

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO DME NO AMBIENTE EMSO

A. J. N. Valleriote¹, E. M. Lemos², E. C. Biscaia Jr.², F. W. Tavares¹, A. R. Secchi²

¹ Escola de Química (EQ/UFRJ)

² Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ)

Cidade Universitária – Centro de Tecnologia – Bloco G – Sala 116

CEP 21945-970 – Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Telefone: (55-21)2562-8344 – Fax: (55-21) 2562-8300 – Email: evaristo@peq.coppe.ufrj.br

RESUMO – Este trabalho tem como objetivo a modelagem e simulação do processo de obtenção do éter dimetílico utilizando o simulador de processos EMSO (*Environment for Modeling Simulation and Optimization*).

O éter dimetílico (DME) é um intermediário relevante na transformação de gás natural em combustíveis líquidos e em outros produtos de interesse. Recentemente, com os crescentes problemas de poluição ambiental e a necessidade de novos combustíveis, o DME vem atraindo cada vez mais atenção por poder ser utilizado como substituto do GLP e do óleo diesel. Neste trabalho foi considerada a rota que utiliza o gás de síntese como matéria-prima, o CuO/ZnO/Al₂O₃ como catalisador da reação de síntese do metanol e a zeólita H-ZSM-5 como catalisador da desidratação do metanol.

O processo considerado é composto pelos seguintes equipamentos: (i) quatro tanques de armazenamento, onde são estocados os reagentes; (ii) um tanque de mistura dos gases; (iii) um compressor, utilizado para adequar a pressão da corrente àquela necessária para a síntese no reator; (iv) um tanque pulmão, adotado para amenizar os efeitos de flutuações no reator; (v) um reator de leito fluidizado, no qual a fase bolha é considerada como um reator tubular com fluxo empistonado e a fase densa considerada como um reator perfeitamente misturado.

PALAVRAS-CHAVE: Éter Dimetílico, EMSO, DME, Leito Fluidizado.

ABSTRACT – The main purpose of the present contribution is the modeling of a DME production process using the process simulator EMSO (*Environment for Modeling Simulation and Optimization*).

The Dimethyl ether (DME) is an important intermediate to transform natural gas into liquid fuel and other products. Considering global environment pollution and energy supply problem today, the DME is attracting more and more attention by possess characteristics close to those of LPG. In this work was considered a route that uses the synthesis gas as a raw material, the CuO/ZnO/Al₂O₃ as methanol synthesis catalyst and the H-ZSM-5 as methanol dehydration.

The process consists in four storage tanks where the reactants are stocked, a mixing tank for the gases, a compressor for pressure adjustment and a fluidized bed reactor where the dense e bubble phase is assumed to be in plug flow and the dense phase as a perfect mixing reactor.

1. INTRODUÇÃO.

O éter dimetílico é um éter bastante simples cuja fórmula estrutural é CH_3OCH_3 , sendo comumente usado como propelente. O dimetil éter é também um intermediário relevante na transformação de gás natural em combustíveis líquidos e outros produtos de interesse. Recentemente, com os crescentes problemas de poluição ambiental e a necessidade de novos combustíveis, o DME vem atraindo a atenção por poder ser utilizado como substituto do GLP, já que possuem propriedades muito próximas. É também um possível substituto do diesel já que sua queima produz baixos níveis de sulfatos e nitratos e por possuir número de cetanas equivalente ao diesel.

O dimetil éter apresenta algumas características excelentes: possui uma concentração de oxigênio de 34,78% e sua queima acontece sem emissão de fuligem. Possui um ponto de ebulição de 247,9K o que já é 20K maior que a do GLP. O DME pode ser facilmente liquefeito a 0,54 MPa e a 293K. Outra vantagem é que como possui propriedades muito parecidas com as do GLP a tecnologia existente para estocagem, transporte e uso do GLP pode ser usada para o éter dimetílico.

