

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE BIOETANOL A ETENO

J. G. S. S. MAIA¹, R.S. OLIVEIRA², A. R. SECCHI³, E. C. BISCAIA Jr⁴

^{1,2,3,4} Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química
E-mail para contato: jeiveison@peq.coppe.ufrj.br

RESUMO – A produção de plásticos a partir de uma matéria-prima renovável é de grande interesse na atualidade. O uso de resíduos de biomassa à base de carbono na produção de plásticos pode atender parcialmente a crescente demanda por plásticos no futuro próximo. O etileno, monômero mais utilizado pela indústria de plástico, produzido pela desidratação catalítica do etanol, é um processo que estava estagnado nas últimas décadas devido à viabilidade e ao baixo custo do gás natural e da nafta, fazendo com que a produção de etileno ocorresse pelo craqueamento térmico destes hidrocarbonetos. O interesse pela produção de etileno a partir do bioetanol vem se renovando motivado principalmente pelo apelo ambiental e econômico. O principal objetivo deste trabalho é a construção de modelos matemáticos no simulador EMSO para a simulação e otimização da produção de eteno a partir da desidratação do etanol, com o intuito de melhorar o desempenho do processo. O modelo fenomenológico proposto é fundamentado nos balanços de massa, momentum e energia do processo. Os resultados alcançados são satisfatórios com a teoria presente na literatura.

1. INTRODUÇÃO

Existem várias matérias-primas renováveis para produção de plástico, mas apenas um número limitado de produtos petroquímicos poderia ser produzido a partir de biomassa por meio de tecnologias comerciais economicamente viáveis. O etileno é a matéria-prima mais utilizada pela indústria de plástico e pode ser produzido por tecnologias disponíveis, tais como a desidratação de bioetanol. A produção de eteno por desidratação catalítica de etanol é uma importante via alternativa, uma vez que o etanol pode ser obtido a partir de fontes renováveis. Um levantamento das possíveis reações na decomposição do etanol pode ser encontrado em Ávila Neto (2009).

No processo de desidratação do etanol, esse é vaporizado, aquecido em um forno e enviado a um reator de leito fixo. O processo pode operar em modo isotérmico (usando um fluido de aquecimento) ou em modo adiabático (usando vapor de diluição). O efluente do reator é resfriado para que a maior parte da água seja removida em uma torre de condensação. O eteno bruto sai no topo desta torre, sofre lavagens para remoção de ácidos e outros componentes solúveis em água e passa por um leito de secagem, gerando assim eteno de alta pureza. A remoção das impurezas remanescentes é feita por colunas de destilação das quais sai o eteno grau polímero que é enviado às plantas de polimerização (Morschbacker, 2009).

Os modelos matemáticos apresentados neste trabalho são referentes ao reator de leito fixo presente no processo e são fundamentados nos balanços de massa, momentum e energia. Os modelos cinéticos são baseados em expressões de taxa provenientes da literatura referenciada, como, por exemplo, as presentes no trabalho de Kagyrmanova *et al.* (2011). A implementação dos modelos foi feita no software computacional Mathematica e no simulador de processos EMSO.

2. MODELAGEM DO PROCESSO

As principais hipóteses simplificadoras para a construção do modelo são: sistema pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial mássica e térmica; coeficiente efetivo de difusão mássica e de condutividade térmica constantes; operação adiabática; apenas a capacidade térmica da mistura reacional é considerada; atividade do catalisador constante; dissipação de calor pelas forças viscosas e pela difusão mássica desprezível; fluido newtoniano e viscosidade constante.

