

MODELAGEM E SIMULAÇÃO POR FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL DA TRANSFORMAÇÃO DE METANOL PARA OLEFINAS EM MICRORREATORES BIFÁSICOS CONTÍNUOS COM DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR

João Manoel L. de Carvalho¹ (IC), Maximilian J. Hodapp¹ (PQ)

¹Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Ansys CFD. Coque. Processo MTO. SAPO-34.

Introdução

Olefinas consistem de um dos componentes mais amplamente utilizados em indústrias petroquímicas no mundo, principalmente as quais são consideradas leves (C1 a C5). O processo tradicional de obtenção dessas olefinas, ocorre por meio de processos de craqueamento térmico ou craqueamento fluido-catalítico (FCC) usando derivados de fontes não renováveis como propano, etano e nafta. Sendo, o processo *Methanol-To-Olefins* (MTO) um tipo de método alternativo que permite uma maneira de produzir elementos petroquímicos básicos a partir de recursos não petrolíferos, como carvão e gás natural (TIAN et al., 2015), uma maneira promissora para obter-se hidrocarbonetos leves por meio de uma rota que independe do petróleo como matéria prima e permitindo uma flexibilidade em cenários econômicos dentro das indústrias.

Em 2010, a primeira unidade comercial usando o método desenvolvido no *Dalian Institute of Chemical Physics* (DICP) para MTO (DMTO) teve sucesso na China, sendo o processo considerado como rota primária para a produção de hidrocarbonetos leves no futuro (Zhang et al., 2018). Com origem nos mesmos conceitos do processo de FCC, o processo de MTO apresenta semelhanças. Porém, devido a distinções nos mecanismos das reações e envenenamento do catalisador requer-se estudos mais profundos sobre a fluidodinâmica do processo, sendo realizados estudos em escala laboratorial ou por meio de simulações computacionais para os reatores mais comuns na literatura, de leito fixo ou de leito fluidizado.

Uma área emergente da ciência, a microfluídica, visa ampliar o uso de microdispositivos em processos, nos quais fluidos são manipulados em escalas micrométricas, proporcionando uma aplicação mais eficiente em reatores e sínteses químicas. Como vantagem, esse tipo de análise permite, o uso de pequenas quantidades de reagentes, reduzindo o custo da produção, também possuindo alta sensibilidade e resolução de separações, tonando mais

fácil o controle das concentrações ao longo do tempo e espaço (WHITESIDES, 2006).

Na avaliação de microdispositivos, é comum o uso de ferramentas de modelagem e simulação, entre as quais o *Computational Fluid Dynamics* (CFD) se destaca como uma das mais apropriadas, pois oferece resultados tridimensionais e transientes do escoamento. Logo, essa pesquisa, busca a associação da cinética de modelagem do processo MTO com a desativação do catalisador por coque, atuando em escoamentos em microdispositivos, aplicada a reatores que possuem conversão compatível aos atuantes na indústria, fazendo análises químicas e térmicas do método e propondo possíveis melhorias para o processo. Sendo, o método CFD, aplicado por meio do software comercial ANSYS CFD para simulações computacionais da transformação de metanol em olefinas em microrreatores de leito fixo.

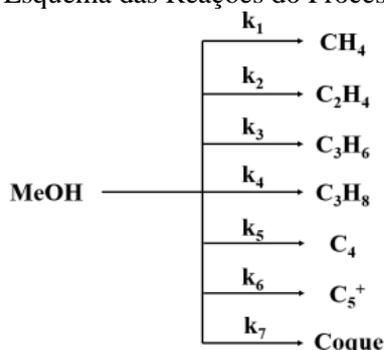
Metodologia

A geometria do microrreator foi estabelecida para operação em leito fixo, apresentando uma área de seção transversal retangular de dimensão igual a $4,8 \mu\text{m}^2$ ($1,2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) e comprimento de $2 \cdot 10^4 \mu\text{m}$ (20 mm). O formato e dimensão do reator foram determinados em trabalhos anteriores desse mesmo grupo de pesquisa.

