

ACOPLAMENTO DAS REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL E DE COMBUSTÃO CATALÍTICA DE METANO EM REATOR MULTIFUNCIONAL

L. F. NOVAZZI¹ e G. J. M. FORMON¹

¹ Centro Universitário da FEI, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: lnovazzi@fei.edu.br

RESUMO – Reatores multifuncionais são aqueles nos quais há acoplamento de reações exotérmicas com reações endotérmicas, de modo que as primeiras forneçam calor para essas últimas. Isso é bastante interessante, pois num único equipamento são combinadas mais de duas operações unitárias. Nesse projeto estudou-se, através de simulação, a reação de desidratação catalítica do etanol, de caráter endotérmico e na qual se produz etileno, combinada com a combustão de metano, num reator multifuncional. Foi feita a modelagem matemática do reator, escrevendo-se as equações de balanço molar para cada um dos componentes do sistema reacional, juntamente com as equações de conservação de energia para as reações exotérmicas e para as endotérmicas. As cinéticas dessas reações foram levantadas em literatura. A modelagem foi feita em regime permanente, por meio de equações diferenciais ordinárias, que foram resolvidas em Matlab. Foram estudadas configurações de escoamento em paralelo e em contracorrente no reator e os resultados obtidos mostraram comportamento semelhante para conversão e rendimento das reações. Nas melhores condições, a conversão da reação de desidratação do etanol ficou na faixa de 85% a 90%, com rendimento em etileno entre 90% e 95%.

1. INTRODUÇÃO

Nas indústrias químicas e petroquímicas é fabricada uma grande gama de produtos essenciais para a sociedade moderna, tais como plásticos, fertilizantes e defensivos agrícolas, tintas e vernizes, sabões e detergentes, fármacos, produtos de higiene, cosméticos, etc. Existe considerável pressão sobre essas indústrias em relação à sua sustentabilidade e, nesse aspecto, uma das tendências que têm surgido nos últimos anos na área de Engenharia Química é a chamada Intensificação de Processos ou PI (Lutze *et al.*, 2010).

Uma das formas de se fazer a PI é através da integração de duas ou mais operações unitárias, possibilitando que a planta opere com equipamentos de tamanho reduzido. A integração ou acoplamento de reações exotérmicas com reações endotérmicas em reatores multifuncionais é uma maneira interessante de se promover a PI, desde que a temperatura das reações exotérmicas seja maior do que aquela das reações endotérmicas (Rahimpour *et al.*, 2012).

O acoplamento de reações exotérmicas e endotérmicas pode ser realizado de três diferentes

modos: direto, regenerativo ou recuperativo. No acoplamento recuperativo as reações são separadas por uma membrana ou por uma parede metálica, que permitem a troca de calor. Na Figura 1 é esquematizado um reator com acoplamento recuperativo, sem membrana, em duas configurações de escoamento: contracorrente (Figura 1a) e paralelo (Figura 1b).



Figura 1 – Esquema de reator com acoplamento recuperativo.

Na figura anterior, as setas vermelhas e azuis representam as correntes nas quais ocorrem as reações de natureza exotérmica e endotérmica, respectivamente. Existem estudos de reatores multifuncionais que consistem num trocador de calor a placas, com o catalisador colocado entre elas. Esses equipamentos recebem o nome de reatores catalíticos a placas. No trabalho de Zafir e Gavrilidis (2001), por exemplo, fez-se a modelagem de um reator catalítico a placas envolvendo a desidrogenação de etano, produzindo etileno, acoplada com a combustão de metano.

Contudo, uma das formas mais simples de reator com acoplamento recuperativo consiste num trocador de calor casco e tubo. As partículas de catalisador para a reação exotérmica são colocadas no interior dos tubos, enquanto que as partículas de catalisador para a reação endotérmica são colocadas na região do casco. Na Figura 1 essas partículas são respectivamente indicadas em vermelho e por uma área hachurada em azul e verde.