As reações de síntese do dimetil éter ocorrem a 250°C e 50 bar. Como são reações exotérmicas, um aumento de temperatura embora favoreça à cinética, diminuirá a conversão de equilíbrio. Outro fator importante é que o catalisador dessas reações ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a síntese de metanol e a zeólita H-ZSM-5 para a desidratação do metanol produzindo éter dimetílico, sendo utilizada uma mistura física dos dois catalisadores, Lu *et al*, 2004) sofre desativação

em temperaturas superiores a 270°C. Assim um severo controle de temperatura se faz necessário.

O reator em leito fluidizado é uma configuração especialmente adequada a esse processo, por apresentar uma resistência à transferência de massa bastante reduzida, podendo ser desconsiderada. Além disso, o reator apresenta um controle de temperatura eficiente e robusto (LU *et al*, 2004).

2. O PROCESSO DE SÍNTESE DO DME

Inicialmente cada reagente (hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono) e o nitrogênio se encontram armazenados em tanques, que possuem uma válvula e um controlador de vazão que permite a manutenção de vazões iguais de H_2 e CO , e uma quantidade em torno de 3% (molar) de CO_2 e N_2 . Os gases são alimentados a um misturador, que também possui uma válvula na saída. Então, a mistura segue para o compressor onde a pressão é ajustada de acordo com as condições operacionais. Do compressor, a mistura segue para um tanque pulmão onde fica armazenado antes de alimentar o reator; esse tanque possui também um controlador de vazão, a fim de controlar a alimentação ao reator. No reator também é acrescentado o catalisador, nesse caso o $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para as reações de síntese de metanol e reação de *shift* da água, e o HZSM-5 para a reação de desidratação do metanol. A mistura é alimentada à 260°C e 50 atm, a temperatura deve ser mantida constante para evitar desativação excessiva do catalisador. A razão entre a velocidade de alimentação (u_0) e a velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) usada está entre 2 e 8 e a razão entre a altura (H) e o diâmetro (D) do leito usado é de 40. Após sair do reator a mistura produzida segue para separação

em duas colunas de destilação, a primeira retira o CO₂ e a segunda tem como produto de topo o DME e de fundo o metanol.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

3.1 Tanques e o Compressor

Na modelagem dos tanques de armazenamento, tanque de mistura e tanque pulmão foi usada a forma tradicional das equações de balanço de massa e energia. Já para o compressor foi utilizado um modelo que calcula a compressão isentrópica e, a partir desta, a compressão real.

3.5 Reator de Leito Fluidizado

As seguintes considerações foram adotadas na modelagem do reator:

- A fase bolha não contém sólidos e é considerada como em fluxo empistonado.
- A fase densa é considerada como perfeitamente misturada.
- A resistência à transferência de massa e calor em ambas as fases pode ser desprezada.

Neste trabalho, a discretização espacial da fase bolha é feita por uma série de dez reatores de mistura perfeita, como é mostrada a seguir:

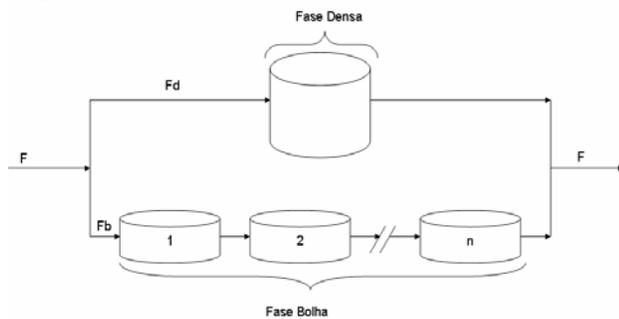


Fig. 3.5.1: Discretização espacial da fase bolha.

As equações que descrevem o reator de leito fluidizado, simulado neste trabalho, são apresentadas a seguir:

Balanço de massa por componente para a fase densa:

Na equação abaixo o primeiro termo da direita representa a entrada e saída de componentes no reator. O segundo termo representa a troca entre as duas fases e o último termo se refere ao consumo e à geração do componente pelas reações.

$$\frac{dC_{id}}{dt} = \frac{Fv_d \cdot (C_{0id} - C_{id})}{A \cdot h_t \cdot (1 - \delta)} + Kbd_{ib} \cdot (C_{ib} - C_{id}) \cdot \delta + \rho_p \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} \cdot r_j;$$

$$C_{id}(t)|_{t=0} = 0 \frac{kmol}{m^3}$$

$$C_{id} = z_{id} \cdot C_d;$$

sendo:

$i = 1, 2, \dots$ N° de componentes;

$j = 1, 2, \dots$ N° da reações.

