



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**PROCESSO INDUSTRIAL SEMI-BATELADA DE PRODUÇÃO DE NITRILAS:
VALIDAÇÃO E SIMULAÇÃO DINÂMICA**

SUÊNIA FERNANDES DE VASCONCELOS

Campina Grande – PB, Março de 2019

**PROCESSO INDUSTRIAL SEMI-BATELADA DE PRODUÇÃO DE NITRILAS:
VALIDAÇÃO E SIMULAÇÃO DINÂMICA**

SUÊNIA FERNANDES DE VASCONCELOS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Campina Grande como parte dos requisitos para a
obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Karoline Dantas Brito

Campina Grande – PB, Março de 2019

V331p

Vasconcelos, Suênia Fernandes de.

Processo industrial semi-batelada de produção de nitrilas: validação e simulação dinâmica / Suênia Fernandes de Vasconcelos. – Campina Grande, 2019.

90 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Karoline Dantas Brito".

Referências.

1. Engenharia Química. 2. Nitrila. 3. Ácido Graxo. 4. Reator Semi-batelada. 5. Simulação Dinâmica. 6. Aspen Dynamics I. Brito, Karoline Dantas. II. Título.

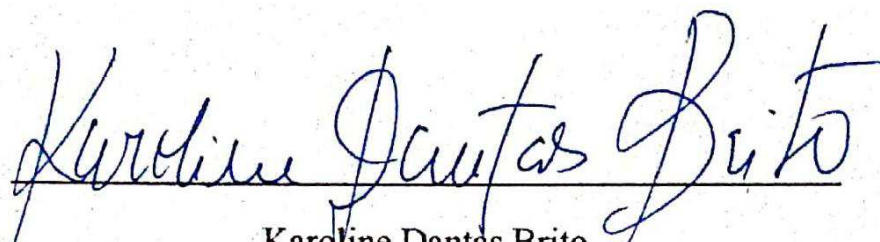
CDU 66.01(043)

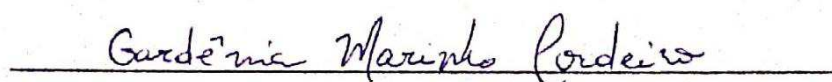
**PROCESSO INDUSTRIAL SEMI-BATELADA DE PRODUÇÃO DE NITRILAS:
VALIDAÇÃO E SIMULAÇÃO DINÂMICA**

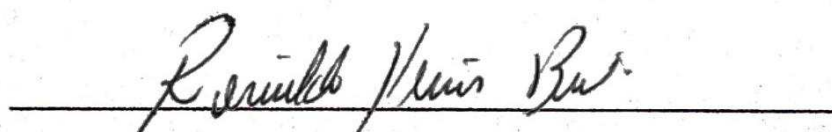
SUÊNIA FERNANDES DE VASCONCELOS

Dissertação apresentada em 18/03/2019

Banca Examinadora:


Karoline Dantas Brito


Gardênia Marinho Cordeiro


Romildo Pereira Brito

DEDICATORIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que me deu saúde, força e coragem para prosseguir e por estar escrevendo a minha história melhor do que eu imaginei.

Dedico também a minha mãe, Lourdes Fernandes, por todo amor e incentivo. Essa vitória não é só minha, é nossa!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me proporcionado as graças necessárias, sem as quais eu não teria chegado ao fim dessa caminhada.

A minha mãe Lourdes, pelo amor, esforço, dedicação e compreensão, em todos os momentos da minha vida e por de me fazer acreditar que os nossos esforços desafiam as impossibilidades.

A minha avó Josefa por ter sido exemplo de força e superação.

Aos meus pais de coração Kênia e Fabrício, Fabiana e Eric por todo amor e cuidado, por todos os conselhos e pela capacidade de me enxergar melhor do que eu sou. Obrigada também pela confiança e motivação que sempre me impulsionam a vencer os desafios.

As Religiosas da Instrução Cristã pela formação acadêmica e cristã.

Aos meus irmãos e amigos de caminhada cristã que torceram por mim e me ajudaram com total apoio e palavras de perseverança e fé.

Aos meus amigos do LARCA pelo apoio constante.

A professora Karoline pela paciência na orientação, por acreditar no meu potencial e me proporcionar um crescimento profissional e pessoal.

Ao professor Romildo pelo incentivo que tornou possível a conclusão dessa dissertação.

A todos os professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química que contribuíram de forma significativa para a minha formação acadêmica ao longo da graduação.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

Toda missão vem acompanhada das graças necessárias.

(Madre Agathe Verhelle)

VASCONCELOS, SUÊNIA FERNANDES. **Processo industrial semi-batelada de produção de nitrilas: validação e simulação dinâmica**. 2019. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2019.

RESUMO

Úteis tanto na medicina como na química de polímeros, recentemente as nitrilas formadas a partir de ácidos graxos, tornaram-se de interesse industrial também no âmbito de biocombustíveis devido a sua alta densidade de energia, sendo consideradas no mercado nacional e internacional como químicos-plataforma, constituindo-se atrativas por estabelecerem novas plataformas a partir das quais são derivados diversos produtos finais. Na rota mais importante para a formação de surfactantes, as nitrilas são produzidas a partir da reação de um ácido graxo com a amônia podendo ser realizada em um processo contínuo ou em batelada utilizando como catalisador o óxido de alumina ou o óxido de zinco, porém neste trabalho é proposta uma nova tecnologia para essa produção usando uma rota semi-batelada onde a amônia não reagida é reaproveitada através de um circuito gasoso. Novas estratégias para a modelagem e simulação do processo foram desenvolvidas no Aspen Plus® e no Aspen Dynamics® através dos mecanismos pré-existentes, visto que metodologias tradicionais usando apenas os reatores contínuos, como o CSTR e o PFR, e/ou os reatores batelada, como o Rbatch, encontrados no software não foram suficientes para descrever o processo corretamente. Dessa forma os resultados foram avaliados mantendo-se o foco na eficiência energética, matérias-primas renováveis, mobilidade isenta de emissões e preservação de recursos finitos, além de permitir a criação de um ambiente virtual para testes atrativo, economicamente viável e seguro.

Palavras-chave: Nitrila, Ácido Graxo, Reator Semi-batelada, Simulação Dinâmica, Aspen Dynamics

VASCONCELOS, SUÊNIA FERNANDES. **Processo industrial semi-batelada de produção de nitrilas: validação e simulação dinâmica**. 2019. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2019.

ABSTRACT

Useful in both medicine and polymer chemistry, nitriles formed from fatty acids recently became of industrial interest also in the field of biofuels due to their high energy density, being considered in the national and international market as chemical-platform, being attractive for establishing new platforms from which are derived several final products. In the most important route for the formation of surfactants, the nitriles are produced from the reaction of a fatty acid with the ammonia and can be carried out in a continuous process or in batch using as aluminum oxide or zinc oxide, but, in this work, is proposed a new technology for this production using a semi-batch route, where unreacted ammonia is reused through a gaseous circuit. New strategies for process modeling and simulation have been developed in Aspen Plus® and Aspen Dynamics® through pre-existing mechanisms, since traditional methodologies using only continuous reactors, such as CSTR and PFR, and / or batch reactors, such as Rbatch, found in the software were not able to describe the process correctly. In this way the results were evaluated by focusing on energy efficiency, renewable raw materials, emission-free mobility and preservation of finite resources, as well as creating an attractive, economically viable and secure virtual environment for testing

Keywords: Nitrile Production, Fatty Acid, Semibatch Reactor, Dynamic Simulation, Aspen Dynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reator semi-batelada com trocador de calor acoplado.	29
Figura 2 – Algoritmo para geração da curva de G(T) e R(T).	30
Figura 3 – Visão geral de uma modelagem no Aspen Plus®.	34
Figura 4 – Fluxograma do processo de produção de nitrila a partir de ácidos graxos.	39
Figura 5 – Algoritmo de simulação de um processo semi-batch usando o Aspen Plus e o Aspen Plus Dynamics.	41
Figura 6 – Definição de um componente usando o NIST.	43
Figura 7 – Desenho da molécula de um componente usando o NIST.	44
Figura 8 – Cálculo dos parâmetros de um componente usando o NIST.	45
Figura 9 – Fluxograma de seleção de modelo termodinâmico utilizado no Aspen Plus®.	47
Figura 10- Condições obtidas no regime estacionário.	52
Figura 11 – Algoritmo para esvaziar o reator.	54
Figura 12 – Simulação no Aspen Dynamics com as malhas de controle.	56
Figura 13 – Exemplos de uma Task no Aspen Dynamics.	57
Figura 14 – Algoritmo de start-up do reator de nitrilação.	58
Figura 15 – Perfil de composição dos ácidos graxos ao longo do ciclo.	60
Figura 16 – Perfil de composição das amidas ao longo do ciclo.	60
Figura 17 – Perfil de composição das nitrilas ao longo do ciclo.	61
Figura 18 – Composição da água ao longo do ciclo.	61
Figura 19 – Perfil de pressão do reator ao longo do ciclo.	62
Figura 20 – Perfil de temperatura do reator ao longo do ciclo.	63
Figura 21 – Nível do reator ao longo do ciclo.	63
Figura 22 – Consumo de amônia ao longo do ciclo.	64
Figura 23 – Vazão de água que retorna para o reator ao longo do ciclo.	65
Figura 24 – Perfil de nível do Vessel1.	65
Figura 25 – Perfil de temperatura de Vessel2.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ácidos, Amidas e Nitrilas.....	42
Tabela 2 - Dados de componentes estimados.....	46
Tabela 3 - Leis de Velocidade.....	48
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos.....	49
Tabela 5 - Equipamentos e respectivos modelos matemáticos.....	50
Tabela 6 - Especificação dos equipamentos.....	50
Tabela 7 - Composição de Ácidos Graxos na carga do reator.....	51
Tabela 8 - Especificações das utilidades.....	51
Tabela 9 - Condições do reator vazio em $t = 0$	54
Tabela 10 - Controladores de nível, pressão e temperatura.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área do trocador de calor
a	Força de atração das moléculas
a_{ij}	Coefficiente de interação binária
Al	Alumínio
AMD14	Miristamida
AMD16	Palmitamida
AMD18	Estereamida
AMD18.1	Oleamida
AMD18.2	Linoleamida
ASPEN	Sistema Avançado de Engenharia de Processos
b_{ij}	Coefficiente de interação binária
C12	Ácido graxo Larouléico
C14	Ácido graxo Mirístico
C16	Ácido graxo Palmítico
C18	Ácido graxo Esteárico
C18.1	Ácido graxo Oléico
C18.2	Ácido graxo Linoléico
Cat	Catalisador
c_{ij}	Coefficiente de interação binária
CN14	Miristonitrila
CN16	Palmitonitrila
CN18	Estereonitrila
CN18.1	Oleonitrila
CN18.2	Linoleinitrila
Co	Cobalto
Cps	Capacidade calorífica da solução
CSTR	Reator tanque agitado contínuo
d_{ij}	Coefficiente de interação binária
Ea	Energia de ativação
Ei	Energia das espécies
e_{ij}	Coefficiente de interação binária
\hat{E}_{sist}	Energia total
Fe	Ferro
Fi	Fluxo das espécies
f_{ij}	Coefficiente de interação binária
G(T)	Calor gerado em função da temperatura
Hi	Entalpia das espécies
H ₂ O	Água
k	Constante cinética de reação
k ₀	Fator pré-exponencial
LMTD	Média logarítmica

\dot{m}_c	Fluxo do fluido refrigerante
MIT	Instituto de Tecnologia de Massachusetts
Ni	Número de moles das espécies
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio
NH ₃	Amônia
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
P	Pressão
P _c	Pressão crítica
PFR	Reator tubular contínuo
\dot{Q}	Taxa de energia transferida para o sistema
R	Constante universal dos gases
R(T)	Calor removido em função da temperatura
Rbatch	Reator batelada
RCN	Nitrila
RCONH ₂	Amida
RCOOH	Ácido graxo
t	Tempo
T	Temperatura
T _a	Temperatura do fluido refrigerante
T _c	Temperatura crítica
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
U	Coefficiente de troca térmica
U _i	Energia interna das espécies
V	Volume
\dot{W}_s	Trabalho de realizado pelo sistema sobre as vizinhanças
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de Zinco
θ_i	Relação entre os números de moles das espécies
γ	Coefficiente de atividade

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	15
INTRODUÇÃO	15
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	19
CAPÍTULO 2	21
REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE NITRILAS	22
2.1.1 VIA ÁCIDO GRAXO	22
2.1.2 MODELO CINÉTICO	24
2.2 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES SEMI-BATELADA	25
2.2.1 EQUACIONAMENTO DE REATORES SEMI-BATELADA	25
2.2.2 EQUACIONAMENTO DE REATORES SEMI-BATELADA COM TROCADOR DE CALOR	28
2.2.3 TRABALHOS MAIS RELEVANTES DA LITERATURA	30
2.2.4 SOFTWARE ASPEN PLUS	33
2.2.5 SOFTWARE ASPEN DYNAMICS	35
CAPÍTULO 3	36
DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL	36
3.1 ESTUDO DE CASO	37
CAPÍTULO 4	40
METODOLOGIA	40
4.1 ALGORITMO	41
4.2.3 DEFINIÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO	46
4.2.4 DEFINIÇÃO DO MODELO CINÉTICO	48
4.2.5 DEFINIÇÃO DOS BLOCOS UTILIZADOS	50
4.2.6 CONDIÇÃO INICIAL OBTIDA	50
4.3 SIMULAÇÃO EM REGIME TRANSIENTE	53
4.3.1 EXPORTAÇÃO DO PLUS PARA O DYNAMICS	53
4.3.2 INCLUSÃO DAS MALHAS DE CONTROLE	54
4.3.3 CICLO DA BATELADA	57
CAPÍTULO 5	59
RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1 DISCUSSÃO	60
CAPÍTULO 6	67
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICES	74

APÊNDICE 1	75
REAÇÕES QUÍMICAS	75
APÊNDICE 2	78
PARÂMETROS DOS CONTROLADORES	78
APÊNDICE 3	81
ARTIGO ACEITO NA REVISTA “COMPUTERS AND CHEMICAL ENGINEERING”	81
1. INTRODUCTION	82
2. PROCESS DESCRIPTION	83
3. PROCESS MODEL	83
4. STEADY STATE SIMULATION	85
5. DYNAMIC SIMULATION	86
6. RESULTS AND DISCUSSION	87
7. CONCLUSION	89
ACKNOWLEDGMENTS	89
REFERENCES	89

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

As transformações originadas pela globalização desde as últimas décadas do século XX têm gerado novas atitudes empresariais e industriais, oportunizando um processo progressivo e estratégico de inovação no que diz respeito ao desenvolvimento de novas tecnologias, produtos, processos e serviços. De acordo com Barbieri (2003), tecnologia é conhecimento, mas nem todo conhecimento é tecnologia. A tecnologia advém do conjunto de conhecimentos que pode ser aplicado a alguma atividade específica objetivando a resolução de problemas práticos da sociedade. A cada nova tecnologia desenvolvida, um novo passo em direção ao futuro. O mundo assiste a uma extraordinária evolução tecnológica e quando se trata de inovações, cada passo é uma oportunidade de aprendizado.

Com a crescente competitividade estabelecida entre as indústrias concorrentes no mercado, as oportunidades de melhorias de produtividade e competitividade vêm sendo desafiadas diariamente nas escolhas dos investimentos em capacitação. A capacidade de criar, gerir e difundir conhecimento é inerente do ser humano e fator decisivo na qualidade do conhecimento produzido e distribuído que, quando combinados sistematicamente são capazes de romper com o pensamento vigente favorecendo a busca de novos pontos de vista a partir daquele observado pelo mercado (Kruglianskas, 1996).

O mercado consumidor exige cada vez mais flexibilidade por parte das unidades operacionais de forma a produzir mais, em menos tempo, com menos gastos e sempre atento ao consumo responsável e ecoeficiente de operações e produtos. Estes fatores fizeram com que a indústria quebrasse certos paradigmas operacionais. Como consequência a indústria de processamento passou a se interessar em operar as plantas de forma otimizada através de computadores.

Porém, projetar e simular modelos com boas capacidades preditivas que possam ser usados em estudos de controle ainda é um desafio principalmente quando o estudo é aplicado à reatores de escala industrial. Na maioria das vezes, o exercício de modelagem fenomenológica é baseado em medidas especiais, que só estão disponíveis em reatores de escala piloto. São raras as aplicações de modelagem, simulação e controle de reatores de escala industrial, em especial, os processos em batelada e semi-batelada usados na produção de nitrilas.

As nitrilas formadas a partir de ácidos graxos são úteis tanto na medicina como na química de polímeros e tornaram-se de interesse industrial também no âmbito de biocombustíveis sendo investigadas em termos de energia renovável por possuírem uma alta densidade de energia. Também passaram a ser consideradas no mercado nacional e

internacional como moléculas-plataforma ou químicos-plataforma, constituindo-se atrativas por poderem constituir novas plataformas a partir das quais serão derivados diversos produtos finais com aplicações em diferentes comércios (Mekki-Berrada *et al*, 2013).

As nitrilas são largamente utilizadas como matéria-prima ou intermediário de indústrias químicas na síntese orgânica de aminas, amidas, amidinas, ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos, cetonas e compostos heterocíclicos. Em geral, diferentes espécies de nitrila são utilizadas como solventes, produtos farmacêuticos, intermediários de medicamentos, pesticidas, etc. Por exemplo, a acrilonitrila e adiponitrila são necessárias para a produção de polímeros de poliacrilonitrila e nylon-66 (Banerjee *et al*, 2002).

A produção de nitrilas é um processo antigo, porém intrinsicamente empírico. A rota mais tradicional para a produção de nitrila se dá através da reação de um ácido graxo com a amônia na presença de catalisadores. As várias patentes disponíveis na literatura (Hammerberg e Lichtenwalter, 1974; Jansen e Roha, 1957; John e Funderburk, 1952) abordam estudos acerca do desenvolvimento de catalisadores adequados à esta reação, as proporções adequadas de reagentes, o melhor método de realizar a nitrilação (semi-batelada ou contínuo) e as condições operacionais ótimas. Os artigos de Mekki-berrada *et al* (2013) e Enthaler e Inoue (2012) apresentam uma boa revisão dos trabalhos mais relevantes sobre a produção de nitrila via ácido graxo. Além disso, Mekki-berrada *et al* (2013) propuseram um modelo cinético para a reação do ácido graxo com a amônia, considerando a formação da amida como intermediário.

As condições de operação (pressão e temperatura) e o tipo de operação (semi-batelada ou contínuo) dependem essencialmente da cadeia de ácidos graxos. O processo contínuo em fase gasosa é indicado para cadeias de carbonos curtas, pois o ácido que é vaporizado no leito catalítico consome uma quantidade considerável de energia, o que pode levar à alteração da cadeia de carbono na câmara de evaporação antes de atingir o leito catalítico. Por outro lado, o processo semi-batelada, onde o ácido graxo está na fase líquida, é indicado para cadeias de carbono longas e é o mais utilizado industrialmente, porém são necessárias algumas horas de reação a alta temperatura e durante esse processo ocorre reações secundárias, especialmente com cadeias insaturadas (Mekki-berrada *et al*, 2013).

Devido à complexidade existente na simulação de processos semi-bateladas, atualmente não se tem na literatura uma modelagem matemática ou simulação do processo descrito neste trabalho. Pode-se atribuir ainda esta ausência à falta de dados industriais disponíveis em literaturas. Portanto, a tecnologia empregada nos processos de produção de nitrila é advinda de patentes, heurística e experiência na planta industrial (Mekki-Berrada *et al*, 2013).

Além das diversas incertezas associadas ao processo, o desenvolvimento e a validação de modelos em escala industrial ainda são muito caros. O problema consiste na precisão dos modelos, que está diretamente relacionado à precisão das estimativas dos parâmetros cinéticos. A modelagem de reatores exige conhecimento sobre as equações cinéticas que se aplicam aos processos químicos que realmente ocorrem dentro do reator, sendo assim as leis de taxa para reações complexas só podem ser determinadas experimentalmente. Fatores relacionados à precisão e confiabilidade dos sensores que medem as principais variáveis de processo são extremamente importantes, porém muitas dessas variáveis ainda não podem ser medidas online e a ausência de modelos cinéticos disponíveis na literatura dificultam a implementação de fluxogramas do processo em batelada (Hvala *et al*, 2011). Outro grande desafio, do ponto de vista de simulação, são as matérias-primas e os produtos. Esses compostos geralmente são espécies químicas específicas e pouco conhecidas que não estão disponíveis no banco de dados termodinâmico dos simuladores, de modo que, muitas propriedades precisam ser estimadas.

Os simuladores de processo desempenham um papel crítico na modelagem e otimização de processos, possibilitando a criação de um ambiente virtual para testes bastante atrativo economicamente e ao mesmo tempo mais seguro, devido a seus bancos de dados termodinâmicos abrangentes, flexibilidade em combinações de operações unitárias e métodos computacionais extensivos. Entretanto, os simuladores comerciais típicos (Aspen Plus, Hysys, VMGSim e gPROMS) foram desenvolvidos para representar processos contínuos e, por este motivo, ainda apresentam limitações para simular processos batelada e semi-batelada (Berdouzi *et al.*, 2018). Atualmente, as ferramentas dinâmicas de simulação mais utilizadas são o Aspen Plus Dynamics, UniSim Design, ProSim Batch.

O desenvolvimento e a validação de modelos dinâmicos detalhados de processos em batelada e semi-batelada são muitas vezes bastante dispendiosos, porque existem, em contraste com processos contínuos rigorosamente estudados, mas é isso que os tornam valiosos pois existem uma disponibilidade limitada de modelos em regime transiente detalhados.

Quando se trata de sistemas complexos e não-lineares, não é simples avaliar os efeitos dos desvios oriundos das modificações frequentes em variáveis distúrbios resultando no ajuste de inúmeras outras variáveis em relação aos seus respectivos *setpoints*. A simulação dinâmica permite a investigação dos efeitos das flutuações das variáveis sobre os tempos de resposta de segurança, definido como a quantidade de tempo para uma variável atingir os limites críticos (Luyben, 2012). Geralmente, os objetivos das simulações destes processos são: avaliações de segurança, transições entre condições operacionais, *start-up/shutdown*. Isso possibilita o alcance de um alto rendimento de produção, ou seja, no aumento da conversão, na minimização

do tempo do ciclo da batelada e assim na maximização da produtividade, mantendo a qualidade desejada do produto (Hvala e Kukanja, 2013).

Abel *et al.* (2000) abordaram a operação de um reator semi-batelada industrial com o objetivo de minimizar a duração do ciclo da batelada. Zavala *et al* (2005) formularam um problema de otimização dinâmica robusta para um reator semi-batelada de copolimerização de poliuretano sob diferentes cenários de operação. Luyben (2012) usou simulação dinâmica para explorar quantitativamente o tempo de resposta de segurança para cinco processos diferentes usando o Aspen Plus Dynamics. Hvala e Kukanja (2013) simularam um reator industrial semi-batelada de polimerização em ambiente gPROMS. E Janosovsky *et al.* (2017) recentemente abordou uso da simulação dinâmica de processos como forma de ter uma visão mais detalhada dos potenciais problemas de risco e operacionalidade. No entanto, em seu trabalho, os autores realizam simulação em regime estacionário para simplificar o estudo.

Diante do exposto, este estudo objetiva preencher as lacunas na literatura propondo a simulação dinâmica de um processo semi-batelada, tema pouco abordado quando o assunto é otimização e partida de processos.

