

IV Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos ISSN : 1984-7521	<b>Artigo: 08</b>
	<b>Páginas: 54 - 61</b>

## MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR TUBULAR PARA A REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO ACETATO DE ETILA

Isabelle Moreira\*, Matheus Amplatz Iurk, Rafaella Moreira, Emerson Martim  
Pontifícia Universidade Católica do Paraná, \*belle.moreira08@gmail.com

**Resumo** – Estudos que visam otimizar processos industriais são de suma importância para melhorar o mercado, tornando-o mais atrativo, de forma a operar nas condições ótimas que favoreçam a produção. O acetato de etila, composto químico selecionado para a realização da modelagem, possui amplo campo de utilização, na composição de vernizes, tintas, produtos farmacêuticos, adesivos, esmaltes, dentre outros. O objetivo deste trabalho foi desenvolver a simulação e a modelagem de um reator PFR (plug flow reactor), realizando-se as análises das principais variáveis de processo e condições ótimas de operação. Os balanços de massa e de energia foram realizados, chegando-se a equações diferenciais parciais (EDP) em relação ao tempo e à posição na direção axial. Em estado estacionário resultou em diferenciais ordinárias (EDO). Foram usados parâmetros cinéticos, os quais foram obtidos por meio de experimentos, havendo a verificação de que a reação é elementar de segunda ordem. Também se conseguiu verificar que a constante cinética possui um valor alto, realizando-se a desconsideração da parte inversa. Em relação à modelagem do reator, para o regime estacionário chegaram-se a 24 tubos, com 3m de comprimento, cujo raio central é igual a 20cm e o raio da região anelar é de 40cm. Para o estado transiente, foi considerado que o reator é isotérmico, sendo proposta a modelagem a partir de um caso real, obtendo-se 4 equipamentos, cujos comprimentos de cada tubo correspondem a 3m, e os raios da região central a 60cm, chegando-se a um total de 24 tubos. Os comportamentos das curvas foram representativos, de forma a proporcionar boa análise das condições. Estudos com o intuito de melhorar etapas produtivas são muito significativos, sendo cruciais para a otimização e valorização de processos.

**Keywords:** *Acetato de etila, PFR, otimização.*

### Introdução

Ao tratar acerca de otimização de processos, busca-se encontrar a melhor solução (condições ótimas) dentre várias existentes para um problema, partindo-se de critérios previamente instituídos. Para formular a situação, deve-se definir a função que será estudada, e as restrições que deverão ser atendidas.

Para a reação de produção do acetato de etila realizou-se a modelagem em um reator tubular (PFR). Os principais países exportadores de acetato de etila são: China (26%), Bélgica (20%), e Reino Unido (14%), enquanto os principais importadores são: Bélgica (17%), Itália (9,1%) e Japão (8,6%) [5]. O Brasil apresenta 1,7% de participação na exportação, o que movimenta aproximadamente R\$ 53,4M, e 0,40% na importação, o que significa aproximadamente R\$ 12,3M [5].

As empresas Rhodia e Cloroetil são majoritariamente responsáveis pela produção de acetato no Brasil, tendo sido, a primeira citada, produtora de 4,1% de toda a produção em cenário global, no ano de 2009 [4]. A Rhodia, entre 2015 e 2016, foi a maior produtora brasileira de ésteres acéticos, respondendo por 91,8% da produção do país. A Cloroetil Solventes Acéticos S.A. possui a segunda maior participação, com quase todo o restante da produção nacional [3].

Com esses dados, salienta-se a importância do estudo dessa reação. Em cenário altamente competitivo, tal como foi demonstrado, há uma grande necessidade de melhorar os processos, visando maior produção a um menor custo, e conseqüentemente, aumentando o lucro. Sendo assim, propôs-se a realização da modelagem em regime estacionário e transiente em um reator tubular, objetivando-se avaliar e simular valores

14 e 15 de março de 2019  
Curitiba - Paraná

para as principais variáveis, de forma a conseguir visualizar os perfis e analisar os comportamentos, obtendo-se resultados acerca das condições ótimas de processo.

