



XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

# MODELAGEM DA DESATIVAÇÃO CATALÍTICA NO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO BIOETANOL

R. B. DEMUNER<sup>1</sup>, J. G. S. S. MAIA<sup>2</sup>, A. R. SECCHI<sup>3</sup>, P. A. MELO Jr<sup>4</sup>, R. CARMO<sup>5</sup> e  
V. B. MENDONÇA<sup>6</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química

<sup>5</sup> BRASKEM S/A, Centro de Tecnologia e Inovação

<sup>6</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

E-mail para contato: rdemuner@peq.coppe.ufrj.br

**RESUMO** – A utilização da rota de desidratação do etanol é uma realidade para a produção de eteno a partir de fontes renováveis, suportado pela existência de uma planta industrial. Com o objetivo da melhor compreensão e entendimento deste processo, foi desenvolvido e implementado no simulador EMSO um modelo matemático deste sistema. A modelagem é baseada em um reator tubular com dispersão axial, considerando as equações de conservação de massa, momentum e energia. Além disso, a desativação do catalisador é um fenômeno conhecido nesse processo, que acontece principalmente devido à formação de coque. Dessa forma, foi desenvolvido um modelo matemático da desativação do catalisador, que considera espécies presentes no meio como precursores da desativação. Os resultados obtidos mostram a capacidade de predição do modelo proposto, validado com os dados de uma planta industrial, sendo capaz de reproduzir a evolução temporal do perfil axial de temperatura com desvios inferiores a 5%.

## 1. INTRODUÇÃO

Existe uma demanda crescente pelo eteno, em função de suas aplicações, principalmente para a produção de plásticos. A rota mundialmente predominante para a produção do eteno é o processo de pirólise a vapor, que utiliza como matéria-prima a nafta e frações do gás natural. Este processo é caracterizado por um elevado consumo energético, rendimentos em torno de 55% e grande emissão de CO<sub>2</sub> (Matachowski, 2012).

Com o objetivo de buscar rotas mais eficientes energeticamente, com maior seletividade a eteno e, principalmente, com menor emissão de gases poluentes, alternativas para a produção de insumos petroquímicos vem sendo estudadas. A produção de eteno por desidratação catalítica de etanol parece ser uma importante via alternativa, uma vez que o etanol pode ser obtido a partir de fontes renováveis, como a biomassa, o que é uma realidade, principalmente no Brasil, que é líder na produção do etanol a partir da cana-de-açúcar e se apresenta em segundo lugar como maior produtor mundial (Hira e Oliveira, 2009).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



O processo de desidratação do etanol é realizado na presença de catalisadores ácidos. A faixa de temperatura da reação é de 150 °C a 500 °C, sendo o eteno obtido com seletividade na faixa de 95 a 99%, com conversão total do etanol de 98 a 99%. Uma característica inerente ao processo é a desativação do catalisador, que ocorre em função da deposição de coque, levando à necessidade de ciclos de regeneração do catalisador, sendo o tempo de campanha dependente das condições operacionais do processo. De fato, as condições operacionais do processo são de extrema importância para a otimização da produção de eteno, aliado à possibilidade de atenuar o fenômeno da desativação catalítica. Entretanto, o fenômeno da desativação é pouco estudado no âmbito da modelagem de processos e, para o caso de um reator industrial, o planejamento do tempo de campanha do catalisador está diretamente ligado à cinética de desativação. Nesse assunto, deve-se ressaltar o trabalho de Gayubo *et al.* (2001), que exploraram modelos de desativação para um reator em escala laboratorial.

No presente trabalho, foram implementados modelos matemáticos para o processo de desidratação do bioetanol, incluindo o modelo para a desativação catalítica. O modelo proposto foi validado com dados de um reator em escala industrial.