1.2 Objetivos e Organização da Dissertação

Na produção de nitrilas em batelada, normalmente existe um circuito gasoso com o objetivo de reaproveitar a amônia não reagida adicionada inicialmente (reciclo), o que caracteriza o processo como semi-batelada. Quando isso ocorre, nem os reatores contínuos como o CSTR e o PFR, e nem o reator batelada, como o Rbatch, encontrados no Aspen plus®, são suficientes para descrever o processo corretamente, aumentando o grau de complexidade do ponto de vista da simulação e sendo necessário o desenvolvimento de novas estratégias de modelagem utilizando os mecanismos pré-existentes, tornando-se este o ponto de partida deste trabalho.

Neste sentido, este estudo visou a simulação dinâmica do processo de obtenção de nitrilas a partir de ácidos graxos de cadeia longa e em fase líquida, contribuindo para a literatura disponível relativa à produção de nitrilas como pioneiro na modelagem e simulação de um reator semi-batelada. Os vários aspectos considerados representam os objetivos específicos do trabalho:

- 1) Desenvolver um modelo para produção de nitrilas em um reator semi-batelada na plataforma Aspen Plus® e Aspen Dynamics® a fim de avaliar as principais variáveis do processo e criar

um ambiente virtual para testes bastante atrativo e validado com dados industriais, além de economicamente viável e ao mesmo tempo seguro;

2) Obter os perfis de concentração, temperatura e pressão que representam os fenômenos químicos e físicos durante o ciclo reacional;

3) Otimizar o processo afim de diminuir os custos envolvidos na produção de nitrilas.

No Capítulo 2, uma revisão bibliográfica sobre os principais aspectos abordados neste trabalho de dissertação são delineados, o que inclui tecnologias desenvolvidas para minimização do ciclo reacional do processo produtivo de nitrilas, bem como estudos relacionados a cinética e catalisadores das principais reações envolvidas, técnicas de otimização não linear para resolver problemas de otimização de grande escala e análise do tempo de resposta de segurança em processos dinâmicos.

No Capítulo 3 é apresentado e descrito o processo industrial em questão: um estudo de caso da maior indústria de especialidades da América Latina.

No Capítulo 4 é apresentada a modelagem matemática de reatores semi-batelada em regime estacionário e transiente operando com temperatura variável, o modelo termodinâmico utilizado, a definição das espécies químicas e os detalhes envolvidos nas simulações.

O Capítulo 5 apresenta os principais resultados obtidos a partir do uso do procedimento desenvolvido, onde as discussões, interpretações e análises são delineadas. Uma análise individual das principais variáveis do processo é efetuada. O objetivo desse capítulo é apresentar de forma realista o comportamento ao longo do tempo da temperatura, composição e nível do reator simulado.

Por fim, o Capítulo 6 apresenta as principais conclusões desse estudo e as sugestões para os trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão de Literatura

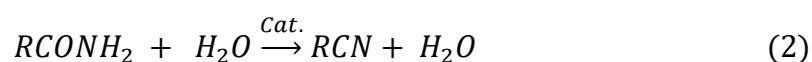
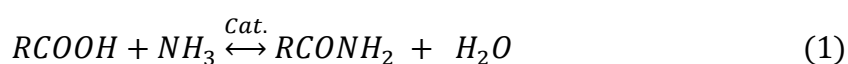
2.1 Processo de Produção de Nitrilas

2.1.1 Via Ácido Graxo

As indústrias químicas utilizam amplamente vários compostos de nitrila para a fabricação de uma variedade de polímeros e produtos químicos como acrilonitrila e adiponitrila, sendo também importantes na síntese de compostos orgânicos (Banerjee *et al.*, 2002).

No âmbito dos recursos de energia renovável, a valorização da biomassa não comestível em biocombustíveis e produtos químicos finos tornou-se um importante campo de pesquisa. Além disso, a conversão de parte do óleo de biomassa, isto é, triglicerídeos, em ésteres graxos e nitrilas tem se destacado na produção de biocombustíveis, essa última por possuir uma alta densidade de energia (Mekki-Berrada *et al.*, 2013).

O processo de produção de nitrilas a partir de ácidos graxos por reação direta com amônia (NH₃) pode ser realizada em um processo contínuo ou em batelada utilizando catalisadores, como por exemplo o óxido de alumina e o óxido de zinco (GUNSTONE. & PADLEY, 1997). Estas reações (Equações 1 e 2) são de grande interesse industrial e várias patentes foram registradas em meados do século XX, desde então, esse número aumentou significativamente devido ao crescente interesse em biocombustíveis.



O primeiro trabalho publicado sobre a nitrilação de ácidos graxos de cadeia longa e insaturada na fase líquida foi uma patente depositada por Herold e Horst em 1941. Os autores avaliaram a reação sob uma temperatura entre 300 e 400°C e sob alta pressão de NH₃, indicando como melhores catalisadores a bauxita, o dióxido de titânio ou o óxido de tório. Em 1950, Niederhauser registrou uma outra patente que propunha o Co (Cobalto) como catalisador e para tal usou como exemplo a reação do ácido oleico com NH₃ a 270°C. Onze anos depois, em 1961, foi a vez de Stenberg e Rheineck desenvolverem um catalisador de alcoolato de titânio para nitrilação a 288°C de ácidos insaturados.

Em 1952, John e Funderburk verificaram que nitrilas alifáticas podem ser produzidas por meio do aquecimento de um ácido graxo em fase líquida que contém de 12 a 18 carbonos, na presença de amônia em fase gasosa e de um catalisador formado por um metal da família II

da tabela periódica. Esta invenção refere-se a um processo melhorado para a preparação de nitrilas de ácidos graxos e os catalisadores que foram utilizados são inorgânicos insolúveis nos reagentes empregados. Tais catalisadores envolveram um sistema heterogêneo que requeria meios para contatar continuamente o catalisador com os reagentes. Por conseguinte, foram necessários equipamentos especiais que aumentaram os custos.

Como exemplo desta invenção, os ácidos graxos são aquecidos e uma pequena quantidade de óxido de zinco (catalisador) é adicionada sob agitação a cerca de 250°C, até que o óxido de zinco seja completamente reagido para formar uma solução de sais de zinco. Esta mistura é então aquecida num recipiente fechado tendo meios para introduzir gás amoníaco continuamente na parte inferior do recipiente a uma determinada taxa e tendo uma saída de gases, tais como vapor de água e amoníaco. O vapor de água que não reagiu, contendo amoníaco, é retirado seco passando através dos condensadores de arrefecimento e recirculado até a quantidade de ácidos da carga ser reduzido a um valor insignificante, próximo de zero. A nitrila alifática é então separada dos ácidos não reagidos e sais de zinco por destilação. Os sais de zinco presentes no resíduo são então reutilizados, como fonte de catalisador, dissolvendo-os numa carga subsequente de ácidos graxos.

Hammerberg e Lichtenwalter patentearam em 1974 uma invenção que consiste na reação contínua em fase líquida de gás amoníaco com um ácido graxo contendo de 8 a 24 átomos de carbono, na presença de um catalisador de desidratação. A reação foi realizada com o ácido e o amoníaco fluindo em contracorrente, através de um reator projetado para impedir o fluxo de retorno dos líquidos presentes na mistura reacional. A água formada durante a reação foi removida continuamente na corrente de gás amoníaco que passa pelo reator por vaporização. Durante a reação, a temperatura dos reagentes foi mantida entre 300 e 380°C, dependendo do ponto de ebulição da alimentação do ácido empregada, e a pressão no recipiente de reação foi mantida a um nível suficiente para evitar a volatilização dos componentes líquidos da mistura de reação, tais como ácido, amida e nitrila que não reagiram. No que diz respeito a proporção molar de amoníaco para o ácido (RCOOH), os autores indicam que o ácido deve ser adicionado de forma a reagir com pelo menos um pequeno excesso de amônia numa base estequiométrica. A proporção molar de amoníaco / RCOOH também pode ser tão alta quanto três, embora os autores afirmem que não é uma grande vantagem fazer isso. Após a reação, a nitrila produzida é removida do reator em fase líquida e pode ser subsequentemente destilada, se desejado, para separá-la dos componentes residuais da mistura reacional, tais como pequenas quantidades de ácido, amida e outros tipos de nitrilas diméricas não reagidos. Isto ocorre quando o ácido alimentado contém grandes quantidades de ácidos poli-insaturados, como no caso do alto óleo

e ácidos da soja. A água removida do reator é separada da amônia por condensação e, se desejado, o gás residual de amônia pode ser reciclado para o reator.

Em 1983, catalisadores à base de Fe (Ferro) começaram a ser desenvolvidos. Esses catalisadores foram capazes de converter os ácidos com cadeia carbônica longa (C12-C18) a 250°C durante um tempo entre 12 e 15h (Holfmann, 1982). Em 1991, Schmitz desenvolveu um processo para a preparação de nitrilas em fase líquida a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos sob temperaturas entre 200°C e 350°C, usando amônia na presença de um catalisador à base de ácido fosfórico e um adsorvente para o mesmo.

Já em 1999, Terasaka *et al.* propôs um processo para a preparação de nitrila alifática de alta qualidade com alto rendimento a baixo custo sem a dissolução do catalisador no produto, que compreende a reação de um ácido carboxílico alifático, o seu éster de alquila inferior ou um glicérido de ácido graxo com amônia na presença de um catalisador sólido (óxido de titânio) que exibe uma alta atividade mesmo a uma temperatura de reação abaixo de 300°C.

Como apresentado anteriormente, diversas patentes foram publicadas com foco na melhoria deste processo. No entanto, assim como os catalisadores de óxido de zinco e os sais de Co, os compostos de Fe e o caulino são solúveis no meio reacional. Isto implica em um menor rendimento efetivo, uma vez que há a necessidade da separação do meio, ocorrendo desperdício de catalisador. Baseado nesta problemática, alguns catalisadores insolúveis a base de TiO₂ e Nb₂O₅ foram estudados nas reações de ácido esteárico e éster metílico à 260°C. Sais de Zn, Al, Co e Ti também foram testados na conversão de misturas técnicas de cadeias insaturadas de ácidos graxos, resultando em novas patentes. Logo, apesar das pesquisas terem se desenvolvido e evoluído no âmbito de catalisadores insolúveis no processo em questão, os catalisadores solúveis ainda predominam quando se trata da conversão de ácidos não saturados e de cadeia longa em nitrilas, considerando-se temperaturas razoáveis (Mekki-Berrada *et al.*, 2013).

2.1.2 Modelo Cinético

As reações químicas são elementos tecnológicos essenciais em uma grande variedade de indústrias e podem ser utilizadas para converter matérias-primas de baixo valor agregado em produtos com valores agregados mais altos. As condições de operação devem ser escolhidas de forma que a reação ocorra com extensão e taxa aceitáveis, onde a extensão máxima é determinada pela estequiometria e pelo equilíbrio químico, enquanto a taxa é governada pelos princípios da cinética química. A cinética química trata de taxas e mecanismos de reações e

descreve quantitativamente o curso de uma reação como função do tempo e de variáveis como concentração de reagente, pressão, temperatura e presença ou ausência de catalisadores. Além disso, fornece uma base para manipulação dessas variáveis com o objetivo de aumentar a taxa de uma reação desejada e minimizar a taxa de uma reação indesejada (Robert., 2009).

As taxas de reação são frequentemente representadas por meio de modelos simplificados que não correspondem exatamente aos processos químicos que ocorrem dentro do reator. Dessa forma, com base no ajuste entre o modelo e a experiência, o engenheiro decide se as simplificações envolvidas são verdadeiramente permitidas. Infelizmente, na maioria dos casos, o status da pesquisa atual ainda não permite prever as etapas elementares (o mecanismo de reação) de uma reação. Conseqüentemente, o projeto e análise de reatores químicos estão baseados em um sólido conhecimento e entendimento sobre as equações cinéticas que se aplicam aos processos químicos que realmente ocorrem dentro do reator, sendo assim, as leis de taxa para reações complexas devem ser determinadas experimentalmente (Levenspiel, 2000).

Nesse sentido, o artigo publicado por Mekki-berrada *et al.* (2013) apresenta valores experimentais de energia de ativação e constantes de velocidade para a reação de formação de nitrila, seguindo a equação proposta por Arrhenius, que permite calcular a variação da constante de velocidade da reação com a temperatura. Os autores também avaliaram a influência do catalisador óxido de zinco, que diminuiu a energia de ativação, como já é previsto. Os dados cinéticos foram avaliados para uma temperatura de 250°C.

2.2 Modelagem e Simulação de Reatores Semi-batelada

2.2.1 Equacionamento de reatores semi-batelada

Segundo Robert (2009), o balanço de energia para um reator com escoamento contínuo (sistema aberto) em regime transiente é dado pela Equação 3.

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_i H_i|_{\text{entrada}} - \sum_{i=1}^n F_i H_i|_{\text{saída}} = \left(\frac{\partial \hat{E}_{\text{sist}}}{\partial t} \right) \quad (3)$$

onde \dot{Q} é a taxa de energia transferida para o sistema, \dot{W}_s é o trabalho realizado pelo sistema sobre as vizinhanças, $F_i H_i|_{\text{entrada}}$ é a taxa de energia adicionada ao sistema pela massa que escoar para dentro do sistema e $F_i H_i|_{\text{saída}}$ é a taxa de energia que sai do sistema devido ao

escoamento da massa para fora do sistema. O termo $\frac{\partial \hat{E}_{sist}}{\partial t}$ é a taxa de acúmulo da energia (variação de energia total em relação ao tempo) dentro do sistema e é dado pela Equação 4

$$\hat{E}_{sist} = \sum_{i=1}^n N_i E_i \quad (4)$$

onde N_i é o número de moles das espécies envolvidas na reação e E_i são as energias específicas dessas espécies.

Na avaliação de \hat{E}_{sist} pode-se desprezar as variações das energias potencial e cinética e expressar a energia interna em termos de entalpia conforme mostra a Equação 5.

$$\hat{E}_{sist} = \sum_{i=1}^n N_i E_i = \sum_{i=1}^n N_i U_i = \left[\sum_{i=1}^n N_i (H_i - PV_i) \right]_{sist} \quad (5)$$

Fogler (2002) afirma que quando não ocorrem variações com o espaço das variáveis no volume de controle do sistema e quando a variação no tempo do produto da pressão total do sistema pelo volume total (PV) for desconsiderada, o balanço de energia da Equação 6 pode ser expresso de forma simplificada pela Equação 7.

$$\begin{aligned} & \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_i H_i |_{entrada} - \sum_{i=1}^n F_i H_i |_{saida} \\ & = \left[\sum_{i=1}^n N_i \frac{\partial H_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^n H_i \frac{\partial N_i}{\partial t} - \frac{\partial \left(P \sum_{i=1}^n \overline{N_i} \overline{V_i} \right)}{\partial t} \right]_{sist} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{i0} H_{i0} - \sum F_i H_i = \sum N_i \frac{dH_i}{dt} + \sum H_i \frac{dN_i}{dt} \quad (7)$$

Na Equação 7, o termo $\frac{dH_i}{dt}$ pode ser dado diferenciando a Equação 8 em relação ao tempo.

$$H_i = H^0(T_R) + \int_{T_R}^T C_{pi} dT \quad (8)$$

De forma que $\frac{dH_i}{dt}$ seja dado pela Equação 9.

$$\frac{dH_i}{dt} = C_{pi} \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

Já o balanço molar por espécie é expresso pela Equação 10.

$$\frac{dN_i}{dt} = -v_i r_A V + F_{i0} - F_i \quad (10)$$

onde r_A é a taxa de reação e V é o volume do reator. Substituindo as Equações 9 e 10 na Equação 7, tem-se

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{i0} H_{i0} - \sum F_i H_i &= \sum N_i C_{pi} \frac{dT}{dt} + \sum v_i H_i (-r_A V) \\ + \sum F_{i0} H_i - \sum F_i H_i & \end{aligned} \quad (11)$$

Rearranjando os termos e substituindo H_i e H_{i0} para o caso de uma reação sem mudança de fase, obtém-se:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^n F_{i0} C_{pi} (T - T_0) + [-\Delta H_{RX}(T)](-r_A V)}{\sum_{i=1}^n N_i C_{pi}} \quad (12)$$

A Equação 12 expressa o balanço de energia que deve ser aplicado na modelagem de um reator CSTR ou semi-batelada em regime transiente.

Para uma operação em fase líquida, na qual ΔC_p é pequeno e pode ser desprezado, é possível fazer a seguinte aproximação:

$$\sum N_i C_{pi} \cong \sum N_{i0} C_{pi} = N_{A0} \sum \theta_i C_{pi} = \sum N_{A0} C_{ps} \quad (13)$$

Na Equação 13, C_{ps} é a capacidade calorífica da solução e θ_i é uma relação entre os números de moles das espécies envolvidas. Assumindo essa aproximação e que todas as espécies entram no reator a uma temperatura T_0 , então:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0}C_{ps}(T - T_0) + [-\Delta H_{Rx}(T)](-r_A V)}{N_{A0}C_{ps}} \quad (14)$$

2.2.2 Equacionamento de reatores semi-batelada com trocador de calor

Se calor for adicionado ou retirado do reator durante a ocorrência de uma reação, uma superfície de troca térmica tem que ser projetada. Isso aumenta substancialmente o custo capital do projeto e a complexidade dessa operação pode exigir um sistema de controle relativamente sofisticado (Robert, 2009).

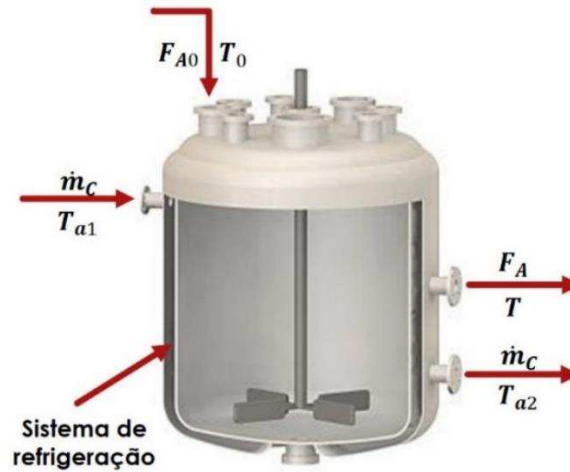
Quando se trabalha com sistema de resfriamento acoplado a um reator e a distribuição espacial de temperatura do fluido refrigerante não é uniforme, ou seja, varia ao longo do trocador de calor, é preciso assumir um regime quase-estacionário para o escoamento do fluido refrigerante, ou seja, praticamente não há acúmulo do fluido refrigerante (Fogler, 2002).

Sabe-se que a taxa de transferência de calor que flui do trocador de calor para o reator é dada pela Equação 15.

$$\dot{Q} = \dot{m}_c C_{pc} (T_{a1} - T) [1 - \exp(-UA/\dot{m}_c C_{pc})] \quad (15)$$

onde \dot{m}_c e T_{a1} é o fluxo e a temperatura de entrada do fluido refrigerante que passa pelo trocador de calor, U é o coeficiente de troca térmica e A é a área do trocador de calor projetado (Figura 1).

Figura 1 – Reator semi-batelada com trocador de calor acoplado.



Substituindo a Equação 15 na Equação 12, tem-se:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{m}_C C_{pc} (T_{a1} - T) \left[1 - \exp\left(-\frac{UA}{\dot{m}_C C_{pc}}\right) \right] + (r_A V)(\Delta H_{Rx}) - \sum F_{i0} \tilde{C}_{pi} (T - T_0)}{\sum N_i C_{pi}} \quad (16)$$

Também se sabe que a conversão pode ser expressa pela Equação 17.

$$F_{A0} X = -r_A V \quad (17)$$

e que:

$$\sum F_{i0} C_{pi} (T - T_0) = F_{A0} \sum \theta_i C_{pi} (T - T_0) \quad (18)$$

Dessa forma, substituindo as Equações 17 e 18 na Equação 16 e resolvendo-a para obter a conversão (X) em função da temperatura, obtém-se:

$$X = \frac{\dot{m}_C C_{pc} (T_{a1} - T) \left[1 - \exp\left(-\frac{UA}{\dot{m}_C C_{pc}}\right) \right] + F_{A0} \sum \theta_i \tilde{C}_{pi} (T - T_0)}{F_{A0} (-\Delta H_{Rx})} \quad (19)$$

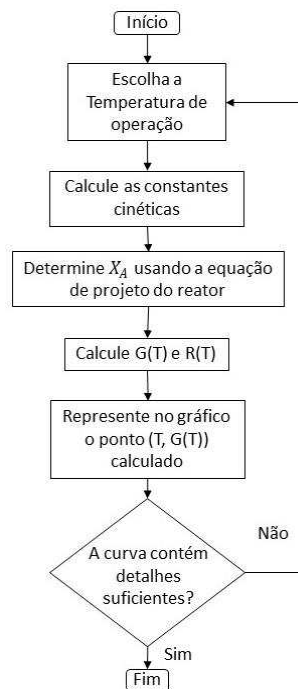
É possível ainda construir um algoritmo (Figura 2) que permite traçar uma curva que relaciona a taxa de calor gerado e/ou removido em função da temperatura. Para tal, considera-

se $G(T)$ e $R(T)$, como o calor gerado e removido em função da temperatura, respectivamente. Esses termos são expressos pelas Equações 20 e 21.

$$G(T) = -\Delta H_R(T) F_{A0} X_A \quad (20)$$

$$R(T) = UA(T - T_a) + \sum F_{i0} C_{pi}(T - T_0) \quad (21)$$

Figura 2 – Algoritmo para geração da curva de $G(T)$ e $R(T)$.



Fonte: Adaptado de Robert (2009).

2.2.3 Trabalhos mais relevantes da literatura

A simulação computacional é considerada um método indispensável de resolução de problemas em diferentes contextos e aplicações, principalmente quando trabalha-se em casos de teste de um sistema complexo e/ou no design de um novo sistema (Velumani e Tang, 2017). Além disso, a modelagem fenomenológica para a análise de novos projetos de sistemas, adaptações para sistemas existentes e propostas de mudanças nas regras de operação tem se tornado cada vez mais estudada e procurada pelas empresas (Carson, 2003).

Dentre as aplicações da engenharia química, os processos do tipo batelada e semi-batelada tem grande importância devido à sua flexibilidade na fabricação de produtos de alto valor agregado e são amplamente utilizados na produção de químicos finos. A fim de garantir a segurança da operação, bem como um produto consistente e de alta qualidade, os processos atraíram muitos interesses de pesquisa usando dados históricos como ponto de partida (Yan et al., 2014).

Abel et al. (2000) descreveram a operação de um reator semi-batelada industrial com o objetivo de minimizar a duração do ciclo. No reator ocorria uma reação exotérmica e várias restrições operacionais, como as relacionadas com a qualidade e a segurança, deveriam ser cumpridas. O fluxo de alimentação e a temperatura do reator foram os principais parâmetros avaliados, levando em consideração também uma possível falha no sistema de refrigeração, já que o aumento de temperatura, neste caso, não deve exceder um limite correspondente. A otimização foi baseada em um modelo detalhado do processo e como resultado, os autores conseguiram alcançar uma redução significativa do tempo de batelada, que foi validada com dados industriais.

Zavala et al. (2005) formularam um problema de otimização dinâmica de um reator semi-batelada de copolimerização de poliuretano. Para tal, eles usaram um modelo cinético-probabilístico para descrever a polimerização de crescimento de passo não linear da mistura analisada. A formulação de otimização dinâmica deu origem a um sistema de equações algébricas diferenciais (DAE) altamente complexo e não-linear acoplado a um modelo cinético detalhado, sujeito a um grande conjunto de restrições operacionais. Esse modelo foi usado para calcular o peso molecular do copolímero e foi resolvido usando o algoritmo IPOPT (*Interior Point OPTimizer*) para programação não-linear em grande escala. Embora a formulação de otimização dinâmica tenha sido capaz de obter ótimas políticas de operação, os autores relataram dificuldades computacionais de resolução, principalmente devido ao *status* atual (ainda em desenvolvimento) das técnicas de otimização não-linear para resolver problemas de otimização de grande porte.