2.1. Leis Fundamentais de Conservação

Os princípios de conservação de massa global e por componente, energia e quantidade de movimento quando aplicados ao sistema dinâmico em estudo por meio do adimensionamento das variáveis independentes e dependentes por valores de referência, dados por:

$$t = \frac{t'}{L/v_{ref}}; \quad y = \frac{z}{L}; \quad x_i = \frac{C_i}{C_{ref}}; \quad \theta = \frac{T}{T_{ref}}; \quad \Pi = \frac{P}{P_{ref}}; \quad \omega = \frac{v}{v_{ref}}; \quad \phi = \frac{\rho}{\rho_{ref}}.$$

Resultam no sistema de equações algébrico-diferenciais implementadas:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial(\omega \phi)}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} + \frac{\partial(\omega x_i)}{\partial y} = \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial^2 x_i}{\partial y^2} + \sum_{j=1}^N v_{i,j} Da_j r_j \quad (2)$$

$$\phi \frac{\partial \theta}{\partial t} + \omega \phi \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \sum_{j=1}^N B_j Da_j r_j + C \left(\frac{\partial \Pi}{\partial t} + \omega \frac{\partial \Pi}{\partial y} \right) \quad (3)$$

$$\phi \frac{\partial \omega}{\partial t} + \omega \phi \frac{\partial \omega}{\partial y} = -BK\omega - BP\phi\omega^2 - Eu \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{1}{Fr} \phi \quad (4)$$

Essas equações têm como condições iniciais as seguintes relações:

$$x_i(y, 0) = y_{i0}(y); \quad \theta(y, 0) = \theta_0(z); \quad \Pi(y, 0) = \Pi_0(y); \quad \omega(y, 0) = \omega_0(y).$$

As condições de contorno para a concentração e para a temperatura, na entrada e na saída do reator são baseadas no trabalho de Langmuir (1908), deduzidas intuitivamente por Danckwerts (1953), cuja dedução rigorosa foi realizada por Bischoff (1961) e são dadas por:

$$x_{if} = x_i(0, t) - \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial x_i(y, t)}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad (5)$$

$$\theta_f = \theta(0, t) - \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial \theta(y, t)}{\partial z} \Big|_{y=0} \quad (6)$$

$$\frac{\partial x_i(0, t)}{\partial y} \Big|_{y=1} = 0; \quad \frac{\partial \theta(y, t)}{\partial y} \Big|_{y=1} = 0 \quad (7)$$

As demais condições de contorno são: $\Pi(0, t) = \Pi_f(t)$; $\omega(0, t) = \omega_f(t)$.

Os parâmetros adimensionais obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros adimensionais do modelo

Nome	Símbolo	Definição	Descrição
Nº de Péclet Mássico	Pe_M	$\frac{Lv_{ref}}{D_M}$	Advecção vs, Difusão (mássica)
Nº de Péclet Térmico	Pe_H	$\frac{Lv_{ref}\rho_{ref}\hat{C}_{p,M}}{k_H}$	Advecção vs, Difusão (térmica)
Nº de Damköhler*	Da_j	$\frac{L}{v_{ref}} A_j e^{-\frac{\gamma_j}{\theta}} (C_{ref})^{od-1}$	Reacional vs. Transporte (tempo)
Energia de ativação adimensional	γ_j	$\frac{Ea_j}{RT_{ref}}$	-
Temperatura adiabática adimens.	B_j	$\frac{(-\Delta \bar{H}_j) C_{ref}}{\rho_{ref} \hat{C}_{p,M} T_{ref}}$	Reacional vs. Capacidade (térmica)
Nº de Froude	Fr	$\frac{v_{ref}^2}{g_z L}$	Cinética vs. Gravitacional (energia)
Nº de Euler	Eu	$\frac{P_{ref}/\rho_{ref}}{v_{ref}^2}$	Mecânica vs. Cinética (energia)
Eq. de Blake-Kozeny	BK	$150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{\rho_{ref} v_{ref} d_p} \frac{L}{d_p}$	Região Laminar
Eq. de Burke-Plummer	BP	$\frac{7}{4} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{L}{d_p}$	Região Turbulenta
-	\mathbb{C}	$\frac{P_{ref}/\rho_{ref}}{\hat{C}_{p,M} T_{ref}}$	Mecânica vs. Térmica (energia)