Balanço de massa por componente para a fase bolha:

O balanço de massa para a fase bolha é similar ao balanço para a fase densa, porém como a reação foi desprezada nesta fase, o termo referente ao consumo e à geração não aparece.

$$\frac{dC_{ib,j}}{dt} = \frac{Fv_{b,j} \cdot (C_{0ib,j} - C_{ib,j})}{A \cdot h_t \cdot \delta} + Kbd_{ib,j} \cdot (C_{id,j} - C_{ib,j})$$

$$C_{b,j}(t)|_{t=0} = 0 \frac{kmol}{m^3}$$

$$C_{ib,j} = z_{ib,j} \cdot C_{b,j};$$

sendo:

$i = 1, 2, \dots$ N° de componentes;

$j = 1, 2, \dots$ N° de reatores.

Durante a simulação problemas com as condições iniciais das concentrações foram

encontrados e estes foram solucionados escolhendo as condições iniciais iguais a zero, que representam o reator vazio no instante inicial. Além disso, foram utilizadas funções regularizadoras para assegurar a continuidade das variáveis durante a simulação, no caso, funções exponenciais foram adotadas para traduzir o processo de partida do reator. (Vieira *et al*, 2001).

Balço de energia para a fase densa:

De maneira análoga aos balanços de massa, o primeiro termo representa a entrada e saída de energia na fase densa, o segundo se refere à troca térmica entre as fases, o terceiro termo representa o calor gerado pela reação e o último é o calor retirado através da camisa de refrigeração. Como os valores dos parâmetros físico-químicos e de transferência são os apresentados no trabalho de Lu *et al*; (2004), a forma de representar o balanço de energia naquele trabalho, em termos de temperatura, é a mesma aqui considerada, sendo a seguir apresentada:

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{Fv_d \cdot (T_{0d} - T_d)}{A \cdot h_t \cdot (1 - \delta)} + \frac{H_{bd} \cdot (T_d - T_b)}{\rho_d \cdot Cp_d} + \frac{m_{cat} \cdot \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j \cdot r_j) + Q}{A \cdot h_t \cdot (1 - \delta) \cdot Cp_d \cdot \rho_d}$$

$$T_d(t) |_{t=0} = T_{d0}$$

sendo:

j = 1, 2, ... N° de reações.

Calor Removido pela camisa de refrigeração:

$$Q = U \cdot A_t \cdot (T_a - T_d);$$

Balço de energia para a fase bolha:

O balanço de energia para a fase bolha é análogo ao realizado para a fase densa. Porém, como não há reação nessa fase e a remoção de calor do sistema se dá através da fase densa, os dois últimos termos não aparecem no

correspondente balanço de energia. Algumas modificações do balanço de energia encontrado na literatura (Lu *et al*, 2004) foram efetuadas, de modo a compatibilizá-lo com as vazões em termos volumétricos .

$$\frac{dT_{b,j}}{dt} = \frac{Fv_{b,j} \cdot (T_{0i,j} - T_{b,j})}{A \cdot h_t \cdot \delta} + \frac{H_{bd,j} \cdot (T_{b,j} - T_{d,j})}{\rho_{b,j} \cdot Cp_{b,j}};$$

$$T_{b,j}(t) |_{t=0} = T_{b0,j}$$

sendo:

j = 1, 2, ... N° de reatores.

As condições iniciais usadas para a temperatura são as mesmas da corrente de saída do tanque pulmão.

As expressões para as taxas de reação e demais relações usadas no modelo e apresentadas a seguir estão de acordo com o trabalho de Lu *et al*. (2004).