Luyben (2012) afirma que simulações dinâmicas de processos químicos são amplamente utilizadas para desenvolver estruturas de controle eficazes em toda planta que necessita de controle regulatório estável em alguma condição operacional desejada. Dessa forma, ele usa a simulação para avaliar a resposta dinâmica do processo quando ocorrem falhas, sendo essa análise fundamental para o projeto dos sistemas de segurança como alarmes, intertravamentos, válvulas de segurança e discos de ruptura. Determinar o tempo resposta de segurança (quantidade de tempo para uma variável atingir os limites críticos) permite ao

engenheiro projetar quantitativamente sistemas de segurança eficazes e no que diz respeito aos reatores químicos, que são equipamentos mais sensíveis e potencialmente mais perigosos em muitos processos, particularmente quando reações exotérmicas e baixas conversões de reagentes são envolvidas, esse estudo se torna indispensável. O autor ainda ilustra como uma simulação dinâmica realizada em Aspen pode ser usada para prever as mudanças dinâmicas em variáveis críticas. Ele simulou, para cinco processos, com vários tipos de reatores (CSTR e tubular), desvios relacionados à transferência de calor, como perda de resfriamento ou redução de 50% no coeficiente global de transferência de calor e mostrou o tempo respostas das variáveis em cada um dos cenários.

Hvala e Kukania (2013) publicaram um estudo onde desenvolveram um modelo, usando o gPROMS como ferramenta de modelagem, para um reator semi-batelada de polimerização industrial, que junto com o modelo de reações químicas foi capaz de prever a temperatura no reator como resultado de condições operacionais variáveis. O modelo foi construído com base nas equações do balanço de energia e validado com dados de plantas reais, sendo utilizado para analisar a influência da dosagem de reagentes durante a batelada na temperatura do reator. Para garantir que a temperatura do mesmo estivesse dentro da região de confiança especificada, os autores propuseram uma estratégia de controle que ajustava o fluxo dos reagentes utilizados, usando a temperatura do reator como uma variável controlada.

O uso da simulação de processo dinâmico também foi citado por Janosovsky *et al.* (2017) como forma de ter uma visão mais detalhada dos potenciais problemas de risco e operacionalidade. O autor também ratificou que existe um interesse real em conhecer o comportamento do sistema durante as falhas para análises de segurança e que, para isso, a simulação dinâmica é uma ferramenta eficiente para prever a evolução das variáveis nos processos químicos durante desvios das condições normais de operação. No entanto, em seu trabalho, estes usam a simulação no regime estacionário para simplificar o estudo.

Várias ferramentas dinâmicas de simulação, como Aspen Plus Dynamics, UniSim Design, ProSim Batch, estão disponíveis. A informação sobre a dinâmica do sistema é valiosa, especialmente para reatores bateladas e semi-bateladas, pois existem operações transitórias. Quando ocorre um desvio de condições normais de operação, saber o tempo necessário para aproximar um valor limiar de uma variável crítica (temperatura, pressão, nível, etc) é importante. Isso permite a caracterização dos tempos de resposta do dispositivo de segurança e os meios mais adequados para reduzir os riscos (Berdouzi *et al.*, 2017).

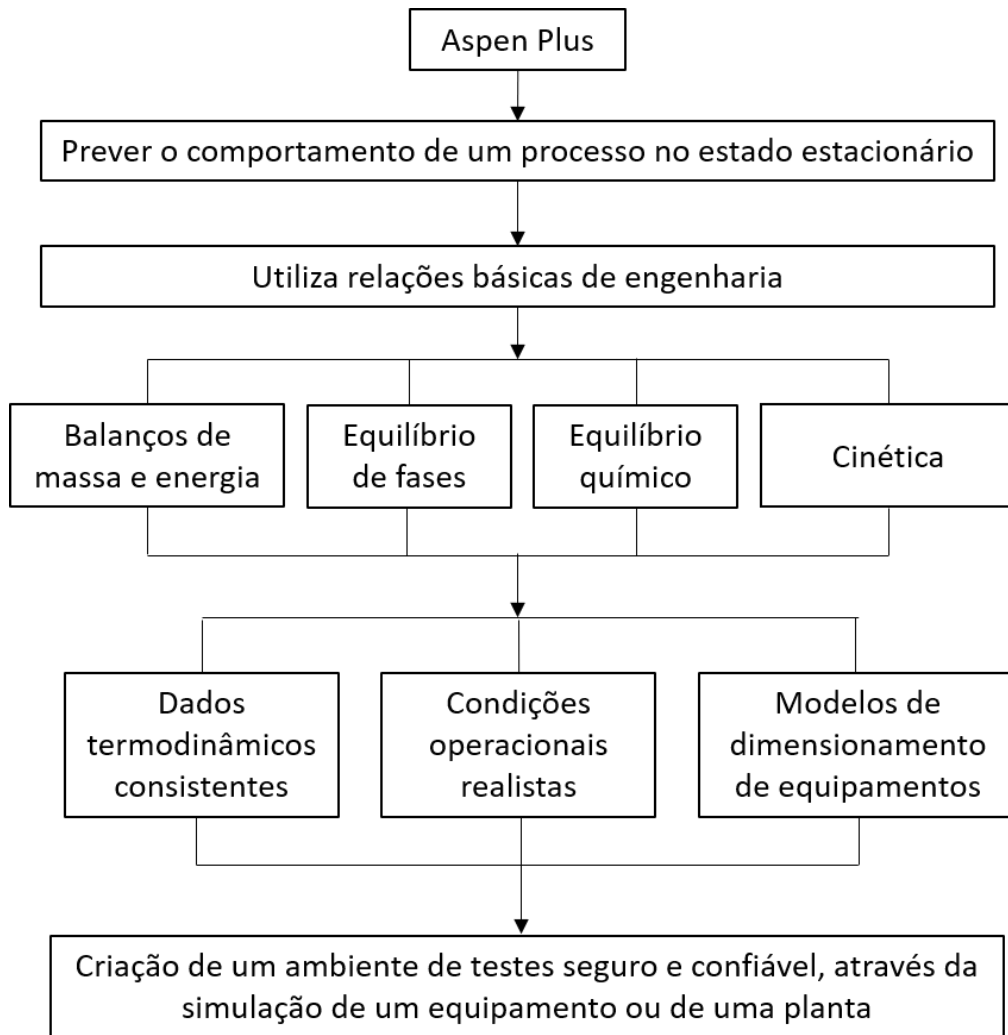
2.2.4 Software Aspen Plus

Fundada em 1981, a AspenTech® nasceu de um projeto de pesquisa conjunta entre o Massachusetts Institute of Technology (MIT) e o Departamento de Energia dos Estados Unidos, um projeto de Sistema Avançado de Engenharia de Processo (Advanced System of Process Engineering - ASPEN). O objetivo do projeto de pesquisa era utilizar os softwares para maximizar os lucros das fábricas, usando como solução a simulação de plantas que combinavam precisão e colaboração técnica de engenharia para melhorar a competitividade e lucratividade, aumentando o rendimento e a produtividade, reduzindo os custos operacionais e economizando tempo (AspenTech, 2018).

Hoje, com mais de 35 anos de experiência e *feedback* positivo das principais empresas químicas, a AspenTech é detentora dos maiores e mais importantes simuladores de processo: o Aspen® e o Hysys®. Os dois fazem parte de um conjunto de simuladores usado para modelar matematicamente processos químicos, desde operações unitárias até instalações químicas completas e refinarias, sendo amplamente utilizados na indústria e na academia, capaz de executar vários dos cálculos importantes para a engenharia química, incluindo aqueles relacionados ao balanço de massa, balanço de energia, equilíbrio líquido-vapor, transferência de calor, transferência de massa, cinética química, fracionamento e queda de pressão (Moran, 2015).

Quando se trata de simulação de processos em regime estacionário sob investigação e em desenvolvimento, o Aspen Plus® é o software mais indicado, pois é capaz de prever propriedades com um vasto banco de dados (Aspen Properties®) capaz de lidar com processos sólidos, líquidos, gasosos e eletrólitos avançados, realizar extrapolação de escalas (*scale-up*) usando menos dados experimentais laboratoriais ou piloto, avaliar os custos, otimizar condições operacionais, dimensionar equipamentos e avaliar rendimentos em diferentes condições de operação. Tudo isso é possível a partir da determinação de uma configuração do diagrama de operações envolvendo: a especificação dos componentes químicos que participam do processo, a escolha do modelo termodinâmico apropriado de acordo com as propriedades dos componentes e das condições operacionais, a definição das operações unitárias do processo, bem como sua sequência e a especificação das correntes que fluem entre essas operações (Bernardo-Gil, 1998), como ilustra o diagrama da Figura 3.

Figura 3 – Visão geral de uma modelagem no Aspen Plus®.



O modo *default* do Aspen Plus® é do tipo modular sequencial, ou seja, cada bloco é resolvido por vez e o número de informações necessárias para a resolução depende dos graus de liberdade dos mesmos. A saída (resultados) de um bloco será a entrada (dados) de outro e no caso de fluxogramas contendo correntes de reciclo, a dificuldade de convergência aumenta e o Aspen Plus® faz uso de *tears streams*. A precisão do software depende da quantidade e qualidade de informações fornecidas pelo usuário. No entanto, informações desnecessárias devem ser evitadas para não comprometer o esforço computacional, de modo que deve existir um compromisso entre precisão e esforço computacional (Brito, 2014).

O software também dispõe de algumas ferramentas que auxiliam o usuário a analisar de forma mais detalhada os processos, como por exemplo, o *Sensitivity Analysis* e o *Design Specification*.

2.2.5 Software Aspen Dynamics

O Aspen Dynamics admite a importação da modelagem de processos do regime estacionário para o regime transiente (variando com o tempo), possibilitando a análise de cenários de emergência, a avaliação de procedimentos de inicialização e desligamento, o teste de estruturas de controle, bem como a sintonia dos parâmetros dos controladores utilizados, e o projeto de processos em batelada. Isso permite que sejam criadas simulações dinâmicas poderosas para uma melhor verificação do comportamento e segurança de uma planta (AspenTech, 2018).

Em geral, o Aspen Dynamics utiliza técnicas e métodos numéricos comuns encontrados na literatura. Esses métodos correspondem a uma aproximação do que realmente ocorre na prática, e portanto, erros inerentes estão associados na resolução de uma equação algébrica e/ou diferencial linear ou não-linear (Kamal, 2016).

Entretanto, o software também possibilita a criação de Task's que estabelece um conjunto de instruções que define uma sequência de ações durante uma simulação dinâmica, ou seja, é possível criar uma rotina através da linguagem Aspen Custom Modeler (Nunes et al., 2016). Além disso, é possível monitorar o comportamento das principais variáveis de processo ao longo do tempo, bem como alterar as variáveis manipuladas a fim de avaliar a influência dos possíveis distúrbios nas variáveis controladas.

Capítulo 3

Descrição do Processo Industrial

3.1 Estudo de Caso

A produção de nitrila estudada neste trabalho é um processo da maior indústria de especialidades da América Latina. Cerca de 30 quilos do catalisador óxido de zinco (ZnO) é adicionado a um tanque para ser dissolvido com 250 quilos de nitrila (CN14 a CN18). Essa etapa precede a alimentação do reator e assegura a total solubilização do catalisador na mistura reacional. Segundo Mekki-Berrada et al. (2013) e Hu et al. (2014), ZnO é o catalisador que apresenta o melhor desempenho para nitrilação de cadeias longas.

Em seguida, uma mistura de ácido graxo de cadeia carbônica longa contendo de 14 a 18 átomos de carbono (C14 a C18) é alimentado ao tanque de mistura e posteriormente ao reator (REACTOR), ilustrado na Figura 4, a uma temperatura de 130°C. Essa temperatura de alimentação garante que não ocorra a solidificação dos ácidos graxos em questão.

Quando o *holdup* do reator atinge 5 toneladas, a circulação através do trocador de calor (HEATER-1) é iniciada e uma quantidade de energia começa a ser fornecida para o meio reacional. Esse trocador de calor utiliza como utilidade um óleo térmico conhecido industrialmente como *therminol 66* (fluido que permite estabilidade térmica em altas temperaturas) e esta estrutura é conhecida como reator em loop ou em ciclo (Zavala et al., 2005). Quando a temperatura do reator atingir 150°C, inicia-se a alimentação da amônia a uma pressão de 3 bar, até que o reator alcance esta mesma pressão.

Feito isso, segue-se com a rampa de aquecimento até 240°C, onde a temperatura permanece neste *setpoint* por cerca de 40 minutos a 1 hora. Após este patamar, a temperatura do reator sobe para 300°C e permanece neste ponto até o final do ciclo da batelada, que tem uma duração total em torno de 7 horas.

Quando a alimentação de amônia é iniciada, a reação começa. À medida que a nitrila vai sendo formada na fase líquida, uma fase vapor também vai se formando. Esse vapor segue para o circuito gasoso (apresentado na Figura 4) e contém essencialmente água, amônia e ácido graxo que não reagiu e vaporizou.

No início, a válvula de amônia abre totalmente devido ao avanço da reação. Com o passar do tempo, a válvula começa a fechar, visto que ocorre a diminuição da quantidade de ácido e a conseqüente diminuição na necessidade de alimentar amônia. Ao final da batelada, nitrila bruta é descarregada e posteriormente tratada em uma coluna de destilação para remoção do óxido de zinco.

A primeira etapa do circuito gasoso tem o objetivo de reciclar o ácido graxo não reagido para o reator. Um trocador de calor (COOLER-1) e um vaso (VESSEL-1) executam esta tarefa.

No trocador de calor (usado para resfriar a fase vapor), água termoestatizada (tem sua temperatura controlada por um termostato) a 120°C é utilizada como utilidade. O vaso tem o objetivo de separar as fases e evitar a condensação da água, pois a corrente de fundo desse equipamento, composta essencialmente por ácido graxo, retorna para o reator. Caso ocorra o retorno da água para o reator, podem haver explosões (fenômeno semelhante ao que se observa quando a água entra em contato com o óleo quente).

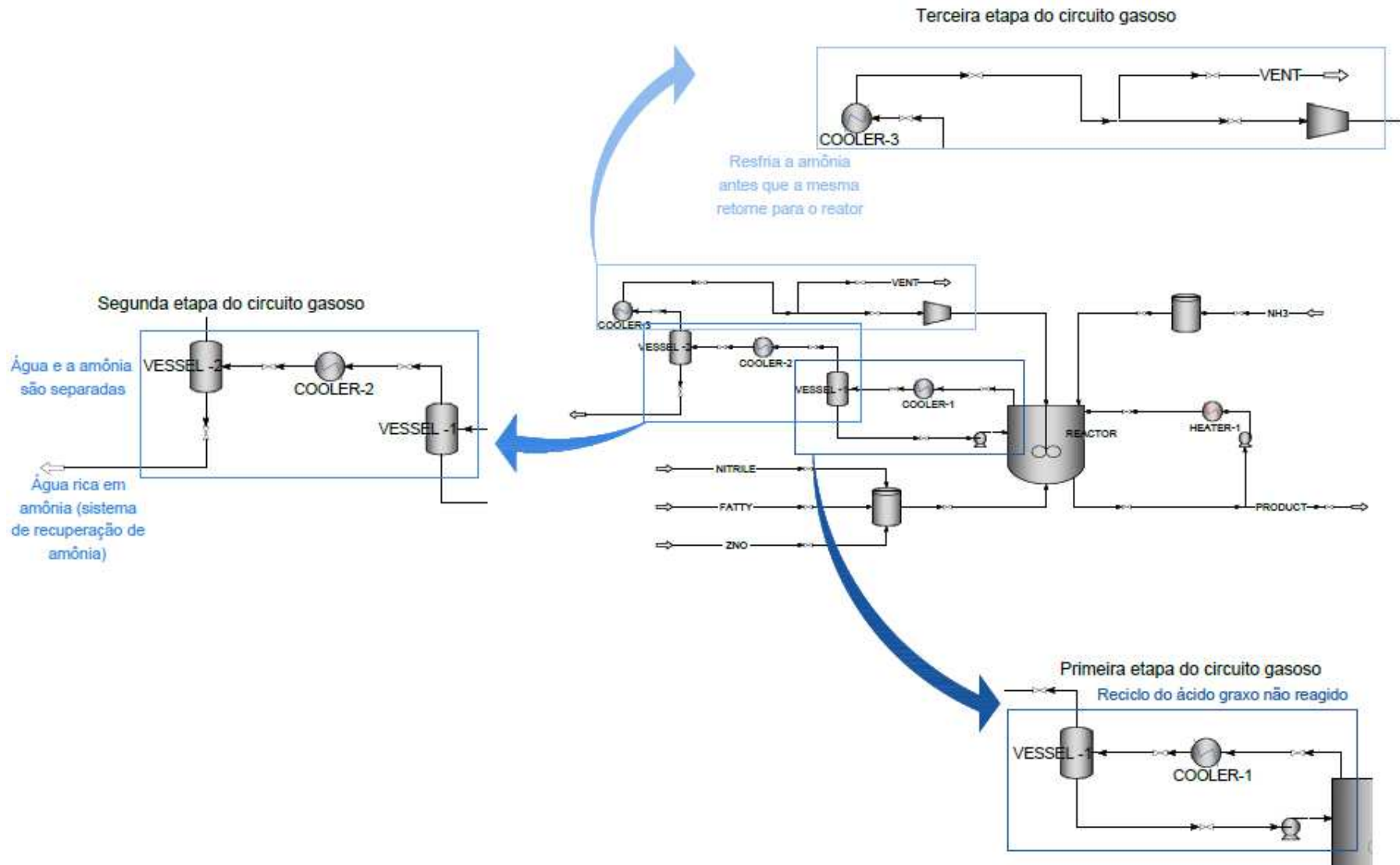
A fase vapor do vaso é enviada para a segunda parte do circuito gasoso, representada pelo trocador de calor (COOLER-2) e o vaso (VESSEL-2). Nessa etapa, a água e a amônia são separadas. A corrente que sai pelo fundo do vaso é água rica em amônia, que segue para um sistema onde a amônia será recuperada e a fase vapor que sai pelo topo segue para outro trocador de calor (COOLER-3).

O COOLER-3, por sua vez, tem como objetivo resfriar a amônia antes que a mesma retorne para o reator. Vale salientar também que a pressão é restabelecida através de um injetor Venturi, visto que há perda de pressão durante todo o percurso do circuito gasoso.

O injetor de venturi é um dispositivo com uma seção convergente, seguida de um estrangulamento e de uma seção divergente gradual, para diâmetro igual ao da tubulação a ele conectada. O princípio de funcionamento baseia-se na transformação da energia de pressão do fluido na tubulação em energia cinética, quando o fluido passa pela seção estrangulada do Venturi, que novamente se transforma em energia de pressão, ao voltar à tubulação principal. O Venturi aumenta a velocidade do fluido na seção estrangulada, provocando um vácuo (Abéu et al., 1987).

Diante do que foi exposto acima, é possível perceber que o processo estudado apresenta dificuldades para ser simulado. O principal obstáculo é o fato de ser um processo semi-batelada, ou seja, enquanto a alimentação de ácido graxo é feita de uma única vez, a alimentação de amônia é dosada ao longo do ciclo reacional. A presença do reciclo de amônia acrescenta ainda mais dificuldade para alcançar a convergência numérica. Além disso, algumas espécies químicas deste processo não são bem conhecidas e não existem no banco de dados do simulador utilizado, dessa forma, suas propriedades termodinâmicas tiveram que ser estimadas (essa abordagem será detalhada no Capítulo 4). Felizmente, um modelo cinético (Mekki-Berrada et al, 2013) estava disponível na literatura, o que viabilizou a execução deste trabalho.

Figura 4 – Fluxograma do processo de produção de nitrila a partir de ácidos graxos.



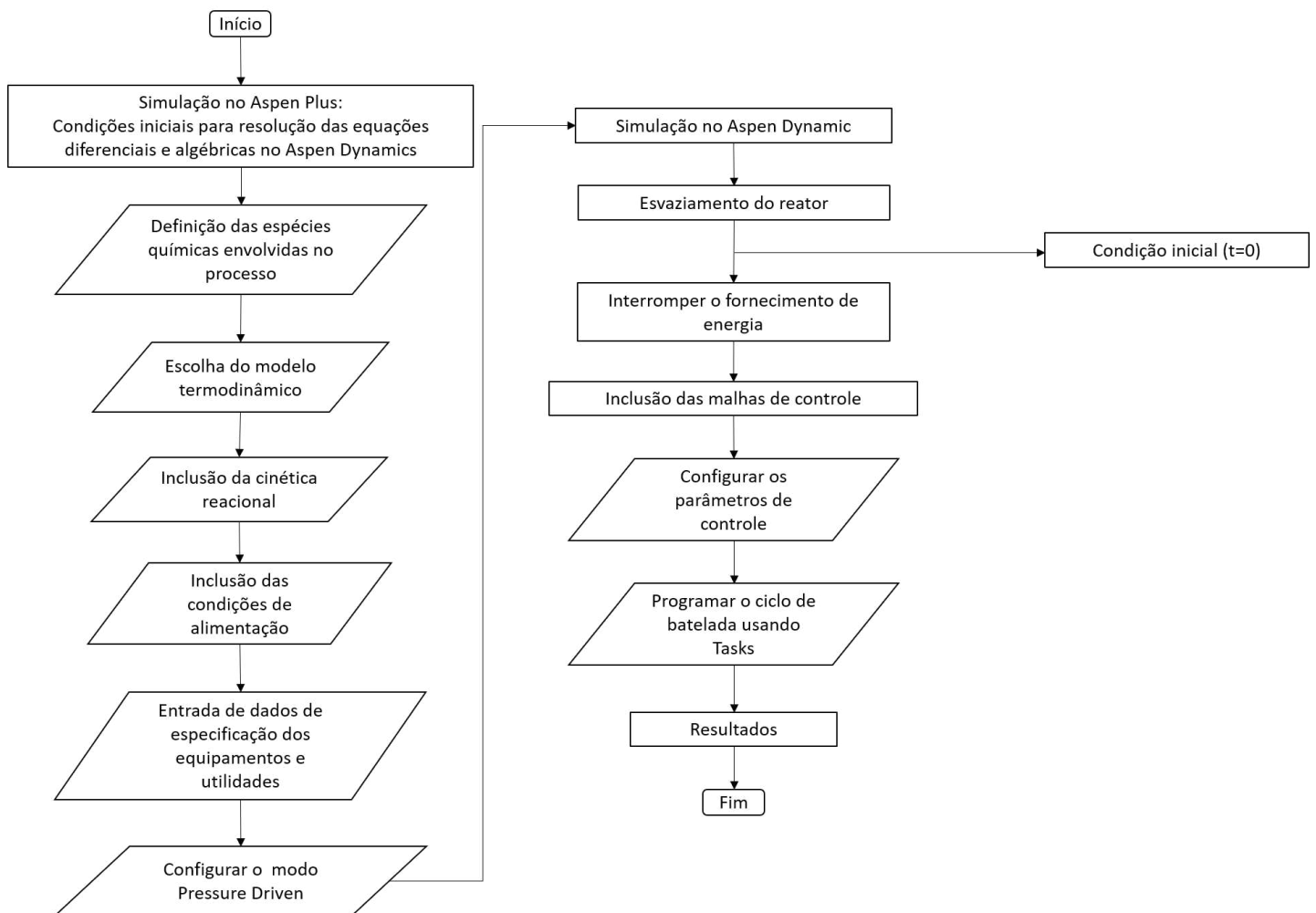
Capítulo 4

Metodologia

4.1 Algoritmo

Este processo foi simulado inicialmente em Aspen Plus e, para alcançar as condições de planta, o Aspen Dynamics foi utilizado. O modelo utiliza equações algébricas diferenciais que descrevem o comportamento dinâmico do sistema, como balanços de massa e energia, e equações algébricas que asseguram relações físicas e termodinâmicas. A Figura 5 descreve o algoritmo do processo estudado.