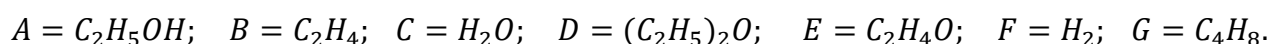
*od → ordem global da reação direta

2.2. Modelagem da Cinética Química

Os modelos cinéticos utilizados neste trabalho são baseados nos trabalhos de Kagyrmanova *et al.* (2011), cujos estudos experimentais revelaram que os principais produtos da desidratação de etanol sobre a superfície do catalisador à base de alumina, são eteno, éter dietílico, acetaldeído, hidrogênio e butenos de acordo com o seguinte esquema de reação:



Em temperaturas acima de 400 °C alguns traços de metano, propeno, buteno, isobutanol, acetaldeído, óxido de carbono e dióxido de carbono foram observados. Com o objetivo de facilitar a notação a seguinte referência é utilizada:



A ordem global da reação direta (*od*) nas reações 1, 3 e 4 é igual a 1 e nas demais é igual a 2. As expressões cinéticas das reações mencionadas, adimensionais, e a dependência da velocidade específica de reação com a temperatura, usando a relação de Arrhenius, são:

$$r_1 = \left(x_A - \frac{1}{K_1} \left(\frac{C_{ref}}{C^\circ} \right) x_B x_C \right) \quad (13) \quad r_4 = \left(x_D - \frac{1}{K_4} \left(\frac{C_{ref}}{C^\circ} \right)^2 x_B^2 x_C \right) \quad (16)$$

$$r_2 = \left(x_A^2 - \frac{1}{K_2} x_C x_D \right) \quad (14) \quad r_5 = \left(x_B^2 - \frac{1}{K_5} \left(\frac{C^\circ}{C_{ref}} \right) x_G \right) \quad (17)$$

$$r_3 = \left(x_A - \frac{1}{K_3} \left(\frac{C_{ref}}{C^\circ} \right) x_E x_F \right) \quad (15) \quad k_{j,D} = A_j e^{-\frac{E_{a_j}}{RT}} \quad (18)$$

2.3. Relações Termodinâmicas e Constitutivas

A capacidade calorífica específica padrão à pressão constante da mistura está relacionada à temperatura e à composição da mistura reacional através da expressão:

$$\hat{C}_{p,M}^\circ = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \alpha_i + T \sum_{i=1}^n C_i \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^n C_i \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^n C_i \delta_i}{\sum_{i=1}^n C_i M_i} \quad (19)$$

A expressão para o cálculo da variação da entalpia padrão de reação molar é dada por:

$$\Delta \bar{H}_j^\circ = \Delta \bar{H}_{j,T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta \bar{C}_{p,j}^\circ dT \quad (20)$$

$$\text{em que: } \Delta \bar{C}_{p,j}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{C}_{p,i}^\circ \quad \text{e} \quad \bar{C}_{p,i}^\circ = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \delta_i T^3.$$

Para o cálculo da constante de equilíbrio químico para a reação "j", tem-se:

$$K_j = \exp \left(\frac{\Delta \bar{H}_{j,T_0}^\circ - \Delta \bar{G}_{j,T_0}^\circ}{RT_0} - \frac{\Delta \bar{H}_{j,T_0}^\circ}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta \bar{C}_{p,j}^\circ dT + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \Delta \bar{C}_{p,j}^\circ \frac{dT}{T} \right) \quad (21)$$

A equação de estado utilizada é a equação para o gás ideal, dada por:

$$\rho = \frac{PM_M}{RT} \quad (22) \quad M_M = \frac{\sum_{i=1}^n C_i M_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (23)$$

3. SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Para a simulação foram usados os dados dimensionais e operacionais da planta piloto referente ao trabalho de Kagyrmanova *et al.* (2011). O sistema de equações obtidas foi resolvido por duas metodologias distintas, sendo uma para o modelo dinâmico e outra para o modelo estacionário. Para o modelo dinâmico foi utilizado o “métodos das linhas”, em que a variável espacial foi discretizada por diferenças finitas centrais de quarta ordem em 40 pontos de malha e a etapa de integração foi feita a partir de um método tipo BDF utilizado o pacote SUNDIALS.

