

Simulação e Otimização da produção de anidrido maleico por catálise oxidativa: uma comparação entre Python e DWSIM

Ângelo Lucas Silveira Castro^a, Raimundo Vinicius Araujo Maia^{a*}, Leonardo Levy de Sousa França^a, Samuel Jorge Marques Cartaxo^a, Sebastião Mardônio Pereira Lucena^a, Hosiberto Batista de Sant'Ana^a.

^a Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, CE 60455-760, Fortaleza, Brasil

* lucassilveiracastro@alu.ufc.br

• RESUMO:

O anidrido maleico é uma das substâncias mais produzidas, hoje, pois é um intermediário químico de altíssima empregabilidade. Tradicionalmente, o método de catálise da mistura n-butano e ar é empregado. Baseado nisso, e na ascensão de ferramentas de código aberto como o DWSIM e Python, que permitem grande flexibilização de parâmetros, o seguinte trabalho visa comparar um reator de conversão nativo em DWSIM com um de leito fixo dimensionado em Python, este último levando em conta as características do catalisador, e o primeiro a integração com o processo. Como resultados, temos que, no simulador, o anidrido atingiu 99,95% de pureza, ao final do processo, atingindo a meta produtiva de. No reator via Python, há uma eficiência global de 68,5%, com conversão e seletividade de 77,36% e 88,66%, divididos em dois módulos. Passos futuros focarão na integração entre o simulador e código, bem como o perfil térmico.

Palavras-chave: simulação, modelagem, dwsim, python, anidrido.

• MOTIVAÇÃO:

O anidrido maleico (também conhecido como MAN) é um sólido incolor de fórmula química $C_4H_2O_3$, podendo ser fabricado sob a forma de agulhas, grânulos, ou briquetes. É largamente utilizado em uma ampla gama de indústrias, como a na fabricação de resinas plásticas insaturadas, nos setores automotivos e militares, e também está presente na composição de agroquímicos (Hernández *et al.*, 2014).

Geralmente, a síntese do anidrido maleico pode ser feita de acordo com duas rotas: a partir do benzeno, e da catálise oxidativa do n-butano notadamente com óxido de vanádio e fósforo (VPO). Esta última rota, devido a um impacto ambiental mais reduzido e melhor conversão dos reagentes, acaba por ser amplamente estudada na literatura (Yu *et al.*, 2024).

Atualmente, com o alto poder computacional disponível, diversos processos e plantas químicas podem ser simulados com notável precisão em simuladores de processo, e, dentre estes, o DWSIM. Além de ser um simulador de código aberto, esta é ferramenta muito poderosa no que diz respeito à customização destes processos. A linguagem Python também vem ganhando espaço no que diz respeito ao dimensionamento, devido a sua facilidade de implementação e bibliotecas prontas. Apesar de alguns trabalhos realizarem a modelagem e simulação de sistemas produtivos em simuladores comerciais (Kowalsky, 2017), o reator é normalmente interpretado como uma caixa preta, onde não se sabe exatamente quais aspectos e cálculos são levados em conta no seu dimensionamento.

Pensando neste aspecto, o seguinte trabalho tem por objetivo simular uma unidade produtiva de anidrido maleico com base em dados disponíveis na literatura, bem como comparar o reator de conversão nativo com um reator dimensionado em linguagem Python, levando em consideração fatores relativos à troca térmica e à partícula de catalisador.

• MÉTODOS:

O fluxograma do processo foi montado no simulador, com o reator de conversão sendo escolhido, devido sua facilidade de implementação no processo.

O reator de conversão de n-butano à anidrido maleico é do tipo PBR catalítico, sendo um reator casco e tubo com dezenas de milhares de tubos que funcionam como leitos catalíticos individuais, além do casco, em que geralmente é usado sal fundido HITEC (60% KNO_3 e 40% $NaNO_3$) como líquido de resfriamento.

A modelagem do reator foi realizada por meio de código Python que incorporou o modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para as reações principais que ocorrem no reator com base em leis de velocidade descritas na literatura (Pavarelli, 2015), balanços energéticos, molares e de quantidade de movimento, otimização do reator com base em seu layout e possibilidade de associação de reatores, além de análise de "hotspots" e gradientes térmicos.

