IV Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos ISSN : 1984-7521	Artigo: 07 Páginas: 48 - 53
---	--

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PRODUÇÃO DE TAME A PARTIR DE ISOAMILENOS POR DESTILAÇÃO REATIVA

Julia Volkmann, Eduarda Mueller, Jonathan Utzig*, Henry França Meier

Universidade de Blumenau – FURB – SC, jutzig@furb.br

Abstract - O composto terc-amil metil éter, também conhecido por TAME, surgiu da necessidade pela busca de novos e sustentáveis aditivos para gasolina, em decorrência da eliminação de chumbo e metil terc-butil éter, MTBE, da mesma. Para a sua síntese, é preciso a reação dos isômeros 2M1B e 2M2B com metanol, em determinadas condições. Para otimizar a produção de TAME, diversos estudos têm sido conduzidos, obtendo resultados positivos e de grande valia para a indústria, citando como exemplo a utilização de coluna reativa no processo. Neste trabalho foi simulada uma planta química para produção de TAME, utilizando o simulador UniSim Design, com base no modelo proposto por Al-Arfaj e Luyben [1].

Keywords: terc-amil metil éter (TAME). Destilação reativa. Fluxograma de processo. Simulação de processo.

Introdução

O TAME (terc-amil metil éter) é um composto utilizado para aumentar a octanagem de combustíveis. Sua produção cresceu em importância nos últimos anos devido ao seu uso como aditivo na gasolina, visto que a utilização de chumbo e de MTBE (metil terc-butil éter) está sendo eliminada por fatores ambientais. Sendo assim, a produção de TAME tornou-se mais difundida, e a importância do mesmo como componente de mistura de gasolina aumentou em muitas refinarias de petróleo em todo o mundo [2]. Estudos do projeto e controle deste sistema também são relevantes industrialmente.

O TAME é formado através do metanol adicionado a dois isômeros isoamilenos, 2M1B e 2M2B [6], em fase líquida. As reações exotérmicas que ocorrem para a síntese de TAME se encontram a seguir, das quais duas são de eterificação e uma de isomerização:

As reações de eterificação dos isoamilenos com álcool e sua isomerização são realizadas com catalisadores à base de ácido e em fase líquida [3].

Para a otimização do processo, Al-Arfaj e Luyben [1] citam a utilização de destilação reativa juntamente com um sistema de reator e colunas de destilação, visto que é uma tecnologia aplicada visando o melhoramento do projeto, obtendo reduções significativas no investimento de capital, custos de energia e emissões prejudiciais ao meio ambiente. A principal vantagem inerente ao uso de destilação reativa é que se pode produzir e remover produtos simultaneamente. Para o caso de reações químicas reversíveis, a remoção de componentes da mistura favorece a formação de produtos, aumentando a conversão do processo. Considerando o modelo proposto [1], foi projetada uma planta do processo de produção do TAME via simulação macroscópica utilizando o simulador UniSim Design.

Resultados e Discussões

Para a produção do TAME utilizou-se um pré-reator de feixe de tubos seguido de coluna reativa com isoamilenos, metanol e na presença de inertes, onde há produção e separação do produto de interesse pelo fundo da coluna. A seguir implementou-se duas colunas de separação para reciclo de metanol e separação dos inertes. O TAME é produzido à uma taxa molar de 244,04 kmol/h a 120°C. O fluxograma gerado utilizando o simulador macroscópico UniSim é apresentado na Fig. Figura 1. O modelo termodinâmico escolhido foi o UNIQUAC, já que, de maneira geral, é o que tem maior aplicabilidade para um sistema multicomponentes com formação de azeótropo.

Figura 1 – Fluxograma do processo de produção de TAME a partir de destilação reativa.

A Tabela 1 contém as frações molares das correntes de saída do reator e das três colunas. O TAME é praticamente todo produzido no reator tubular (R1) e separado dos demais componentes pelo fundo da coluna reativa (C1), onde o produto obtido possui pureza relativamente elevada. O produto de topo de C1 é então alimentado na primeira coluna de separação (C2), que deve separar preferencialmente metanol pelo fundo e recicla-lo para R1 e C1. Como há formação de azeótropo entre o metanol e outros componentes da corrente, o produto de topo de C2 é alimentado na segunda coluna de separação (C3). Nesta última coluna não há uma grande eficiência de separação entre o metanol e os outros componentes e é apenas possível extrair *cis2*-penteno pelo fundo.

Tabela 1 – Frações molares na saída dos equipamentos.