Figura 5 – Algoritmo de simulação de um processo semi-batch usando o Aspen Plus e o Aspen Plus Dynamics.



4.2 Simulação em Regime Estacionário

4.2.2 Definição de Espécies Químicas

A primeira etapa no desenvolvimento de um PFD (Process Flow Diagram) é a definição das espécies químicas envolvidas (matéria-prima e produtos). Nesse caso, tem-se que no interior do reator ocorrem as seguintes reações químicas:



Foi necessário saber o tipo de ácido graxo utilizado no processo produtivo, para que as amidas e nitrilas correspondentes também fossem definidas. Sabe-se que a carga é composta por ácidos graxos do tipo C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₁₈₋₁, C₁₈₋₂, para tal combinação a Tabela 1 mostra o conjunto de componentes envolvidos nesta simulação.

Tabela 1 – Ácidos, Amidas e Nitrilas.

Número de Carbonos	Ácido Graxo	Amida	Nitrila
14	Mirístico	Miristamida	Miristonitrila
16	Palmítico	Palmitamida	Palmitonitrila
18	Esteárico	Estereamida	Estereonitrila
18-1	Oléico	Oleamida	Oleonitrila
18-2	Linoléico	Linoleamida	Linoleinitrila

Além desses componentes, a água também deve ser incluída. Embora o banco de dados do Aspen Plus seja extenso, alguns componentes não foram encontrados, como foi o caso da oleonitrila e da linoleinitrila. Essas espécies foram, então, criadas pelo usuário e suas propriedades termodinâmicas foram estimadas usando o banco de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology). As Figuras 6, 7 e 8 mostram o passo a passo desse mecanismo no Aspen Plus.

Figura 6 – Definição de um componente usando o NIST.

The screenshot displays the AspenONE software interface with the following elements:

- Menu Bar:** File, Home, View, Customize, Resources.
- Toolbar:** Includes icons for Cut, Copy, Paste, Unit Sets, Setup, Components, Methods, Draw Structure, Methods Assistant, Clean Parameters, Retrieve Parameters, Analysis, Estimation, Regression, Next, Run, Reset, Control Panel, Input, History, Report, Pure, Binary, Mixture, Solubility, PT Envelope, Ternary Diag, Residue Curves.
- Properties Panel:** Shows a tree view of properties including Setup, Unit Sets, Report Options, Components, Methods, Chemistry, Property Sets, Data, Estimation, Input, Results, Analysis, Customize, and Results.
- NIST ThermoData Engine Dialog:**
 - Property data type: Pure, Binary mixture.
 - Component(s) to evaluate: NIC182.
 - Buttons: Enter additional data ..., Evaluate now, Help.
 - Text: "NIST/TDE pure property evaluation is complete. Please view the TDE Pure results form." and "NIST ThermoData Engine is the first full software implementation of the Dynamic Data Evaluation concept developed at the Thermodynamics Research Center (TRC), Dr. Kenneth Kroenlein, Director."
- User-Defined Component Wizard Dialog:**
 - Component ID: NIC182, Type: Conventional.
 - Alias: [Empty field]
 - Text: "Required properties for conventional components include Molecular weight, normal boiling point, molecular structure, vapor pressure and ideal gas heat capacity"
 - Buttons: Cancel, <Back, Next>, Finish.

Yellow callouts and red arrows indicate the steps:

- 1° Passo:** Selecting the NIST data source in the toolbar.
- 2° Passo:** Defining the component (NIC182) in the NIST ThermoData Engine dialog.
- 3° Passo:** Evaluating the component using the 'Evaluate now' button.
- 4° Passo:** Clicking the 'Next>' button in the User-Defined Component Wizard.

Figura 7 – Desenho da molécula de um componente usando o NIST.

The image displays two windows from the NIST software interface. The left window, titled "User-Defined Component Wizard", is in the "Basic data for conventional component" section. It shows the "Component ID: NIC182" and an "Alias" field. Under "Enter molecular structure", the "Draw/Import/Edit structure" button is highlighted with a red arrow pointing to a red box labeled "Desenhar a molécula". A yellow box labeled "5° Passo" is positioned above this button. Below, the "Enter available property data" section contains input fields for "Molecular weight", "Normal boiling point" (with a unit dropdown set to "C"), "Specific gravity at 60 deg. F", "Ideal gas enthalpy of formation" (with a unit dropdown set to "cal/mol"), and "Ideal gas Gibbs energy of formation" (with a unit dropdown set to "cal/mol"). A yellow box labeled "6° Passo" is positioned above the "Next>" button. The right window, titled "C18H31N - Molecule Editor", shows a 2D skeletal structure of a long-chain molecule with a nitrile group (C≡N) and two double bonds. The structure is drawn on a grid with axes ranging from 50 to 500. The left sidebar of the editor contains toolbars for "Bonds and Charges", "Atoms" (with buttons for C, H, N, O, F, Cl, Br, I, S, P), and "Fragments" (with icons for methyl, ether, carbonyl, alcohol, ester, and amide groups).

Figura 8 – Cálculo dos parâmetros de um componente usando o NIST.

User-Defined Component Wizard

Basic data for conventional component

Click buttons 1 to 5 to enter additional data or parameters

- Molar volume data
- Vapor pressure data
- Extended Antoine vapor pressure coefficients
- Ideal gas heat capacity data
- Ideal gas heat capacity polynomial coefficients

7° Passo
Calcular os parâmetros

Evaluate using NIST TDE

Estimate using Aspen property estimation system

TDE Pure Results

Properties for NIC182

All

- Acentric Factor
- Critical compressibility factor
- Critical density (Liquid vs. Gas)
- Critical pressure (Liquid vs. Gas)
- Critical temperature (Liquid vs. G)
- Density (Liquid vs. Gas)
- Enthalpy of vaporization or subli
- Heat capacity (Ideal gas)
- Heat capacity (Liquid vs. Gas)
- Molecular weight
- Normal boiling point
- Solubility parameter
- Specific gravity at 60 F
- Standard liquid molar volume at
- Thermal conductivity (Gas)
- Thermal conductivity (Liquid vs.
- Vapor pressure (Liquid vs. Gas)
- Viscosity (Gas)
- Viscosity (Liquid vs. Gas)

8° Passo
Salvar os parâmetros

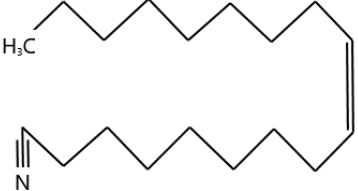
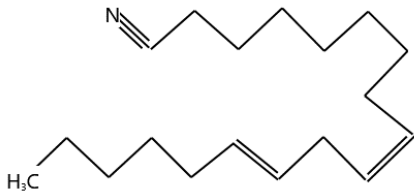
Parameters

Name	Description	Value	Units
OMEGA	Pitzer acentric factor	1,0272	
ZC	Critical compressibility factor	0,1834	
VC	Critical volume	0,9775	cum/kmol
PC	Critical pressure	1216591	N/sqm
TC	Critical temperature	780	K
DNLCOSTD	COSTALD parameters for liquid molar volume	+	kg/cum
DHVLDEW	TDE Watson equation for heat of vaporization	+	J/kmol
CPIALEE	TDE Aly-Lee ideal gas Cp	+	J/kmol-K
CPLTDECS	TDE equation for liquid Cp	+	J/kmol-K
MW	Molecular weight	261,45	
TB	Normal boiling point	607	K
DELTA	Solubility parameter @ 25 C	20331	(J/cum)**.5
SG	Specific gravity	0,9978	
VLSTD	API standard liquid molar volume	0,2623	cum/kmol
KVTMLPO	ThermoML polynomials for vapor thermal conductivity	+	Watt/m-K
KLTMLPO	ThermoML polynomials for liquid thermal conductivity	+	Watt/m-K
WAGNER25	TDE Wagner 25 liquid vapor pressure	+	N/sqm
MUVTMLPO	ThermoML polynomials for vapor viscosity	+	N-sec/sqm
MULPPDS9	PPDS9 equation for liquid viscosity	+	N-sec/sqm
FAMILY	Compound family name	NITRILES	
SUB FAMILY	Compound sub family name		

Save the parameters or experimental data to a property form.

Para garantir a confiabilidade destas propriedades, os pontos de ebulição e densidade dos componentes foram comparados com a literatura (ChemSpider, 2018). Abaixo, a Tabela 2 mostra os dados mais relevantes sobre cada um dos dois componentes.

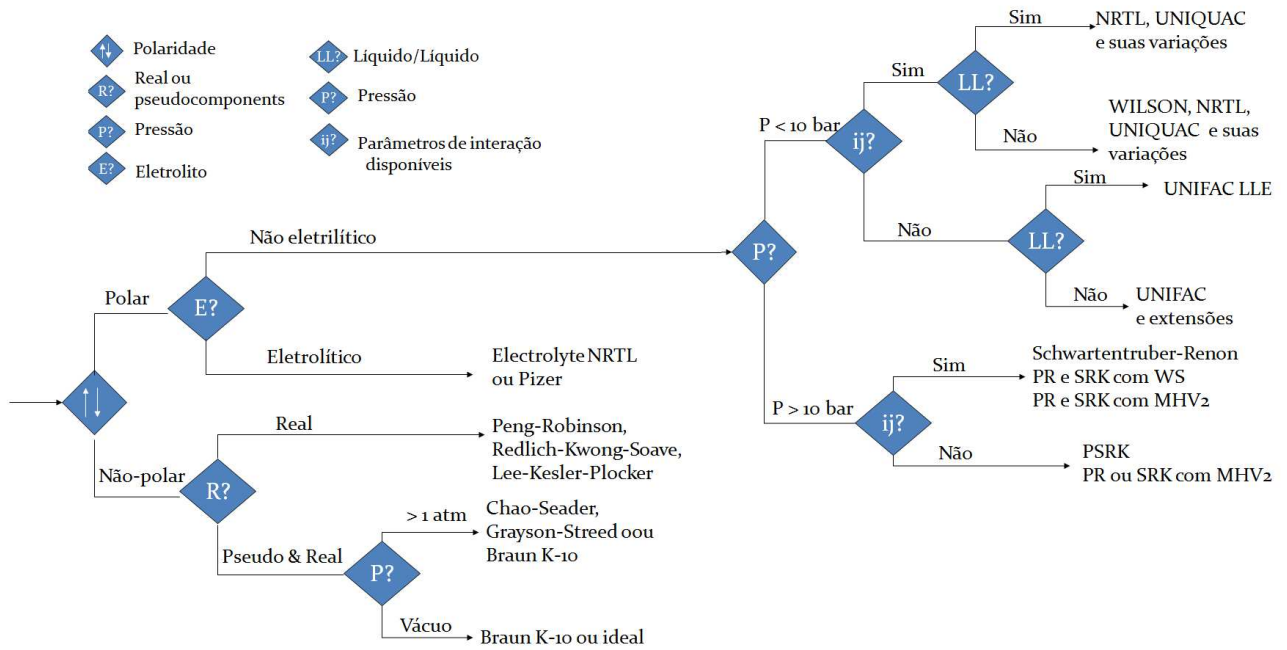
Tabela 2 – Dados de componentes estimados.

	Fórmula Química:	Massa Molar (g/mol)	Temperatura de Ebulição (°C)
Oleonitrila		263,47	358,45
Linoleinitrila		261,45	333,85

4.2.3 Definição do Modelo Termodinâmico

A predição de propriedades termodinâmicas de componentes é de grande importância para a modelagem e simulação de processos. A escolha do modelo termodinâmico é a etapa mais crítica no desenvolvimento de qualquer processo químico, relacionando-se com a natureza das substâncias envolvidas no processo e com a faixa de pressão em que o processo irá operar. Levando em consideração as pressões moderadas presentes no processo (no máximo de 3 bar) e as espécies químicas envolvidas (nitrilas, amidas e ácidos graxos), a literatura (Luyben, 2015; Andrade, 1997; McDonald e Floudas, 1995) sugere usar o NRTL como modelo termodinâmico para representar a não idealidade da fase líquida e para calcular o coeficiente de atividade. A não idealidade da fase vapor é representada por Redlich-Kwong (Figura 9). No simulador Aspen Plus, o modelo que prevê a abordagem gama-phi citada é NRTL-RK.

Figura 9 – Fluxograma de seleção de modelo termodinâmico utilizado no Aspen Plus®.



Fonte: Aspen Plus® (2000).

As equações que representam o modelo NRTL são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (22)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (23)$$

$$\tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (24)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15 \text{ K}) \quad (25)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (26)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (27)$$

onde, γ é o coeficiente de atividade do componente, x é a fração molar do componente na fase líquida, T é a temperatura e a , b , c , d , e , f , G , τ são os parâmetros de interação binária. Os parâmetros binários a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} e f_{ij} são assimétricos; ou seja, a_{ij} pode não ser igual a a_{ji} . Isto implica dizer que os componentes na mistura estudada não se distribuem uniformemente seguindo o que afirma a teoria de composição local. Os parâmetros binários para cada espécie química foram obtidos a partir do banco de dados do Aspen Plus®, que por sua vez, é baseado no banco de dados do Dechema.

Já a equação cúbica para gases reais de Redlich-Kwong é dada seguinte expressão:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{T^{0,5}V(V + b)} \quad (28)$$

onde a é a força de atração entre as moléculas e b é o volume ocupado por uma molécula ou volume de exclusão. a e b são dados respectivamente pelas Equações 29 e 30.

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (29)$$

$$b = 0,08664 \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (30)$$

sendo R a constante universal dos gases e T_c e P_c são a temperatura e a pressão crítica das espécies envolvidas, respectivamente.

4.2.4 Definição do Modelo Cinético

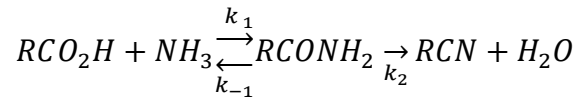
O artigo publicado por Mekki-Berrada *et. al.* (2013) exhibe os valores de energia de ativação e constantes de velocidade para a reação de formação de nitrila com e sem o uso de catalisador. Segundo os autores três etapas limitam a velocidade da reação (Tabela 3). Como a matéria-prima é composta por 5 tipos de ácidos graxos, tem-se um total resultante de 15 reações químicas, três para cada ácido graxo (uma reação direta de formação da amida, uma reação inversa de formação do ácido graxo e uma reação de formação da nitrila).

Tabela 3 – Leis de Velocidade.

Reação	Lei de Velocidade
Ácido Graxo + NH ₃ → Amida + H ₂ O	R ₁ = k ₁ [ÁCIDO][NH ₃]
Amida + H ₂ O → Ácido Graxo + NH ₃	R ₂ = [k ₋₁][AMIDA][H ₂ O]
Amida → Nitrila + H ₂ O	R ₃ = [k ₂][AMIDA]

Fonte: Mekki-Berrada *et. al.* (2013)

A cinética química utilizada neste trabalho tem como base o artigo citado e considera o seguinte mecanismo de reação:



Os autores também avaliaram a influência do catalisador (ZnO) na reação. Os dados cinéticos foram avaliados para uma temperatura de 250°C, mas como mencionado anteriormente, o reator sob investigação opera em uma faixa de temperatura entre 150-310°C. Devido à falta de dados experimentais mais precisos, os parâmetros cinéticos encontrados no artigo foram considerados para as simulações. Essa discrepância foi considerada na validação dos resultados.

No Aspen Plus, a implementação da cinética da reação é dada pela Equação de Arrhenius (Equação 31):

$$r = k_0 * e^{-\frac{E_a}{R*T}} * c \quad (31)$$

onde:

$$k = k_0 * e^{-\frac{E_a}{R*T}} \quad (32)$$

O termo T que aparece na equação acima representa a temperatura do meio reacional. E as constantes de velocidade (k) e a energia de ativação (E) utilizadas para o cálculo do fator pré exponencial, k_0 , são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos.

Reação	Ea (kJ/mol)	k (h ⁻¹)	k ₀
Ácido + NH ₃ → Amida + H ₂ O	85	0,725	62189
Amida + H ₂ O → Ácido + NH ₃	85	0,15	7720
Amida → Nitrila + H ₂ O	85	0,09	12867

Fonte: Mekki-Berrada *et. al.* (2013)

Vale salientar também que quando reações heterogênicas são modeladas, uma maneira de caracterizar o efeito da presença de catalisadores é através da energia de ativação. Essa ideia foi usada para simular as reações que ocorrem na presença de catalisador. No artigo de Mekki-Berrada *et al.* (2013), a energia de ativação encontrada para reação sem catalisadores é de 108 kJ / mol e, para reação com catalisador de óxido de zinco, esse valor é mostrado na Tabela 4, o que é esperado, pois os catalisadores reduzem a quantidade mínima de energia necessária para alcançar a transformação química.

Comparações de perfis de temperatura e composição, ao longo do ciclo reacional, entre as simulações e o processo industrial foram realizadas para certificar que os parâmetros cinéticos utilizados estão adequados para o foco desse estudo.

4.2.5 Definição dos Blocos Utilizados

O Aspen Plus permite a simulação de um reator semi-batelada usando o bloco Rbatch. Entretanto, a presença do reciclo inviabiliza a simulação do processo usando esta abordagem devido ao elevado esforço computacional requerido. Dessa forma, é necessário o desenvolvimento de novas estratégias de modelagem utilizando os mecanismos pré-existentes. Neste caso, a solução adotada foi utilizar o bloco RCSTR para simular, a priori, apenas um ponto do ciclo da batelada. A Tabela 5 apresenta a relação simplificada das rotinas utilizadas para simular os equipamentos industriais

Tabela 5 – Equipamentos e respectivos modelos matemáticos.

Reator	RCSTR
Bombas	Pump
Aquecedores e condensadores	Heater
Vasos de alimentação	Mixer
Vasos que compõem o circuito gasoso	Flash2

Além disso, é nesta etapa que as especificações de projeto dos equipamentos são definidas, para tal foram usados os dados exibidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Especificação dos equipamentos.

Especificações	Equipamento		
	REATOR	VESSEL-1	VESSEL-2
Diâmetro (m)	2,281	1,2	1,2
Altura(m)	4,62	1,566	1,566

4.2.6 Condição Inicial Obtida

Para obtenção da estimativa inicial foi simulado a situação quando o reator está completamente cheio e com fornecimento de energia suficiente para garantir convergência. Ou seja, praticamente não há ocorrência de reações químicas na simulação estacionária. Além disso, o reator e o circuito gasoso estão a 1 bar. Estes fatos são relevantes no Aspen Dynamics,

pois permite a simulação da construção da rampa de aquecimento no reator e o estabelecimento da pressão de operação do processo (3 bar).

As áreas de troca térmica dos trocadores de calor foram definidas utilizando a média logarítmica (LMDT), assim é possível manipular a vazão da utilidade no trocador de calor no Aspen Dynamics para fins de controle. A composição da carga está discriminada na Tabela 7, resultando em uma carga com massa molar média igual a 273,162 g/mol (este valor obtido a partir de dados de planta é 273 g/mol). E as especificações das utilidades estão discriminadas na Tabela 8. Na Figura 10, é possível verificar as condições obtidas no regime estacionário, que servirão como estimativa inicial para a simulação dinâmica.

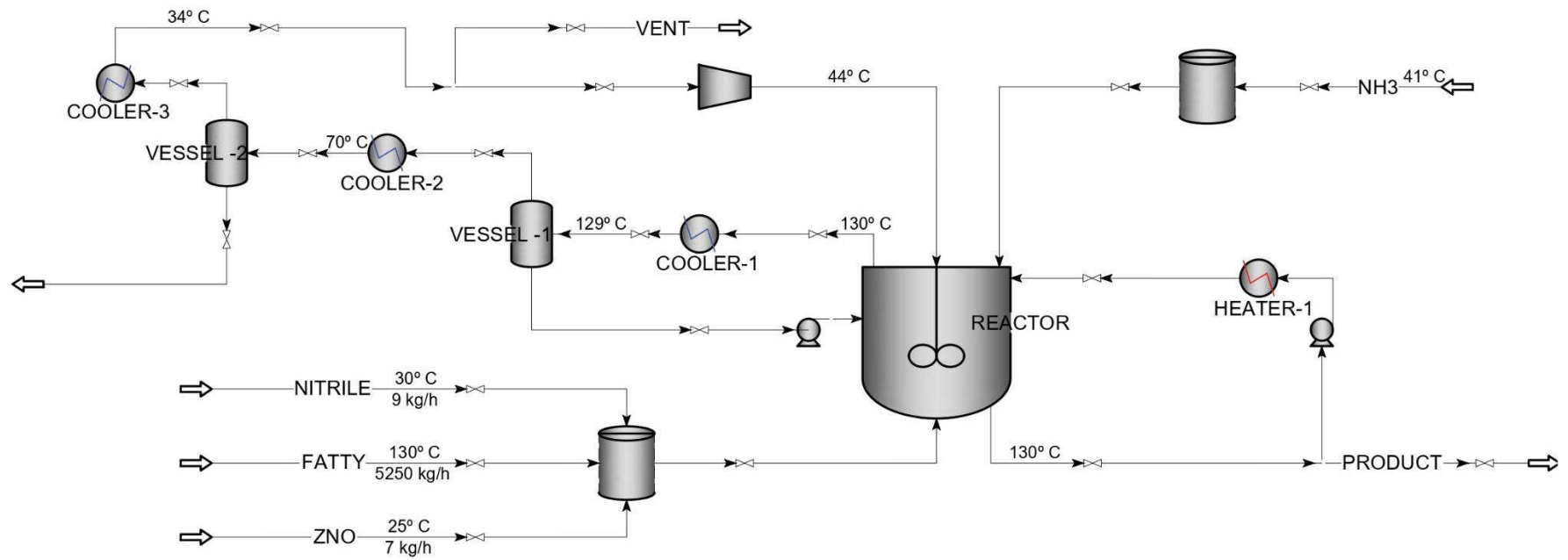
Tabela 7 – Composição de Ácidos Graxos na carga do reator.

Ácido graxo	Fração Mássica (%)
C ₁₄	5
C ₁₆	20
C ₁₈	30
C ₁₈₋₁	35
C ₁₈₋₂	10

Tabela 8 – Especificações das utilidades.

Utilidade	Temperatura disponível (°C)
Água de resfriamento	25
Água termoestatizada	120
Óleo térmico (Therminol 66)	320

Figura 10- Condições obtidas no regime estacionário.



4.3 Simulação em Regime Transiente

4.3.1 Exportação do Plus para o Dynamics

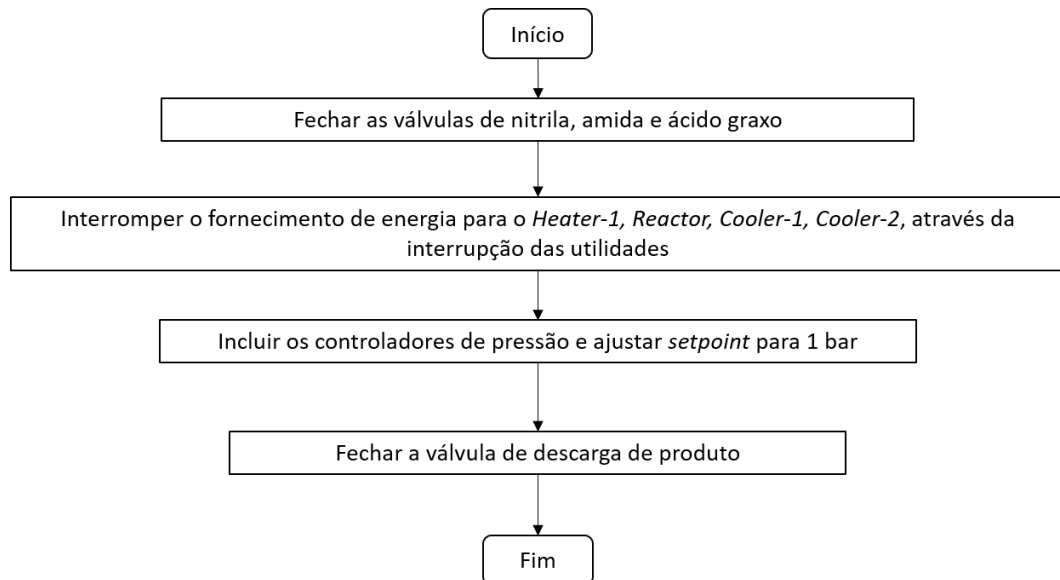
Para representar o ciclo completo da batelada, o fluxograma deve ser exportado para o Aspen Dynamics, onde cada etapa do ciclo é cuidadosamente programada, como será explicado a seguir.

