



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

PLANTA VIRTUAL DO PROCESSO EM ESCALA INDUSTRIAL PARA A PRODUÇÃO DO ETENO VERDE

J. G. S. S. MAIA¹, R. DEMUNER², A. R. SECCHI³, P. A. MELO Jr⁴, R. W. CARMO⁵, G. S. GUSMÃO⁶

^{1,2,3,4} Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química
^{5,6} Braskem S/A

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

RESUMO – *O Brasil possui a única planta em escala industrial do mundo que produz o eteno verde, composto proveniente da reação de desidratação catalítica do bioetanol. É de interesse obter uma planta virtual que tenha capacidade de monitorar, controlar e otimizar o processo de desidratação do bioetanol a eteno, tornando-se uma ferramenta essencial nas tomadas de decisões e planejamento da produção industrial. Portanto, este trabalho apresenta um modelo matemático fenomenológico deste processo, contemplando um extenso número de rotas químicas e espécies envolvidas. Os resultados alcançados são satisfatórios para a predição dos perfis de pressão, temperatura e composição nos reatores, em consonância com os dados industriais. O modelo foi validado para diferentes condições operacionais, incluindo máxima e mínima vazão, apresentando desvios relativos inferiores a 5% das medições experimentais.*

1. INTRODUÇÃO

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 CO₂ (Matachowski *et al.*, 2012). Contudo, tanto em relação ao mercado de plástico quanto ao de processamento de biomassa, o uso do bioetanol é uma meta razoável a médio e longo prazo de forma a atender às necessidades destes ramos de produção, pois o eteno é a matéria-prima mais utilizada pela indústria de plástico e pode ser produzido por tecnologias disponíveis, tais como a desidratação de bioetanol (Morschbacker, 2009).

Na unidade produtora de eteno a partir do etanol estudada neste trabalho, a carga é vaporizada, aquecida em um forno e é enviada à seção de reação. O efluente do reator, constituído principalmente de eteno e água, é enviado à seção de *Quench*, em que ocorre a condensação da água, que é removida no efluente aquoso, assim como alguns hidrocarbonetos polares condensáveis. O eteno bruto, que sai do topo desta torre, é enviado à seção de lavagem, para remoção de ácidos e outros componentes solúveis em água, seguindo então para o leito de secagem, para remoção da umidade residual, dando

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



origem ao eteno grau químico. A remoção dos contaminantes remanescentes é feita pela seção de destilação, que dá origem ao eteno grau polímero, que é enviado, finalmente, às unidades de polimerização, que produzem o plástico verde (Morschbacker, 2009).

Neste trabalho foram desenvolvidos e implementados modelos matemáticos no simulador EMSO (Soares e Secchi, 2003) para a simulação, controle e otimização da produção de eteno a partir da desidratação do bioetanol em escala industrial. O modelo foi usado para interpretar dados reais obtidos em uma planta de desidratação do bioetanol.

2. MODELAGEM DO PROCESSO

A modelagem matemática do reator foi feita com base nos equacionamentos propostos originalmente por Maia (2015) e modificados por Demuner (2016), considerando-se um reator de leito fixo operando adiabaticamente e adotando-se as seguintes hipóteses simplificadoras: modelo pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial mássica e térmica; dissipação de calor pelas forças viscosas e pela difusão mássica desprezível; fração de vazios uniforme; gás ideal e fluido newtoniano.