## 2. MODELAGEM DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO BIOETANOL

São consideradas as reações contidas no trabalho de Kagyrmanova *et al.* (2011), representadas pelas Equações 1 a 5 a seguir:



A modelagem para as taxas de reação é feita com base no trabalho de Maia (2015), que seguem a Lei de Ação das Massas, considerando-se a reversibilidade da reação, descritas por:

$$R_j = k_{j,D} \prod_{i=1}^{n_R} C_i^{|v_{i,j}|} - \frac{1}{K_j (C^0)^{\Delta v_j}} \prod_{i=1}^{n_P} C_i^{|v_{i,j}|} \quad (6)$$

A velocidade específica da reação direta é calculada de acordo com a Lei de Arrhenius, tal que:

$$k_{j,D} = k_{0,j,D} T^{OD} \exp \left[ \frac{-E_{a,j}}{RT} \right] \rho_{cat} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad (7)$$

A modelagem matemática do reator foi feita baseada no trabalho de Maia (2015) e modificada por Demuner (2016), considerando-se um reator de leito fixo operando adiabaticamente e adotando-se

as seguintes hipóteses simplificadoras: modelo pseudo-homogêneo e unidimensional, com dispersão térmica e mássica na direção axial; mistura reacional como sendo um fluido newtoniano, com comportamento de gás ideal e solução ideal. A fração de vazios do leito é uniforme e o fluxo viscoso de momentum é calculado usando o conceito do fator de atrito de Fanning, sendo o fator de atrito dado pela equação empírica de Ergun. As equações de conservação de massa global, massa por componente, energia e momentum são dadas pelas Equações 9 a 12 em termos das variáveis adimensionais, definidas como sendo:

$$\tau = \frac{t}{L/v_{ref}}; \quad x = \frac{z}{L}; \quad y_i = \frac{C_i}{C_{ref}}; \quad \theta = \frac{T}{T_{ref}}; \quad \Pi = \frac{P}{P_{ref}}; \quad \omega = \frac{v}{v_{ref}}; \quad \phi = \frac{\rho_M}{\rho_{ref}} \quad (8)$$

$$\frac{\partial(\phi\omega)}{\partial x} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} + \frac{\partial(\omega y_i)}{\partial x} = \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\theta^3}{\Pi} \phi \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{y_i}{\phi} \right) \right) + f_{pM} \sum_{j=1}^5 v_{ij} Da_j a r_j \quad i = 1, \dots, n_C - 1 \quad (10)$$

$$[(1 - \epsilon)C_S + \epsilon \phi] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \omega \phi \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta^2 \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + C \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right) + f_{pM} f_{pT} \sum_{j=1}^5 B_j Da_j a r_j \quad (11)$$

$$\omega \phi \frac{\partial \omega}{\partial x} = -BK\omega - BP\phi\omega^2 - Eu \frac{\partial \Pi}{\partial x} + \frac{1}{Fr} \phi \quad (12)$$

$$\sum_{i=1}^{n_C} z_i = 1 \quad (13)$$

As condições de contorno para os balanços de massa global, por espécie, energia e momentum são descritas pelas Equações 14 a 16.

$$\phi_f(\tau) \omega_f(\tau) = \phi(0, \tau) \omega(0, \tau) \quad (14)$$

$$\omega_f y_{if}(\tau) = \omega y_i(0, \tau) - \frac{1}{Pe_M} \frac{\theta^{3/2}}{\Pi} \phi \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{y_i}{\phi} \right) \Big|_{x=0} \quad (15)$$

$$- \frac{1}{Pe_M} \frac{\theta^{3/2}}{\Pi} \phi \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{y_i}{\phi} \right) \Big|_{x=1} \quad (16)$$

$$\phi_f(\tau) \omega_f(\tau) \eta_f(\tau) - C \Pi_f(\tau) \omega_f(\tau) = \phi(0, \tau) \omega(0, \tau) \eta(0, \tau) - C \Pi_f(\tau) \omega_f(\tau) - \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (17)$$

$$- \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0 \quad (18)$$

$$Eu \Pi_f(\tau) + \phi_f(\tau)[\omega_f(\tau)]^2 = Eu \Pi(0, \tau) + \phi(0, \tau)[\omega(0, \tau)]^2 \quad (19)$$

