

ABSTRACT

In this work, the production of Tertiary-Amyl Methyl Ether (TAME) and n-Propyl Propionate via Reactive Distillation (RD) was studied.

Since it is necessary to possess accurate data related to the kinetics of the reactions that take place in each one of the systems and since no such data existed for n-Propyl Propionate synthesis, heterogeneously catalysed batch reactor experiments were performed, using 1-Propanol and Propionic Acid as reactants and Amberlyst 46 as catalyst. From these experiments, it was found that the system, using this catalyst, behaved in accordance to a Pseudo-Homogeneous model for which the Kinetic and Equilibrium constants equations were regressed from the experimental data. These expressions showed good agreement when reconciliation simulations were run. The equation for the Non-Catalytic Kinetic constant was also determined and found to be inferior to the Catalytic constant by 3 orders of magnitude under the expected operating conditions and, as such, was not considered further on when the reaction rate was calculated.

This step was followed by the calculation of Reactive Residue Curve Maps (RRCMs), using, in the case of TAME synthesis, a Modified (Dortmund) UNIFAC model for activity and Vapour-Liquid Equilibrium (VLE) calculations. Since the TAME system is composed by four chemical species, a simplification consisting of summing ("lumping") the two isoamylenes - 2-Methyl 1-Butene (2M1B) and 2-Methyl 2-Butene (2M2B) - was used. From these simulations it was possible to determine operating regions for the RD of TAME as well as its stationary points. It was also found that the simplification taken holds true in most cases, but that caution must be taken to avoid erroneous analysis of the results. With regard to n-Propyl Propionate synthesis, the structure of the system did not allow for bi-dimensional representation of the residue curves and as such they were not plotted or analysed.

Using a pilot-scale reactive distillation column, which exists at the University of Dortmund, it was possible to perform experiments for the production of n-Propyl Propionate. The column is made of glass, which is thermally insulated to allow for adiabatic operation, and has an internal diameter of 50 mm (DN50). Although the value of its actual height is larger, due to the height taken by the inter-stage distributors, it possesses an effective height of 5.846 m of which 2.646 m are reactive, 2.7 m non-reactive and 0.5 m correspond to the reboiler.

The internal structure of the column is made of non-reactive separative stages containing Sulzer BX structured packings and reactive stages containing Sulzer KATAPAK SP11 structured packings filled with Amberlyst 46 catalyst. Due to a series of problems resulting from the need to reassemble the column and some other problems related with data analysis, only two experiments produced acceptable results, with a product purity in the Bottoms stream between 74% and 80%.

The data retrieved from the pilot-scale experiments was then used to validate a model for the simulation of reactive distillation. This computational model, which was developed at the University of Dortmund and implemented using Aspen Custom Modeler language, uses Equilibrium (EQ) and Non-Equilibrium (NEQ) stage models to simulate the behaviour of the reactive column, together with the appropriate mass transfer correlations and reaction data. The model was found to predict with reasonable accuracy the experimental data available - considering the lack of adequate

thermodynamic data for the activity and VLE calculations and the considerations that had to be made regarding the reactive packing used - and was thus validated. Using the same model, the production of TAME in a RD column with similar configuration was investigated and it was predicted that a column, operating at total reflux - simulated by a reflux ratio of 1000 and a distillate stream of 0.5% of the total feed flowrate - and at a pressure of 2.5 bar, containing 1.6 m of Sulzer BX packing above the reboiler, followed by 3.3 m of Multipak II reactive structured packing filled with Amberlyst 15wet resin and a final 0.5 m of Sulzer BX packing, being fed with an equimolar amount of Methanol - below stage 1 - and isoamylenes - below stage 2 - is able to produce an almost pure bottom stream of TAME and achieve near total conversion of the reactants (above 99%). Some considerations regarding the use of non-pure isoamylene feed stock and alternative processes are also made.