Foram aplicados os princípios de conservação de massa global e por componente, energia e momentum, apresentados nas Equações 1 a 4 em termos das variáveis adimensionais definidas abaixo:

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

O sistema de equações diferenciais parciais é apresentado a seguir:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \frac{\partial(\omega \phi)}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{\partial(\omega y_i)}{\partial x} = \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\theta^{\frac{3}{2}}}{\Pi} \phi \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y_i}{\phi} \right) \right] + a^{(k)} \sum_{j=1}^N v_{i,j} Da_j r_j \quad (2)$$

$$[(1 - \varepsilon)\phi_S \Gamma_S + \varepsilon \phi \Gamma] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \omega \phi \Gamma \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta^{\frac{1}{2}} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + a^{(k)} \sum_{j=1}^N \beta_j Da_j r_j + CE \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right) \quad (3)$$

$$\phi \frac{\partial \omega}{\partial \tau} + \omega \phi \frac{\partial \omega}{\partial x} = -BK \omega - BP \phi \omega^2 - Eu \frac{\partial \Pi}{\partial x} + \frac{1}{Fr} \phi \quad (4)$$

$$\frac{\partial a^{(k)}}{\partial \tau} = - \frac{Da_d y_1}{1 + Da_w y_3} a^{(k)} \quad (5)$$

$$\phi = y \sigma = \frac{\Pi}{\theta} \sigma \quad (6)$$

Essas equações têm como condições iniciais as seguintes relações:

$$y_i(x, 0) = y_{i0}(x); \theta(x, 0) = \theta_0(x); \Pi(x, 0) = \Pi_0(x); \omega(x, 0) = \omega_0(x); a^{(k)}(x, 0) = \frac{\zeta + \tanh[\kappa(x - \lambda)]}{\zeta + 1}.$$

As condições de contorno das equações de conservação de massa, energia e momentum representam a igualdade de fluxo dessas grandezas nas fronteiras, sendo dadas por:

$$\omega_f(\tau)\phi_f(\tau) = \omega(0, \tau)\phi(0, \tau) \quad (7)$$

$$\omega_f(\tau) y_{if}(\tau) = \omega(0, \tau) y_i(0, \tau) - \frac{1}{P_{eM}} \frac{\theta^{\frac{3}{2}}(0, \tau)}{\Pi(0, \tau)} \phi(0, \tau) \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{y_i(x, \tau)}{\phi(x, \tau)} \right] \Bigg|_{x=0} \quad (8)$$

$$\omega_f(\tau)\phi_f(\tau) \hat{\eta}_f(\tau) - CE\omega_f(\tau)\Pi_f(\tau) = \omega(0, \tau)\phi(0, \tau)\hat{\eta}(0, \tau) - CE\omega(0, \tau)\Pi(0, \tau) - \frac{\theta^{\frac{1}{2}}(0, \tau)}{P_{eH}} \frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial x} \Bigg|_{x=0} \quad (9)$$

$$\phi_f(\tau) [\omega_f(\tau)]^2 + Eu \Pi_f(\tau) = \phi(0, \tau) [\omega(0, \tau)]^2 + Eu \Pi(0, \tau) \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{y_i(x, \tau)}{\phi(x, \tau)} \right] \Bigg|_{x=1} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial x} \Bigg|_{x=1} = 0 \quad (12)$$

Sendo $z_i = \frac{y_i}{y}$ e usando a notação $\Psi_M = \sum_{i=1}^n z_i \Psi_i$ para caracterizar regra de mistura, as outras variáveis presentes nas relações constitutivas são:

$$\sigma = \frac{M_M}{M_{ref}}; \Gamma = \frac{\hat{C}_{P,M}}{\hat{C}_{P,ref}} = \frac{\alpha_M + \beta_M T + \gamma_M T^2 + \delta_M T^3}{M_M \hat{C}_{P,ref}}; \hat{\eta} = \frac{\hat{h}_M + \int_{T^0}^T \hat{C}_{P,M} dT}{\hat{C}_{P,ref} T_{ref}}; \Gamma_S = \frac{\hat{C}_{P,S}}{\hat{C}_{P,ref}}; \phi_S = \frac{\rho_S}{\rho_{ref}}.$$