Taxa de reação :

$$r1 = \frac{K_1 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \cdot (1 - P_W \cdot P_M / K_{P,1} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3)}{(1 + K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + K_{CO} \cdot P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}})^3}$$

$$r2 = K_2 \cdot \left(\frac{P_{M_2}}{P_W} - \frac{P_D}{K_{P,2}} \right);$$

$$r3 = \frac{K_3 \cdot (P_W - P_{CO} \cdot P_{H_2} / K_{P,3} \cdot P_{CO})}{(1 + K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + K_{CO} \cdot P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}})^3}$$

Parâmetros cinéticos :

$$K1 = 35,45 \cdot \exp\left(\frac{-1,7069 \cdot 10^4}{R \cdot T}\right);$$

$$K2 = 8,2894 \cdot \exp\left(\frac{-5,2940 \cdot 10^4}{R \cdot T}\right);$$

$$K3 = 7,3976 \cdot \exp\left(\frac{-2,0436 \cdot 10^4}{R \cdot T}\right).$$

Constantes de Adsorção :

$$K_{H_2} = 0,249 \cdot \exp\left(\frac{3,4394 \cdot 10^4}{R \cdot T}\right);$$

$$K_{CO_2} = 1,02 \cdot \exp\left(\frac{6,7400 \cdot 10^4}{R \cdot T}\right);$$

$$K_{CO} = 7,99 \cdot \exp\left(\frac{5,8100 \cdot 10^4}{R \cdot T}\right).$$

Constantes de Equilíbrio :

$$\ln K_{p,1} = \frac{4231}{T} - 5,752 \cdot \ln T - 1,707 \times 10^{-3} \cdot T + 2,682 \times 10^{-6} \cdot T - 7,232 \times 10^{-10} \cdot T^3 + 17,6$$

$$\ln K_{p,2} = \frac{4019}{T} + 3,707 \cdot \ln T - 2,783 \times 10^{-3} \cdot T + 3,8 \times 10^{-7} \cdot T^2 - \frac{6,561 \times 10^4}{T^3} - 26,64$$

$$\ln K_{p,3} = \frac{2167}{T} - 0,5195 \cdot \log T + 1,037 \times 10^{-3} \cdot T - 2,331 \times 10^{-7} \cdot T^2 - 1,2777$$

Porosidade na mínima fluidização :

$$\varepsilon_{mf} = 0,589 \cdot \left(\frac{1}{Ar}\right)^{0,029} \cdot \left(\frac{\rho_f}{\rho_p}\right)^{0,021}$$

$$Ar = \rho_f \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot g \cdot \frac{d_p^3}{\mu_f^2}$$

Velocidade Superficial na mínima fluidização :

$$u_{mf} = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot d_p} \left(\sqrt{25,25^2 + 0,0651 \cdot Ar} - 25,25 \right)$$

Diâmetro da bolha :

$$d_B = d_{BM} - (d_{BM} - d_{BO}) \cdot e^{\left(\frac{-0,3 \cdot z}{d_i}\right)}$$

$$d_{BM} = 0,652 \cdot [A_n \cdot (u_0 - u_{mf})]^{0,4}$$

$$d_{BO} = 0,347 \cdot [A_n \cdot (u_0 - u_{mf})]^{0,4}$$

$$A_n = 7,85 \cdot 10^{-5}$$

Velocidade de ascensão da bolha :

$$u_b = u_o - u_{mf} + 0,711 \cdot (g \cdot d_b)^{0,5}$$

Fração volumétrica da fase bolha :

$$\delta = \frac{Q_b}{u_b \cdot A}$$

Vazão volumétrica da fase densa :

$$Q_d = u_{mf} \cdot A$$

Vazão volumétrica da fase bolha :

$$Q_b = (u_o - u_{mf}) \cdot A$$

Altura expandida do leito :

$$H = H_{mf} / (1 - \delta)$$

Coefficiente global de transferência de massa baseado no volume da bolha :

$$\frac{1}{(K_{bd})_{ib}} = \frac{1}{(K_{bc})_{ib}} + \frac{1}{(K_{cd})_{ib}}$$

$$(K_{bc})_{ib} = 4,5 \cdot \left(\frac{u_{mf}}{d_B}\right) + 5,85 \cdot \left(\frac{D_{im}^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_B^{5/4}}\right)$$

$$(K_{cd})_{ib} = 6,78 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot D_{im} \cdot u_b}{d_B^3}\right)^{1/2}$$