Os modelos matemáticos descrevem a modelagem utilizada para resolver o problema, por meio do software ANSYS através de modelos específicos e predeterminados para o processo de MTO, os quais estão disponíveis na literatura e/ou foram inseridos na ferramenta manualmente. Fez-se uso de: Equações Fundamentais, as quais consistem de equações de Navier-Stokes, representando os balanços para a quantidade de movimento e energia do sistema, sendo que a equação de continuidade resolvida, é derivada do princípio de conservação da massa, o qual afirma que a massa não pode ser criada e nem destruída. Também, usou-se do Modelo para Escoamento em Meio Poroso, que consiste de uma generalização das equações de Navier-Stokes e

da Lei da Darcy, mantendo termos advectivos e difusivos, para a resolução das equações de continuidade, assume-se que os volumes de controle infinitesimais e as superfícies sejam relativamente grandes em comparação com os espaços intersticiais do meio poroso, porém menores que a escala de resolução do problema. Nesse contexto, considera-se que os elementos e superfícies de controle englobam tanto regiões sólidas quanto líquidas (ANSYS CFX THEORY GUIDE, 2011). O Modelo Cinético empregado para a reação foi desenvolvido por Ying et al. (2015), baseado em modelo e propostas desenvolvidas por outros pesquisadores com validação de dados empíricos, sendo os produtos resultantes classificados em sete grupos distintos, conforme a Figura 1.

Figura 1 – Esquema das Reações do Processo de MTO



Fonte: adaptado de Ying et al. (2015)

Por fim, fez-se uso de um Modelo para a Desativação do Catalisador SAPO-34 devido ao efeito da deposição de coque ao longo do comprimento do microrreator.

A velocidade do fluido na entrada (*inlet*) foi previamente definida. Sendo assim, o regime de escoamento é subsônico, com a direção do fluxo paralela à superfície normal à fronteira. Já os valores de massa alimentada por hora por massa de catalisador (WHSV) e fração mássica de água e metanol foram definidas conforme os experimentos realizados por Ying et al. (2015). A condição de fronteira foi determinada a partir de um valor de pressão relativa, o que corresponde ao valor da pressão total relativa para a entrada do sistema e à pressão estática relativa para a saída. Na parede do reator, considerou-se uma situação de não deslizamento, logo a velocidade do fluido na fronteira da parede é nula.

Após a aplicação da modelagem, dos métodos específicos para o processo de MTO e dos parâmetros necessários no software ANSYS CFX, estabeleceu-se diferentes condições de operação para a análise de formação de coque e dos produtos, primeiramente em estados

transientes. Ou seja, estabeleceu-se 3 casos, com diferentes condições, conforme a Tabela 1, que foram submetidos a simulação durante um intervalo temporal de 1800 segundos. Ademais, o passo de tempo inicial estabelecido foi de 0,005 segundos, sendo depois alterado progressivamente para 0,01 segundos.

Tabela 1 – Temperatura de entrada e da parede do microrreator

CASO A	Temperatura de Entrada: 553K
	Temperatura da Parede: 553K
CASO B	Temperatura de Entrada: 553K
	Temperatura da Parede: 723K
CASO C	Temperatura de Entrada: 698K
	Temperatura da Parede: 553K

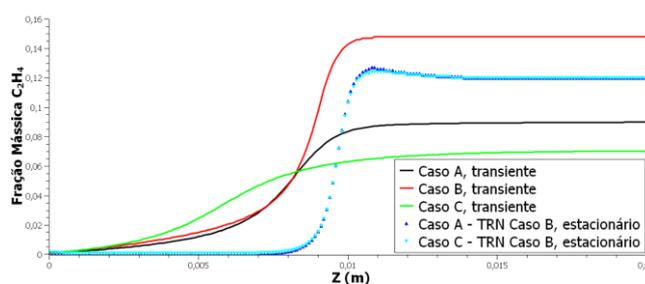
Fonte: Autoria Própria

Após a finalização das simulações no estado transiente, foram propostas novas simulações em regime estacionário para uma análise mais ágil. Assim, a distribuição de coque foi extraída dos resultados transientes em determinados tempos de operação de uma das condições (600, 1200 e 1800 segundos). Em seguida, esse campo de coque foi utilizado como condição inicial para as simulações estacionárias das demais condições. Por fim, a viabilidade dessa abordagem foi comparada com os resultados já obtidos nas simulações completas dos casos A e C. Por exemplo, inicializando com um arquivo do software ANSYS do caso A e utilizando a inicialização do caso B (arquivos trn do caso B) para determinar quais os resultados seriam obtidos dessa análise de estado estacionário, as quais alterou-se os parâmetros da simulação de iniciação.