Após convergência numérica do fluxograma, as quedas de pressão através das válvulas devem ser ajustadas e as fases válidas em cada equipamento devem ser corretamente configuradas (vapor, líquido ou líquido-vapor). Esses ajustes devem ser realizados para garantir uma correta inicialização do Aspen Dynamics. Ao fim dos ajustes, o fluxograma está pronto para ser exportado para a simulação dinâmica usando o modo Pressure Driven.

No Aspen Dynamics é necessário definir o modo de cálculo das propriedades físicas e químicas. O padrão do software é utilizar Modelos Termodinâmicos Locais para calcular essas propriedades em determinada região do espaço de estados. Esta estratégia de resolução é uma alternativa aos cálculos rigorosos utilizados para representar as propriedades termodinâmicas. Como resultado, o esforço computacional é reduzido significativamente. Entretanto, como o próprio nome sugere, a utilização destes modelos locais é limitada e pode não funcionar na resolução de problemas que possuem largos ranges de soluções possíveis (Hillestad, 1989). Como é o caso do fluxograma estudado. O ajuste da simulação dinâmica só foi possível quando as propriedades termodinâmicas e físicas foram calculadas de forma rigorosa.

Quando a simulação estacionária é exportada para o Aspen Dynamics as variáveis assumem os mesmos valores daqueles obtidos no Aspen Plus, o que resulta no holdup existente no interior do reator. Para iniciar a simulação dinâmica, o reator deve ser totalmente esvaziado e a circulação de utilidades através dos trocadores de calor deve ser interrompida. Para realizar essas ações, uma sequência de etapas foi executada (Figura 11).

Figura 11 – Algoritmo para esvaziar o reator.



Entre uma etapa e outra, é necessário aguardar a estabilização das variáveis do processo. Além disso, a abertura ou fechamento de válvulas deve ser gradual, para evitar problemas na integração numérica. Na Tabela 9 foi explicitada as condições operacionais do reator no tempo zero ($t=0$)

Tabela 9 – Condições do reator vazio em $t = 0$.

Especificação do Reator	Valor
Nível (m)	0,0566
Temperatura (°C)	43,30
Pressão (bar)	1

4.3.2 Inclusão das Malhas de Controle

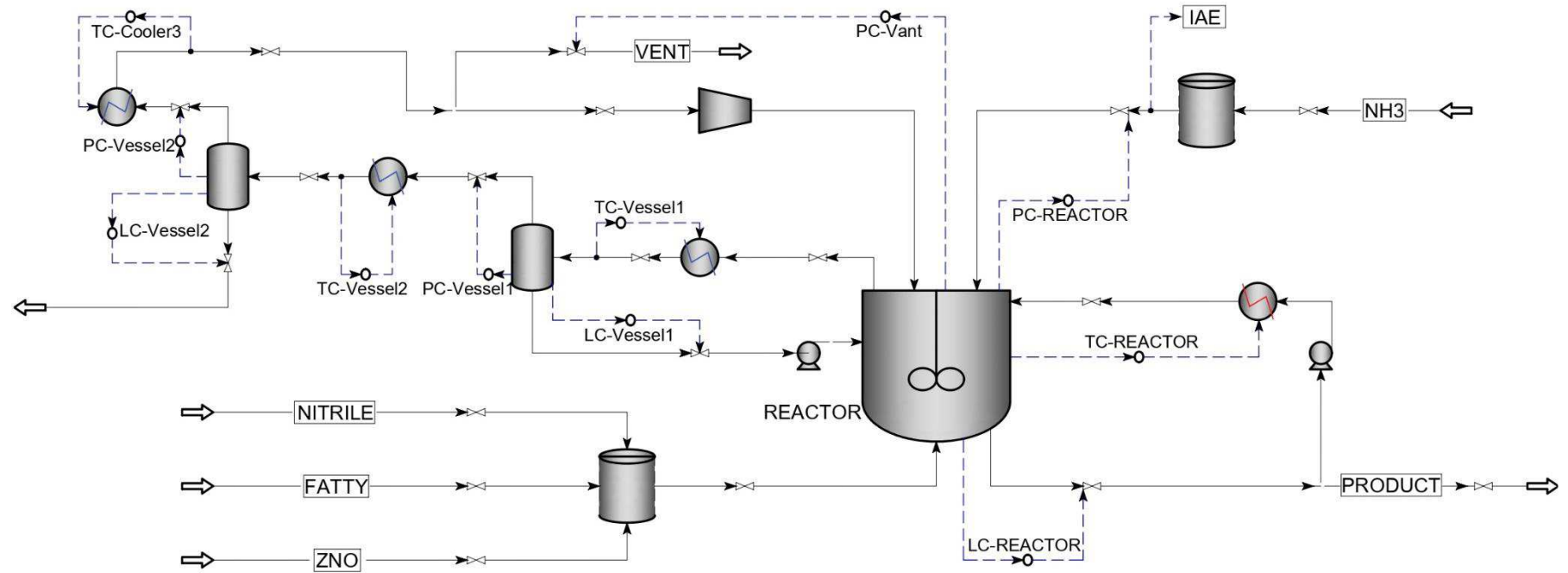
Para garantir que todo o processo esteja inicialmente operando a 1 bar, dois controladores para a pressão do reator foram incluídos. Inicialmente inseriu-se o PC_REACTOR, que manipula a vazão de amônia (que é continuamente consumida). Com o passar do tempo, notou-se que a vazão de amônia, sozinha, não é suficiente para manter a pressão do reator em 3 bar. Por este motivo, uma nova malha de controle foi adicionada. O controle, PC_Vent, que manipulada a abertura da válvula de vent. Além dos controles de pressão, foram incluídos controles para a temperatura e para o nível do reator (TC_REACTOR e LC_REACTOR, respectivamente)

Os dois vasos de flash (Vessel1 e Vessel2) também tiveram seus níveis, pressões e temperaturas controladas. Os controladores foram todos do tipo PI (proporcional-integral), considerando o parâmetro de sintonia de 2%% para o ganho e de 1 min para o tempo integral. As ações direta e reversa foram corretamente configuradas para cada controlador. Durante o ciclo, os *setpoints* do Cooler1, Cooler2 e Cooler 3 são 125°C, 70°C e 40°C, respectivamente. A Tabela 10 apresenta todos os controladores inseridos na simulação e a Figura 12 mostra a simulação no Aspen Dynamics com todas as estruturas de controle definidas. Mais informações acerca da inclusão dos controladores podem ser encontradas no Apêndice 2.

Tabela 10 – Controladores de nível, pressão e temperatura.

Equipamento	Controladores de Nível	Controladores de Pressão	Controladores de Temperatura
Reator	LC_REACTOR	PC_REACTOR PC_Vent	TC_REACTOR
Flash 1	LC_Vessel1	PC_Vessel1	TC_Vessel1
Flash 2	LC_Vessel2	PC_Vessel2	TC_Vessel2
Cooler 3	-	-	TC_Cooler3

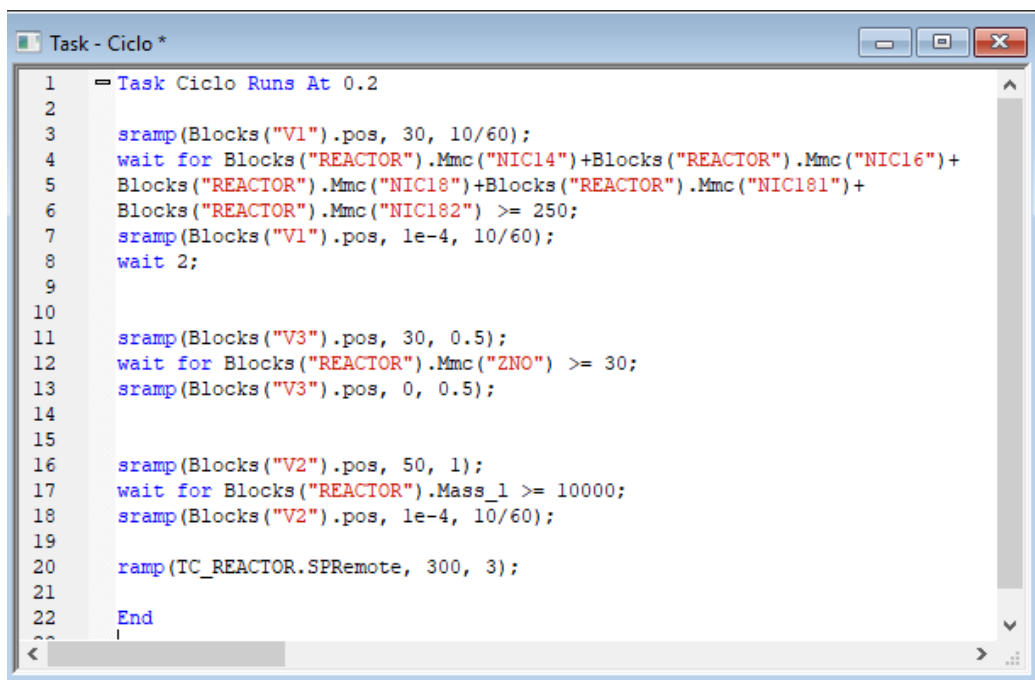
Figura 12 – Simulação no Aspen Dynamics com as malhas de controle.



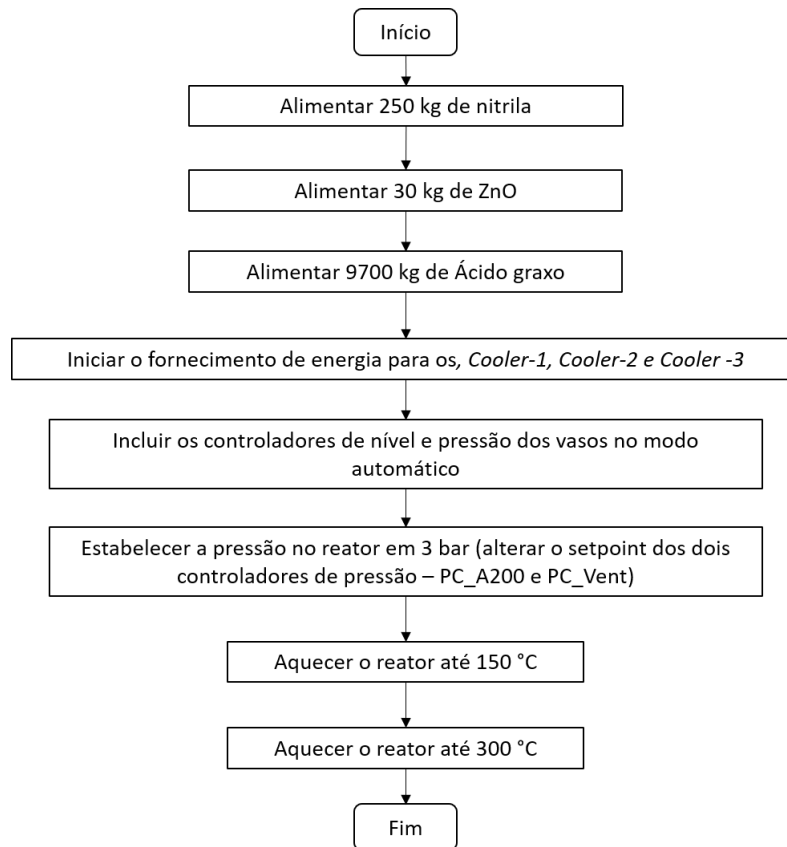
4.3.3 Ciclo da Batelada

Após o estabelecimento das condições iniciais e da definição das malhas de controle, a programação do ciclo da batelada foi implementada. Para realizar a programação, *Tasks* foram utilizadas, permitindo tornar toda a simulação do ciclo automática, desde o carregamento de matéria-prima até a definição de *setpoints* dos controladores. A Figura 13 apresenta o exemplo de uma das *Task* utilizadas nesse trabalho, enquanto que a Figura 14 descreve o algoritmo de *start-up* do reator.

Figura 13 – Exemplos de uma *Task* no Aspen Dynamics.



```
1 = Task Ciclo Runs At 0.2
2
3 sramp(Blocks("V1").pos, 30, 10/60);
4 wait for Blocks("REACTOR").Mmc("NIC14")+Blocks("REACTOR").Mmc("NIC16")+
5 Blocks("REACTOR").Mmc("NIC18")+Blocks("REACTOR").Mmc("NIC181")+
6 Blocks("REACTOR").Mmc("NIC182") >= 250;
7 sramp(Blocks("V1").pos, 1e-4, 10/60);
8 wait 2;
9
10
11 sramp(Blocks("V3").pos, 30, 0.5);
12 wait for Blocks("REACTOR").Mmc("ZNO") >= 30;
13 sramp(Blocks("V3").pos, 0, 0.5);
14
15
16 sramp(Blocks("V2").pos, 50, 1);
17 wait for Blocks("REACTOR").Mass_1 >= 10000;
18 sramp(Blocks("V2").pos, 1e-4, 10/60);
19
20 ramp(TC_REACTOR.SPRemote, 300, 3);
21
22 End
```

Figura 14 – Algoritmo de *start-up* do reator de nitrilação.

No primeiro momento, a nitrila contida no *holdup* é proveniente da carga. A presença de alguma nitrila na carga ajuda no desenvolvimento das reações, sendo fundamental para permitir o início da reação. Considera-se o ponto de partida desse trabalho quando o reator atinge 3 bar e 150°C. Nesse ponto, ainda não há a formação de produto, apenas alguma amida é formada através da ionização do ácido graxo. A última etapa do ciclo é o aumento da temperatura do reator até 300°C. Esse aumento acontece nas 3 primeiras horas de reação. O tempo do ciclo considerado é de aproximadamente de 6 horas.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Discussão

Como dito anteriormente, foi considerado um ciclo de reação de 6 horas. No tempo $t = 0$, o reator já está completamente carregado, com um *holdup* líquido igual a 10439,8 kg. As Figuras 15, 16 e 17 apresentam os perfis de composição do ácido graxo, amida e nitrila, respectivamente.

Figura 15 – Perfil de composição dos ácidos graxos ao longo do ciclo.

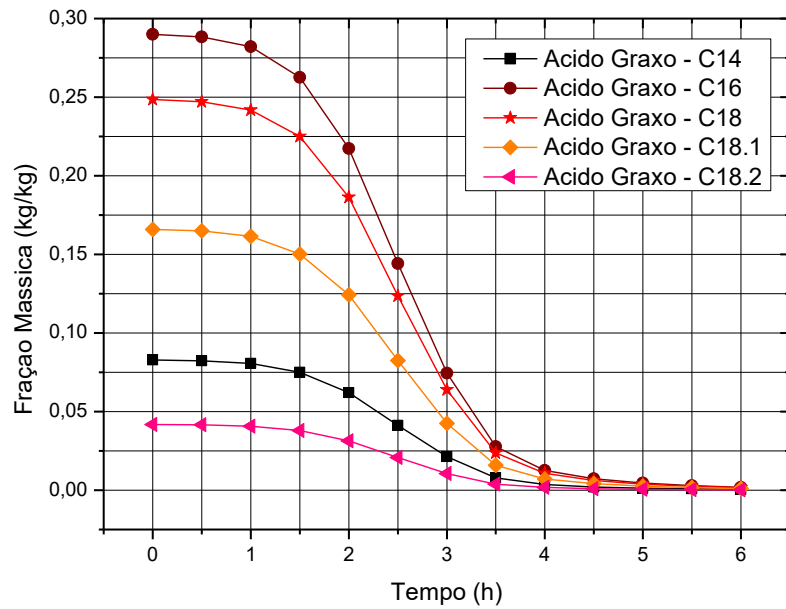


Figura 16 – Perfil de composição das amidas ao longo do ciclo.

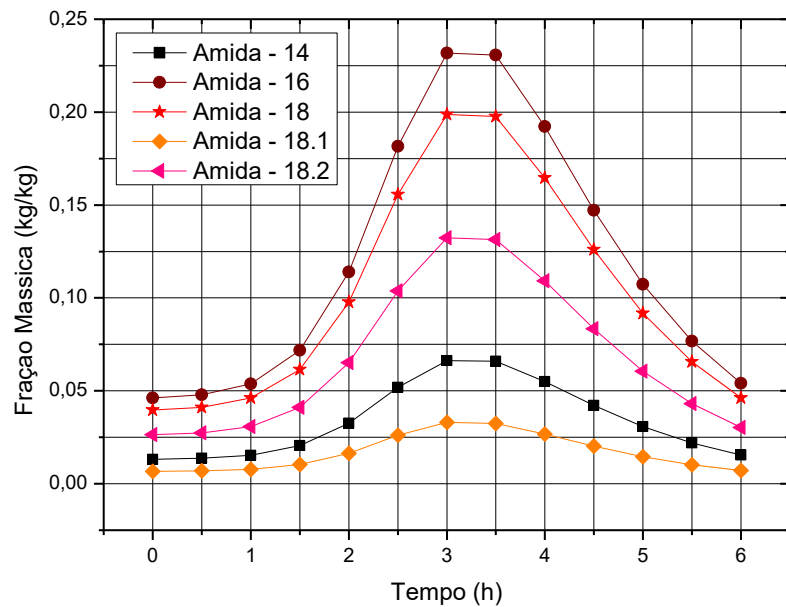
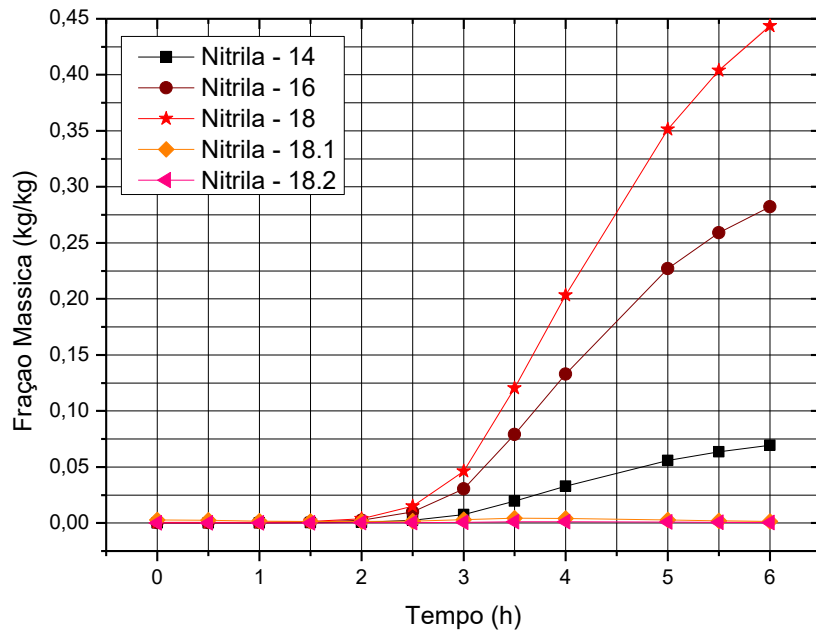
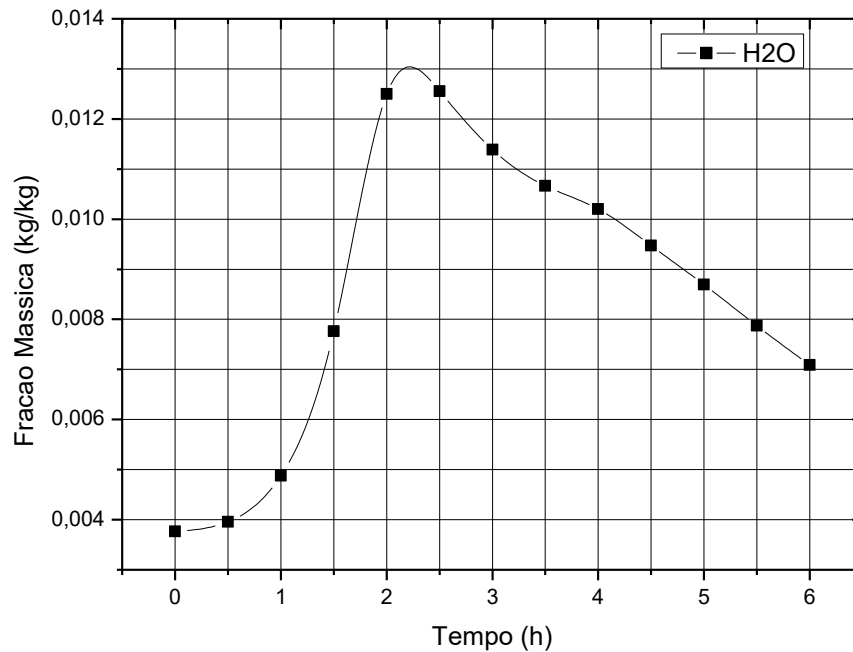


Figura 17 – Perfil de composição das nitrilas ao longo do ciclo.



À medida que os ácidos graxos vão sendo consumidos, amidas vão sendo formadas e, rapidamente, estas amidas perdem uma molécula de água para formar as nitrilas. Este comportamento está de acordo com o obtido por Mekki-berrada et al (2013) e o perfil de composição de água ao longo do ciclo está apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Composição da água ao longo do ciclo.



De um modo geral, esses perfis de composição não estão disponíveis na indústria, principalmente a quantidade de amida, que é um composto intermediário rapidamente consumido. Nesses casos, o engenheiro de processo está preocupado apenas com a composição final do produto (especificação exigida pelo mercado), que pode ser obtida através de métodos analíticos. A composição de nitrila total obtida foi igual a 80% (valor próximo ao observado na indústria).

Para aumentar essa composição, basta aumentar o tempo do ciclo da batelada. Para 8 horas de reação, a composição de nitrila total é de aproximadamente 93%. Entretanto, é necessário que o engenheiro esteja atento ao *trade-off* entre composição e tempo de batelada. Ou seja, quanto maior o tempo de batelada, maior será a quantidade de nitrila produzida anualmente. Neste caso, é necessário verificar a especificação mínima necessária da nitrila total requerida pelo cliente. Vale salientar, também, que a pressão do reator permaneceu constante (3 bar) ao longo do ciclo reacional, como prevê o processo industrial (Figura 19), que a temperatura aumenta (rampa) até estabilizar em 300°C (Figura 20) e que o nível não chega a 4m (Figura 21), para evitar transbordo.

Figura 19 – Perfil de pressão do reator ao longo do ciclo.

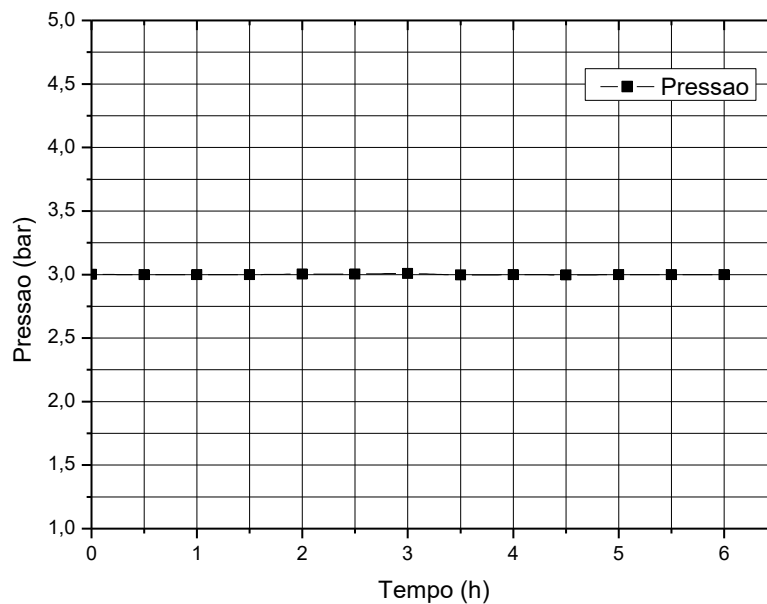


Figura 20 – Perfil de temperatura do reator ao longo do ciclo.

