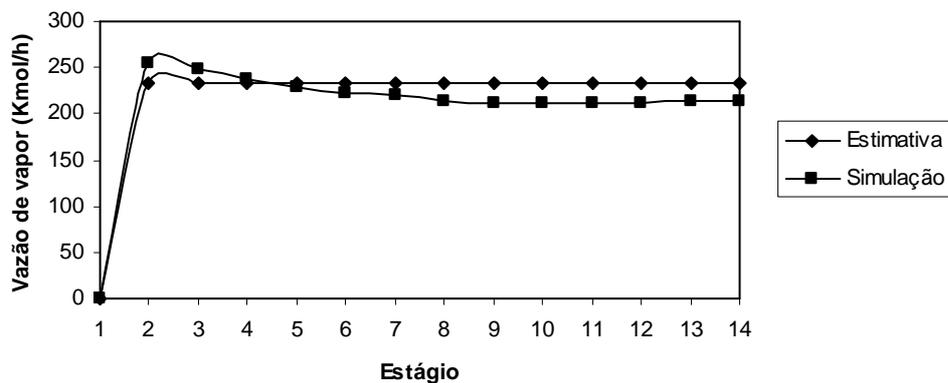
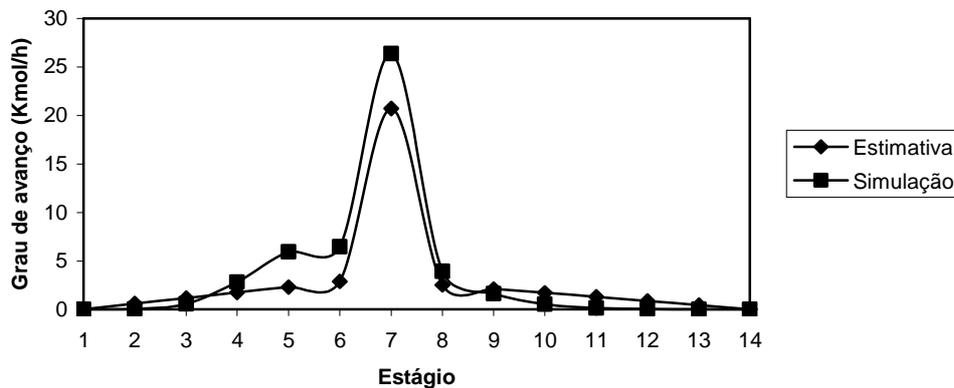


Figura 7 – Comparação entre a estimativa inicial e resultado para o perfil de corrente de vapor.



**Figura 8 – Comparação entre a estimativa inicial e resultado para o perfil de grau de avanço.**

Os valores obtidos dos perfis de temperatura, composição e vazões molares foram semelhantes aos obtidos por (alfradique, 2003) e (Al-arfaj & Luyben, 2002).

### Conclusões

Neste trabalho foi realizado a simulação da coluna de destilação reativa e empregou-se como exemplo a metátese do 2-penteno, para este caso de estudo observou-se um alto grau de conversão e um elevado grau de separação, logo este processo mostrou-se eficiente.

O algoritmo implementado mostrou-se eficiente na resolução do modelo, sendo merecedor de destaque as estimativas iniciais que estão razoavelmente próximas do resultado final, dando assim uma maior garantia de convergência e diminuindo o tempo de simulação computacional.

### Agradecimentos

À CAPES, pelo apoio financeiro.

### Referências

- Al-arfaj, M.A.; Luyben, W. L. Design and control of an olefin metathesis reactive distillation column. *Chemical Engineering Science*, v. 57, n. 5, p. 713-733, mar. 2002.
- Chen, F.; Huss, R.S.; Malone, M.F.; Doherty, M. F. Simulation of kinetic effects in reactive distillation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, p. 2457-2472, 2000.
- Luyben, W.L. *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- Alfradique, M.F. Implementação automática de procedimentos para simulação de colunas de destilação convencional e reativa usando

computação algébrica Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'connell, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth Edition, New York: McGraw-Hill, 2004.

Reis, M.H.M. Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio para caracterização e aplicação em simulação de colunas de destilação complexa Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

Sinnott, R.K. Coulson e Richardson's Chemical Engineering, Third Edition, Volume 6, London: Butterworth-Heinemann, 1999.

### Lista de Símbolos

<b>a</b>	Parâmetro na equação do $C_p$	<b>Np</b>	Número total de estágios
<b>A</b>	Parâmetro na equação de Antoine	<b>P</b>	Pressão
<b>b</b>	Parâmetro na equação do $C_p$	<b>Q</b>	Calor retirado
<b>B</b>	Produto de fundo	<b>Q<sub>c</sub></b>	Calor retirado no condensador
<b>B</b>	Parâmetro na equação de Antoine	<b>Qr</b>	Calor retirado no refeedor
<b>c</b>	Parâmetro na equação do $C_p$	<b>r<sub>B</sub></b>	Razão de refluxo no refeedor
<b>C</b>	Parâmetro na equação de Antoine	<b>r<sub>D</sub></b>	Razão de refluxo no condensador
<b>C<sub>p</sub></b>	Capacidade calorífica ( a P cte.)	<b>R</b>	Constante dos gases ideais
<b>D</b>	Produto de topo	<b>T</b>	Temperatura
<b>F</b>	Corrente de alimentação	<b>U</b>	Saída lateral de líquido
<b>G</b>	Energia Livre de Gibbs	<b>V</b>	Corrente de Vapor
<b>h</b>	Entalpia da fase líquida	<b>W</b>	Saída lateral de Vapor
<b>h<sub>F</sub></b>	Entalpia de alimentação de líquido	<b>x</b>	Fração molar da corrente líquida
<b>H</b>	Entalpia da fase vapor	<b>y</b>	Fração molar da corrente vapor
<b>K</b>	Volatilidade relativa	<b>z</b>	Fração molar de alimentação
<b>K(T)</b>	Constante de equilíbrio químico	<b>ΔH</b>	Entalpia de vaporização
<b>L</b>	Corrente de líquido	<b>v</b>	Coefficiente estequiométrico
<b>Nc</b>	Número total de componentes	<b>ξ</b>	Grau de avanço