#### *Acetato de etila*

O produto escolhido para o estudo, acetato de etila, é um éster, que apresenta alta inflamabilidade, é pouco volátil, incolor, possui ponto de fusão (PF) igual a -83,75 °C e ponto de ebulição (PE) de 57,15 °C, sendo líquido nas condições padrões. Possui amplo campo de utilização e aplicação industrial, como na composição de vernizes e tintas, produtos farmacêuticos, adesivos e esmaltes [1] e [6]. O produto pode ser obtido por um processo de esterificação, conforme representado abaixo, a partir de etanol e ácido acético, assim como mostrado na reação.



#### *Plug Flow Reactor*

Este reator é formado, geralmente, por um par de tubos concêntricos, escoando a mistura reacional na região central e o fluido de remoção ou fornecimento de calor na porção do anel, para reações não isotérmicas. Constitui-se de um escoamento pistonado ou plug flow (PFR), no qual não ocorrem variações radiais das propriedades, sendo uniforme o perfil radial de velocidade [7].

### **Metodologia**

#### *Estudo Cinético*

Para realizar o estudo cinético da reação, utilizaram-se os compostos químicos em quantidades iguais a 1,0 L de ácido acético glacial, 1,5 L de álcool etílico absoluto e 120 mL de ácido sulfúrico PA. Inicialmente, foram colocados no reator o álcool etílico e o ácido sulfúrico. Aqueceu-se a mistura até 60°C, e em seguida acrescentou-se o ácido acético lentamente, realizando-se o controle de duas variáveis, correspondentes ao tempo e à temperatura, que deveria permanecer na faixa de 70 a 80°C. Alíquotas da mistura reacional puderam ser coletadas a cada 3 minutos, sendo devidamente depositadas em erlenmeyers, em quantidades de 30 mL. Adicionou-se fenolftaleína em cada frasco, fazendo-se a titulação com solução de hidróxido de sódio 2M.

#### *Balanco de massa global*

A modelagem do reator foi realizada conforme o desenvolvimento descrito a seguir, em que A e B são reagentes limitante (ácido acético) e em excesso (etanol), C é o produto acetato de etila e D a água, também formada na reação.

$$Sai = Entra \pm Reage - Acúmulo \quad \text{Eq. 01}$$

$$\frac{dm}{dt} = \rho_e q_e - \rho_s q_s \quad \text{Eq. 02}$$

Em que:  $\rho_e$  e  $\rho_s$  são as massas específicas de entrada e saída, respectivamente, ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );  $m$  - massa (kg);  $t$  - tempo (s) e  $q$  - vazão volumétrica ( $\text{m}^3/\text{s}$ ).

Como a variação de volume é constante ao longo do tempo (reação química em fase líquida), o termo é nulo. As massas específicas são consideradas iguais porque o reator é bem misturado e os fluidos são incompressíveis.

### Balanço de massa do componente A

$$V \frac{dCa}{dt} = q Cae - q Ca - k Ca Cb V \quad \text{Eq. 03}$$

Em que: V - volume do reator tubular (m<sup>3</sup>); Ca e Cb- concentrações dos reagentes limitante e em excesso, respectivamente (mol/L) e k - constante cinética (L/(mol.s)). A reação em estudo foi considerada como elementar e irreversível.

Sabe-se que o volume pode ser calculado por:  $V = \pi R^2 \Delta Z$ , assim como a vazão volumétrica é  $q = v \pi R^2$ , obtendo-se a Equação 04.

$$\pi R^2 \Delta Z \frac{dCa}{dt} = v \pi R^2 Cae - q Ca - k Ca Cb \pi R^2 \Delta Z \quad \text{Eq. 04}$$

Em que: R - raio (m), Z - altura (m) e v - velocidade (m/s).