Resultados e discussão

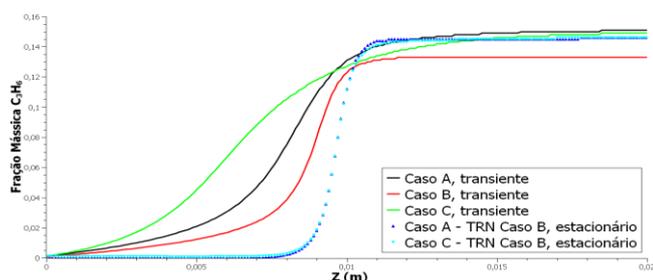
Primeiramente, apresenta-se os dados de fração mássica ao longo do comprimento do reator no tempo de 1800 segundos da simulação, obtidos em relação para os produtos de interesse dessa pesquisa, eteno e propeno, através das Figuras 2 e 3, respectivamente.

Figura 2 – Fração Mássica de Eteno no Microrreator



Fonte: Autoria Própria

Figura 3 – Fração Mássica de Propeno no Microrreator



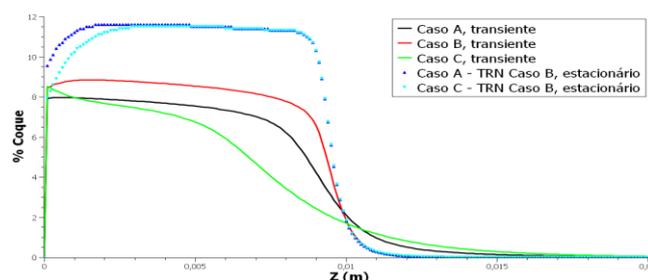
Fonte: Autoria Própria

Percebe-se, ao observar a conversão de metanol em eteno que o caso B, destaca-se numa maior produção desse hidrocarboneto, entende-se disso que a maior temperatura de parede nesse caso, influencia para que isso ocorra. Enquanto que o caso C, no qual o fluido entra no reator em uma temperatura superior à da parede apresenta a menor fração mássica obtida para o eteno, logo, considera-se mais interessante para uma melhor obtenção de eteno, os casos A e B. Sobre os dados em relação aos casos estacionários, determinou-se que eles concentram-se entre os valores dos casos dos quais eles iniciados, ou seja, ficaram no meio dos valores de sua origem, isso ocorreu tanto na obtenção do eteno quanto para a obtenção do propeno.

Sobre a fração mássica de propeno, encontrou-se que todos os casos apresentaram valores mais próximos entre si, até mesmo aqueles dos casos de origem estacionária. Entretanto, o caso B, ainda demonstrou uma maior fração mássica em relação aos casos A e C, levando novamente a ideia de que a maior temperatura de parede desse caso ocasionou essa maior fração mássica encontrada para esse hidrocarboneto.

Continuando, também se encontrou dados para a % de deposição de coque ocorrida no interior reator ao longo de seu comprimento, isso consiste de um processo comum em reações catalíticas que envolvem hidrocarbonetos, sendo que essa deposição de coque (subproduto da reação de metanol para olefinas), prejudica a atividade catalítica do catalisador SAPO-34, diminuindo a eficiência do processo. Visto que à medida que o coque se acumula na superfície do catalisador, ele ocorre de bloquear os sítios ativos da zeólita, diminuindo a capacidade de catalisar a reação. Dessa forma, conforme o coque é produzido no microrreator, o processo de reação tende a “avançar” pelo comprimento do reator, como observa-se na Figura 4.

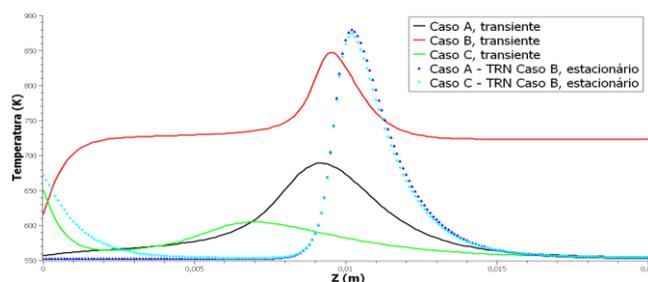
Figura 4 – % de Coque ao longo do Microrreator