Composição	Fração molar por corrente						
	R1(saída)	C1 (fundo)	C1 (topo)	C2 (fundo)	C2 (topo)	C3 (fundo)	C3 (topo)
2M-1-butenos	0,00521	0,00000	0,00420	0,00000	0,00619	0,00656	0,00582
2M-2-butenos	0,04204	0,00000	0,03535	0,00000	0,04389	0,05526	0,03234
Metanol	0,37244	0,01993	0,48605	0,94399	0,27768	0,22828	0,32792
n-Pentano	0,05199	0,00000	0,05082	0,00000	0,07138	0,07943	0,06320
i-Pentano	0,29358	0,00001	0,28698	0,00000	0,49317	0,44841	0,53869
1-Penteno	0,02141	0,00000	0,02093	0,00000	0,03194	0,03270	0,03117
<i>cis2</i> -Penteno	0,11380	0,00006	0,11568	0,05601	0,07574	0,14938	0,00085
TAME	0,09953	0,98000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Pré-reator

O pré-reator R1 é um reator composto por 3488 tubos internos de 1" de diâmetro e 6m de comprimento, com diâmetro de carcaça de 0,0254 m e contendo 9544 kg de catalisador. A temperatura é controlada, mantida em valores entre 75-90°C utilizando água como fluido de resfriamento, que entra no reator à temperatura de 30°C. O tipo de

reação utilizado foi reação catalítica heterogênea, com base na massa específica do catalisador. Ele é alimentado por uma mistura de hidrocarbonetos (2M1B, 2M2B, n-C5, i-C5, 1-C5 e cis-2-C5) e metanol praticamente puro proveniente do reciclo RE2, gerando aproximadamente 224 kmol/h de TAME. Obteve-se conversão de 70% para a Reação 1 e 68% para a Reação 2, produzindo cerca de 93% do total de TAME. Este valor está acima do encontrado por Tapaneeeyapong [7], que é de cerca de 50% de conversão no reator. Esta corrente é então alimentada na coluna de destilação reativa.

Figura 2 – Pré-reator: (a) Fração mássica no decorrer do reator, onde a linha com quadrados preenchidos representa o metanol, a linha com losangos o TAME, a linha com triângulos invertidos o 2M1B e a linha com quadrados vazados o 2M2B e (b) taxa de reação ao longo do reator, onde a linha com quadrados vazados representa a primeira reação (Reação 1), a linha com triângulos invertidos a segunda reação (Reação 2) e a linha com losangos a reação de isomerização (Reação 3).

Analisando o comportamento das reações ao longo do reator apresentados na Fig. Figura 2 (b), observa-se que as reações de eterificação ocorrem preferencialmente em relação à de isomerização, em maior taxa para a Reação 2, o que justifica a baixa quantidade de 2M2B na saída do reator, conforme apresentado na Tabela 1. Pela Fig. 2 (a), o consumo de reagentes decai de maneira similar, enquanto a fração molar de TAME aumenta, especialmente até 3 m de comprimento do reator. As reações se estabilizam em 4 m de reator e, portanto, o modelo proposto por Al-Arfaj e Luyben [1] está superdimensionado para essa simulação.

Coluna reativa (C1)

A coluna de destilação reativa C1 é utilizada visando converter parte do restante de 2M1B e 2M2B em TAME, além de separar a mistura, com o produto de fundo contendo 98% molar de TAME. A coluna opera a 650kPa, possui 33 estágios teóricos e é alimentada no 27º estágio pela corrente proveniente de R1 e no 22º estágio por uma corrente com metanol proveniente do reciclo RE1 com 96,71% de pureza e cis-2-pentano, promovendo um excesso de metanol na coluna, que favorece a formação de TAME.

A razão de refluxo da coluna é 2,0 e ambas as alimentações estão na fase líquida. O produto de topo de C1 é composto pelos reagentes não convertidos e inertes e será alimentada na primeira coluna de separação C2. A seção de reação da coluna está entre os estágios 7 e 23 a partir do topo, de modo a promover a reação direta para a formação de TAME. Para este caso, o modelo de reação de equilíbrio deve descrever melhor o que acontece na coluna, entretanto, não foi possível convergir a simulação da coluna com essa reação. A segunda tentativa foi com reação cinética, porém

praticamente não ocorria reação no equipamento. Como uma solução alternativa, optou-se pela reação de conversão fixa. A conversão das Reações 1 e 2 foram de 70%. A coluna C1 tinha como objetivo a separação e a produção da quantidade restante de TAME no processo (cerca de 50% da conversão total). Isto não foi alcançado, provavelmente devido à escolha indevida da seção de reação da coluna (estágios 7 – 23), baseada em Tapaneeaypong [7]. O estágio de alimentação da corrente de saída de R1 também influencia no resultado da conversão, além do número de estágios entre esta e a seção de reação e o topo da coluna. A seção de reação deve ter comprimento e estágios de equilíbrio suficientes para que a conversão necessária seja atingida, porém isto deve ser controlado, visando a não reversibilidade das reações.

Figura 3 – Coluna reativa: (a) Fração mássica de TAME por estágio e (b) Fração mássica de 2M1B e 2M2B por estágio.

A baixa conversão de produtos na coluna pode ser visualizada na Fig. Figura 3. Avaliando a fração mássica de TAME ao longo de C1 observa-se que nos estágios onde a reação deveria ocorrer quase não há variação da fração mássica do produto. O mesmo efeito pode ser observado para o consumo de reagentes.