As Condições Iniciais das equações diferenciais são apresentadas nas Equações 20 e 21.

$$\theta(x, 0) = \theta_0(x) \quad (20)$$

$$y_i(x, 0) = y_i(x) \quad i = 1, \dots, n_c - 1 \quad (21)$$

Os trabalhos de Haw e Marcus (2005), Schulz (2010) e Bleken *et al.* (2013), que analisaram o processo de conversão do metanol a olefinas (MTO), identificaram que a evolução temporal das medições de temperatura ao longo do leito permite avaliar o grau de desativação. Em todos esses trabalhos, os autores verificaram que existe uma deposição de coque mais intensa nas seções iniciais do reator, que se move lentamente com o tempo de operação.

O modelo proposto para a desativação catalítica foi desenvolvido com base nas observações da evolução temporal das medições dos termopares distribuídos uniformemente no interior de um reator industrial do processo, conforme Figura 1. É possível perceber que o valor da temperatura medida pelo termopar 2 aumenta ao longo do tempo, atingindo o valor da temperatura medida pelo termopar 1, que corresponde à entrada do leito catalítico. Este efeito é causado pela desativação catalítica, pois, uma vez que a reação é globalmente endotérmica, a tendência é que os valores da temperatura no interior do leito sejam menores do que o valor da temperatura de alimentação. Conforme o catalisador desativa, a reação deixa de acontecer localmente, elevando a temperatura. Apesar de serem reagentes distintos, as evidências dos dados experimentais de planta levam à conclusão prévia de que o mecanismo de desativação no processo de desidratação do etanol é similar ao que ocorre no processo MTO.

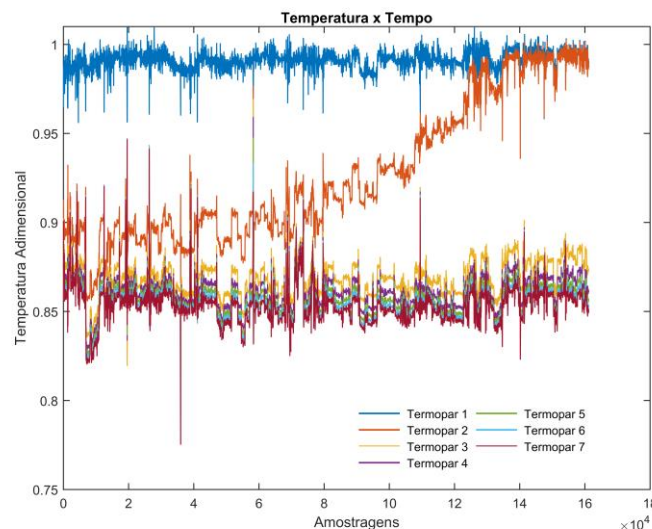


Figura 1 – Evolução temporal das medições dos termopares no interior do reator industrial.

Essas evidências apresentadas são muito importantes para a fundamentação do modelo de

desativação catalítica proposto. Uma vez que a desativação é mais pronunciada no início do leito, espera-se que o álcool tenha um papel fundamental, pois, por ser um reagente, está com concentrações elevadas no início do leito, favorecendo a formação de coque e a consequente desativação do catalisador. Outra informação que deve ser adicionada ao modelo é a influência da água na desativação catalítica, que, de acordo com Gayubo *et al.* (2011), tem o efeito atenuante nas taxas de formação de coque. O modelo de desativação proposto é apresentado de acordo com a Equação 22.

$$\frac{\partial a(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{-Da_d(x, \tau) y_{C_2H_5OH}(x, \tau)}{1 + Da_w(x, \tau) y_{H_2O}(x, \tau)} a(x, \tau) \quad (22)$$