Reorganizando a Eq. 04, chega-se à Eq. 05:

$$\frac{\partial Ca}{\partial t} = -v \frac{\partial Ca}{\partial z} - k Ca Cb \quad \text{Eq. 05}$$

Os mesmos passos são realizados para o reagente B (em excesso) e para os produtos C e D, obtendo-se às Equações 06, 07 e 08.

$$\frac{\partial Cb}{\partial t} = -v \frac{\partial Cb}{\partial z} - k Ca Cb \quad \text{Eq. 06}$$

$$\frac{\partial Cc}{\partial t} = -v \frac{\partial Cc}{\partial z} + k Ca Cb \quad \text{Eq. 07}$$

$$\frac{\partial Cd}{\partial t} = -v \frac{\partial Cd}{\partial z} + k Ca Cb \quad \text{Eq. 08}$$

### Balanço de energia

Parte-se da equação geral do balanço de energia, representada por:

$$E_T|_{t+\Delta t} - E|_t = q \rho e_{te} \Delta t - q \rho e_t \Delta t + \dot{Q} \Delta t + \dot{W} \Delta t + \dot{R}_T V \Delta t \quad \text{Eq. 09}$$

Em que:  $E|_t$ - conteúdo de energia térmica em determinado instante;  $e_{te}$  e  $e_t$ - relação do conteúdo energético por unidade de massa na alimentação e na saída, respectivamente, e  $R_T$ - taxa de liberação de energia térmica (J/(m<sup>3</sup>.s)). Encontra-se a Eq. 10 aplicando-se o limite em que a diferencial de tempo tende a zero, sabendo-se que:

$$\begin{aligned} E_T &= \rho \times e_t \times V; \\ e_t &= cp \times (Te - T); \\ \dot{Q} &= U \times A \times (T_{anel} - T); \\ \dot{R}_T &= k \times Ca \times Cb \times (-\Delta H_R) \end{aligned}$$

$$\rho \pi R^2 \Delta z cp \frac{dT}{dt} = v \rho \pi R^2 cp (T|_z - T|_{z+\Delta z}) + U 2\pi R \times \Delta z (T_{anel} - T) + k Ca Cb (-\Delta H_R) \pi R^2 \Delta z \quad \text{Eq. 10}$$

Em que: Te e T - temperaturas de entrada e saída, respectivamente (K); U - coeficiente de troca térmica (W/(m<sup>2</sup>.K)) e  $T_{anel}$  - temperatura do fluido no anel (K).

O termo do trabalho foi desprezado por ser muito inferior aos demais. A energia química é transformada em energia térmica proporcionalmente à velocidade de

reação, correspondendo, este coeficiente de proporcionalidade, ao calor de reação ( $-\Delta H_R$ ), que recebe o sinal negativo por tratar-se de uma reação exotérmica.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{2U}{R} (T_{anel} - T) + k C_a C_b (-\Delta H_R) \quad \text{Eq. 11}$$

Na região anelar, porção em que ocorre a retirada de calor do sistema tem-se a Eq. 12, na qual os índices representados por A, que acompanham as variáveis na Eq. 12, indicam os parâmetros do fluido de resfriamento, que no caso é a água.

$$\frac{\partial T_A}{\partial t} = \frac{-w}{\rho_A \pi R_{anel}^2} \frac{\partial T_A}{\partial z} + \frac{2 U (T - T_A)}{\rho_A R_{anel} C_{pA}} \quad \text{Eq. 12}$$

Em que  $R_{anel}$  é o raio da porção anelar, em m.

### Modelagem em Estado Estacionário

Desconsideram-se os termos que variam em relação ao tempo nas equações 5-8, 11 e 12, obtendo-se um conjunto de EDOs.