Diversos trabalhos na literatura lidaram com o acoplamento de reações exotérmicas e endotérmicas, como se pode observar na extensa revisão feita por Rahimpour *et al* (2012). Dentre os acoplamentos recuperativos sem membrana estudados e com aplicação industrial mais importante, pode-se citar a associação da combustão de metano com a desidrogenação de propano a propileno (Annaland *et al.*, 2002) e o acoplamento da combustão do metano com a reação de reforma do metano com vapor de água (Kolios *et al.*, 2002).

O etileno é uma matéria-prima importante na indústria petroquímica, sendo utilizado na produção de óxido de etileno e de diversos polímeros, tais como polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET) e policloreto de vinila (PVC). Essa matéria-prima é tradicionalmente obtida a partir do processamento de frações do petróleo. Entretanto, em virtude do aumento de preços de óleo no mercado internacional, a produção de etileno a partir da desidratação catalítica de etanol, que é renovável, começou a se tornar uma rota atrativa. Essa reação de desidratação, de caráter bastante endotérmico, é normalmente conduzida em fase gasosa, num leito catalítico de alumina, em temperaturas entre 240 °C e 450 °C (Kagrymanova *et al.*, 2011). Essa rota possui particular interesse para o Brasil, que é um dos maiores produtores mundiais de etanol.

Podem ser encontrados na literatura trabalhos que abordaram a cinética da desidratação catalítica de etanol (Aquino, 1989; Lima, 2010; Kagymanova *et al.*, 2011). Contudo, na pesquisa bibliográfica realizada, não se achou nenhum trabalho que lidou com o acoplamento da reação de desidratação do etanol com reações exotérmicas, num reator multifuncional. Como o nível de temperatura para realizar essa desidratação é relativamente elevado, a escolha das reações exotérmicas fica mais restrita, já que deve haver força motriz para que a corrente quente, na qual ocorrem as reações exotérmicas, transfira calor para a corrente mais fria, na qual acontecem as reações endotérmicas. Uma das possibilidades é a combustão catalítica do metano, num leito de platina / paládio e que ocorre em temperaturas próximas a 550 °C (Abbasi *et al.*, 2012). No contexto apresentado, o objetivo desse trabalho é estudar, através de simulação, o acoplamento recuperativo da reação de desidratação do etanol, de natureza endotérmica, com a reação de combustão catalítica do metano, de característica exotérmica, num reator multifuncional contínuo, de leito fixo tanto no lado exotérmico como no endotérmico.

2. METODOLOGIA

A produção de etileno a partir da desidratação do etanol (Equação 1), catalisada por alumina em reator heterogêneo, envolve diversas reações secundárias (Equações 2 a 5). Assim, as Equações 1 a 5 representam as reações que fazem parte do sistema reacional endotérmico, totalizando 7 diferentes componentes. Pode-se observar que os subprodutos desse sistema são dietil éter (Equação 2), acetaldeído (Equação 4) e butileno (Equação 5). A cinética dessas reações está disponível em literatura (Kagymanova *et al.*, 2011).



Já a reação exotérmica, de combustão catalítica do metano, é apresentada na Equação 6 e sua cinética também pode ser encontrada em literatura (Abbasi *et al.*, 2012). Fazem parte desse meio reacional exotérmico 5 componentes: o metano, o oxigênio, o gás carbônico, a água e também o nitrogênio, que é usado como diluente.



Para a modelagem realizada nesse trabalho, foram consideradas as seguintes hipóteses:

- Comportamento de gás ideal da mistura;
- Variações radiais de temperatura e de concentração desprezadas;
- Resistência à transferência de massa desprezível no interior do catalisador;
- Troca de calor entre as reações exotérmicas e endotérmicas proporcional a um coeficiente global de transferência de calor U , considerado constante;
- Regime permanente;
- Sem troca de calor com o ambiente.