As variações das propriedades da reação “j” possuem a notação $\Delta\Psi_j = \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \Psi_i$ e são descritas por:

$$\Delta\bar{C}_{P,j} = \Delta\alpha_j + \Delta\beta_j T + \Delta\gamma_j T^2 + \Delta\delta_j T^3; \quad \Delta\bar{H}_j = \Delta\bar{H}_j^0 + \int_{T^0}^T \Delta\hat{C}_{P,j} dT; \quad \ln K_j = -\frac{\Delta\bar{G}_j^0}{RT^0} + \int_{T^0}^T \frac{\Delta\bar{H}_j}{RT^2} dT.$$

Uma correlação para o fator de correção do balanço de massa em função das condições operacionais foi proposta, tal que:

$$f_{pM}^{(k)} = c_2^{(k)} \pi_c^2 + c_1^{(k)} \pi_c + c_0^{(k)}, \text{ sendo o número adimensional } \pi_c = \frac{L m_{cat} P_f}{F_{wf}^2} = \frac{\tau_M \tau_V}{\tau_H^2} Eu.$$

Os parâmetros adimensionais obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros adimensionais do modelo.

Nome	Símbolo	Definição	Descrição
Nº de Péclét Mássico	Pe_M	$\frac{Lv_{ref}}{D_{M,ref}}$	Advecção vs. Difusão (mássica)
Nº de Péclét Térmico	Pe_H	$\frac{Lv_{ref}\rho_{ref}\hat{C}_{p,ref}}{k_{H,ref}}$	Advecção vs. Difusão (térmica)
Nº de Damköhler j	Da_j	$f_{pM}^{(k)} \frac{1 - \varepsilon^{(k)}}{\varepsilon^{(k)}} \frac{L}{v_{ref}} k_{0j} (T_{ref}\theta)^{ v_{j,R} } e^{-\frac{\gamma_j}{\theta}} \rho_{cat} C_{ref}^{ v_{j,R} -1}$	Reacional vs. Transporte (tempo)
Nº de Arrhenius	γ_j	$\frac{E_{a_j}}{RT_{ref}}$	Ativação vs. Térmica (energia)
Nº de Prater	β_j	$f_{pT}^{(k)} \frac{(-\Delta\bar{H}_j)C_{ref}}{\rho_{ref}\hat{C}_{p,ref}T_{ref}}$	Reacional vs. Capacidade (térmica)
Nº de Froude	Fr	$\frac{v_{ref}^2}{gL}$	Cinética vs. Gravitacional (energia)
Nº de Euler	Eu	$\frac{P_{ref}/\rho_{ref}}{v_{ref}^2}$	Mecânica vs. Cinética (energia)
-	CE	$\frac{P_{ref}/\rho_{ref}}{\hat{C}_{p,ref}T_{ref}}$	Mecânica vs. Térmica (energia)
Eq. de Blake- Kozeny	BK	$150 \frac{[1 - \varepsilon^{(k)}]^2}{[\varepsilon^{(k)}]^3} \left(\frac{\mu_M}{\rho_{ref}v_{ref}d_p} \right) \left(\frac{L}{d_p} \right)$	Região Laminar
Eq. de Burke- Plummer	BP	$\frac{7 [1 - \varepsilon^{(k)}] L}{4 [\varepsilon^{(k)}]^3 d_p}$	Região Turbulenta

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, etoxietano, acetaldeído (etanal), hidrogênio e butenos e, com o objetivo de facilitar a notação a seguinte referência é utilizada:

$$1 = C_2H_5OH; \quad 2 = C_2H_4; \quad 3 = H_2O; \quad 4 = (C_2H_5)_2O; \quad 5 = C_2H_4O; \quad 6 = H_2; \quad 7 = C_4H_8.$$

Dessa forma, foram considerados sete componentes e cinco reações e a taxa cinética adimensional segue a lei da ação das massas, considerando-se a reversibilidade das reações, tal que:

$$r_j = \left(\prod_{i=1}^{nR} y_i^{|v_{i,j}|} - \frac{C_{ref}^{v_j}}{K_j C^{o_{v_j}}} \prod_{i=1}^{nP} y_i^{|v_{i,j}|} \right) \quad (13)$$

Os coeficientes estequiométricos de cada espécie “ i ” para as “ j ” reações estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 - Coeficientes estequiométricos.