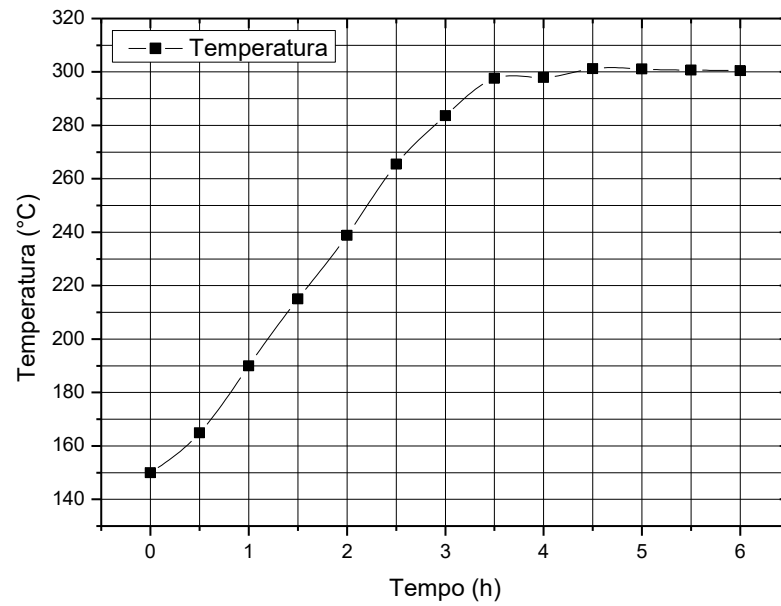
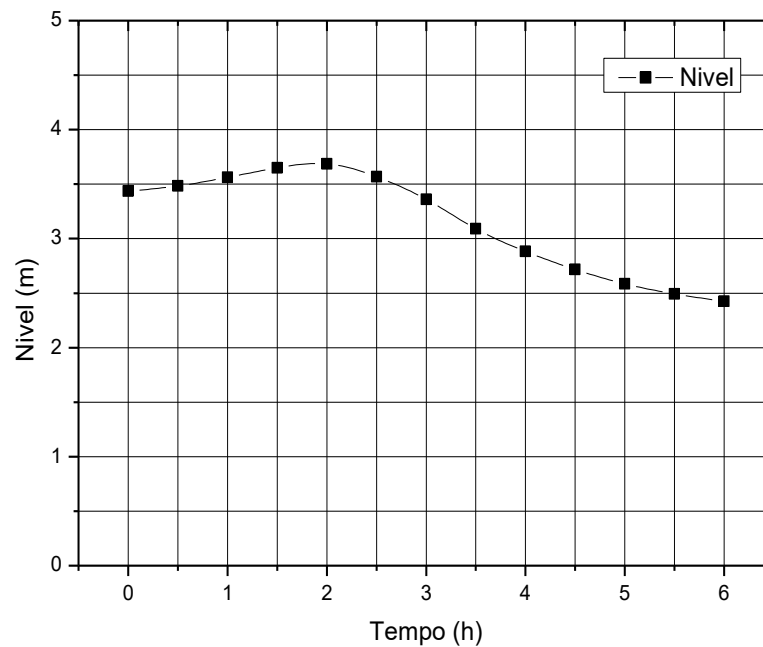
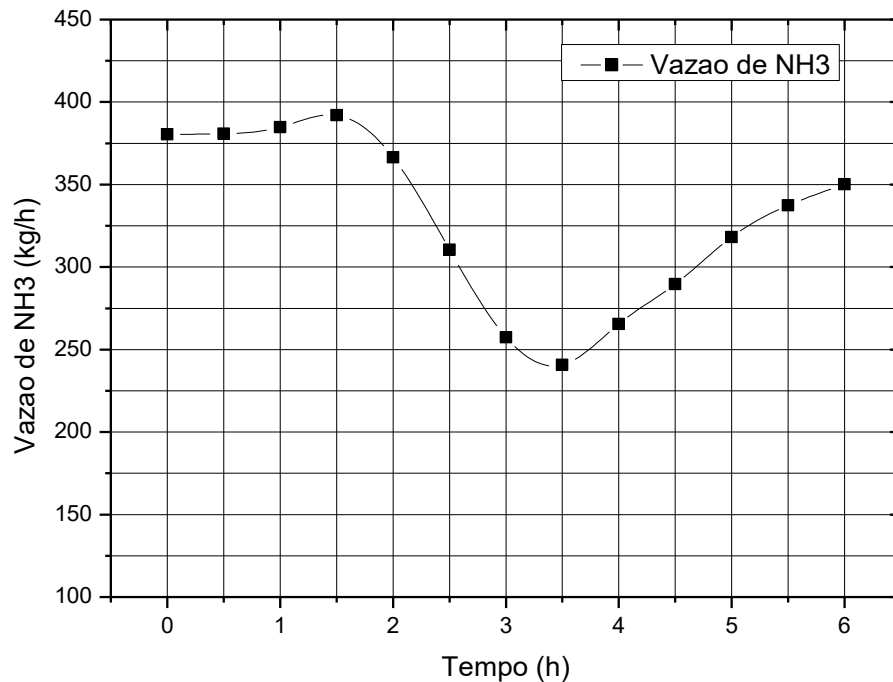


Figura 21 – Nível do reator ao longo do ciclo.



Com a inserção da malha de controle PC_Vent, foi possível estabilizar a pressão do reator durante todo o ciclo, o que não foi possível manipulando apenas a vazão de NH_3 . (Figura 22).

Figura 22 – Consumo de amônia ao longo do ciclo.

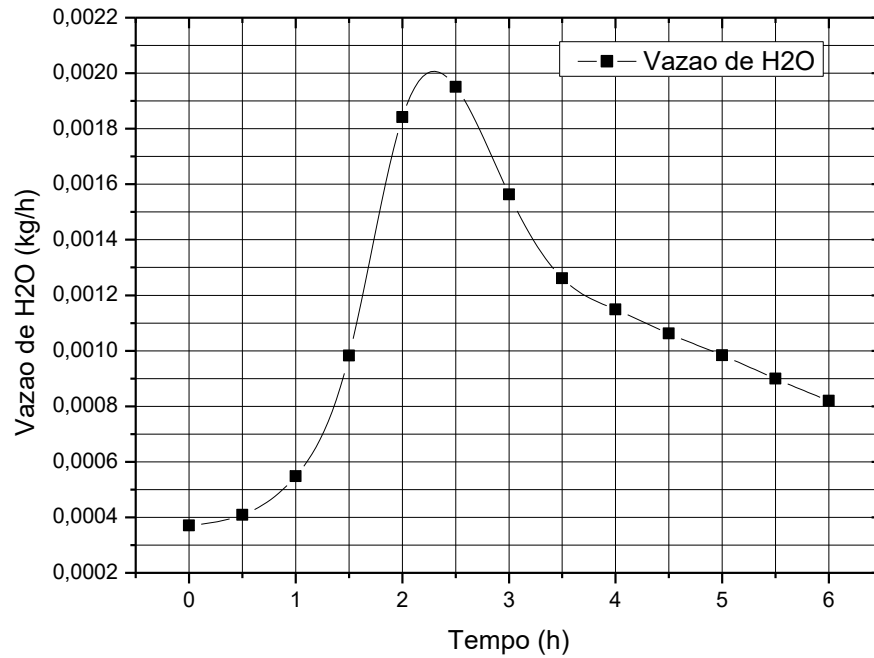


A quantidade total de amônia utilizada ao longo do ciclo reacional foi calculada através da integral do erro absoluto, e um valor de 1958 kg foi requerido (valor industrial aproximado para uma batelada com a alimentação de ácido graxo semelhante a que foi utilizada nesse estudo).

Com relação ao perfil de temperatura, é importante ressaltar que os engenheiros da planta consideravam que a elevação para 300°C ocorria em 2 etapas: a primeira seria o aumento para 240°C, permanecendo neste patamar por cerca de 40 min a 1 hora. E a segunda etapa seria o aumento para 300°C, ficando nesta temperatura até o final do ciclo. Eles justificaram que essa permanência nos 240°C era para garantir que toda a amida disponível seria convertida em nitrila. Porém, esse trabalho comprovou que é possível manter a conversão de amida em nitrila sem necessidade dessa parada, elevando a temperatura direto para 300°C. Esse fato pode ser justificado pelo mau hábito criado pelos operadores ao longo dos anos, o que é muito comum ver nas fábricas de produtos químicos e, como resultado, obteve-se uma redução no ciclo da batelada e, conseqüentemente, aumento de produtividade.

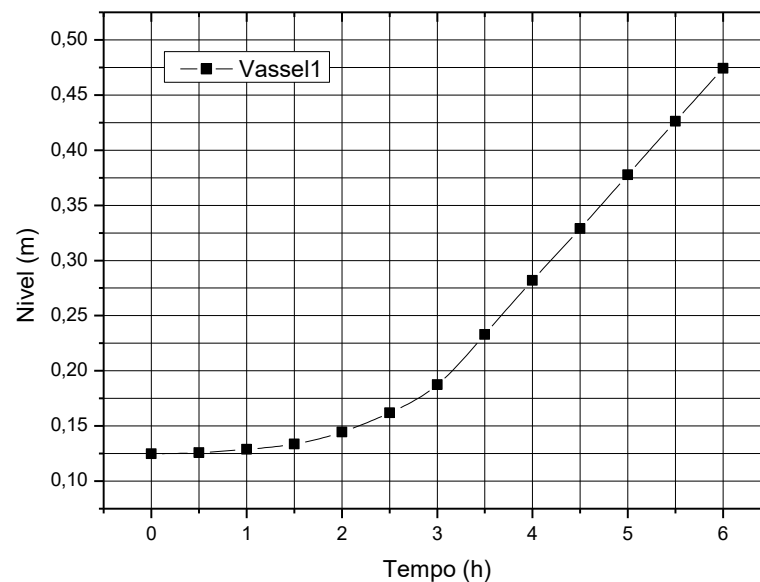
No Vessel1, a corrente que retorna para o reator deve ser essencialmente ácido graxo não reagido. O retorno de água deve ser evitado, pois há perigo de explosões como comentado anteriormente. Sendo assim, verificou-se o retorno de água para o reator de forma mínima e gradual, como mostra o perfil de vazão na Figura 23.

Figura 23 – Vazão de água que retorna para o reator ao longo do ciclo.



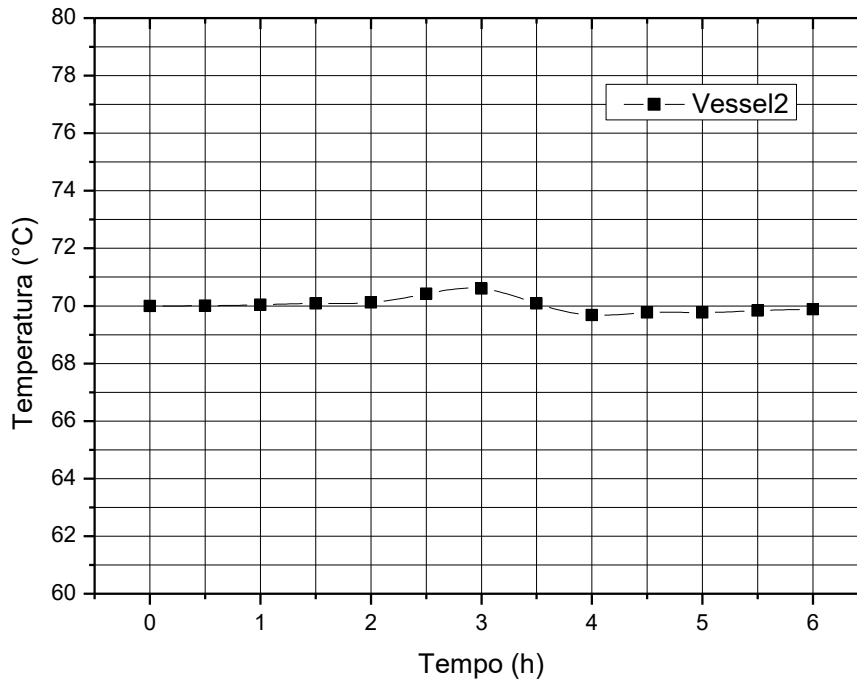
Além disso, existe um problema de inundação nesse vaso, que normalmente é observado na planta. (Figura 24). A explicação para este problema está no fluxo de ácido graxo que retorna através do Vessel1, que é muito pequeno. Duas razões podem causar este inconveniente: ou o diâmetro da tubulação não está dimensionado corretamente ou não há queda de pressão suficiente. Uma recomendação para resolver essa desvantagem é instalar uma bomba entre o Vessel1 e o Reactor.

Figura 24 – Perfil de nível do Vessel1.



A temperatura do Vessel2 foi controlada em 70°C para garantir que a maior parte da água (condensada) seja eliminada pelo mesmo. A Figura 25 mostra o perfil de temperatura. Essa água é impura contendo baixo teor de ácido graxo não reagido e alguma amônia. Posteriormente, essa água deve ser tratada.

Figura 25 – Perfil de temperatura de Vessel2.



No que diz respeito às utilidades, das três que foram fornecidas aos trocadores de calor, a que apresenta maior impacto econômico é o óleo therminol, usada no Heater-1. Utilizando, mais uma vez, a integral do erro absoluto, obteve-se a quantidade média necessária deste óleo para o ciclo completo. Ou seja, são necessárias aproximadamente 17 toneladas do óleo para garantir a troca térmica necessária na reação de nitrilação.

Por fim, vale salientar que o retorno de amônia praticamente pura para o reator ocorre a uma temperatura em torno de 40°C (temperatura baixa, quando a referência é a temperatura do reator, 300°C). Para avaliar o aumento da temperatura de retorno da amônia até a temperatura do meio reacional, foi incluído um pré-aquecedor, o que resultou em redução da quantidade de óleo térmico necessário no Heater-1. Entretanto, uma avaliação econômica deve ser realizada para verificar a viabilidade de aquecer a amônia até a temperatura do meio reacional. A aquisição de um novo trocador de calor e o consumo de utilidades deve ser levado em conta no custo anual total.

Capítulo 6

Conclusões e Trabalhos futuros

6.1 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi simular um processo industrial de produção de nitrila. Como esperado para o processo semi-batch, algumas desvantagens foram encontradas. A primeira dificuldade foi em relação às espécies químicas envolvidas neste processo, que são muito específicas, porém o Aspen Plus foi capaz de estimar as propriedades químicas com sucesso. Outro obstáculo foi o cronograma empírico inerente do processo em batelada. A Aspen Dynamics cumpriu a tarefa de simular um processo semi-batelada com reciclo, mostrando sua versatilidade em simular os processos químicos mais complexos.

A simulação dinâmica foi capaz de mostrar fenomenologicamente a degradação do ácido graxo para formar nitrila, com a formação intermediária de amida. Comparações de perfis de temperatura e composição, ao longo do ciclo reacional, entre as simulações e o processo industrial foram realizadas e consideradas satisfatórias. Isso comprova que os parâmetros cinéticos sugeridos por Mekki-berrada *et al* (20013) estão adequados para o foco desse estudo.

Com os resultados validados industrialmente, propostas de melhoria foram sugeridas. O principal resultado deste trabalho é a redução do tempo de ciclo da batelada, em torno de 40 minutos, isso reflete um ganho em produtividade. Esse tempo extra usado no processo foi um julgamento de engenharia equivocado comprovado pela simulação. A melhoria no controle de pressão do reator pode ser avaliada no futuro, bem como a inclusão de um trocador de calor para aumentar a temperatura de retorno de amônia para o reator (é preciso avaliar se o injetor de ventura é capaz de compensar a perda de carga após a inserção do trocador). Para isso, fatores econômicos devem ser levados em conta na tomada de decisão e novos testes podem ser realizados na simulação proposta nesta dissertação.

Referências Bibliográficas

- Abel, O., Helbig, A., Marquardt, W., Zwick, H., Daszkowski, T., 2000. Productivity optimization of an industrial semi-batch polymerization reactor under safety constraints. *Journal of Process Control*. 10, 351-362.
- Abéu, J.M.H.; López, J.R.; Regalado, A.P.; Hernández, J.F.G., 1987. El riego localizado. In: *Curso Internacional de Riego Localizado*. Tenerife, España. p.61-72.
- Andrade, M. H. C. et al., 1997. Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido-vapo e simulação de colunas de destilação trifásicas. Tese (Tese em Engenharia Química) – UNICAMP. São Paulo, p. 165.
- Aspentech. 2018. <https://www.aspentech.com>
- Banerjee, A., Sharma, R., Banerjee, U.C., 2002. The nitrile-degrading enzymes: current status and future prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 60, 33-44.
- Barbieri, J. C., Álvares, A. C., 2003. Inovações nas organizações empresariais. In: BARBIERI, J. C. (Org.). *Organizações inovadoras: estudos e casos brasileiros*. Rio de Janeiro: FGV. 41-63
- Berdouzi, F., Villemur, C., Olivier-Maget, N., Gabas, N., 2018. Dynamic simulation for risk analysis: application to an exothermic reaction. *Process Safety and Environmental Protection*. 113,149-163.
- Bernardo-Gil MG, 1998. Breve introdução o Aspen Plus. Instituto Superior Técnico. 1-60.
- Billenstein, S., Kukla, B., Stuhler, H., 1977. Process for the manufacture of fatty acid nitriles and glycerol from glycerides, especially from natural fats and oils. United States Patent 4234509.
- Bizhanov, F.B. et al., 1985. *Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim*, 4, 23-26
- Brandhorst, M., Couturier, J. L., Dubois, J. L., 2011. Process for Producing Nitrile-Fatty Acid Compounds. United States Patent 20130345388.

- Brito, K. D., 2014. Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total, Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa: Configurações Convencional e Termicamente Acoplada. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- Chemspider, 2018. Available in: <http://www.chemspider.com/>. Acessado em: 05/05/2018
- Carson JS, 2003. Introduction to modeling and simulation. Proceeding of the 2003 winter simulation conference. 7-13
- Gmehling, J., Onken, U., Grenzheuser, P., 1982. Vapor Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt.
- Enthaler, S., Inoue, S., 2012. An efficient zinc-catalyzed dehydration of primary amides to nitriles. Chemistry - An Asian Journal. 7, 169-175.
- Fogler HS, 2002. Elementos de engenharia das reações químicas. 4ed. LTC.
- Gunstone F.D, Padley F.B, 1997. Lipid Technologies and Applications. Marcel Dekker, New York.
- Hammerberg, E., Lichtenwalter, G., 1974. Production of nitriles. United States Patent 3850974.
- Herold P, Von der Horst H. D, (I. G.Farbenindustrie Akt. Ges.), Deutsche Patent 000000704494A, 1941.
- Hillestad., M., Sorlie, C., Anderson, T.F., Olsen, I., Hertzberg, T., 1989. On estimating the error of local thermodynamic models, a general approach. Computers & Chemical Engineering. 13, 789-796.
- Hofmann, P., 1982. Process for producing aliphatic nitriles. United States Patent 4482503.
- Hu, Y., Jin, S., Zhang, Z., Deng, J., Zhang, H., 2014. One-step synthesis of nitriles by the dehydrogenation–amination of fatty primary alcohols over Cu/m-ZrO₂. Catalysis Communications. 54, 45-49.

- Hvala, N., Aller, F., Miteva, T. Kukanja, D., 2011. Modelling, simulation and control of an industrial, semi-batch, emulsion-polymerization reactor. *Computers & Chemical Engineering*. 35, 2066-2080.
- Hvala, N., Kukanja, D., 2013. Modelling and simulation of semi-batch polymerization reactor for improved reactants dosing control. *Simulation Modelling Practice and Theory*. 33, 102-114.
- Jansen, J. E., Roha, M. E., 1957. Preparation of aliphatic nitriles. United States Patent 2794043.
- Janosovsky, J., Danko, M., Jelemensky, L., 2017. The role of a commercial process simulator in computer aided HAZOP approach. *Process Safety and Environmental Protection*. 107, 12-21.
- John D, Funderburk JC, 1952. Method of preparing stabilized fatty acid nitriles. United States Patent 2589232A.
- Kamal, I. M., 2016. Aspen Plus Dynamics – Chapter 15.
- Kruglianskas I, 1996. Tornando a pequena e média empresa competitiva. São Paulo: Instituto de Estudos Gerenciais e Editora.
- Levenspiel O, 2000. Chemical Reaction Engineering. 3rd edition. ELOXs community.
- Luyben, W., 2012. Plantwide dynamic simulators in chemical processing and control.
- Luyben, W., 2015. Aspen Dynamics simulation of a middle-vessel batch distillation process. 33, 49-59.
- Mahan, J., 1944. Production of nitriles. United States Patent 2500256.
- McDonald, M.C. & Floudas, C.A., 1995. "Global Optimization for the Phase and Chemical Equilibrium Problem: application to the NRTL equation"; *Computers and Chemical Engineering*. 19 (li), 1111-1139.
- Mekki-Berrada. A., Bennici, S., Gillet, J. P., Couturier, J. L., Dubois, J. L., Auroux, A., 2013. Ammoniation–Dehydration of Fatty Acids into Nitriles: Heterogeneous or Homogeneous Catalysis?. *ChemSusChem*. 6, 1478-1489.

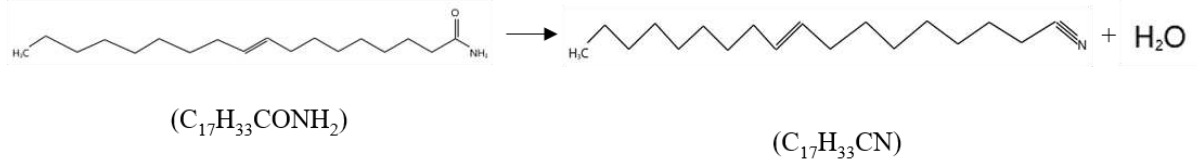
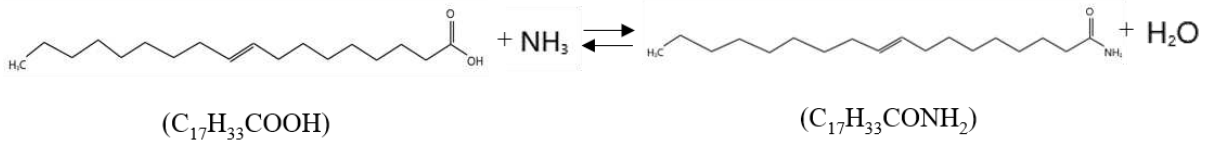
- Moran S, 2015. An applied guide to process and plant design. Waltham, Elsevier.
- Niederhauser, W. D., 1950. (Rohm&Haas Co.), United States Patent 2493637, 1950.
- Nunes, I. C., Neto, A. P. A., Figueirêdo, M. F., Brito, R. P., 2016. O uso da plataforma Aspen Dynamics como ferramenta computacional no processo de partida de colunas extrativas. ABMEC, 1-11.
- Otto, N., Otto, W., 1937. Process of producing nitriles. United States Patent 2177619.
- Robert. G. W., 2009. Chemical reactions and chemical reactors. John Wiley & Sons.
- Schmitz K, 1991. Process for the liquid-phase preparation of nitriles from aliphatic dicarboxylic acids. Justia Patent 5202455.
- Stenberg, R. J., Rheineck, A. E., 1957. Method of preparing nitriles. United States Patent 2993926.
- Terasaka K, Sun WY, Prakoso T, Tsuge H, 1999. Measurement of heat transfer coefficiente for direct-cotact condensation during bubble growth in liquid. Journal of Chemical Engineering of Japan, 32(5):594-599.
- Velumani, S., Tang, H., 2017. Operation status and Bottleneck analysis and improvement of a bach process manufacturing line using discrete event simulation. Procedia Manufacturing. 10, 100-111.
- Yan, Z., Huang, C., Yao, Y., 2014. Semi-supervised mixture discriminant monitoring for chemical batch processes. Chemometrics nad Intelligent Laboratory Systems. 134, 10-22
- Zavala, V. M., Flores. A., Vivaldo, E., 2005. Dynamic optimization of a semi-batch reactor for polyurethane production. Chemical Engineering Science. 60, 3061-3079.