### Modelagem em Estado Transiente

Para a resolução das equações diferenciais parciais, utilizou-se o método das diferenças finitas. A equação para o termo A pode ser escrita da seguinte forma, após reescrever a concentração de B em função do reagente limitante e ao introduzir os termos adimensionais:

$$(A^* = C_a/C_{ai}; B^* = C_b/C_{ai}; C^* = C_c/C_{ai}; D^* = C_d/C_{ai}; \Theta = t/\tau; \xi = z/L \text{ e } \tau = L/\vartheta)$$

$$\frac{\partial A^*}{\partial \theta} = -\frac{\partial A^*}{\partial \xi} - k A^* \tau (C_{bi} - C_{ai} + A^* C_{ai}) \quad \text{Eq. 13}$$

Faz-se, em seguida, a discretização, no tempo e no espaço. Utilizando as definições da derivada (Eq. 14 e 15), chegando-se à Eq. 16.

$$\frac{\partial A^*}{\partial \theta} = \frac{A^*_{i,j+1} - A^*_{i,j}}{\Delta \theta} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\frac{\partial A^*}{\partial \xi} = \frac{A^*_{i,j} - A^*_{i-1,j}}{\Delta \xi} \quad \text{Eq. 15}$$

Em que o índice i corresponde à posição e j ao tempo.

$$A^*_{i,j+1} = \frac{\Delta \theta}{\Delta \xi} A^*_{i-1,j} + A^*_{i,j} [1 - \Delta \theta (\frac{1}{\Delta \xi} + k \tau (C_{bi} - C_{ai} + A^*_{i,j} C_{ai}))] \quad \text{Eq. 16}$$

O mesmo processo foi realizado para B, C, e D, chegando-se às Eq. 17 – 19.

$$B^*_{i,j+1} = \frac{\Delta \theta}{\Delta \xi} B^*_{i-1,j} + B^*_{i,j} \left(1 - \frac{\Delta \theta}{\Delta \xi}\right) - k \tau A^*_{i,j} \Delta \theta (C_{bi} - C_{ai} + A^*_{i,j} C_{ai}) \quad \text{Eq. 17}$$

$$C^*_{i,j+1} = \frac{\Delta \theta}{\Delta \xi} C^*_{i-1,j} + C^*_{i,j} \left(1 - \frac{\Delta \theta}{\Delta \xi}\right) + k \tau A^*_{i,j} \Delta \theta (C_{bi} - C_{ai} + A^*_{i,j} C_{ai}) \quad \text{Eq. 18}$$

$$D^*_{i,j+1} = \frac{\Delta \theta}{\Delta \xi} D^*_{i-1,j} + D^*_{i,j} \left(1 - \frac{\Delta \theta}{\Delta \xi}\right) + k \tau A^*_{i,j} \Delta \theta (C_{bi} - C_{ai} + A^*_{i,j} C_{ai}) \quad \text{Eq. 19}$$

## Resultados e discussões

### *Estudo cinético*

A modelagem foi realizada de acordo com considerações como: volume constante ao longo do tempo, fluidos bem misturados e incompressíveis, reação irreversível e elementar. Isso porque, de acordo com a equação de relação entre o número de Gibbs e a constante de equilíbrio, encontrou-se valor de K de 8,9402 à temperatura ambiente, indicando uma constante de velocidade direta muito superior à inversa. Por isso foi desconsiderada a parte inversa da reação. Também se destaca que o estudo cinético, realizado em batelada, foi fundamental para a verificação da ordem e obtenção dos dados, entretanto, a modelagem é feita para um reator contínuo.

Analysaram-se os dados apanhados a partir do experimento do estudo cinético, sendo possível avaliar a ordem da reação. Utilizou-se o método diferencial por meio das equações padrões (Eq. 20 – 22) [2], chegando-se à uma reação de segunda ordem, em que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) resultou em 0,988.

$$\text{Ordem 0: } C_A = -K \cdot t + C_{A0} \quad (20)$$

$$\text{Ordem 1: } \ln(C_A) = -K \cdot t + \ln(C_{A0}) \quad (21)$$

$$\text{Ordem 2: } \frac{1}{C_A} = -K \cdot t + \frac{1}{C_{A0}} \quad (22)$$

A partir da relação da equação obtida pela curva resultante, chegou-se à constante de velocidade a 70°C, cujo valor é de 0,216 L/(mol.min). A entalpia também foi calculada, resultando em -5880 J/mol, o que indica que a reação é exotérmica, enquanto que a energia livre de Gibbs, igual a -5430 J/mol, mostra a espontaneidade. Com esses valores, obteve-se a constante de equilíbrio nas condições padrões, igual a 8,940, enquanto que na condição operacional, é de 6,550.