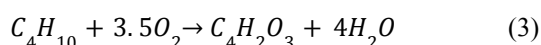
Equação 1. Balanço mássico total das reações de oxidação do n-butano.

$$Entrada - Saída = Reagido - Consumido \quad (1)$$

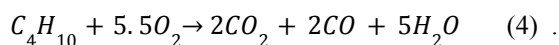
Equação 2. Balanço de energia transiente para o reator. C_p representa a capacidade calorífica, T a temperatura, W a massa de catalisador, e Q o calor.

$$\frac{dT}{dW} = \frac{(Q_{rxn} - Q_{rem})}{C_{p_{cat}} + C_{p_{but}} \left(\frac{\rho_{but}}{\rho_{leito}} \right)} \quad (2)$$

Equação 3. reação de produção do anidrido maleico.



Equação 4. oxidação parcial do n-butano, resultando em dióxido, monóxido de carbono e água.



A equação de Ergun foi utilizada para cálculo e verificação da queda de pressão ao longo do comprimento, mais especificamente a massa de catalisador para o reator PBR, além de retroalimentar o balanço molar e, consequentemente, a otimização do comprimento do reator, devido a equação possuir como termo a velocidade superficial do gás, servindo como restrição para os cálculos.

Equação 5. Equação de Ergun para queda de pressão em leito fixo.

$$\frac{dP}{dz} = \frac{150\mu(1-\epsilon)^2 v}{\epsilon^3 d_p^2} + \frac{1.75(1-\epsilon) \rho v^2}{\epsilon^3 d_p} \quad (5)$$

Com o modelo construído, foi calculado, por meio do código e sua integração ao DWSIM, dados como conversão, seletividade, produção anual de anidrido maleico, consumo anual de catalisador, e queda de pressão.

A modelagem e simulação da planta empregou o software DWSIM (versão 9.0.5), enquanto o código do reator foi desenvolvido em linguagem Python (versão 3.12), juntamente com as bibliotecas SciPy e Matplotlib (resolução por métodos numéricos e gráficos).

• PRINCIPAIS RESULTADOS:

O reator nativo do DWSIM, é do tipo reator de conversão (consiste de um reator de leito fixo com catalisador ao longo dos tubos, geralmente utilizado nesse processo), logo, os parâmetros como a conversão e a seletividade das reações já são previamente conhecidos, efetivamente refletindo a dinâmica da reação consultada na literatura (Turton). Desta forma, os dados utilizados são refletidos da cinética reacional, em função das variáveis de processo. O processo como um todo está ilustrado nas Figura 1 e Figura 2.

Figura 1. Processo global de fabricação do anidrido, indo desde o reator até a separação, envolvendo o aquecimento e mistura das correntes até o absorvedor.