Difusividade do Componente i na mistura gasosa :

$$Di_m = \frac{1 - x_i}{\sum_{j=1}^3 \frac{x_j}{D_{ij}}}$$

Difusividade Binária :

$$Di_j = 4,357 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{T^{3/2}}{P(V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}$$

Coefficiente global de transferência de calor baseado no volume da bolha :

$$\frac{1}{(H_{bd})_b} = \frac{1}{(H_{bc})_b} + \frac{1}{(H_{cd})_b}$$

$$(H_{bc})_b = 4,5 \cdot \left(\frac{u_{mf} \cdot \rho_g \cdot Cp_g}{d_B} \right) + 5,85 \cdot \left(\frac{k_c \cdot \rho_g \cdot g^{1/2} \cdot Cp_g}{d_B^{5/2}} \right)$$

$$(H_{cd})_b = 6,78 \cdot \left(\frac{k_c \cdot \rho_g \cdot g^{1/2} \cdot Cp_g \cdot \epsilon_{mf} \cdot u_b}{d_B} \right)^{1/2}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Os resultados a seguir apresentados resumem-se aos obtidos no reator de leito fluidizado. São mostrados os perfis de temperatura nas duas fases, bem como as concentrações, a conversão e a seletividade.

4.1) Fase Densa:

Temperatura da fase densa:

Tempo (s) x Temperatura (K)

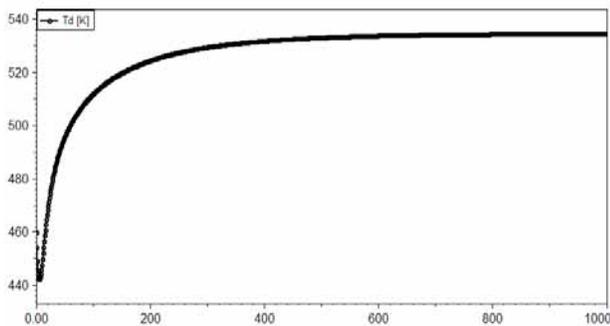


Fig. 4.1.1: Temperatura da fase densa.

Concentrações na fase densa:

Tempo (s) x Concentração (kmol/m³)

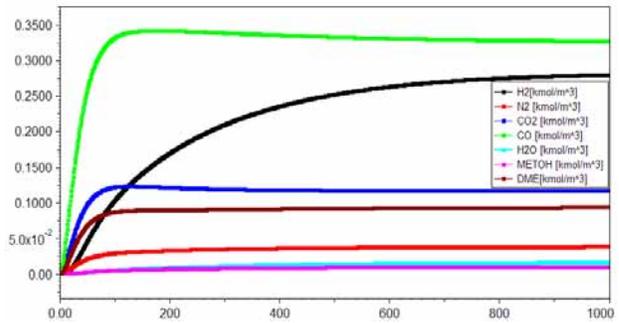


Fig. 4.1.2: Concentração da mistura na fase densa.

A Fig. 4.1.1 mostra que o controle de temperatura no reator foi realizado com sucesso, já que a temperatura é mantida em valor bem próximo ao valor desejado de 533 K. Também se pode constatar, no gráfico de variação das concentrações das espécies químicas ao longo do tempo (Fig. 4.1.2), a formação do DME.