Fonte: Autoria Própria

Logo, como pode-se observar, para o tempo de 1800 segundos, entende-se que metade do microrreator já apresenta coque, o qual prejudica a ocorrência da reação. Visto que ao comparar a Figura 4, com as Figuras 2 e 3, as quais também apresentam os dados obtidos no tempo de 1800 segundos, entende-se que a conversão de metanol em seus produtos de interesse foi atrapalhada pela presença desse produto indesejado, pois nas Figuras 2 e 3, a reação deveria iniciar-se “mais cedo” no interior do reator, o que não ocorre devido a presença do coque. Além disso, verifica-se também que o caso B, devido a maior temperatura de parede apresentou a maior % de coque encontrada entre os dados dos casos de regime transiente, visto que a temperatura é um fator determinante na produção de coque a partir da reação de metanol para olefina e seus subprodutos. Outro dado obtido das simulações computacionais, refere-se à variação de temperatura ao longo do eixo Z do microrreator, ou seja, ao longo de seu comprimento para o tempo de 1800 segundos, encontra-se isso na Figura 5.

Figura 5 – Variação da Temperatura no Microrreator



Fonte: Autoria Própria

Verifica-se que para os casos A, B e os presentes em regime estacionário, a variação de temperatura representada pelo acontecimento da reação exotérmica do processo MTO ocorreu na metade do reator, ainda que

com um delay maior para os casos de regime estacionário, isso deve-se ao fato de estar sendo apresentado a variação de temperatura para o tempo de 1800 segundos, na qual já houve a deposição do coque e, portanto, a reação passa a ocorrer na metade do reator. Ademais, agora verifica-se que o caso B apresenta a maior variação de temperatura presente entre todos os casos realizados, o que ocorreu devido a maior temperatura de parede presente.

Em relação aos casos em regime estacionário, acredita-se que o atraso na variação de temperatura seja causado pelas variações na densidade da fase gasosa entre a condição inicial do coque e a nova condição de operação simulada no estado estacionário. Isso ocorre porque esse parâmetro integra a modelagem das reações e não pode ser fixo, como foi feito no caso do coque.

Conclusões

Esse trabalho demonstrou a capacidade de como a alteração dos parâmetros vigentes na simulação computacional do processo de MTO pode alterar os resultados obtidos devido a modelagem utilizada, isso demonstra como pode-se ser aperfeiçoado e melhorado esse processo a partir de simulações, sendo essa flexibilidade de modificação de cenários ideal para o aprimoramento científico.

Acrescentando, o controle térmico é de extrema importância para o controle das reações químicas presente no processo de MTO, principalmente quando se diz em relação a produção dos produtos de interesse, sendo que a variação da temperatura é responsável por determinar qual a proporção de produto de interesse produzido. Também se observou o comportamento da deposição de coque ao longo do leito do reator e como isso influencia na operação deste ao longo do tempo, visto que a reação é prejudicada e perde eficiência devido a esse elemento que é introduzido como subproduto.

Dessa forma, entende-se que esse trabalho levou a uma melhor compreensão da fluidodinâmica, cinética e transferência de calor do MTO por meio do software ANSYS CFD e que o controle térmico é determinante para o controle do processo (desativação do catalisador e da reação química no reator), demonstrando como a microfluídica tende a cada vez mais apresentar maior papel no âmbito acadêmico e industrial, seja para pesquisas, seja para produção de algum produto de interesse.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão ao Pr. Dr. Maximilian Joachim Hodapp, o qual, demonstrou total suporte, apoio e direção durante a pesquisa, sempre demonstrando seu compromisso com o estudo. Também, gostaria de agradecer a Fapemig pelo apoio ao projeto APQ-02144-2017, o qual pelo seu suporte financeiro permitiu que essa pesquisa fosse realizada. Agradeço, a Universidade Federal de Itajubá todo o suporte que foi oferecido durante a realização deste trabalho.

Referências

- ANSYS CFX – Solver Theory Guide. ANSYS, Inc, Canonsburg, 2011.
- TIAN, Peng et al. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. *Acs Catalysis*, v. 5, n. 3, p. 1922-1938, 2015.
- WHITESIDES, M. W. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, V. 442, p. 368-373, jul. 2006.
- YING, et al. A seven lumped kinetic model for industrial catalyst in DMTO process. *Chemical Engineering Research and Design*, V. 100, p. 179-191, maio 2015.
- Zhang, J., Lu, B., Chen, F., Li, H., Ye, M., Wang, W. Simulation of large methanol-to-olefins fluidized bed reactor with consideration of coke distribution. *Chemical Engineering Science*, 189, 212-220, 2018.