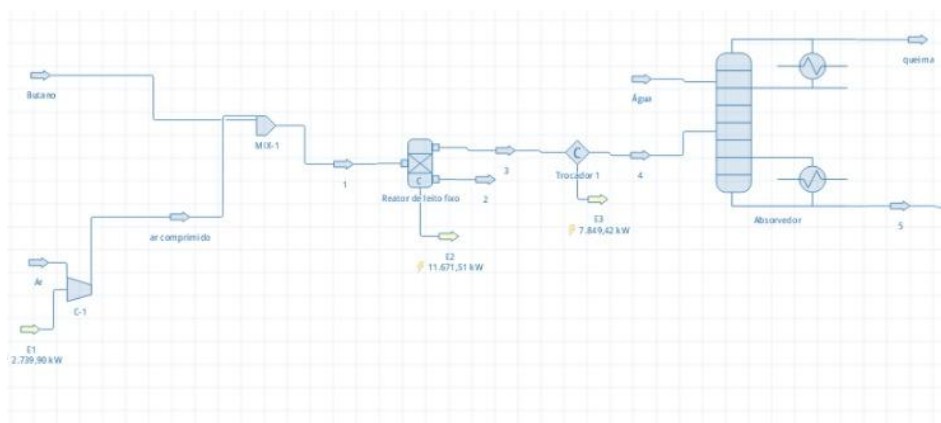
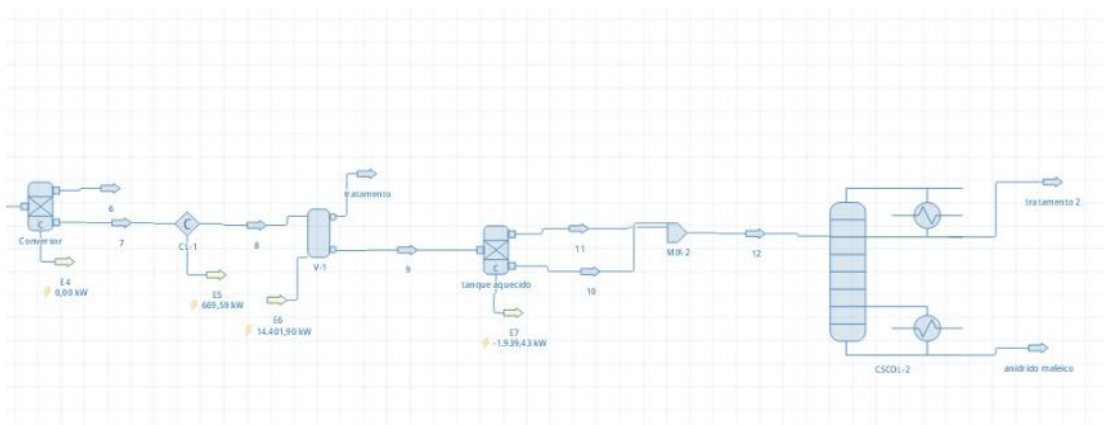


Figura 2. Processo de purificação e destilação final do anidrido maleico obtendo anidrido com 99,95% de pureza.



Faz-se necessário ressaltar que, para fins de convergência do software, foi desconsiderada queda de pressão no reator, e a utilização do pacote termodinâmico NRTL, adequado para os compostos envolvidos (n-butano, ar, anidrido maleico, dentre outros). No que diz respeito às entradas e saídas do reator nativo, para uma produção aproximadamente 5.220 kg/h, foram utilizados como reagentes 77.713,2 kg/h de uma corrente de n-butano e ar à 128 °C e 2,75 bar, previamente misturados. Como resultado da operação, temos uma corrente de saída vaporizada a 411 °C, 2,75 bar, cuja composição está detalhada na Tabela 1:

Tabela 1. Produção do anidrido maleico na saída do reator de conversão do DWSIM.

Componente	Corrente (kg/h)
Anidrido maleico	4.992,41
n-butano + oxigênio	116.653,566
Nitrogênio	56.177,805
Ácidos acrílico + fórmico	73,141
Água	4.618,024
Dióxido + monóxido de carbono	198,25

Apesar das proporções de massa alterada, para seguir a meta produtiva da planta, as variáveis de processo mostram boa concordância com a literatura consultada.

No código Python, foi considerada, além de calculada por meio da equação de Ergun, a queda de pressão do reator, a conversão, seletividade, número de módulos (para otimizar geometria do reator ou conjunto de reatores em paralelo), considerando a produção anual da planta proposta.

Como resultados de eficiência do reator e da planta, temos o que está explicitado nas Tabelas 2 e 3:

Tabela 2. Resultados do dimensionamento do reator individual.

Número de módulos	2
Tubos por módulo	10.000
Comprimento dos tubos	5.00 m
Diâmetro interno do reator	4.09 m
Diâmetro interno dos tubos	25.0 mm
Diâmetro externo dos tubos	29.0 mm
Razão L/D	1.22