A derivada de primeira ordem foi então aproximada por:

$$\frac{d\Psi(y_k)}{dy} \cong \frac{\Psi(y_{k-2}) - 8\Psi(y_{k-1}) + 8\Psi(y_{k+1}) - \Psi(y_{k+2})}{12h} \quad (24)$$

Para a derivada de segunda ordem foi usada a aproximação:

$$\frac{d^2\Psi(y_k)}{dy^2} \cong \frac{-\Psi(y_{k-2}) + 16\Psi(y_{k-1}) - 30\Psi(y_k) + 16\Psi(y_{k+1}) - \Psi(y_{k+2})}{12h^2} \quad (25)$$

O aumento do custo computacional na resolução do sistema pentadiagonal obtido, devido à discretização de quarta ordem, quando comparado ao sistema tridiagonal obtido via discretização de segunda ordem, mostrou-se ínfimo para uma mesma acurácia. Além disso, a magnitude do erro de quarta ordem é acentuadamente menor quando comparado à de segunda ordem. A aproximação da segunda derivada por quarta ordem apresenta um erro de $\frac{1}{90} h^4 \frac{d^6\Psi(y_k)}{dy^6}$ contra $\frac{1}{12} h^2 \frac{d^4\Psi(y_k)}{dy^4}$ para a segunda ordem, já a aproximação da derivada primeira por quarta ordem apresenta um erro de $\frac{1}{30} h^4 \frac{d^5\Psi(y_k)}{dy^5}$ contra $\frac{1}{6} h^2 \frac{d^3\Psi(y_k)}{dy^3}$ obtido na aproximação de segunda ordem (Fornberg, 1998).

Para o modelo estacionário, o problema de valor de contorno é adaptado para um problema de valor inicial através de uma mudança de variável e então o método de “Single Shooting” é usado, com a etapa de integração também feita a partir de um método tipo BDF utilizando o pacote SUNDIALS. Nos dois modelos obtidos o índice diferencial é igual a 1.

As figuras seguir apresentam os perfis espaciais em regime estacionário das variáveis dependentes e de alguns números adimensionais caracterizantes do sistema. Por meio da análise da Figura 1 é possível observar que as reações R_1 e R_2 apresentam magnitudes muito superiores às reações, R_3 , R_4 e R_5 , o que é confirmado ao se observar a Figura 3 e que está de acordo com a

literatura referenciada. No início do leito a formação de éter etílico é maior que a de eteno, o que é explicado com base na comparação entre os valores dos números de Damköhler da primeira e da segunda reação, em que Da_2 é maior que Da_1 em quase todo o leito. Entretanto, a formação do produto principal torna-se maior que a do éter etílico logo após os primeiros 10% do comprimento do leito, observação justificada por diversos fatores, entre eles, pela decomposição desse subproduto em eteno pela reação R_4 que é praticamente irreversível. As condições operacionais da simulação também contribuem para este efeito, por meio de temperaturas elevadas, baixas pressões e concentrações de etanol, características que favorece a reação principal.