Para determinar a energia de ativação, calculou-se a constante de velocidade. Foi considerado o estudo de Kistiakawshy, chegando-se a 0,001 L/(mol.min). A energia de ativação foi encontrada, sendo igual a 101605,52 J/mol, a partir da relação do valor da constante de velocidade obtido experimentalmente. A constante de Arrhenius ( $k_0$ ) é de  $1,0455 \times 10^{10}$  m<sup>3</sup>/(mol.s). O gráfico da ordem foi obtido no Excel.

### *Estado estacionário*

A partir das equações obtidas com a desconsideração da derivada parcial em relação ao tempo, foram gerados os gráficos em função da posição. Considerou-se a velocidade constante para os cálculos, visto que tanto a vazão volumétrica quanto a área de seção transversal serão mantidas em todo o trajeto do fluido reacional no equipamento. As simulações em regime estacionário, assim como os gráficos bidimensionais contidos no trabalho, foram feitos em Python.

A partir dos valores de concentração inicial dos reagentes de 1000 mol/L para A e 1500 mol/L para B, e da constante de velocidade (k), determinaram-se as curvas que regem o comportamento das concentrações em relação à direção axial (Figura 1). E com os dados de concentração do limitante ( $C_a$ ), construiu-se a curva que demonstra o comportamento da conversão ao longo da direção axial (Figura 2).

Figura 1– Curva de concentração x posição no reator em regime estacionário

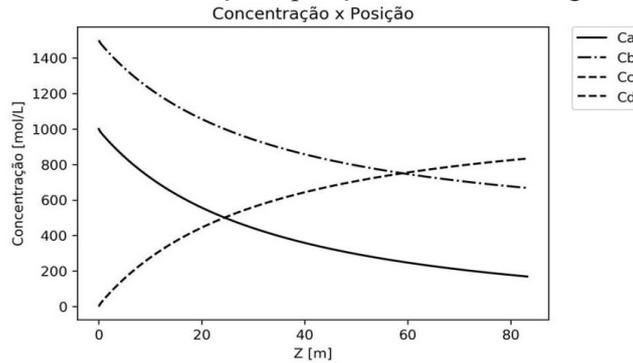
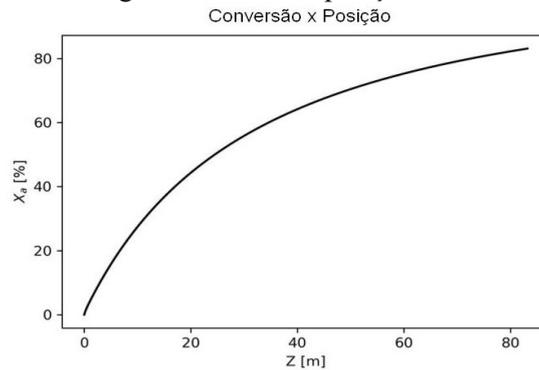


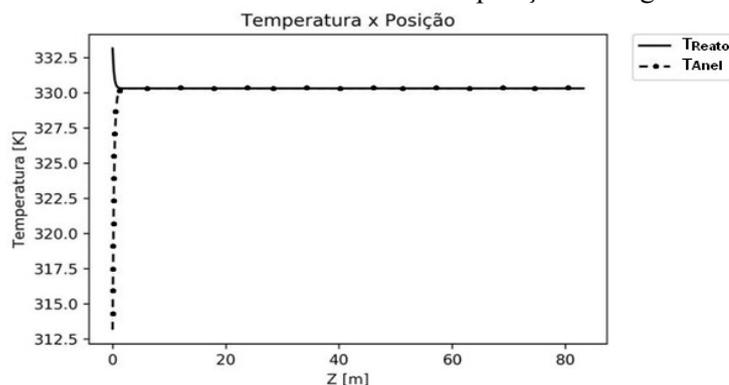
Figura 2 – Conversão do reagente limitante x posição no reator em regime estacionário