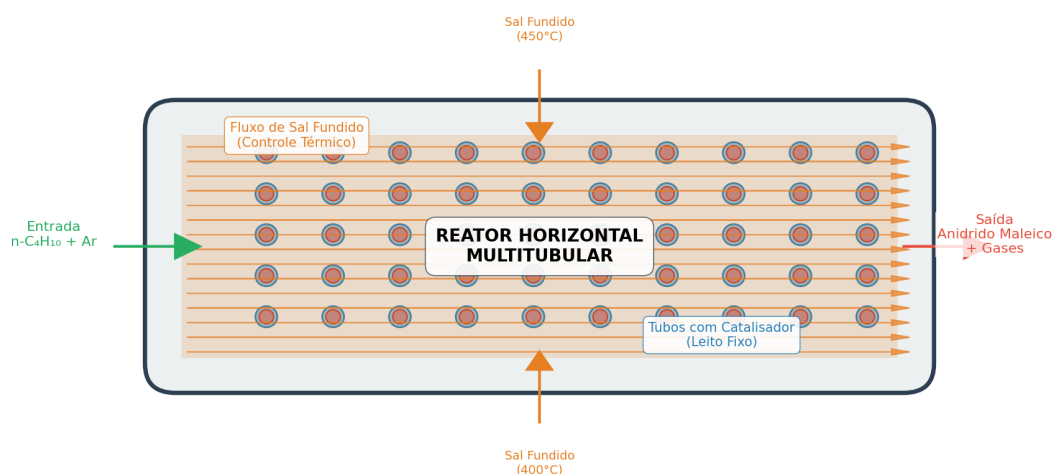
Tabela 3. Resultados operacionais do sistema.

Conversão global	77.36%
Seletividade	88.66%
Eficiência global	68.58%
Produção total de MA	8.331,6 kg/h
Produção anual de MA	72.984 ton/ano
Massa de catalisador no reator	27.7 ton
Queda de pressão total	33.42 kPa

Os módulos individuais possuem arranjo horizontal, garantindo segurança e eficiência operacional (Cartaxo 2022) baseado em regras práticas de engenharia, além da corrente de alimentação ser dividida de forma igual para cada. A descrição do reator individual está ilustrada na Figura 3.

Figura 3. Esquema do reator de leito fixo recheado com VPO, onde se pode ver o esquema de entradas de reagentes e a troca térmica.

Diagrama Detalhado de Reator Horizontal para Produção de Anidrido Maleico



Ressalta-se que todos os parâmetros do reator foram considerados a partir da literatura disponível, com todos os valores encontrados estando conforme segurança operacional do reator, além de ter atingido produção anual maior que ambas a simulação DWSIM e planta da Elekeiroz.

• **CONCLUSÃO:**

Através da comparação entre a simulação do DWSIM com o código em Python, foi possível avaliar diferentes aspectos da produtividade da planta. O simulador gera um overview do processo produtivo e da integração do reator com os demais equipamentos, enquanto, via Python, podemos ter um melhor controle da cinética reacional, ao levar em conta fenômenos como a transferência de calor e as características do catalisador. Embora neste trabalho o objetivo principal seja a comparação, trabalhos futuros terão por objetivo realizar a integração entre os dois softwares, bem como trabalhar a questão da detecção de hotspots.

• REFERÊNCIAS:

1. D. Hernández-Moreno, I. de la Casa Resino e F. Soler-Rodríguez: Maleic Anhydride, em *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier: 138–141, 2014.
2. T.-Y. Yu, *et al.*: Unraveling the Alternative Process Configurations for More Environmentally Friendly Maleic Anhydride Production, *Process Safety and Environmental Protection* (191), 2385–2401, 2024.
3. X. K. Kowalsky: Aspen HYSYS Simulation of Maleic Anhydride Production from *n*-Butane via Partial Oxidation, Trabalho de Conclusão de Curso (Bachelor of Science in Chemical Engineering), Department of Chemical and Environmental Engineering, Higher Technical School of Engineering (ETSI), University of Seville: 2017.
4. G. Pavarelli: The Synthesis of Maleic Anhydride: Study of a New Process and Improvement of the Industrial Catalyst, Tese (Doutorado em Química), Alma Mater Studiorum – Università di Bologna: 2015.
5. R. Turton: Production of Maleic Anhydride, West Virginia University, [s.d.].
6. Cartaxo, S. J. M. (2022). *Tubular Heat Exchangers: For Chemical Engineers*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
7. Sinnott, R. K., and Gavin P. Towler. Chemical Engineering Design / Ray Sinnott, Gavin Towler. 2013.