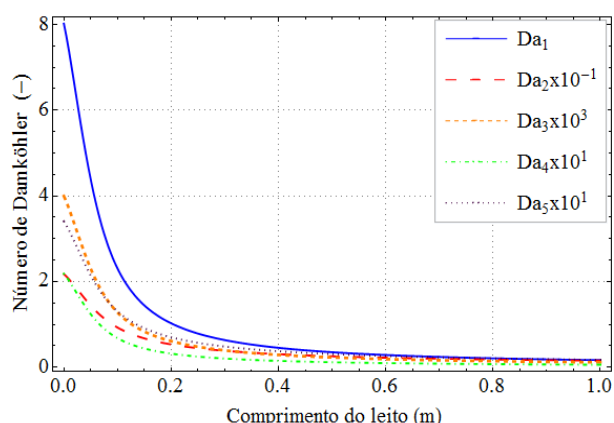


Figura 1 – Perfil espacial dos números de Damköhler.

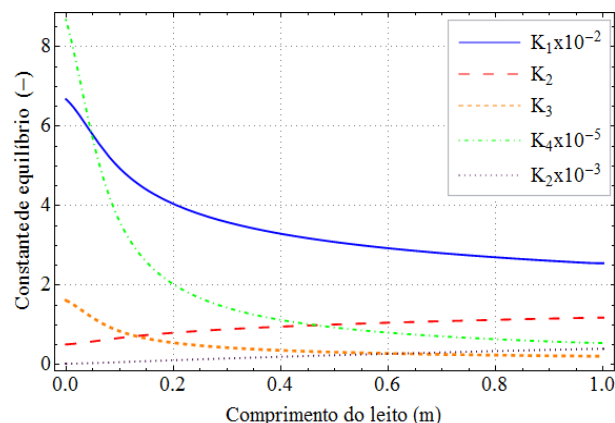


Figura 2 – Perfil espacial das constantes de equilíbrio químico.

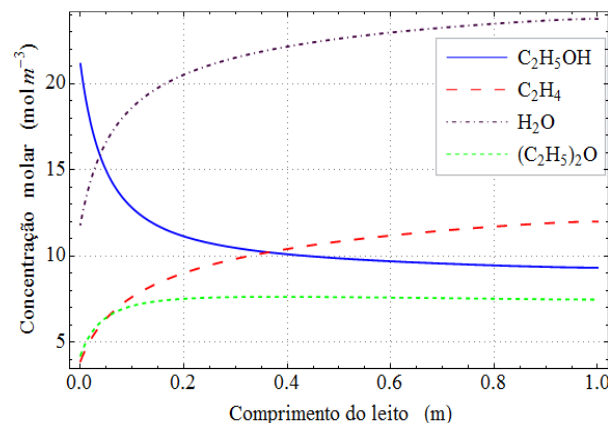
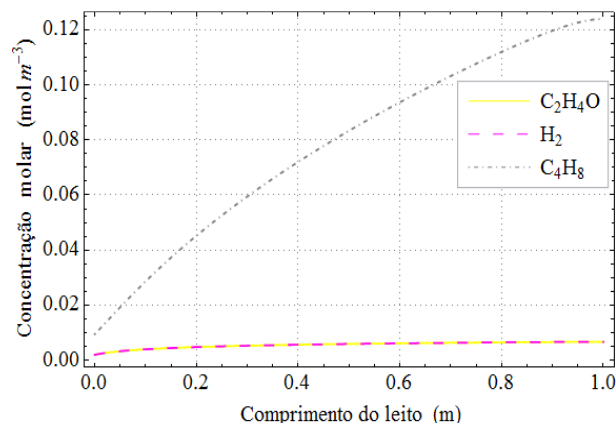


Figura 3 – Perfil espacial de concentração molar das espécies reacionais.