A modelagem fenomenológica foi realizada com base no balanço molar (Equação 7), que deve ser escrito para cada um dos j componentes que fazem parte do sistema reacional endotérmico (desidratação do etanol) e exotérmico (combustão do metano). Na Equação 7, F_j e r_{ij} representam, respectivamente, a vazão molar e a velocidade de reação do componente j , W é a massa de catalisador da reação endotérmica e q é o número de reações que estão ocorrendo (Fogler, 2009). Para os sistemas reacionais endotérmico e exotérmico, q assumirá os valores de 5 e 1, respectivamente.

$$\frac{dF_j}{dW} = \sum_{i=1}^q r_{ij} \quad (7)$$

A velocidade de reação r_i para as reações envolvidas na desidratação do etanol são descritas na Equação 8, na qual A_i e E_i são, respectivamente, a constante pré-exponencial e a energia de ativação da reação i ; R é a constante universal dos gases ideais; T é a temperatura da corrente na qual a reação ocorre; P_j é a pressão parcial do reagente j e n é a ordem da reação i .

$$r_i = A_i e^{(-E_i/RT)} P_j^n \quad (8)$$

Os valores das constantes pré-exponenciais A_i , das energias de ativação E_i , das ordens n e as entalpias padrões a 25 °C, ΔH_r° , para cada uma das 5 reações envolvidas (Equações 1 a 5) na desidratação do etanol são apresentadas na Tabela 1. Já a velocidade de combustão catalítica do metano é escrita em função de sua concentração molar C_{metano} . Para essa reação, considerada de primeira ordem, a constante pré-exponencial é igual a $1,79 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ e a energia de ativação vale $81,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Abbasi *et al.*, 2012). A entalpia dessa reação de combustão a 25 °C é de $-802,620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos das reações de desidratação do etanol

Reação	$A_i /$ ($\text{mol} \cdot \text{atm}^{-n} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$E_i / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	n	$\Delta H_r^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$5,41 \cdot 10^6$	147,7	1	45,646
2	$9,55 \cdot 10^7$	101,0	2	-12,007
3	$2,79 \cdot 10^{10}$	135,0	1	115,306
4	$2,78 \cdot 10^8$	138,4	1	68,550
5	$1,45 \cdot 10^7$	113,7	2	55,660

Fonte: Kagyrmanova *et al.*, 2011

Além das equações de balanço molar para cada um dos j componentes, devem ser acrescentados mais dois balanços de energia, um para as reações exotérmicas, de temperatura T_{exo} , e um para as reações endotérmicas, de temperatura T_{endo} . Esses balanços são expressos nas Equações 9 e 10, respectivamente, nas quais U representa o coeficiente global de transferência de calor, ρ_b é a densidade aparente do leito, D é o diâmetro do tubo, $\Delta H_{r,i}$ é a entalpia da i -ésima reação, $C_{p,j}$ é o calor específico do componente j e m é o número total de componentes do meio reacional. Para os meios endotérmico e exotérmico, m será igual a 7 e 5, respectivamente.

$$\frac{dT_{endo}}{dW} = \left(\frac{1}{\sum_{j=1}^m F_j C_{p,j}} \right) \left[\frac{4U}{\rho_{b,endo} D} (T_{exo} - T_{endo}) + \sum_{i=1}^q r_{ij} \Delta H_{r,i} \right] \quad (9)$$

$$\frac{dT_{exo}}{dW} = \left(\frac{1}{\sum_{j=1}^m F_j C_{p,j}} \right) \left[\frac{4U}{\rho_{b,exo} D} (T_{endo} - T_{exo}) + \sum_{i=1}^q r_{ij} \Delta H_{r,i} \right] \quad (10)$$

Também foi considerada a perda de carga nos dois leitos catalíticos, por meio da equação de Ergun. Do ponto de vista matemático, a modelagem proposta nesse trabalho é caracterizada por ser um problema de valor inicial, constituído por um sistema de equações diferenciais ordinárias: 12 equações provenientes dos balanços molares (Equação 7), 2 oriundas dos balanços de energia e 2 resultantes de perda de carga. Esse sistema de equações diferenciais foi resolvido em Matlab, através da função *ode45*.