APÊNDICES

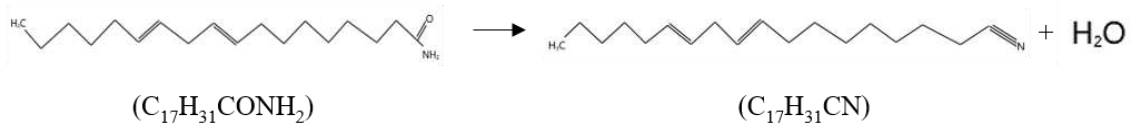
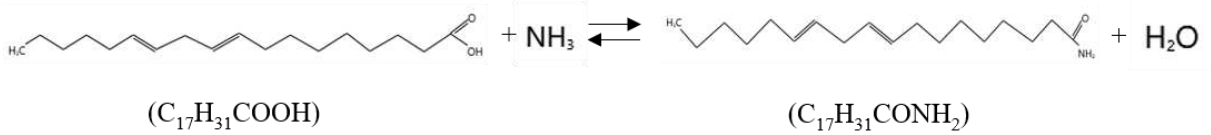
APÊNDICE 1

Reações Químicas

Reações com 18-1 carbonos:



Reações com 18-2 carbonos:



APÊNDICE 2

Parâmetros dos controladores

Parâmetros do controlador LC_REACTOR

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Direta

Parâmetros do controlador TC_REACTOR

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Reversa

Parâmetros do controlador PC_REACTOR

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Reversa

Parâmetros do controlador PC_Vent

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Direta

Parâmetros do controlador LC_Vessell

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Direta

Parâmetros do controlador TC_Vessell

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Direta

Parâmetros do controlador PC_Vessel1

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Direta

Parâmetros do controlador LC_Vessel2

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Direta

Parâmetros do controlador TC_Vessel2

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Direta

Parâmetros do controlador PC_Vessel2

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Direta

Parâmetros do controlador TC_Cooler3

- Ganho: 2%/%
- Tempo Integral: 1 min
- Ação: Direta

APÊNDICE 3

Artigo Aceito na Revista “Computers and Chemical Engineering”

Ref: CACE_2018_403_R1

Title: Semi-batch Industrial Process of Nitriles Production: Dynamic Simulation and Validation

Dear Professor Brito,

I am pleased to inform you that your paper has been accepted for publication. My own comments as well as any reviewer comments are appended to the end of this letter. Now that your manuscript has been accepted for publication it will proceed to copy-editing and production.

Thank you for submitting your work to Computers and Chemical Engineering. We hope you consider us again for future submissions.

Kind regards,

Stratos Pistikopoulos
Editor in Chief
Computers and Chemical Engineering



Contents lists available at ScienceDirect

Computers and Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compchemeng

Semi-batch industrial process of nitriles production: Dynamic simulation and validation

K.D. Brito*, S.F. Vasconcelos, G.F. Farias Neto, A.S. Damasceno, M.F. Figueirêdo, W.B. Ramos, R.P. Brito

Chemical Engineering Department, Federal University of Campina Grande, 882 Aprigio Veloso St, Campina Grande, PB 58109-970, Brazil

article info

Article history:

Received 11 June 2018

Revised 9 July 2018

Accepted 8 August 2018

Available online xxx

Keywords:

Nitrile production

Fatty acid

Semi-batch reactor

Dynamic simulation

Aspen Dynamics

abstract

A semi-batch reactor is used to produce nitriles by reacting fatty acids and ammonia. Despite it is an old chemical process and many patents are available in the literature, its mathematical model was not developed until now. This process comprises a semi-batch reactor with recycle, which makes the numerical solution a challenge to face. In this paper, the entire process has been computer simulated for the very first time. Aspen Plus software was used to find the initial condition for the set of differential algebraic equations, which will be solved by Aspen Plus Dynamics, the key tool to ensure that the entire batch cycle could be properly programmed. Besides that, PI controllers were implemented to guarantee normal and safety operation of the process evaluated, in other words, controllers performed well in tracking pressure and composition profiles, target conversion for the desired product and level behavior. The simulated results were validated with industrial data and opportunities for improving the process were evaluated. The main result was a reduction in batch cycle time for around 40 min.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nitriles are widely used as feedstock or as intermediates in chemical industries. For example, acrylonitrile and adiponitrile are required to produce polyacrylonitrile and nylon-66 polymers. In general, different nitrile species are used as feedstock, solvents, pharmaceuticals, drug intermediates, pesticides, etc. Furthermore, nitriles are also used as intermediates in the organic synthesis of amines, amides, amidines, carboxylic acids, esters, aldehydes, ketones and heterocyclic compounds (Banerjee et al., 2002). Recently, nitriles have been investigated in terms of renewable energy, since they have a high energy density which makes them attractive to be used as aviation biofuel (Mekki-Berrada et al., 2013).

The most traditional route for nitrile production is through the reaction of a fatty acid with ammonia in the presence of catalysts. The various patents available in the literature (Otto and Otto, 1937; Mahan, 1944; Stenberg and Rheineck, 1957; Billenstein et al., 1977; Hammerberg and Lichtenwalter, 1974; 1982; Hofmann, 1982; Brandhorst et al., 2011) address studies on the development of suitable catalysts for this reaction, the best method of performing nitrilation (semi-batch or continuous), the appropriate proportions of reagents and the optimum operating conditions. The papers by

Mekki-Berrada et al. (2013) and Enthaler and Inoue (2012) present a good review of the most relevant work on the production of nitriles via fatty acid. In addition, Mekki-Berrada et al. (2013) proposed a kinetic model for the reaction of fatty acid with ammonia, considering the amide formation as an intermediate.

The operating conditions (pressure and temperature) and the type of operation (semi-batch or continuous) essentially depend on the fatty acid chain. The continuous gas-phase process (the fatty acid is vaporized) is indicated for short carbon chains due to possible changes in the carbon chain during acid vaporization; moreover, it is also responsible for the high energy consumption of this type of process. On the other hand, the semi-batch process (the fatty acid in the liquid phase) is indicated for long carbon chains and is the most industrially used. The disadvantage of the latter is the need for time to complete the reaction cycle (a few hours) and the occurrence of secondary reactions, especially in the presence of unsaturated chains (Mekki-Berrada et al., 2013).

All the technology involved in the nitrile production process was developed based on patents, heuristics and experience in the industrial plant. We did not find mathematical modeling or a simulation of the process under investigation in the literature. This gap can be justified by two reasons: the first is the lack of industrial data available in the literature; and the second is the difficulty to simulate a semi-batch process.

Design and simulating models with good predictive capabilities that can be used in studies applied to industrial scale reactors are

* Corresponding author.

E-mail address: karolbrito@eq.ufcg.edu.br (K.D. Brito).

still a challenge. Applications of modeling, simulation and control of industrial scale reactors are rare, especially the batch and semi-batch processes. In addition, the development and validation of industrial scale models are very expensive, and uncertainties associated with the process are still many. The problem lies in the accuracy of models, which is directly related to the precision of kinetic model parameter estimates, which are further related to the precision and reliability of the sensors that measure important process variables. Unfortunately, many of the reactor variables cannot yet be measured online (Hvala et al., 2011). Other impediments from a simulation point of view are: raw materials and products are usually specific chemical species which are not available in the simulator database, making the thermodynamic properties estimate a hard task to be executed. Also, and not less important is the absence of kinetic models available in the literature, which makes it impossible to implement batch flowsheets in commercial simulators.

Process simulators play a critical role in the modeling and optimization of low-risk processes (chemicals and bioprocesses) due to their comprehensive thermodynamic databases, flexibility in combination with unit operations and extensive computational methods. However, typical commercial simulators (Aspen Plus, Hysys, VMGSim and gPROMS) were developed to represent continuous processes, and therefore still have limitations to simulate batch and semi-batch processes. The most used dynamic simulation tools are currently Aspen Plus Dynamics, UniSim Design, and ProSim Batch (Berdouzi et al., 2018).

The development and validation of detailed dynamic models are often quite costly because there is a limited availability of detailed dynamic models in contrast to rigorously studied continuous processes. Operators typically use experience to periodically adjust the process. The simulation of batch and semi-batch processes is valuable because there are many transient operations. It is not easy to evaluate the effects of deviations for complex and non-linear systems. Dynamic simulation allows for investigating the effects of fluctuations of variables on safety response times. The safety response time is defined as the amount of time for a variable to reach critical limits (Luyben, 2002). Generally, the objective of simulating this processes are to achieve a high production yield, meaning to increase the conversion which minimizes the batch cycle time, and thus maximize productivity and achieve the desired product quality (Hvala and Kukanja, 2013).

Abel et al. (2000) studied the operation of an industrial semi-batch reactor in order to minimize the cycle time. They evaluated the feed flow and reactor temperature as decision variables in a dynamic optimization problem, also considering the failure of the cooling system. As a result, the authors achieved a significant reduction in batch time, which is confirmed by a test plant. Zavala et al. (2005) formulated a robust dynamic optimization problem for a semi-batch reactor for polyurethane production under different operating scenarios. The authors used the AMPL mathematical programming language and the model was solved using the IPOPT algorithm for large-scale non-linear programming. Although the dynamic optimization formulation was able to achieve optimal operating policies, the authors reported computational resolution difficulties, mainly due to the current status (still in development) of non-linear optimization techniques to solve large scale optimization problems. Luyben (2002) used the dynamic simulation to explore the quantitative response time of five different chemical processes. Using Aspen Plus Dynamics, he simulated deviations related to the heat transfer such as cooling loss or a 50% reduction in the overall coefficient of heat transfer. Hvala and Kukanja (2013) simulated a semi-batch polymerization reactor in the gPROMS environment. The authors concluded that the software is better suited to simulate continuous processes. The use of dynamic process simulation was recently approached by

Janosovsky et al. (2017) as a way of having a more detailed view of the potential problems of risk and operability. However, in their work the authors performed a steady-state simulation to simplify the study.

This work emerged from an assessment in a huge specialty chemicals industry. During development of this assessment, it was concluded that there are just a few papers involving dynamic simulation of chemical process, mainly using Aspen Plus Dynamics, which showed to be a powerful tool in programming batch cycles. Besides, the assessment was able to break a mistaken operators' rule, which resulted in a reduction of 40 min in batch cycle time. In this sense, this study aimed at the dynamic simulation of the process to obtain nitriles from long chain fatty acids in liquid phase. This work contributes to the available literature regarding the production of nitriles in terms of the process being dynamically simulated for the first time, and the developed model was validated with industrial data.

2. Process description

Nitrile production investigated in this work is a process of the largest specialty industry in Latin America. About 11 tons of a fatty acid mixture (C14 to C18) is fed to the reactor (Reactor) at a temperature of 130°C, avoiding its solidification. Then 30 kg of zinc oxide catalyst are fed. According to Mekki-Berrada et al. (2013) and Hu et al. (2014), zinc oxide (ZnO) is the catalyst with the best performance for long chain nitriles. The feed is terminated with the addition of 250 kg of nitriles (C14 to C18). Nitrile is necessary to allow catalyst solubilization. When the reactor holdup reaches 5 tons, energy is supplied to the reaction through the heat exchanger (Heater-1) and the reaction is initiated. This structure is known as the loop reactor (Zavala et al., 2005). The utility of this heat exchanger is a thermal oil known as Therminol 66. When the temperature reaches 150°C, the ammonia feed (at 3 bar) is started until the reactor operating pressure reaches 3 bar. The heating ramp is continued up to 300°C and remains at this point until the end of the batch cycle, which has a total duration of about 6 h. Crude nitrile is discharged at the end of the batch, and then treated in a distillation column to remove zinc oxide.

The reaction begins when the ammonia feed is finally started. As nitrile is formed and remains in the liquid phase, a vapor phase is also formed, essentially containing water, ammonia and unreacted fatty acid which was vaporized. The vapor phase flows to the gaseous circuit. The first step of the gaseous circuit is to recycle the unreacted fatty acid back to the reactor. A heat exchanger (Cooler-1) and a vessel (Vessel-1) perform this task. Thermostated water at 120°C is used as utility in the heat exchanger (used to cool the vapor phase).

The vapor phase of Vessel-1 is sent to the second part of the gaseous circuit, represented by the heat exchanger (Cooler-2) and the vessel (Vessel-2). The purpose of this circuit stage is to separate the water from the ammonia. At the bottom of the vessel, water rich in ammonia goes into an ammonia recovery system, while the vapor phase (cold ammonia) goes to the other heat exchanger (Cooler-3), which aims to cool this stream before finally returning to the reactor. The pressure is reestablished through a Venturi injector. The process described above is shown in the following flow-sheet (Fig. 1):

3. Process model

The process under investigation presents some difficulties to be simulated. The main obstacle is the fact that it is a semi-batch process; while the fatty acid feed is made only once, the ammonia feed is dosed throughout the reaction. The presence of the ammonia recycle makes the system even more non-linear and adds

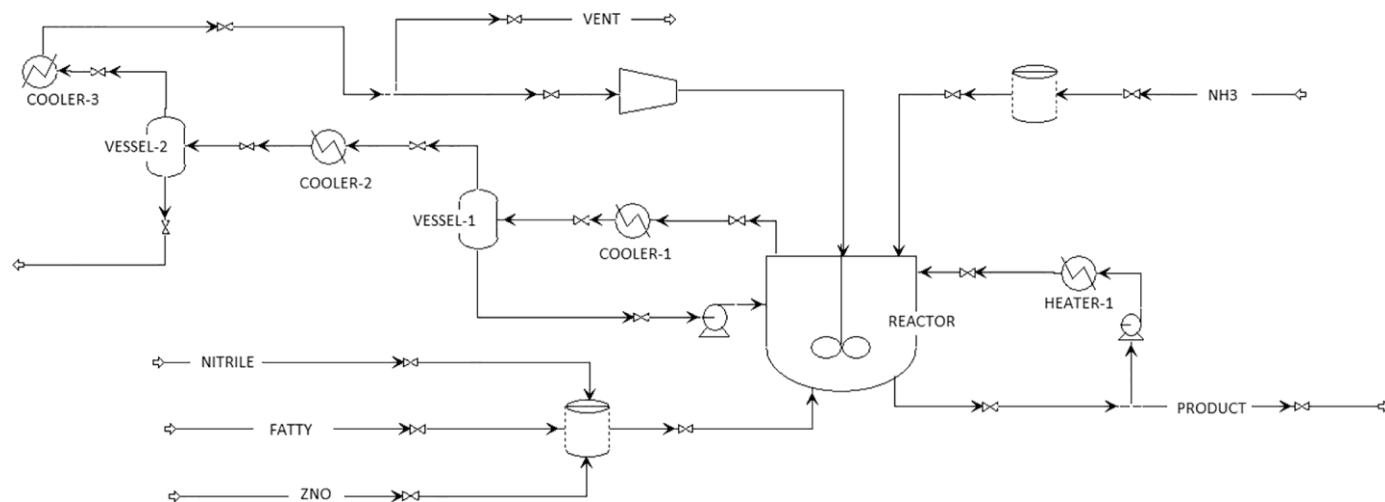


Fig. 1. Flowsheet of an industrial nitrile production process.

Table 1

Acids, amides and nitriles.

Carbon number	Fatty acid	Amide	Nitrile
14	Myristic	Myristamide	Myristnitrile
16	Palmitic	Palmitamide	Palmitnitrile
18	Stearic	Stearamide	Stearonitrile
18-1	Oleic	Oleamide	Oleonitrile
18-2	Linoleic	Linoleamide	Linoleinitrile

even more difficulty in achieving numerical convergence. In addition, some chemical species of this process are not well known, and their thermodynamic properties have been estimated. Fortunately, a kinetic model (Mekki-Berrada et al., 2013) was available in the literature, which made the execution of this work feasible. This process was initially simulated in Aspen Plus, and Aspen Dynamics was used to achieve plant conditions, which use differential algebraic equations, consisting of differential equations that describe the dynamic behavior of the system, such as mass and energy balances, and algebraic equations that ensure physical and thermodynamic relations. To solve these equations, Aspen Plus Dynamics use the common techniques and methods found in standard numerical methods. In general, such methods involve approximation, hence inherent errors, in solving either a nonlinear algebraic and/or differential equation (Kamal, 2016). Before proceeding with the simulations, some model highlights were done as shown in the next sections.

3.1. Definition of chemical species

Inside the reactor, the following chemical reactions occur:

Fatty Acid + Ammonia \rightarrow Amide + Water

Amide \rightarrow Nitrile + Water

Fatty acids of the type C14, C16, C18, C18-1, C18-2 are normally used. The set of components involved in this process is shown in Table 1:

All the 5 species were included inside the model used for simulation. Although the Aspen Plus database is extensive, some components were not found such as oleonitrile and linoleinitrile. These species were then created by the user. In turn, its thermodynamic properties were estimated using the NIST (National Institute of Standards and Technology) database. To ensure the reliability of

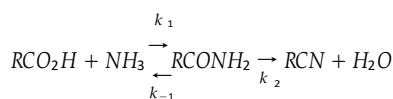
these properties, the boiling points and density of the components were compared with the literature (Chemspider, 2018) and the MSDS (Material Safety Data Sheet) provided by the company. Table 2 below shows the most relevant data about the two components.

3.2. Thermodynamic model

The choice of the thermodynamic model is the most critical step in developing any chemical process. This choice is based on the type of chemical species involved and the range of pressure at which the process will operate. Considering the moderate pressures present in the process (maximum of 3 bar) and the chemical species involved (nitriles, amides and fatty acids), the non-random two-liquid, NRTL, is the appropriate thermodynamic model to represent the non-ideality of the liquid phase. The non-ideality of the vapor phase is represented by Redlich-Kwong equation of state. The model that predicts the gamma-phi approach cited in the Aspen Plus simulator is NRTL-RK.

3.3. Kinetic model

The article published by Mekki-Berrada et al. (2013) shows activation energy values and rate constants for the nitrile formation reaction with and without the use of a catalyst. The article considers the following reaction mechanism:



As can be seen, before the nitrile and water formation, the intermediate amide is formed. According to the authors, the dissociation of acid reaction in ammonia is very fast and can be neglected. In turn, the reverse reaction (amide forming acid) should be considered. Therefore, there are in fact three steps that limit the reaction rate, as shown in Table 3. As the raw material is composed of 5 types of fatty acids, there is a total of 15 chemical reactions, being three for each fatty acid (a direct amide formation reaction, an inverse fatty acid formation reaction and a nitrile formation reaction).

The authors also evaluated the influence of zinc oxide catalyst on the reaction, which decreased the activation energy, as expected. Kinetic data were evaluated at a temperature of 250°C. Although the evaluated industrial reactor operates in a temperature range between 150–310°C, Mekki-Berrada et al. (2013) kinetics was

Table 2

Estimated component data.



	Chemistry formula	Molar mass (g/mol)	Boiling temperature (°C)	Density (g/cm ³)
Oleonitrile		263.47	358.45	0.965
Linoleinitrile		261.45	333.85	0.9268

Table 3

Rate laws.

Reaction	Rate law
Fatty Acid + NH ₃ → Amide + H ₂ O	$r_1 = [k_1] [\text{Fatty Acid}][\text{NH}_3]$
Amide + H ₂ O → Fatty Acid + NH ₃	$r_2 = [k_{-1}][\text{Amide}][\text{H}_2\text{O}]$
Amide → Nitrile + H ₂ O	$r_3 = [k_2][\text{Amide}]$

Table 4

Kinetic parameters.

	E_a (kJ/mol)	k_0	k (h ⁻¹)
Fatty Acid + NH ₃ → Amide + H ₂ O	85	62189	0.725
Amide + H ₂ O → Fatty Acid + NH ₃	85	7720	0.15
Amide → Nitrile + H ₂ O	85	12867	0.09

Table 5

Composition of fatty acids in the reactor charge.

Fatty acid	Mass fraction (%)
C ₁₄	5
C ₁₆	20
C ₁₈	30
C ₁₈₋₁	35
C ₁₈₋₂	10

Table 6

Equipment specifications.

Specifications	Equipment		
	Reactor	Vessel-1	Vessel-2
Diameter (m)	2.281	1.2	1.2
Height (m)	4.62	1.566	1.566

Table 7

Utility specifications.

Utility	Available temperature (°C)
Cooling water	25
Thermostatic water	120
Thermal oil (Therminol 66)	320

Table 8

Operation conditions for the empty reactor at $t = 0$.

Specification	Value
Level (m)	0.0566
Temperature (°C)	43.30
Pressure (bar)	1

considered for the simulation. This discrepancy must be considered in validating the results at the end of this work. The reaction kinetics were implemented using Arrhenius equation, while the pre-exponential factors (k_0), the activation energies (E_a) and the rate constants (k) used were:

The set of kinetic parameters stated in Table 4 are valid for all chemical species used in this simulation. In Mekki-Berrada et al. (2013), rate constants and activation energy are found, according to Arrhenius equation:

$$k = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

Since k , E_a and T are known, it is possible to find the pre-exponential factor, k_0 . For activation energy, Mekki-Berrada et al. (2013) evaluate these parameters for reaction with (85 kJ/mol) and without catalyst (108 kJ/mol). In our simulation, the effect of zinc oxide catalyst is taken into account by using the lowest value of activation energy.

4. Steady state simulation

The process under investigation is a semi-batch with recycle. Aspen Plus, a priori, allows simulation of this process using the Rbatch block, a rigorous model to represent batch and semi-batch reactor with rate-controlled reactions based on specified kinetics. However, the presence of recycles prevents process simulation using this strategy, justified by the high computational effort required. In this case, the adopted solution was to use the RCSTR model to only simulate one point of the batch cycle. In addition, the design specifications of the equipment necessary for the dynamic simulation are defined at this stage. As in Aspen Plus there is no model to simulate Venturi injector, thus a compressor block was used instead. In order to represent the complete batch cycle, the flowsheet should be exported to Aspen Dynamics, where each step of the cycle is carefully scheduled, as will be covered in the next topic.

To obtain the initial condition, the scenario was simulated when the reactor was completely full and with minimum energy supply to guarantee convergence. In addition, the reactor and the gaseous circuit are at 1 bar. These facts are relevant in Aspen Dynamics, as it allows simulation of the heating ramp in the reactor and establishment of the process operating pressure (3 bar). The heat exchanger areas were defined using the logarithmic mean (LMTD). This choice allows for manipulating the utility flow in the heat exchanger using Aspen Dynamics for control purposes. The charge composition is listed in Table 5. This composition results in a charge with average molar mass equal to 273.162 g/mol (this value obtained from plant data is 273 g/mol). Information on the equipment is given in Table 6. Finally, the specifications of the utilities are shown in Table 7. It is possible to verify the conditions obtained in the steady state in Fig. 2, which will serve as the initial estimate for dynamic simulation. (Table 8).