Coluna de separação 1 (C2)

A primeira coluna de separação é alimentada pela corrente de topo de C1 no 3º estágio teórico. Esta possui 12 estágios teóricos e tem como objetivo separar o metanol dos demais componentes para utilizá-lo nos ciclos RE1 e RE2. A razão de refluxo da coluna é de 0,5. O produto de fundo é composto por 94,4% molar de metanol e o de topo é composto pelo metanol restante (27,8% molar) e C5's. Ao adotar uma menor pureza de metanol no produto de fundo, a vazão do mesmo é maior, tendo uma maior concentração de metanol na corrente de entrada de R1 e sucessivamente C1, favorecendo as reações de formação de TAME.

Figura 4 – Primeira coluna de separação: (a) Fração mássica e (b) Temperatura ao longo da coluna.

Em C2 se deseja recuperar metanol pelo fundo. A Fig. 4 demonstra a separação ao longo dos estágios da coluna, onde separa-se pelo fundo uma grande quantidade de metanol, contendo ainda cis1-penteno, mas sem a ocorrência de i-pentano. Nota-se um gradiente de temperaturas acentuado entre o estágio de alimentação e a seção inferior da coluna, pela carga estar em menor temperatura. O maior gradiente de concentrações ocorre na seção superior da coluna, onde i-pentano é exaurido pela diferença de volatilidade entre ele e o metanol. Apesar da temperatura se manter constante entre os estágios 5 a 12, ainda há um gradiente de concentrações nessa seção da coluna.

Coluna de separação 2 (C3)

A segunda coluna de separação é alimentada pelo produto de topo de C2 e também visa a recuperação de metanol, porém pelo topo. A coluna possui 10 estágios teóricos, com razão de refluxo igual a 0,7 e alimentação no 4º estágio. Para obter uma quantidade significativa de metanol e reciclá-lo para C2, o parâmetro fixado, além da razão de refluxo, foi a recuperação do componente (MeOH) no topo no valor de 0,585. O produto de topo desta coluna é composto por cerca de 32,8% molar de metanol e a corrente de fundo por 22,8%. Ao fechar o reciclo, muito metanol circula pelo processo, o que dificulta a sua separação. Uma possível solução é utilizar um reciclo da corrente de fundo de C2 para o pré-reator para não desperdiçar reagentes.

Conclusão

A produção de aditivos sustentáveis para gasolina começou a ser amplamente considerada anos atrás visando fatores ambientais. O TAME é um destes aditivos, possuindo um processo de produção muito interessante e que merece atenção. Outra característica de interesse de estudo da produção de TAME é o uso de coluna reativa.

O projeto de uma planta de produção de TAME foi desenvolvido no simulador UniSim Design nos moldes de projeto apresentado por Al-Arfaj e Luyben [1]. As diferenças e dificuldades encontradas em ambas as simulações não foram similares. A simulação no UniSim não atingiu uma boa separação dos reagentes não convertidos e também conseguiu simular a coluna reativa de maneira eficiente no sentido da reação.

Para que a simulação convirja é necessário rodá-la primeiramente de maneira simplificada, uma vez que os três ciclos tornam o processo altamente acoplado e, por consequência, requeiram alta eficiência dos métodos iterativos de solução numérica. Os resultados desta simulação servem de base para o cálculo das próximas simulações. É

possível que esses valores influenciaram os resultados da simulação completa. Recomenda-se um melhor planejamento das simulações iniciais.

Algumas decisões em relação ao projeto foram tomadas a fim de otimizar e melhorar o processo de produção. Entretanto, a dificuldade em potencializar alguns dos equipamentos utilizados ocasionou em grande perda de reagentes.

Agradecimentos

À Universidade Regional de Blumenau pela oportunidade de realização deste trabalho e ao *UniSim Design Academic Program* da Honeywell pela concessão de licenças do UniSim Design.

Referências

- [1] M.A. Al-Arfaj; W.L. Luyben. Plantwide control for TAME production using reactive distillation. *AIChE journal*, 2004, v. 50, n. 7, p. 1462-1473.
- [2] I-L. Chien et al. Two-Stripper/Decanter Flowsheet for Methanol Recovery in the TAME Reactive-Distillation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, Vol. 48, n.23.
- [3] R. Díaz et al. Modelo Estocástico de la Cinética de la Eterificación de Isoamilenos con Metanol para la Obtención de Ter-Amil Metil Éter. *Información Tecnológica*, 2003, Vol. 14, n.15.
- [4] H. Lovisi; R. Piccoli. Desenvolvimento do Processo de Produção de TAME – Aditivo para Gasolina. 5º Congresso Brasileiro de Petroquímica. 1998.
- [5] W.L. Luyben. Comparison of Pressure-Swing and Extractive-Distillation Methods for Methanol-Recovery Systems in the TAME Reactive-Distillation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, Vol. 44, n.15.
- [6] R.J.C. Ortega. TAEE (Terc-amil etil éter) como Aditivo para Gasolinas Automotivas: Síntese, Purificação e Aplicação. Dissertação de Mestrado – Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- [7] M.T. Tapaneeaypong. Plantwide Control Structure Design of tert-amyl methyl ether (TAME) Process. Dissertação de Mestrado, Universidade de Chulalongkorn, 2012.