4.2 Fase bolha:

Temperatura dos reatores:

Tempo (s) x Temperatura (K)

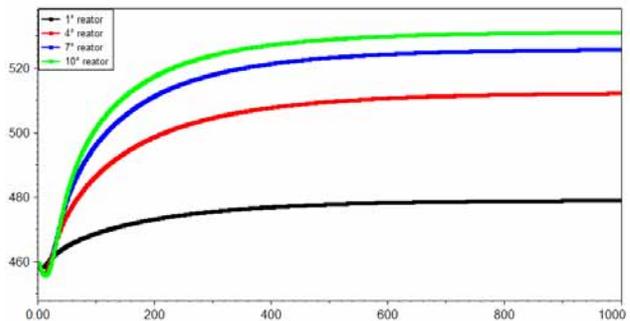


Fig. 4.2.1: Temperatura em z=0,1h, z= 0, 4,h, z= 0,7h e z=h.

Constata-se, analisando a Fig.4.2.1, que a temperatura aumenta na direção do escoamento do gás na fase bolha até alcançar o equilíbrio térmico com a fase densa. Isso evidencia a eficiência da troca térmica entre as fases. Além disso, o resultado obtido demonstra que o controle de temperatura baseado na temperatura da fase densa é satisfatório, pois a temperatura da fase bolha permanece ao longo do escoamento sempre inferior ao máximo permitido, 543 K.

Concentração dos componentes:

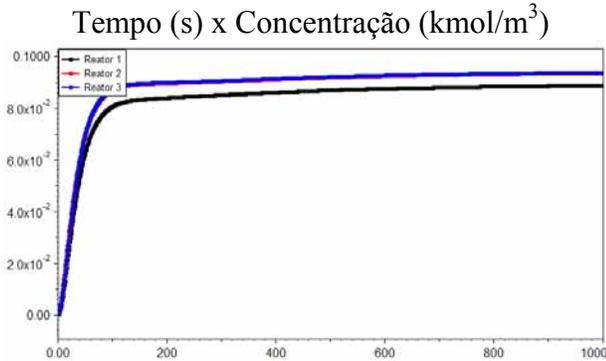


Fig. 4.2.2: Concentração nos três primeiros reatores.

A Fig. 4.2.2 mostra que a transferência de massa entre as fases é bem rápida, como era esperado já que a resistência à transferência de massa foi desprezada. A linha vermelha mostra a concentração de DME na fase gás no ponto que representa em que $z = 0,2h$, coincidente com o valor da concentração do DME na mesma fase em $z = 0,3h$. Mostrando que a reação química se completa em torno de 1/5 do comprimento do reator .

Conversão e Seletividade:

Tempo (s) x Conversão

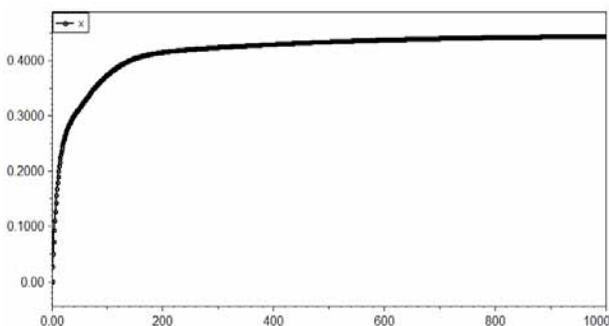


Fig. 4.2.3: Conversão.

Tempo (s) x Seletividade

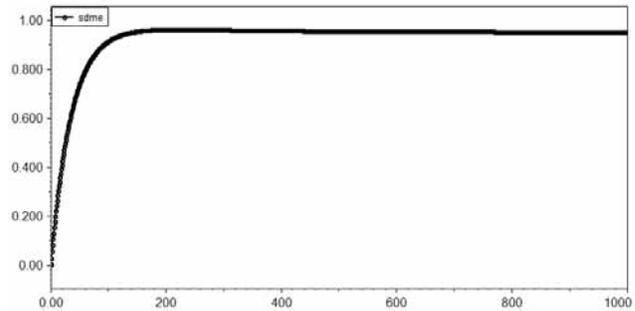


Fig. 4.2.4: Seletividade.