Foram calculados o grau de conversão do etanol e o rendimento em etileno, sendo esse último definido como o etileno produzido em relação ao etanol convertido. Nas simulações realizadas, considerou-se para a reação endotérmica uma alimentação de etanol puro ao reator e para a reação exotérmica uma relação de alimentação de metano / oxigênio de 1 para 8, juntamente com nitrogênio inerte. A pressão de alimentação P_0 , as faixas de temperatura de alimentação T_0 e o tempo espacial τ_0 para as reações são especificados na Tabela 2. Para o coeficiente global de transferência de calor U foi considerado um valor de $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Tabela 2 – Condições de alimentação

Reação	P_0 / kPa	T_0 / K	τ_0 / s
Endotérmica	200	550 a 750	0,14
Exotérmica	250	750 a 950	1,67

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das condições descritas no parágrafo anterior e na Tabela 2, fez-se um mapeamento da influência da temperatura de alimentação das correntes sobre o grau de conversão do etanol e o rendimento em etileno, com escoamento paralelo, como indicado na Figura 2. Observando-se essa figura, nota-se que o grau de conversão do etanol varia entre 55% a 82%, enquanto que o rendimento em etileno varia de 30% a 90%. Além disso, percebe-se que maiores temperaturas de alimentação das correntes nessas reações acopladas favorecem tanto o grau de conversão quanto o rendimento. Essas regiões analisadas foram determinadas tendo-se como referência o tempo espacial τ_0 de 0,14 s para a

reação endotérmica dentro do reator multifuncional.

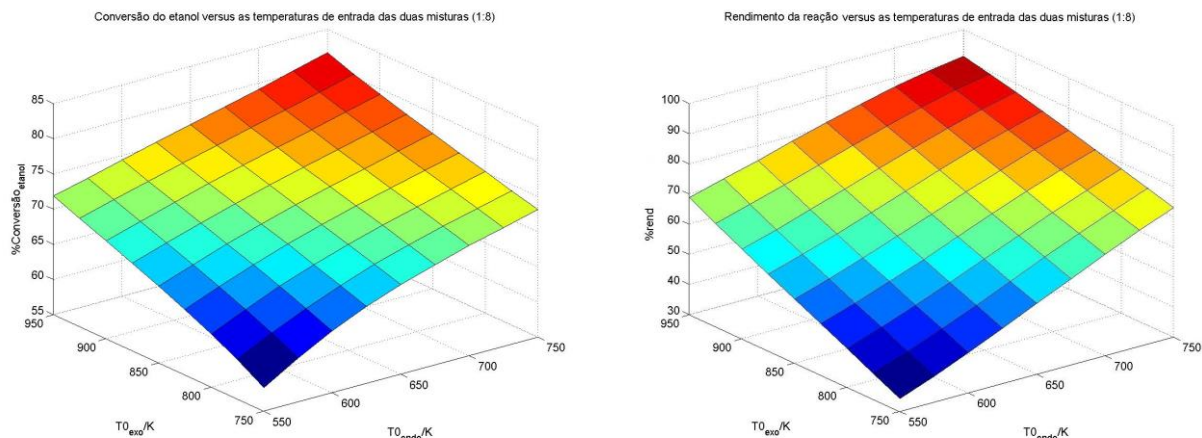
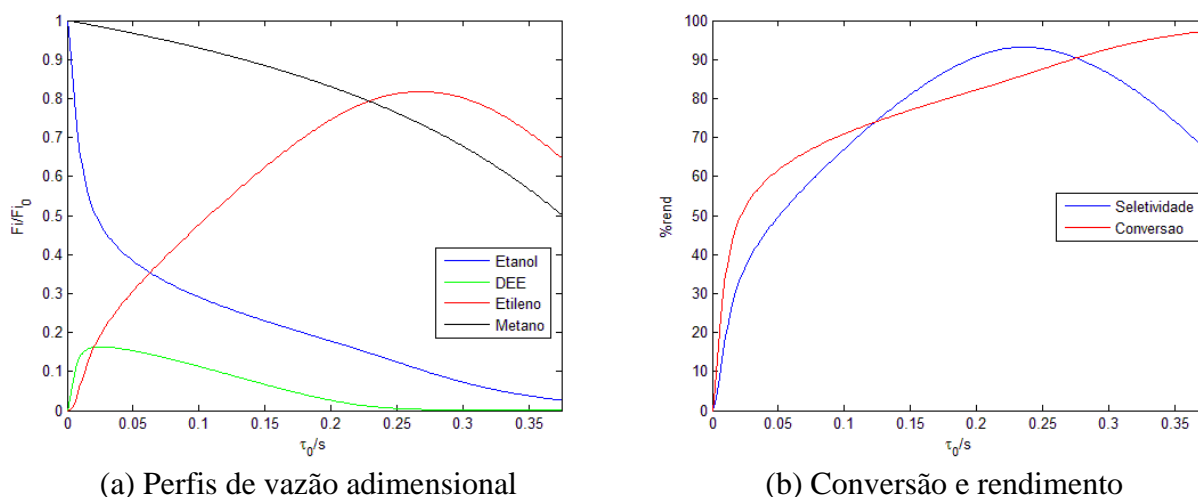