A partir da observação da Figura 2 verifica-se que apenas as reações R_2 e R_3 apresentam considerável reversibilidade. Essa é uma constatação importante, pois nessas reações o etanol é convertido em subprodutos de menor interesse. Além disso, nas reações R_1 e R_4 , em que o eteno é formado, a reversibilidade dessas reações é praticamente nula. Analisando a natureza endotérmica das reações R_1 , R_3 e R_4 e a natureza exotérmica das reações R_2 e R_5 e devido à diminuição da temperatura, o que pode ser observado na Figura 4, observa-se um caráter globalmente endotérmico do sistema. A energia de ativação da reação R_1 é maior do que a energia de ativação da reação R_2 , logo uma maior temperatura favorecerá a diminuição dos efeitos desta diferença a favor da reação R_1 . Também na Figura 4 é possível notar um perfil praticamente linear para a pressão, o que é comum em problemas com velocidades relativamente baixas. Examinando ainda

a Figura 4 é constatada uma magnitude moderada, em torno de 2%, para a queda de pressão. Essa constatação indica que o gradiente de pressão, presente no balanço de energia, pouco influencia o perfil de temperatura neste sistema analisado. Na Figura 5 são apresentados os perfis de massa específica e de velocidade axial com variações inversas, o que é esperado, pois o produto entre essas duas variáveis deve ser constante ao longo de todo o leito no estado estacionário, caracterizando o não acúmulo de massa no leito. As variações presentes nessas duas variáveis foram da ordem de 5%.

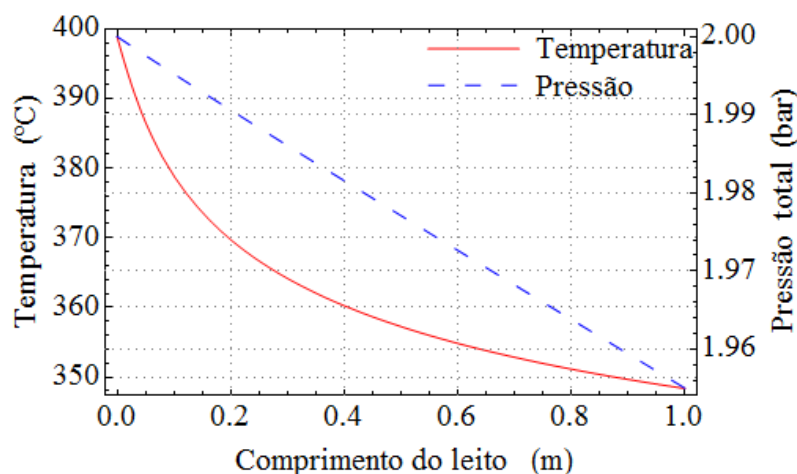


Figura 4 – Perfil espacial de temperatura e de pressão total.

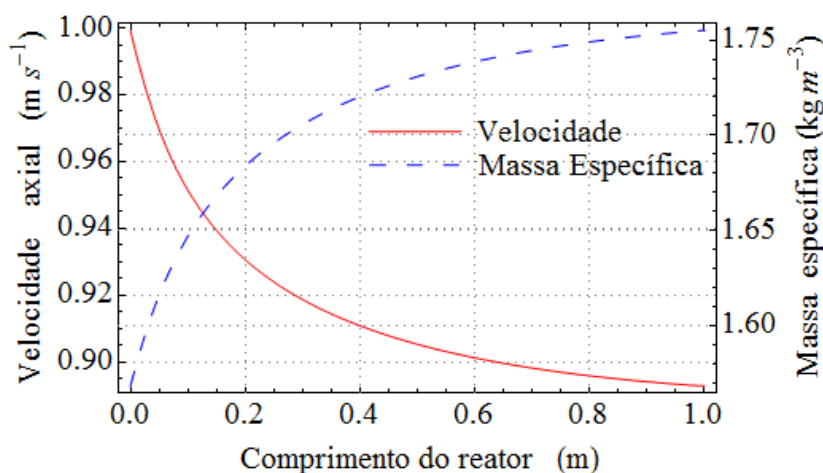


Figura 5 – Perfil espacial da massa específica da mistura e da velocidade axial.