$v_{i,j}$	1	2	3	4	5
1	-1	-2	-1	0	0
2	1	0	0	2	-2
3	1	1	0	1	0
4	0	1	0	-2	0
5	0	0	1	0	0
6	0	0	1	0	0
7	0	0	0	0	1

3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Para descrever com fidedignidade a planta virtual do processo em estudo, foi feita a estimação dos seguintes parâmetros: fatores pré-exponenciais das reações (k_{0j}) e energias de ativação de cada reação (Ea_j); fatores de correção mássico $[f_{pM}^{(k)}]$ e térmico $[f_{pT}^{(k)}]$ para cada reator k ; fração de vazios $[\varepsilon^{(k)}]$ de cada leito catalítico k ; e os parâmetros relativos ao perfil de atividade catalítica em cada reator k (ζ, κ e λ).

Portanto, para todo o sistema considerado, um total de $10 + 6m$ parâmetros foram estimados, em que m é o número total de reatores presentes na seção reacional. Foi desenvolvida uma rotina para o tratamento estatístico dos dados industriais, além de identificação de períodos de operação estável da planta industrial. Três períodos foram escolhidos e denominados de Períodos 1, 2 e 3. A vazão de etanol é distinta em cada um dos períodos, correspondendo às condições de vazão alta, baixa e moderada, respectivamente, quando comparadas à vazão nominal do processo.

Para cada período, os dados utilizados consistem das medições de temperatura nos termopares nas diferentes posições axiais de cada um dos reatores e da composição na saída da seção de reação, totalizando $6 + 8m$ medições disponíveis, sendo 7 dados de composição e o restante dados relativos aos perfis axiais de temperatura. Assim, tem-se como objetivo um modelo que consiga prever a composição na saída do reator, assim como o perfil de temperatura. Ressalta-se que a estimação de parâmetros foi feita com as condições operacionais do Período 3, uma vez que esse é o período próximo à condição nominal do processo. Logo, as condições operacionais dos Períodos 1 e 2 (vazão alta e baixa, respectivamente) foram utilizadas para a validação do modelo, a fim de verificar se os parâmetros estimados podem ser utilizados em condições operacionais distintas da de estimação.

Dessa forma, é possível escrever a função objetivo em termos de duas contribuições: uma relativa às medições dos termopares e outra relativa à composição na saída do reator. A função objetivo é apresentada de acordo com a seguinte Equação 14:

$$F_{obj}(\alpha) = \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^p \omega_{T_{k,l}} |\theta_{l,k}^{exp} - \theta_{l,k}^{mod}| + \sum_{i=1}^n \omega_{C_i} |z_i^{exp} - z_i^{mod}| \quad (14)$$



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

É interessante perceber que, na Equação 14, foi utilizada a função objetivo em termos da soma dos desvios absolutos (norma 1), embora se tenha considerado distribuição normal dos erros, o que levaria à função de mínimos quadrados ponderados, pelo Método da Máxima Verossimilhança. Entretanto, justifica-se tal formulação em função das diferentes ordens de grandeza do problema em questão, entre a temperatura adimensional (θ) e as frações molares (z), em que alguns componentes apresentam ordem de grandeza muito distintas, variando de 10^{-5} a 10^{-1} . De fato, a função objetivo quadrática privilegia desvios grandes, enquanto a norma 1 beneficia desvios pequenos, como aqueles das frações molares, por exemplo.

O problema de estimação foi resolvido no simulador de processos EMSO (Soares e Secchi, 2003), sendo o sistema de equações algébrico-diferenciais resolvidas pela rotina DASSLC (Secchi, 2007). Foi usado o algoritmo de otimização determinístico dos poliedros flexíveis (Nelder e Mead, 1965) que não utiliza derivadas. Para a discretização da variável espacial, foi utilizado o método da colocação ortogonal em elementos finitos.