Figura 2 – Mapeamento do grau de conversão e rendimento para a reação endotérmica.

Contudo, o próprio tempo espacial é outra variável que pode ser estudada nesse sistema. Tomando-se como exemplo temperaturas de alimentação para as reações endotérmica e exotérmica de 650 K e 900 K, respectivamente, a seguir são apresentados os perfis adimensionais de vazão (Figura 3a) e o grau de conversão do etanol e o rendimento em etileno para a reação endotérmica (Figura 3b), em função do tempo espacial τ_o e com escoamento paralelo. As vazões adimensionais são escritas como a relação entre a vazão do componente e a vazão do reagente limitante na entrada do reator.



(a) Perfis de vazão adimensional

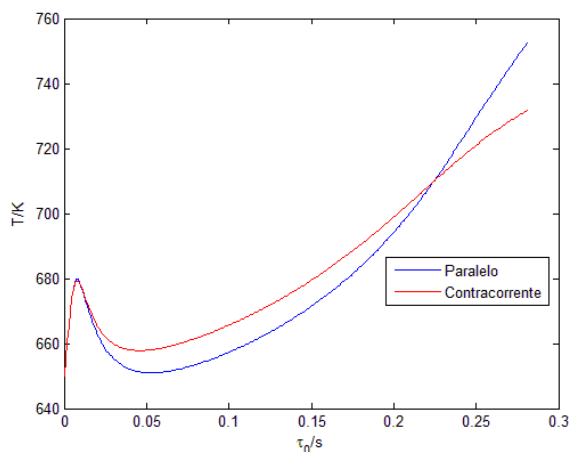
(b) Conversão e rendimento

Figura 3 – Influência do tempo espacial sobre as vazões, conversão e rendimento.

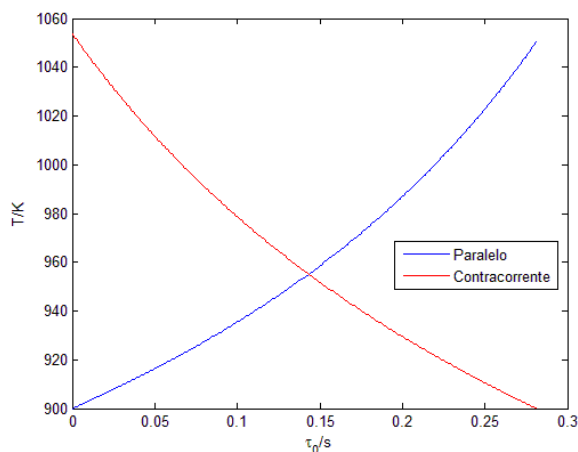
Os resultados da Figura 3 indicam que logo na entrada do reator, com tempo espacial de 0,01 s, cerca de metade do etanol é consumido, produzindo principalmente dietil éter (DEE). O éter obtido é posteriormente convertido em etileno (Equação 3), conforme se percebe pela análise do perfil de

vazão adimensional de DEE e de etileno (Figura 3a). O ponto de máximo rendimento da reação, de 93,2%, ocorre num tempo espacial de 0,235 s, com conversão de 85,9% (Figura 3b). Nesse ponto, a conversão da reação exotérmica, que corresponde à queima catalítica do metano, foi de 21,5%, conforme se pode calcular pelo perfil de vazão de metano na Figura 3a.