O número de Péclet mássico calculado com magnitude igual a 20 justifica a não simplificação da desconsideração do efeito da difusão mássica no sistema em análise. Porém, o valor encontrado para o Péclet térmico (em torno de 320) apresenta evidências que os efeitos térmicos de natureza difusiva, poderiam ser desconsiderados neste sistema em análise.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, o processo catalítico da desidratação do bioetanol a etileno foi estudado por meio da modelagem hidrodinâmica e cinética e da simulação do processo, no qual a formação de etileno ocorre através de reações mistas. Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura referenciada, demonstrando que o modelo proposto reproduz adequadamente o sistema

estudado. A metodologia numérica utilizada se mostrou robusta e adequada. Decorrente dos bons resultados encontrados, o modelo pode então ser usado para a otimização das condições operacionais e as configurações do processo que maximizem a produção do produto principal, o eteno verde.

5. NOMENCLATURA

A_j – fator pré-exponencial da reação j ($(mol\ m^{-3})^{1-od}\ s^{-1}$);	K_j – constante de equilíbrio químico da reação j
$\bar{C}_{p,i}^\circ$ – capacidade calorífica padrão molar da espécie i a pressão constante. ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$);	k_H – coeficiente efetivo de condutividade térmica ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$);
$\hat{C}_{p,M}^\circ$ – capacidade calorífica padrão específica da mistura reacional a P const. ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$);	$k_{j,D}$ – velocidade específica da reação j direta ($(mol\ m^{-3})^{1-od}\ s^{-1}$);
C_i – concentração molar da espécie i ($mol\ m^{-3}$);	M_i – massa molar da espécie i ($kg\ mol^{-1}$);
C° – concentração molar padrão à 298 K e 1 bar ($mol\ m^{-3}$);	M_M – massa molar da mistura reacional ($kg\ mol^{-1}$);
D_M – coeficiente efetivo de difusividade mássica ($m^2\ s^{-1}$);	μ – viscosidade dinâmica da mistura ($Pa\ s$);
d_p – diâmetro equivalente da partícula (m);	$v_{i,j}$ – coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j ;
$\Delta\bar{G}_{j,T_0}^\circ$ – variação da energia de Gibbs na reação j na temperatura de 298 K ($J\ mol^{-1}$);	P – Pressão total (Pa);
$\Delta\bar{H}_j^\circ$ – variação da entalpia padrão molar da reação j ($J\ mol^{-1}$);	R – constante universal dos gases ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$);
Ea_j – Energia de ativação da reação j ($J\ mol^{-1}$);	R_j – taxa cinética da reação j ($mol\ m^{-3}\ s^{-1}$);
ε – porosidade do leito;	ρ – massa específica da mistura reacional ($kg\ m^{-3}$);
g_z – aceleração da gravidade na direção ($m\ s^{-2}$);	T – Temperatura(K);
L – comprimento total do leito (m);	t' – tempo real (s);
	t – tempo adimensional;
	v – velocidade axial ($m\ s^{-1}$);
	z – posição axial do leito (m).

6. REFERÊNCIAS

- ÁVILA NETO, C. N. Análise termodinâmica das reformas do metano, do etanol e da nafta. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- BISCHOFF, K. B. A note on boundary conditions for flow reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 16, p. 131-133, 1961.
- DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems. Distribution of residence times. *Chem. Eng. Sci.*, v.1, p. 1-13, 1953.
- FORNBERG, B. Calculation of weights in finite difference formulas. *Soc. Ind. App. Math.*, v.40, n. 3, p. 685-691, 1998.
- KAGYRMANOVA, A.P.; CHUMACHENKO, V.A, KOROTKIKH, V.N; KASHKIN, V.N; NOSKOV, A.S. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation. *Chem. Eng. J.*, v. 176-177, p. 188-194, 2011.
- LAGMUIR, I. The velocity of reactions in gases moving through heated vessels and the effect of convection and diffusion. *J. Amer. Chem. Soc.* v. 30, p. 1742-1754, 1908.
- MORSCHBACKER, A. Bio-ethanol based ethylene. *Pol. Rev.*, v. 49, n. 2, p. 79-84, 2009.