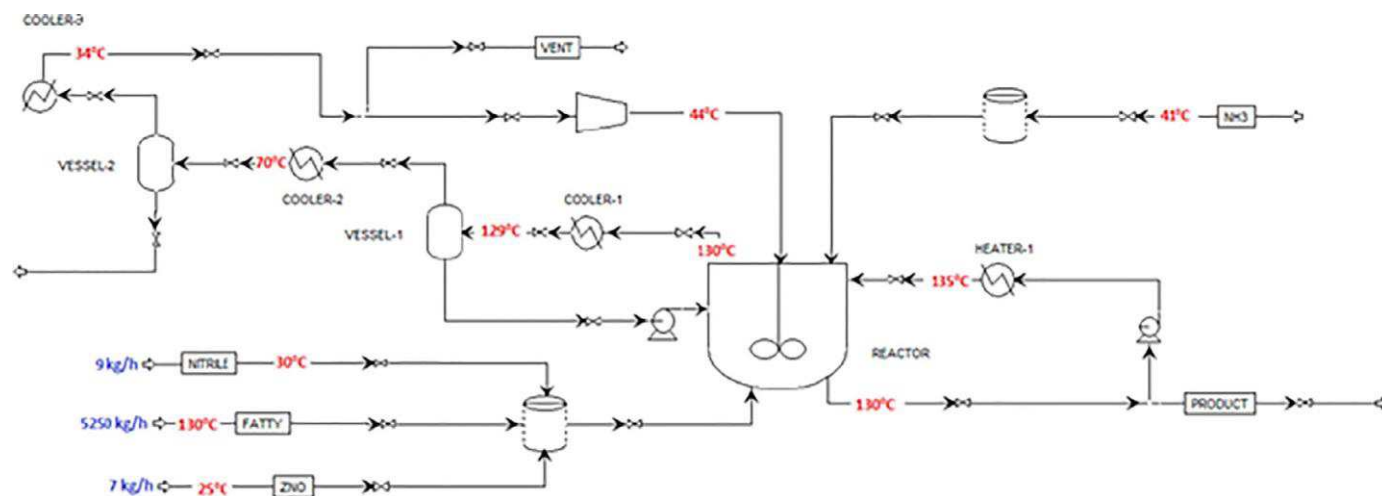


Fig. 2. Conditions obtained in steady state simulation.

5. Dynamic simulation

After numerical convergence of the flow diagram, the pressure drops across the valves must be adjusted and the valid phases in each equipment must be correctly configured (steam, liquid or vapor–liquid). These adjustments must be made to ensure proper initialization of Aspen Dynamics. At the end of the adjustments, the flowsheet is ready to be exported to the dynamic simulation using the Pressure Driven mode, which allows for controlling flowrates and liquid levels by manipulating the position of valves or pumps.

Before proceeding with dynamic simulation, an important step is to choose the method of calculating physical and chemical properties. By default, Aspen Dynamics uses Local Thermodynamic Models to calculate the thermodynamic properties in a certain region of the state space. This resolution strategy is an alternative to the rigorous calculations used to represent the thermodynamic properties. As a result, the computational effort is significantly reduced. However, as the name suggests, the use of these local models is limited and may not work in solving problems that have wide ranges of possible solutions (Hillestad et al., 1989). This was exactly the case of the investigated flowsheet. The adjustment of the dynamic simulation was only possible when the thermodynamic and physical properties were calculated rigorously. This decision obviously results in loss of computational efficiency of the simulator resolution.

An important comment to make about this work is that simulating a semi-batch reactor is first an art; it requires process knowledge, software skills, engineering judgment, and above all, patience. The step-by-step procedure to represent the complete batch cycle will be broken down in the following topics.

5.1. Programming initial conditions for the batch cycle

When a dynamic simulation is initiated, it is noticed that the variables assume the same values as those obtained in the stationary simulation, which results in holdup inside the reactor. The batch cycle includes the reactor loading, which is approximately empty at $t = 0$. Moreover, when $t = 0$ there is no circulation of utilities through heat exchangers. In this case, it is necessary to empty the reactor and stop supplying the utilities for the heat exchangers. Thus, the following sequence of steps was executed to perform these tasks:

1. Close the valves of nitrile, amide and fatty acid;

Fig. 3. Example of a task in Aspen dynamics.

2. Stop the energy supply for Heater-1, Reactor, Cooler-1, Cooler-2 and Cooler-3, by interrupting utilities flow;
3. Include pressure control and adjust setpoint to 1 bar;
4. Close the product discharge valve.

Between execution of one step and another, it is suitable to wait for the process variables to stabilize. In addition, opening or closing valves must be gradual to avoid problems in integration. Two reactor pressure controllers have been included to ensure that the entire process is initially operating at 1 bar. The first, PC_A200, manipulates the ammonia flow (which is continuously consumed) to maintain reactor pressure. During the batch cycle, it is seen that the ammonia flow itself is not enough to maintain the reactor pressure operating at 3 bar. Therefore, a new control loop is added. The control, PC_Vent, manipulates the vent valve opening. The process conditions at the beginning of the batch cycle achieved in Aspen Dynamics were:

5.2. Batch cycle schedule

When the initial conditions are established, the batch cycle programming can be implemented. Tasks were used to program the schedule, making the cycle totally automated from the charging of raw material to defining the setpoints of the controllers. An example of how to implement these tasks is shown in Fig. 3.

Level, pressure and temperature controllers were included in the reactor and to the two flash vessels, shown in Fig. 4. All the controllers were PI type (proportional-integral), considering the

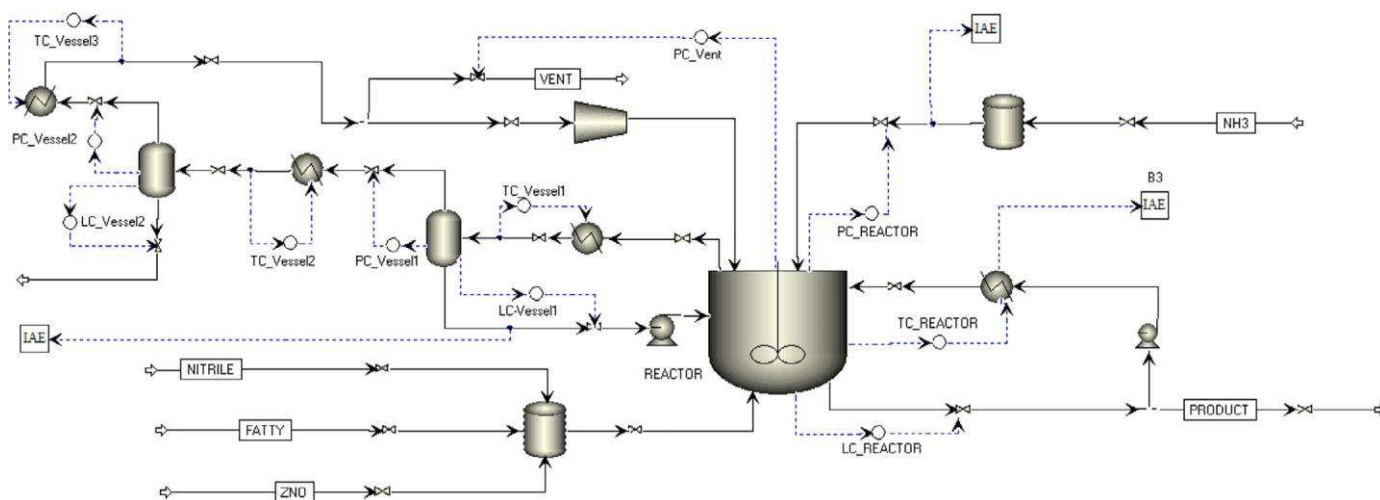


Fig. 4. Simulation with control loops in Aspen Dynamics.

tuning parameter of 2 %/1% for the gain and 1 min for the integral time. The forward and reverse actions have been correctly configured for each controller.

During the cycle, the setpoints of Cooler1, Cooler2 and Cooler 3 are 125°C, 70°C and 40°C, respectively. The cycle described below is the same as the industrial process under investigation. The algorithm is:

1. Feed 250 kg nitrile;
2. Feed 30 kg of ZnO;
3. Feed 9700 kg of Fatty Acid;
4. Start power supply for Cooler1, Cooler2, Cooler3;
5. Adjust vessel level and pressure controls in automatic mode;
6. Set the pressure of 3 bar by changing the setpoint of the two pressure controllers (PC_A200 and PC_Vent) of the reactor;
7. Heat up the reactor to 150°C.

When step 7 is finished, it is considered that this is the starting point for the studies of this work. There is still no formation of nitrile product at 3 bar and 150 °C (the nitrile contained in the holdup comes from the charge), only some amide is formed through fatty acid ionization. The last step of the cycle is to raise the temperature of the reactor to 300°C. This increase occurs within the first 3 h of reaction. The total reaction cycle time considered in this work is approximately 6 h.

Fig. 5 comprises the main steps used to build a dynamic model for the semi-batch cycle of nitrile production.

6. Results and discussion

The Fig. 6 shows the composition profiles of the fatty acid, amide and nitrile. Each curve is the sum of the compositions for the three classes of chemical species. As fatty acids are being consumed, amides are being formed, and these amides rapidly lose a molecule of water to form the nitriles. This behavior is in accordance with that obtained by Mekki-Berrada et al. (2013). In general, such composite profile information is not available in the industry. In such cases, the engineer is only concerned with the final composition of the product, which can be obtained through analytical methods. The amount of amide as intermediate and rapidly consumed is hardly detectable. The product is considered within the specification if the total amount of nitrile obeys a minimum required value. The total nitrile composition obtained was equal to 80% (close to that observed in the industry), considering a reaction cycle of 6 h. In order to increase this composition, it is necessary to increase the batch cycle. For example, with 8 h of reaction, the

total nitrile composition is approximately 93%. However, the engineer faces a trade-off between composition and batch time. The longer the batch time, the smaller the amount of nitrile produced annually. In this case, it is necessary to verify the minimum required specification of the total nitrile required by the customer.

Figs. 7 and 8 show the pressure and temperature profiles, respectively. With the addition of the control loop PC_Vent, it was possible to stabilize the reactor pressure during the entire cycle, which was not possible when only the NH₃ flow was manipulated. In our point of view, this control strategy still needs to be improved. The idea is that the need for NH₃ (and hence valve opening) is reduced as the fatty acid is consumed. The total amount of ammonia used throughout the reaction cycle was calculated through the absolute error integral, and a value of 1958 kg was required, an approximate value for a batch with similar fatty acid feed in industrial scale. With respect to the temperature profile, it is important to note that in the industry, the increase to 300°C occurs in 2 stages: the first is the increase to 240°C and remains at this level for about 1 h; the second step is the increase to 300°C, staying at this temperature until the end of the cycle. The engineers justify that the stay at 240°C is to ensure that the amide is converted to nitrile. In this work, the model proved that there is no need to stop at this temperature, as it was able to climb to 300°C without interruption. The direct result of this evaluation is a reduction in the batch cycle, and consequently an increase in annual productivity.

The return of Vessel1 should essentially be unreacted fatty acid. Vessel1 has the objective of separating the phases and to avoid water condensation, because the bottom of this equipment returns to the reactor. The return of water to the reactor is dangerous and can cause explosions; this phenomenon is similar to what is observed when water comes in contact with hot oil. It was verified that only 0.47 kg of water was returned to the reactor during the 6 h of reaction cycle. Besides, a phenomenon of flooding is usually observed by plant in this vessel, as can be shown in Fig. 9. The explanation to this problem lies on flow of fatty acid returning across the Vessel1, which was very small. Two reasons could cause this inconvenience: or the pipe diameter is not properly dimensioned or there is not enough pressure drop. A recommendation to solve this drawback is by installing a pump between Vessel1 one and Reactor.

The temperature of Vessel2 was controlled at 70°C to ensure that most of water (condensed) is eliminated by this vessel. In fact, this water is impure and contains a small amount of unre-

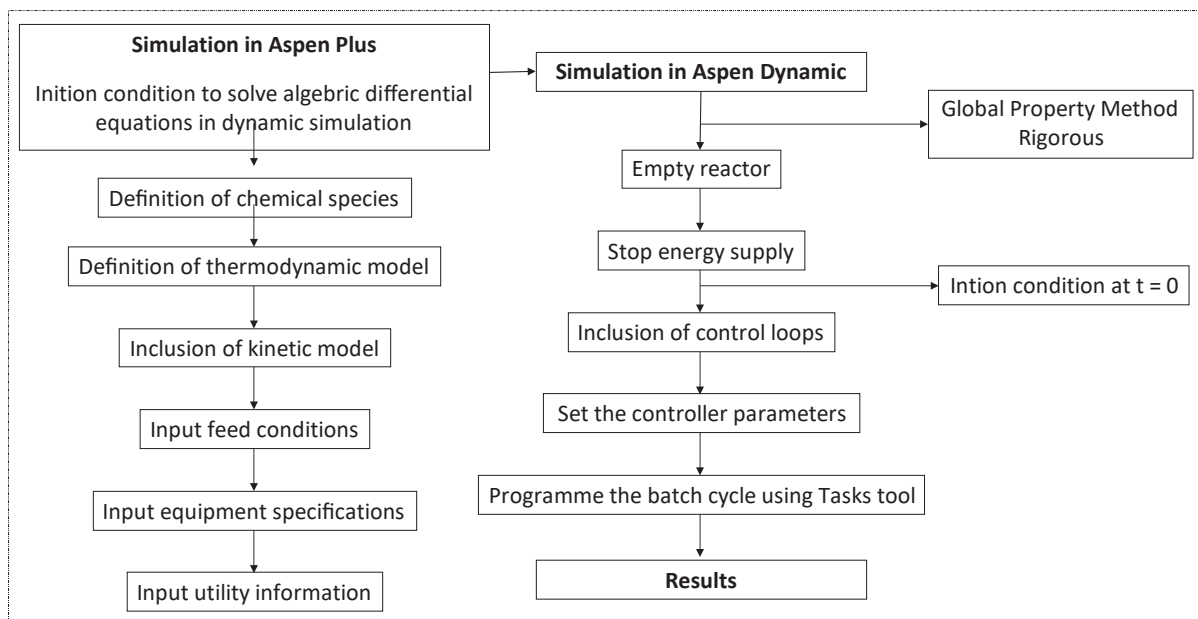


Fig. 5. Steps used to simulate a semi-batch process using Aspen Plus and Aspen Plus Dynamics.

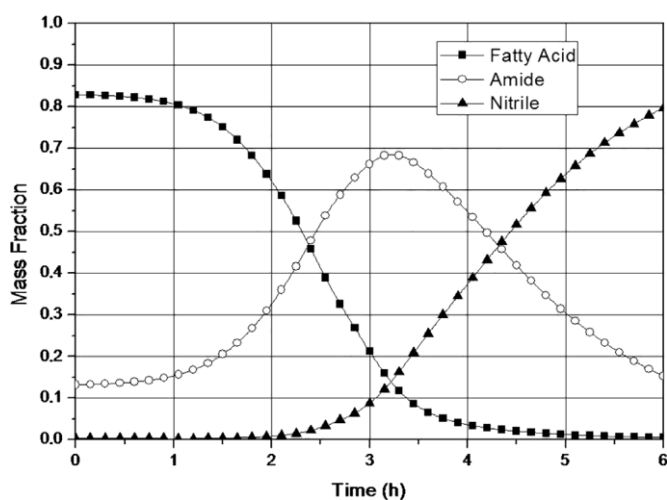


Fig. 6. Composition profile of fatty acid, amide and nitrile.

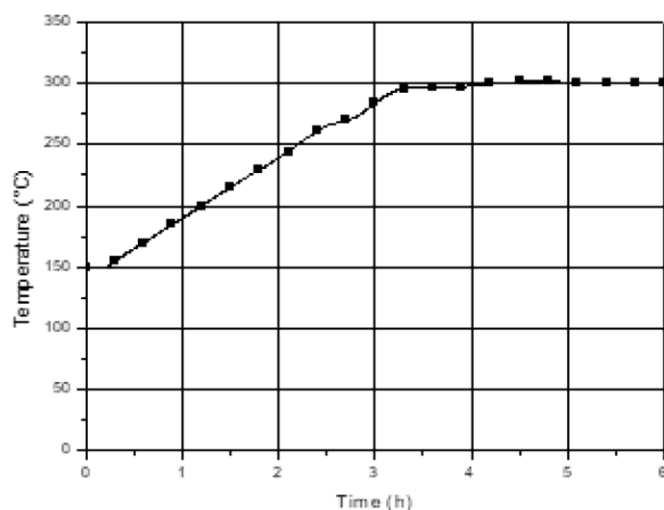


Fig. 8. Temperature profile.

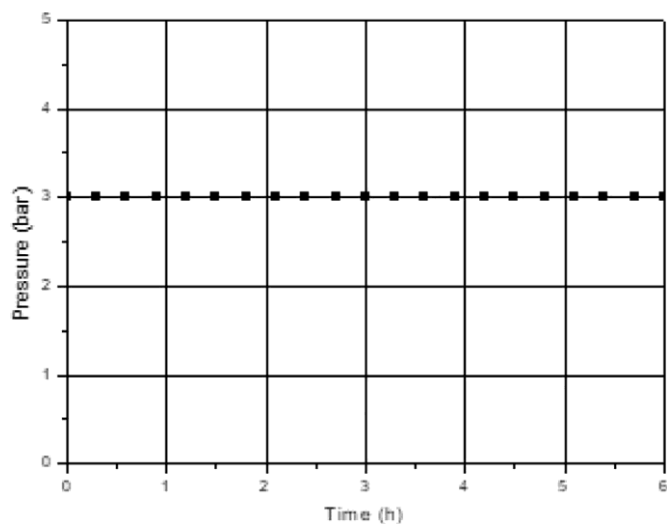


Fig. 7. Pressure profile.

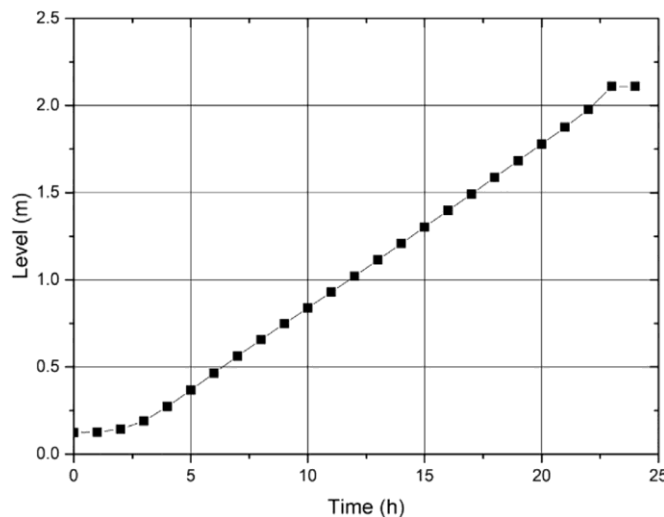


Fig. 9. Flooding in Vessel1 predicted by the nitrile production model.

acted fatty acid and ammonia. This water should subsequently be treated.

Considering all the utilities provided to the heat exchangers, the one that has the greatest impact on cost is Therminol 66 oil, used in Heater-1. Using the absolute error integral, the average amount of this oil required during the reaction cycle is approximately 17 tons.

Finally, it is worth mentioning that the return of almost pure ammonia to the reactor occurs at a low temperature (around 40°C). A preheater was included to evaluate the increase in the return of ammonia temperature to the reaction medium temperature at the beginning (150°C), which resulted in a reduction of approximately 2% in the amount of thermal oil required in the Heater-1. In addition, these new heat exchange must show a low pressure drop, avoiding the need of a compressor. However, an economic evaluation should be performed to verify the viability of heating the ammonia to the temperature of the reaction medium. The acquisition of a new heat exchanger and the consumption of utilities must be considered in the total annual cost.

7. Conclusion

The aim of this work was to simulate an industrial process of nitrile production. As expected for semi-batch process, some drawbacks were bypassed. First difficult was the chemical species involved in this process, which are very specific, but Aspen Plus was capable to estimate chemical properties with success. Another obstacle is the inherent empirical schedule of batch process. Aspen Dynamics fulfilled the task of simulating a semi-batch process with recycle, showing its versatility in simulating the most complex chemical processes. Dynamic simulation was able to show the appropriate degradation of fatty acid to form nitrile, via formation of amide. The results obtained in the simulation were industrially validated and improvement proposals were considered. Main result of this work is the reducing of batch cycle time, around 40 min. This extra time used during the process was a wrong engineering judgment, as shown by simulation. The improvement in the pressure control of the reactor can be evaluated in the future. The inclusion of a heat exchanger to increase the ammonia return temperature can also be considered. Economic factors must be taken into account in decision making.

Acknowledgments

The authors thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for financial support for this work.

References

- Abel, O., Helbig, A., Marquardt, W., Zwick, H., Daszkowski, T., 2000. Productivity optimization of an industrial semi-batch polymerization reactor under safety constraints. *J. Process Control* 10, 351–362.
- Banerjee, A., Sharma, R., Banerjee, U.C., 2002. The nitrile-degrading enzymes: current status and future prospects. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 60, 33–44.
- Berdouzi, F., Villemur, C., Olivier-Maget, N., Gabas, N., 2018. Dynamic simulation for risk analysis: application to an exothermic reaction. *Process Saf. Environ. Prot.* 113, 149–163.
- Billenstein, S., Kukla, B., Stuhler, H., 1977. Process for the manufacture of fatty acid nitriles and glycerol from glycerides, especially from natural fats and oils. United States Patent 4234509.
- Brandhorst, M., Couturier, J.L., Dubois, J.L., 2011. Process for producing nitrile-fatty acid compounds. United States Patent 20130345388. Chemspider Available in: Acessado em: 05/05/2018.
- Enthaler, S., Inoue, S., 2012. An efficient zinc-catalyzed dehydration of primary amides to nitriles. *Chem. Asian J.* 7, 169–175.
- Hammerberg, E., Lichtenwalter, G., 1974. Production of nitriles. United States Patent 3850974.
- Hvala, N., Aller, F., Miteva, T., Kukanja, D., 2011. Modelling, simulation and control of an industrial, semi-batch, emulsion-polymerization reactor. *Comput. Chem. Eng.* 35, 2066–2080.
- Hvala, N., Kukanja, D., 2013. Modelling and simulation of semi-batch polymerization reactor for improved reactants dosing control. *Simul. Model. Pract. Theory* 33, 102–114.

- Hillestad, M., Sorlie, C., Anderson, T.F., Olsen, I., Hertzberg, T., 1989. On estimating the error of local thermodynamic models, a general approach. *Comput. Chem. Eng.* 13, 789–796.
- Hofmann, P., 1982. Process for Producing Aliphatic Nitriles United States Patent 4482503.
- Hu, Y., Jin, S., Zhang, Z., Deng, J., Zhang, H., 2014. One-step synthesis of nitriles by the dehydrogenation-amination of fatty primary alcohols over Cu/m-ZrO₂. *Catal. Commun.* 54, 45–49.
- Janosovsky, J., Danko, M., Jelemensky, L., 2017. The role of a commercial process simulator in computer aided HAZOP approach. *Process Saf. Environ. Prot.* 107, 12–21.
- Kamal, I.M., 2016. Aspen Plus Dynamics – Chapter 15.
- Luyben, W., 2002. *Plantwide Dynamic Simulators in Chemical Processing and Control*. CRC Press, p. 448.
- Mahan, J., 1944. Production of nitriles. United States Patent 2500256.
- Mekki-Berrada, A., Bennici, S., Gillet, J.P., Couturier, J.L., Dubois, J.L., Auroux, A., 2013. Ammoniation-dehydration of fatty acids into nitriles: heterogeneous or homogeneous catalysis? *ChemSusChem* 6, 1478–1489.
- Otto, N., Otto, W., 1937. Process of producing nitriles. United States Patent 2177619.
- Stenberg, R.J., Rheineck, A.E., 1957. Method of preparing nitriles. United States Patent 2993926.
- Zavala, V.M., Flores, A., Vivaldo, E., 2005. Dynamic optimization of a semi-batch reactor for polyurethane production. *Chem. Eng. Sci.* 60, 3061–3079.