Os números de Damköhler que aparecem na Equação 22 foram definidos como:

$$Da_d(x, \tau) = \frac{L}{v_{ref}} k_{0,d} T_{ref} \theta \exp\left[\frac{-E_d}{RT}\right] \rho_{cat} (1 - \varepsilon) C_{ref} \quad (23)$$

$$Da_w(x, \tau) = k_{0,w} T_{ref} \theta \exp\left[\frac{-E_w}{RT}\right] \rho_{cat} (1 - \varepsilon) C_{ref} \quad (24)$$

Para a solução da equação diferencial do modelo de desativação catalítica, faz-se necessário uma condição inicial da atividade catalítica, e usando as mesmas hipóteses e pressupostos que foram adotados para a construção do modelo dinâmico de desativação catalítica, espera-se que o início do leito apresente maior desativação, enquanto que, nas posições finais do leito, praticamente não exista alteração da atividade. Assim, foi proposto o modelo de atividade catalítica inicial, contido na equação a seguir:

$$a(x, 0) = \frac{\zeta + \tanh[\kappa (x - \lambda)]}{\zeta} \quad (25)$$

### 3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E INTEGRAÇÃO NUMÉRICA

Os seguintes parâmetros foram estimados: fator pré-exponencial ( $k_{d,0}$ ) e a energia de ativação ( $E_d$ ) da desativação catalítica, fator pré-exponencial ( $k_{w,0}$ ) e a energia de ativação ( $E_w$ ) da função de atenuação da água e os parâmetros  $\zeta$ ,  $\kappa$  e  $\lambda$  do perfil de atividade inicial. A função objetivo utilizada foi a de mínimos quadrados ponderados, em que é feita a comparação dos valores de temperatura nas sete posições axiais dos termopares preditos pelo modelo e o valor experimental, em cada um dos tempos de amostragem considerados. Assim, a função objetivo é escrita como sendo:

$$F_{obj}(\alpha) = \sum_{k=1}^{N_{intervalos}} \sum_{l=1}^7 \omega_{T_{k,l}} (\theta_{l,k}^{exp} - \theta_{l,k}^{mod})^2 \quad (27)$$

O problema de estimação foi resolvido no simulador de processos EMSO (Soares e Secchi, 2003). O algoritmo de otimização foi dos poliedros flexíveis (Nelder e Mead, 1965). O método da colocação ortogonal em elementos finitos foi usado para a discretização da variável espacial. A

integração numérica do sistema de equações algébrico-diferenciais foi realizada utilizando-se a rotina DASSLC (Secchi, 2007).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante o tempo de campanha analisado, ocorrem perturbações nas variáveis de entrada (condições operacionais) ao longo do tempo, totalizando 14 diferentes condições operacionais de vazão, temperatura e pressão de alimentação do reator.

A Figura 2 mostra a evolução temporal das medições de temperatura nos termopares distribuídos axialmente no leito catalítico, contendo os resultados preditos pelo modelo (linhas) e os dados experimentais (pontos) para todo o tempo de campanha considerado. Os valores dos dados experimentais de temperatura também foram obtidos através do cálculo da média temporal no mesmo intervalo de tempo considerado para as variáveis de entrada do modelo.