Assim como esperado, a concentração dos reagentes limitante (A) e em excesso (B) decaíram, apresentando curva mais acentuada até próximo a 72 metros. Após esse ponto, a concentração dos produtos não é aumentada de forma tão representativa na medida em que o fluido percorre o reator. A uma posição na direção axial igual a 72 metros, a conversão corresponde a 79,1%, e o erro relativo, pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem, é de apenas 0,32%, chegando-se a uma boa aproximação. Em regimes estacionários, como não são considerados os termos de acúmulo, tem-se que as variáveis dependem exclusivamente da posição. Caso os tubos possuam os tamanhos convencionalmente encontrados, como por exemplo, 3 metros de comprimento, o reator industrial seria constituído por um total de 24 tubos, com raio central de 20 cm e anel cujo raio é de 40 cm.

A partir do balanço de energia, chegaram-se às equações de temperatura do fluido reacional e do fluido de resfriamento em relação à posição, obtendo-se a Figura 3.

Figura 3 – Temperaturas no interior do reator e no anel x posição em regime estacionário



Verificou-se que as temperaturas rapidamente entram em equilíbrio. Esse comportamento não seria tão imediato com a mudança de alguns parâmetros, como o

coeficiente global de troca térmica ( $U$ ). Caso este valor fosse inferior, as curvas encontrar-se-iam em uma posição maior. Além disso, alterações na velocidade, variação de temperatura e raio do reator também seriam fatores que influenciariam na posição de convergência dos pontos.

Nessas condições, tanto a temperatura do fluido reacional como a temperatura do fluido de refrigeração é igual a 330,03 K. Isso ocorre também conforme o esperado, visto que a temperatura no interior do tubo central inicia mais alta, na temperatura operacional, e é reduzida à medida que há a transferência de calor com o fluido que percorre o anel. Este, por sua vez, entra a uma temperatura mais baixa, tendo seu valor aumentado, até que ambos encontram o equilíbrio. A vazão de água (4 kg/s) foi estipulada, de forma a promover boa remoção de calor, não deixando que a temperatura do reator possa aumentar muito e, conseqüentemente, prejudicar a formação de produtos, já que se trata se uma reação exotérmica.

### Estado transiente

A partir das equações discretizadas, determinadas pelo método de diferenças finitas, obtiveram-se os gráficos correspondentes às variáveis adimensionais.

Os comportamentos podem ser visualizados nas Figuras 5 – 7, de acordo com cada uma das cinco divisões realizadas no reator (Figura 4).

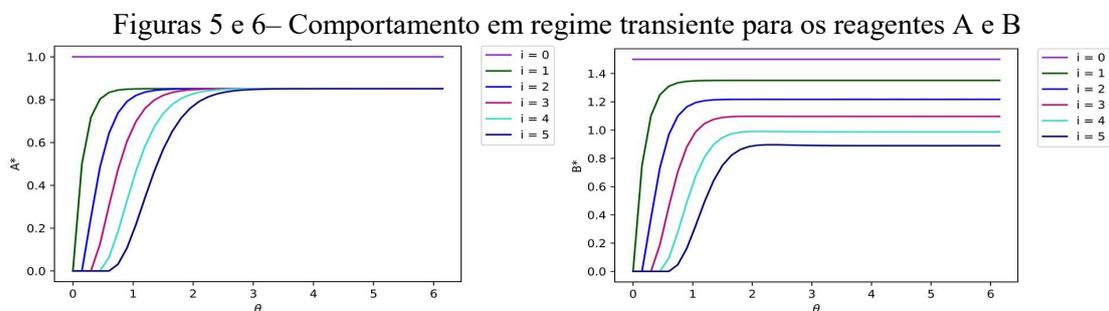
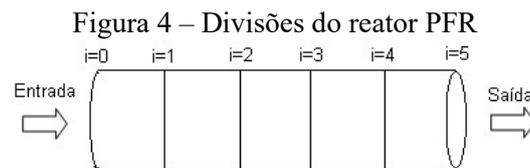
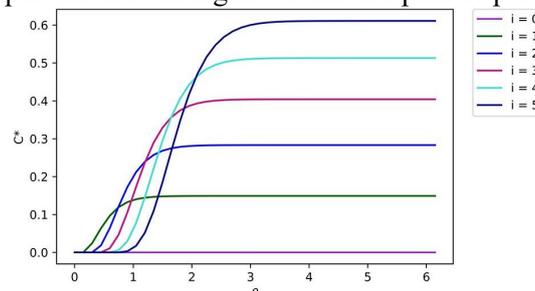