Nas Figuras 4a e 4b são apresentados os perfis de temperatura para as reações endotérmica e exotérmica, respectivamente, em função do tempo espacial τ_o , com temperaturas de alimentação $T_{0,endo}$ e $T_{0,exo}$ de 650 K e 900 K. Nessas figuras, os perfis em azul representam escoamento em paralelo e aqueles em rosa indicam escoamento em contracorrente. Analisando-se o perfil de temperaturas da reação endotérmica, vê-se que na entrada do reator há um aumento de temperatura, por conta da troca de calor com a corrente quente e por conta da velocidade das reações endotérmicas ainda serem pequenas, com pouco calor sendo absorvido. Em seguida, quando a temperatura da corrente fria atinge um pico, numa temperatura próxima a 680 K, aumenta a energia absorvida pelas reações endotérmicas e o calor trocado entre as correntes não é mais capaz de sustentar essa demanda energética, fazendo com que a temperatura caia. Os perfis de temperatura da reação endotérmica são muito semelhantes tanto para o escoamento em paralelo como para aquele em contracorrente. Desse modo, a conversão e o rendimento máximos da reação endotérmica foram praticamente iguais para o escoamento paralelo e o contracorrente. A única diferença entre esses pontos de máximo corresponde ao tempo espacial: no caso de escoamento paralelo, esse tempo espacial foi de 0,235 s e no caso de escoamento contracorrente foi de 0,223 s.



(a) endotérmica



(b) exotérmica

Figura 4 – Perfis de temperatura para escoamento em paralelo e em contracorrente.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na simulação do acoplamento das reações de desidratação de etanol e de combustão catalítica de metano, em reator multifuncional, mostraram que é interessante se ter uma temperatura elevada das correntes na alimentação do reator, a fim de se aumentar o grau de conversão da reação de desidratação e também o rendimento em etileno no processo (Figura 2). Verificou-se também nesse trabalho que, além das temperaturas das correntes de alimentação, o tempo espacial é

bastante importante para se ter bom rendimento em etileno (Figura 3b). Nas melhores condições estudadas, conseguiu-se um grau de conversão do etanol de mais de 85% e um rendimento em etileno de mais de 93%. Mostrou-se que nesse sistema reacional o fato de se ter escoamento paralelo ou contracorrente leva a perfis de temperatura muito semelhantes entre si (Figura 4), com graus de conversão e rendimentos também próximos.

5. REFERÊNCIAS

ABBASI, R.; WU, L.; WANKE, S.E.; HAYES, R.E. Kinetics of methane combustion over Pt and Pt-Pd catalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, v.90, p.1930-1942, 2012.

ANNALAND, M.V.S.; NIJSSEN, R.C. A novel reverse flow reactor coupling endothermic and exothermic reactions: an experimental study. *Chemical Engineering Science*, v.57, p.4967-4985, 2002.

AQUINO, A.D. *Desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno em alumina*. Tese (mestrado). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 1989.

FOGLER, H.S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 4 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2009.

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. *Chemical Engineering Journal*, v.176, p.188-194, 2011.

KOLIOS, G.; FRAUHAMMER, J.; EIGENBERGER, G. Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions. *Chemical Engineering Science*, v.57, p.1505-1510, 2002.

LIMA, A.M. *Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir do etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio*. Tese (mestrado). Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2010.

LUTZE, P.; GANI, R.; WOODLEY, J.M. Process Intensification: A perspective on process synthesis. *Chemical Engineering and Processing*, v.49, p.547-558, 2010.

RAHIMPOUR, M.R.; DEHNAVI, M.R.; ALLAHGHOLIPOUR, F.; IRANSHAHI, D.; JOKAR, S.M. Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: A review. *Applied Energy*, v.99, p.496-512, 2012.

ZANFIR, M.; GAVRIILIDIS, A. Modelling of a catalytic plate reactor for dehydrogenation-combustion coupling. *Chemical Engineering Science*, v.56, p.2671-2683, 2001.