4. ACURÁCIA DA PLANTA VIRTUAL

A validação do modelo proposto foi feita através da comparação dos perfis axiais de temperatura e da composição na saída do processo. Para a comparação dos perfis axiais de temperatura adimensionais, são exibidos apenas os resultados de apenas dois reatores (Reatores A e B), por questões de sigilo dos dados fornecidos.

No que concerne a capacidade de predição dos perfis axiais de temperatura dos reatores, uma análise visual pode ser feita através das Figuras 1, 2 e 3 que apresentam os perfis de temperatura para cada um dos reatores (A e B) nos Períodos 1, 2 e 3, respectivamente. É possível perceber que, independente da condição operacional, o modelo proposto consegue descrever os perfis de temperatura para cada um dos reatores, apresentando boa aderência aos dados experimentais. É importante mencionar que as condições operacionais dos Períodos 1 e 2 são, de fato, condições extremas do processo em questão, tratando-se de faixas de vazão muito distintas.

No que diz respeito à capacidade de predição da composição pelo modelo, é possível fazer uma análise similar quando se trata da composição na saída do processo. A Tabela 3 apresenta os erros relativos (ER) das frações molares dos componentes entre os valores preditos pelo modelo e os valores medidos na saída da seção de reação, contendo também o intervalo de confiança (IC) relativo das variáveis para cada um dos períodos analisados, respectivamente. Ao examinar a Tabela 3, é possível verificar que, para o Período 3, os valores das frações molares preditas pelo modelo encontram-se dentro do intervalo de confiança dos dados experimentais, para todas as espécies consideradas no sistema. Para os demais períodos, o valor da fração molar do etanal não se encontra dentro do intervalo de confiança no Período 1, assim como o valor da fração molar de etanal no Período 2.

Vale ressaltar que, em termos de ordem de grandeza, as frações molares do etoxietano e do etanal representam valores pequenos quando comparados aos componentes principais (água e eteno).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



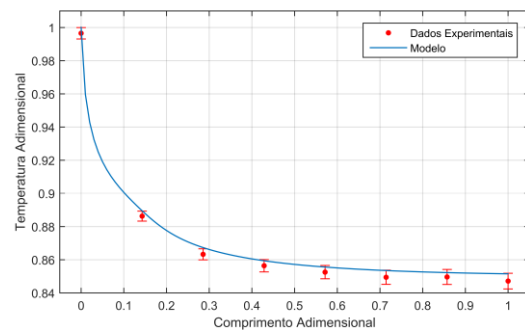
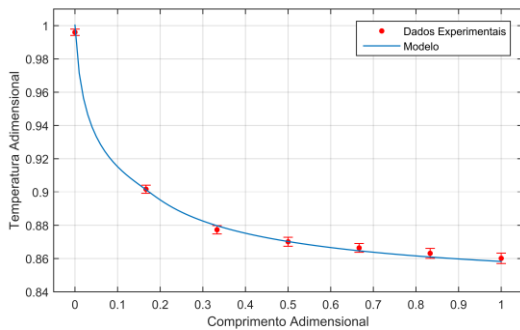


Figura 1 – Perfil axial de temperatura adimensional nos respectivos reatores A e B no Período 1.

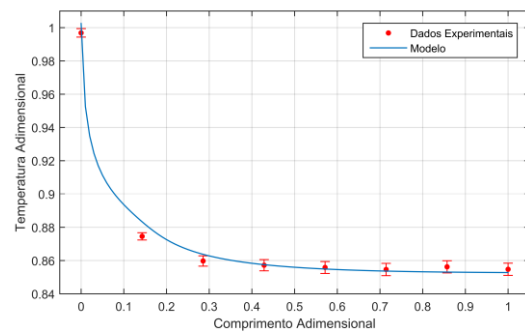
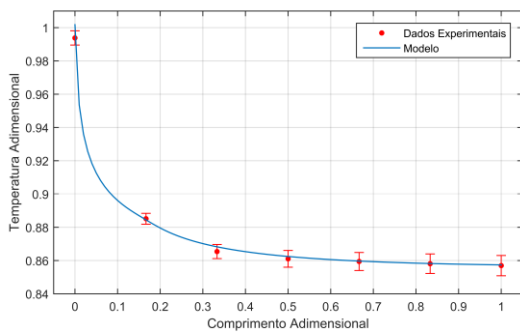


Figura 2 – Perfil axial de temperatura adimensional nos respectivos reatores A e B no Período 2.