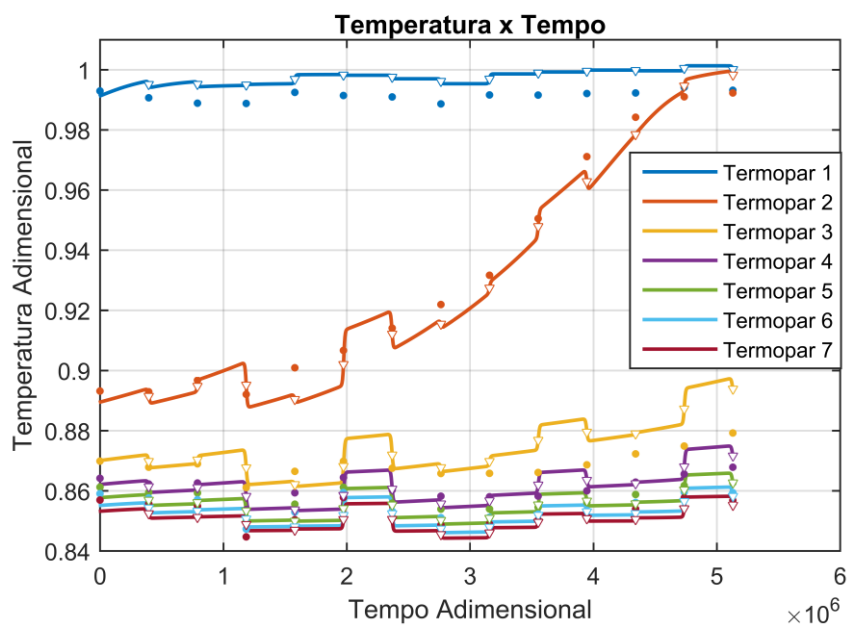


Figura 2 –Evolução temporal da temperatura nos termopares em diferentes posições axiais.

Ao examinar a Figura 2, é possível perceber que os resultados preditos pelo modelo apresentam boa aderência aos dados experimentais, sendo capaz de prever a evolução dinâmica dos termopares. Como consequência da desativação catalítica, verifica-se que os valores medidos de temperatura dos termopares 2 e 3 apresentam a tendência de aumento, sendo o aumento de temperatura do termopar 2 mais expressivo, mostrando que há completa desativação nessa posição axial do leito, uma vez que o valor medido de temperatura alcança o valor da temperatura de alimentação.

Para o termopar 2, os resultados preditos pelo modelo são compatíveis com os dados medidos, mostrando a mesma tendência de aumento. Entretanto, para o termopar 3, o aumento de temperatura predito pelo modelo é superior ao evidenciado pelos dados, embora também exista a mesma

tendência. Assim, é provável que a atividade catalítica para a posição axial do termopar 3 predita pelo modelo seja menor do que a observada no reator real, o que leva a maiores valores de temperatura.

De forma singular, nota-se um desvio aparentemente constante entre os valores preditos pelo modelo e os dados medidos pelo termopar 1. Uma possível justificativa para essa evidência deve-se ao fato de que não há garantia de que o termopar 1 esteja exatamente na entrada do leito catalítico, podendo estar onde não ocorre reação e, portanto, sem desativação do catalisador. Qualquer imprecisão nesta posição pode causar uma diferença sensível. Adicionalmente, o gás sofre expansão na entrada do reator, o que faz com que a temperatura nesta região seja inferior à temperatura da carga.

A Figura 3 apresenta o perfil axial de atividade catalítica para diferentes tempos considerados, que foram descritos em termos de porcentagem do tempo de campanha total. Nos primeiros 30 % do tempo de campanha, verifica-se que ocorre a súbita desativação do início do leito catalítico, próxima à entrada do leito, indo do valor inicial de 0,6 até 0. Posteriormente, as frações iniciais do leito também são completamente desativadas, ocorrendo o deslocamento axial do perfil de atividade, como o efeito de uma onda, tipicamente descrita como uma “onda de desativação”, tendo desativado os primeiros 20% do leito catalítico. Nota-se também que o efeito da desativação catalítica nas porções finais do leito é pouco significativo, atingindo valores próximos 0,97 na saída do leito. Esse resultado é uma contribuição do etanol ter sido considerado como precursor da formação de coque, pois, uma vez que as concentrações dessa espécie são maiores no início do leito, a taxa de formação de coque também será e, portanto, a desativação também será maior. Além disso, como os valores de temperatura são maiores no início do leito, esse efeito também contribui para uma maior desativação nessa região. Na Figura 3 é apresentado também a evolução temporal do perfil axial de temperatura, mostrando que ocorre o movimento do perfil de temperatura na direção axial, em que as frações iniciais do leito atingem o valor unitário, que corresponde ao valor da alimentação do reator. De fato, o perfil de temperatura, para diferentes tempos de análise, move-se paralelamente ao perfil inicial (tempo  $t_0$ ), em função da deposição de coque no sistema.