Figura 7 – Comportamento em regime transiente para os produtos C e D



Os comportamentos dos produtos C e D foram os mesmos, o que já era previsto, devido à estequiometria da reação, obtendo-se concentração de 0,611 mol/L. Todas as curvas tornaram-se constantes após  $\Theta$  assumir valor de 3,15, para um tempo de residência no reator de 3 minutos.

As concentrações dos reagentes possuem a primeira curva ( $i = 0$ ) constante, o que ocorre devido à condição de contorno, que implica que a concentração é máxima na entrada do reator, para qualquer  $\Theta$ . Para os produtos, por outro lado, essa quantidade é nula, pois nada foi produzido nesse momento. Já na condição inicial, para qualquer posição do reator, tanto a quantidade de reagentes quanto de produtos é nula.

Para avaliar um caso real, utilizaram-se os dados da Rhodia, que produzia, em 2008, 131000 ton/dia de acetato de etila (MELLO JÚNIOR, 2010). Utilizando-se um raio de 0,60 m, chega-se a uma velocidade de 1,49 m/s. O comprimento do reator, a um tempo de residência de 193 segundos, é de aproximadamente 288 m. Como o comprimento é grande, pode-se fazer um arranjo de reatores tubulares. Empregando-se 4 reatores na indústria, com comprimento dos tubos de 3 m, tem-se um total de 24 tubos em cada equipamento. Esta avaliação deve ser feita conforme necessidade de produção.

## Conclusões

Em relação ao regime estacionário, verificou-se a partir dos gráficos apresentados que as curvas começaram a comportar-se de forma menos acentuada a partir de 72 metros na direção axial. Com isso, foi estipulado que poderia haver um total de 24 tubos, com 3 metros de comprimento cada um, cujo raio central é de 20 cm, e a região anelar compreende 40 cm. Nesse ponto, as temperaturas dos fluidos reacionais e de resfriamento são iguais, possuindo valor de 330,03 K. Com a simulação em regime transiente, propôs-se a aplicação da modelagem em um caso real, utilizando-se a capacidade produtiva da empresa Rhodia no ano de 2008. Com isso, obtiveram-se 4 equipamentos, cujos comprimentos de cada tubo correspondem a 3 m, e os raios da região central a 60 cm, chegando-se a um total de 24 tubos por reator.

## Referências

- [1] EMBRAPA. **Acetato de etila.** Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vn102wx5eo0sawqe333t7wt4.html>>. Acesso em: 02 dez 2017.
- [2] LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 3ª ed. Ed. da Universidade de São Paulo, v. 2, 2000.
- [3] MDIC. **Circular nº 58, de 15 de setembro de 2016.** Disponível em: <[http://www.mdic.gov.br/images/REPOSITARIO/secex/gab/circulares\\_secex\\_2016/circ\\_secex\\_058\\_2016.pdf](http://www.mdic.gov.br/images/REPOSITARIO/secex/gab/circulares_secex_2016/circ_secex_058_2016.pdf)>. Acesso em: 03 dez. 2017.
- [4] MELLO JÚNIOR, D. C. **Produção de acetato de etila em biorrefinaria, uma análise de viabilidade.** 2010. 59 f. Dissertação (mestrado) – Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2010.
- [5] OEC. **Ethyl Acetate.** Disponível em: <<https://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/291531/>>. Acesso em: 03 dez. 2017.
- [6] PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 6ª ed., Nova Iorque, McGraw-Hill Book Co., 1984.
- [7] PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química.** Rio de Janeiro: E-papers, 2001.