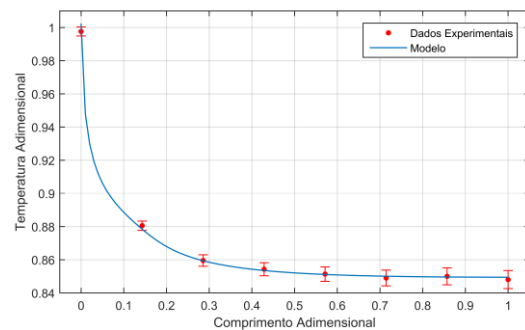
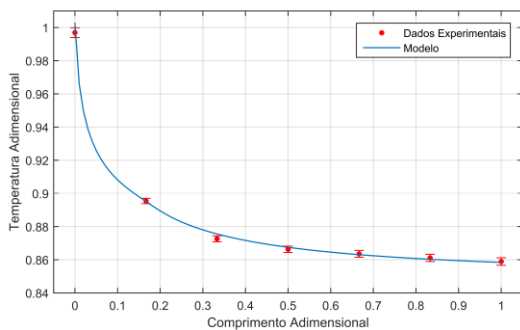


Figura 3 – Perfil axial de temperatura adimensional nos respectivos reatores A e B no Período 3.

Tabela 3 – Comparação das frações molares nos Períodos 1, 2 e 3.

Período	1		2		3	
Espécie	ER (%)	IC (%)	ER (%)	IC (%)	ER (%)	IC (%)
Etanol	-10,7	33,8	18,6	33,6	-7,2	47,4
Eteno	-0,5	8,4	8,9	19,8	1,7	13,4
Água	0,3	3,9	-3,4	7,7	-0,7	5,8
Etoxietano	-74,5	39,8	-56,6	212,8	0,1	20,1
Etanal	-16,7	26,7	23,3	15,3	-6,0	27,2
Hidrogênio	-2,0	8,4	5,3	19,8	0	13,4
Butenos	-19,8	53,0	-3,1	31,2	2,9	14,9



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

Nota-se que o maior erro relativo obtido no Período 3 é de 7,16% para o etanol, o que mostra que o modelo apresenta acurácia de predição, apresentando erros inferiores à 2% para o eteno e a água, que são os componentes majoritários do sistema. Para esses componentes, nota-se que os maiores erros de predição são obtidos no Período 2, enquanto que, para o etanol, o maior desvio é obtido no Período 1.

5. CONCLUSÕES

Verificou-se que os valores preditos, tanto para a composição quanto para a temperatura, apresentam boa aderência aos dados experimentais, o que traduz a possibilidade de utilização do modelo proposto para etapas de monitoração, controle e otimização do processo, uma vez que o modelo consegue prever as variáveis de processo em condições operacionais distintas.

6. REFERÊNCIAS

DEMUNER, R.B., 2016, *Modelagem da desativação catalítica no processo de desidratação do bioetanol*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

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., 2015, *Modelagem e Simulação do processo de desidratação do etanol a eteno*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MATACHOWSKI, L.; ZIMOWSKA, M.; MUCHA, D.; MACHEJ, T. Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ salt in nitrogen and air atmospheres. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 123-124, p. 448-456, 2012.

MORSCHBACKER, A. Bio-ethanol based ethylene. *Pol. Rev.*, v. 49, n. 2, p. 79-84, 2009.

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