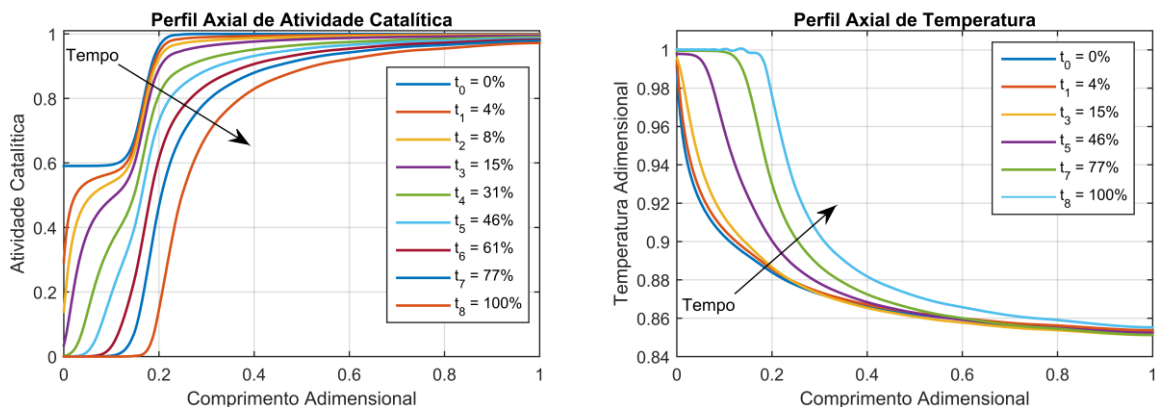


Figura 3 – Evolução temporal dos perfis de atividade catalítica e temperatura.



XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

## 5. CONCLUSÕES

Verificou-se que o modelo apresenta capacidade de predição da evolução temporal do perfil de temperatura, que se move com o tempo em função da desativação catalítica, em diferentes condições operacionais do processo, durante todo o tempo de campanha do catalisador analisado. Dessa forma, seria possível a utilização do modelo proposto para a monitoração do processo, assim como a determinação do tempo de campanha do catalisador, ou seja, um problema de otimização dinâmica.

## 6. REFERÊNCIAS

- BLEKEN, F.L.; BARBERA, K.; BONINO, F.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K.P.; BORDIGA, S.; BEATO, P.; JANSSENS, T.V.; SVELLE, S. Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons, *Journal of Catalysis*, v. 307, p. 62-73, 2013.
- DEMUNER, R. B. *Modelagem da desativação catalítica no processo de desidratação do bioetanol*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- GAYUBO, A.G.; ARANDES, J.M.; OLAZAR, M.; AGUAYO, A.T.; BILBAO, J. Kinetic modelling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni-HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke, *Chemical Engineering Journal*, v. 167, n. 1, p. 262–277, 2011.
- HAW, J.; MARCUS, D. Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefins catalysis, *Topics in Catalysis*, v. 34, n. 1-4, p. 41-48, 2005.
- HIRA, A.; DE OLIVEIRA, L.G., No substitute for oil? How Brazil developed its ethanol industry. *Energy Policy*, v. 37, n. 6, p. 2450 – 2456. China Energy Efficiency, 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. *Chem. Eng. J.*, v. 176-177, p. 188-194, 2011.
- MAIA, J.G.S.S. *Modelagem e Simulação do processo de desidratação do etanol a eteno*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
- MATACHOWSKI, L.; ZIMOWSKA, M.; MUCHA, D.; MACHEJ, T. Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over  $Ag_3PW_{12}O_{40}$  salt in nitrogen and air atmospheres. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 123-124, p. 448-456, 2012.
- NELDER, J.; MEAD, R. A simplex method for function minimization, *Computer Journal*, v. 7, n. 4, p. 308-313, 1965.
- SECCHI, A.R. Differential-Algebraic System Solver in C". Disponível em: <http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/>, 2007.
- SOARES, R.P.; SECCHI, A.R. EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimization, *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, v. 13, p. 947-952, 2003.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