RESUMO

Neste trabalho estuda-se a produção de TAME (Éter terc-amilmetílico) e de Propionato de Propilo por Destilação Reactiva (DR). Dada a necessidade de possuir dados relativos à cinética reaccional dos sistemas e visto esses dados não existirem para a síntese de Propionato de Propilo, foram efectuados estudos experimentais em reactor catalítico fechado, sendo usados como reagentes 1-Propanol e Ácido Propanóico e como catalisador a resina Amberlyst 46. Por análise dos resultados obtidos, foi determinado que o sistema reaccional não apresenta resistência interna significativa, pelo que pode ser usado um modelo Pseudo-Homogéneo, para o qual foram obtidas as expressões das constantes Cinética e de Equilíbrio. Estas expressões demonstraram um bom ajuste à realidade experimental, quando utilizadas em simulações de reconciliação. Foi igualmente determinada a expressão da constante cinética para uma reacção não-catalisada, a qual apresenta valores 3 ordens de grandeza inferiores aos valores obtidos para as constantes das reacções catalíticas, pelo que esta não foi considerada para o cálculo de velocidades de reacção.

Seguiu-se o cálculo dos Mapas de Curvas Residuais Reactivas (MCRRs) utilizando, no caso da síntese de TAME, um modelo UNIFAC Modificado (Dortmund) para o cálculo de actividades e Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV). Dado o sistema de síntese de TAME ser composto por quatro componentes, foi necessário recorrer a uma simplificação que consiste em agrupar os dois isoamilenos - 2-Metil-1-Buteno (2M1B) e 2-Metil-2-Buteno (2M2B) - num só pseudo-composto. A partir dos cálculos efectuados foi possível a determinação de zonas de operação para a DR do TAME, bem como os seus pontos estacionários.

Foi igualmente verificado que a simplificação referida pode ser efectuada na maioria dos casos, mas que é necessária a devida cautela na sua utilização de forma a evitar erros na análise dos resultados.

Em relação ao sistema do Propionato de Propilo, não foram desenhados nem analisados MCRRs visto a sua estrutura não permitir a representação bidimensional das curvas residuais.

Recorrendo a uma coluna piloto de destilação reactiva, existente na Universidade de Dortmund, foi possível a execução de experiências para produção de Propionato de Propilo. A coluna é feita de vidro, isolado termicamente de forma a permitir operação

adiabática, e possui um diâmetro interno de 50mm (DN50). A coluna tem uma altura efectiva de 5,846 m - isto apesar da sua altura real ser superior, devido à presença de distribuidores entre os andares - da qual 2,646 m é reactiva, 2,7 m é não reactiva e 0,5 m corresponde ao reebulidor. A estrutura interna da coluna consiste em 3 andares não-reactivos contendo um enchimento estruturado BX da Sulzer e 3 andares reactivos contendo um enchimento estruturado KATAPAK SP11, também da Sulzer, cheio com resina Amberlyst 46. Devido a inúmeros problemas que ocorreram devido à necessidade de remontar a coluna e a outros problemas relacionados com a análise de dados, apenas foram obtidos resultados aceitáveis para duas experiências, nas quais o produto apresentou purezas molares de 74% a 80% na corrente de cauda.

Os dados obtidos na coluna foram utilizados para validar um modelo computacional usado para simular destilação reactiva. Esse modelo, desenvolvido na Universidade de Dortmund e implementado em Aspen Custom Modeler, recorre, juntamente com dados de transferência de massa e reacção química, a modelos de andares de Equilíbrio (EQ) e Não-Equilíbrio (NEQ), para simular o comportamento da coluna. Apesar da falta de dados termodinâmicos para o cálculo de actividades e ELV, e, tendo sido necessário adaptar as correlações existentes para simular o enchimento estruturado reactivo utilizado, a previsão dos resultados experimentais demonstrou uma precisão bastante razoável sendo o modelo validado. Recorrendo a este modelo, simulou-se a produção de TAME numa coluna similar à utilizada experimentalmente, sendo previsto que, operando a refluxo total - simulado por uma razão de refluxo igual a 1000 e um caudal de topo igual a 0,5% do total dos caudais alimentados - e a uma pressão de 2,5 bar, sendo a coluna constituída por 1,6 m de enchimento BX acima do reebulidor, seguido por 3.3 m de de enchimento reactivo Multipak II - contendo resina Amberlyst 15wet - e um andar final com 0.5 m de enchimento BX, sendo alimentada com uma quantidade equimolar de Metanol - abaixo do andar 1 - e Isoamilenos - abaixo do andar 2 -, é obtida uma corrente de cauda contendo TAME quase puro e conversões superiores a 99% para os reagentes. Foram igualmente feitas algumas considerações relativas ao uso de alimentação não pura de isoamilenos , bem como a processos alternativos.