Os resultados obtidos da conversão e da seletividade, Figs. 4.2.3 e 4.2.4, são razoavelmente próximos aos valores experimentais obtidos por Lu *et al* (2004). Neste trabalho o valor da conversão de monóxido de carbono em torno de 45 % e o valor da seletividade em torno de 93 % em DME foram obtidos, enquanto que os valores experimentais foram, respectivamente, 48,5 % e 97 %..

5. CONCLUSÃO

Foi constatado que a metodologia usada na simulação do reator de leito fluidizado, considerando a fase densa como um reator de mistura perfeita e a fase bolha como um reator com fluxo empistonado aproximado por uma série de dez reatores de mistura perfeita , se mostrou satisfatória. Quando comparados os valores estacionários da conversão de monóxido de carbono e de seletividade em DME do processo simulado neste trabalho aos resultados apresentados em trabalhos da literatura (LU *et al*, 2004), processo com refluxo de CO₂, os resultados foram próximos.

As simulações dinâmicas efetuadas neste trabalho permitiram também comprovar a flexibilidade e grande potencial do pacote simulador EMSO.

As principais contribuições deste trabalho foram as implementações de alguns modelos ao simulador de processos EMSO, tais como: tanques de armazenamento e de mistura de gases,

e o reator de leito fluidizado não isotérmico e a simulação dinâmica da planta que permitirá estudos futuros de partida, controle e otimização do processo.

Símbolo	Descrição	Unidade
F	Vazão molar	kmol/h
F _v	Vazão volumétrica	m ³ /h
M	Mols	kmol
U	Energia interna	kJ
h	Entalpia molar	kJ/mol
A	Área da secção transversal	m ²
d	Diâmetro	m
d _t	Diâmetro do reator	m
D _{im}	Difusividade do componente na mistura gasosa	m ² /s
D _{ij}	Difusividade do componente i no componente j	m ² /s
h _t	Altura do reator	m
(Hbd) _b	Coefficiente de transferência de calor.	J/m ³ sK
(Kbd) _{ib}	Coefficiente global de transferência de massa .	s ⁻¹
C _i	Concentração do componente i	kmol/m ³
P	Pressão	atm
Q	Vazão volumétrica	m ³ /s
r	Taxa de reação	mol/gcat/s
T	Temperatura	K
ΔH	Calor de reação	J/kgmol
u	Velocidade do gás	m/s
u ₀	Velocidade superficial do gás	m/s
z	Fração molar	adimensional

6. REFERÊNCIA

FOGLER , H. S., “Elementos de Engenharia das Reações Químicas” 3º edição, 2002.

LU, WEN-ZHI, TENG, LI-HUA, XIAO, WEN-DE, “Simulation and experiment study of

dimethyl ether syntesis from syngas in a fluidized-bed reactor”, Chemical Engineering Science, 2004.

OGAWA TAKASHI, INOUE, NORIO, SHIKADA TUTOMU, OHNO YOTARO, “Direct Dimethyl Ether Synthesis”, Journal of Natural Gas Chemistry, OGAWA.

OLIVEIRA, T. de. “Um estudo de prospecção e de estratégias de inovação: o caso dimetil éter (DME) e seu uso como combustível, Rio de Janeiro, UFRJ, Escola de Química, 2005.

SUN, Q., LIU, C.W., PAN, W., ZHU, Q.M., DENG, J.F., 1998. “In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis over an ultrafine Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst”. Applied Catalysis A 171 (2), 301–308.

BUSSCHE, K.M.V., FROMENT, G.F., 1996. “A Steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst.” Journal of Catalysis 161, 1–10.

HERMAN, R.G., KLIER, K.J., 1979. “Catalytic synthesis of methanol from carbon monoxide/hydrogen”. Journal of Catalysis 56 (3), 407–429.

SCHWAAB, M. 2005. Modelagem cinética e otimização da reação de síntese de éter dimetílico. Qualificação ao Doutorado, PEQ/COPPE, UFRJ.

VIEIRA, R. C., BISCAIA E. C.. Direct methods for consistent initialization of DAE systems *Computers & Chemical Engineering, Volume 25, Issues 9-10, 15 September 2001, Pages 1299-1311*