

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

Ana Carolina G. da Silva (IC)¹, Maximilian J. Hodapp (PQ)¹
¹Universidade Federal de Itajubá

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

Introdução

Olefinas leves, como etileno e propileno, são peças-chave na indústria petroquímica (FATOUREHCHI et al., 2011). Este estudo se propõe a realizar uma análise da conversão de metanol em etileno e propileno em microrreatores de leito fixo, fazendo uso dos recursos fornecidos pela fluidodinâmica computacional (CFD).

A fluidodinâmica computacional (CFD) consiste em um método eficiente e abrangente para a análise de fenômenos por meio de simulações computacionais.

As simulações computacionais foram conduzidas com o intuito de promover estudos direcionados à busca por uma alternativa viável na produção de olefinas que não esteja vinculada à dependência do petróleo. O processo MTO (*Methanol to Olefins*) cria uma nova rota para produção de olefinas leves, como etileno e propileno (TIAN et al., 2015). Além disso, esta pesquisa se dedica à análise da formação de coque na desativação do catalisador SAPO-34 (Silicoaluminofosfato sintetizado), bem como à compreensão do comportamento do escoamento, da conversão e das trocas térmicas ao longo de faixas de tempo e condições de operação previamente definidas.

Metodologia

A utilização do CFD (ANSYS, 2011) requer, inicialmente, a descrição dos fenômenos a partir de equações matemáticas. Usualmente, essas equações são diferenciais parciais, subseqüentemente discretizadas. O domínio do sistema é então subdividido em um conjunto de volumes de controle menores, chamados de elementos ou células, constituindo a malha. Ao final, definem-se as condições de entrada e nas fronteiras para a resolução numérica do problema (ASHGRIZ e MOSTAGHIMI, 2002).

Este estudo se baseou em informações previamente validadas por meio da literatura. A modelagem matemática empregada nas simulações, foi baseada em modelos específicos destinados ao processo MTO (*Methanol to Olefins*). O modelo cinético utilizado para a reação do processo MTO foi desenvolvido por Ying et al (2015) a partir de modelos propostos previamente por outros autores.

No presente estudo, foram selecionados alguns casos de operação para a análise das variações que afetam a formação de etileno e propileno, a temperatura na saída do microrreator e o processo de desativação do catalisador SAPO-34 devido à deposição de coque, em um contexto de estado transiente.

Foram selecionados sete casos para a análise, sendo que cada um destes casos corresponde a uma condição de operação específica. A descrição das condições de operação é apresentada na Tabela 1 e Tabela 2:

Tabela 1: Composições das correntes de entrada.

	CH ₃ OH	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂
CASO A	0,800	0,200	-	-	-
CASO B	0,800	0,200	-	-	-
CASO C	0,800	0,200	-	-	-
CASO D COMPLETO	0,231	0,012	0,134	0,076	0,547
CASO D NORMALIZADO	0,950	0,050	-	-	-
CASO E COMPLETO	0,276	0,007	0,043	0,149	0,524
CASO E NORMALIZADO	0,974	0,026	-	-	-

Tabela 2: Temperatura de entrada e parede do microrreator.

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

As simulações foram executadas nos computadores

localizados nas instalações do Laboratório de Automação e Controle de Processos Químicos (LACPO) da Universidade Federal de Itajubá.

Resultados e discussão

Análise da Conversão

Analisando os casos D e E completos em relação à conversão da reação, observa-se que apresentam uma menor conversão devido à introdução de um reagente diluído no microrreator. Isso resulta em uma redução na formação de etileno (Figura 1) e propileno (Figura 2). A razão para essa redução reside na baixa concentração de metanol que afeta tanto a taxa de reação quanto o equilíbrio térmico. Além disso, a diluição do metanol tem como consequência um maior tempo necessário para que a reação atinja a conversão desejada. Isso pode influenciar o tempo de residência no microrreator, bem como o tamanho necessário do comprimento do microrreator para acomodar as condições específicas da reação.

Nos casos A, B e C, o metanol foi introduzido no microrreator sob condição de menor diluição. Portanto, a maior concentração de metanol, resulta em uma taxa de reação mais elevada e, como resultado, uma maior conversão da reação química se comparado com os casos D e E completos (Figura 3).

Nos casos D e E normalizados, a alta concentração de metanol na alimentação, aumenta a taxa de reação e a conversão máxima é atingida logo no início do comprimento do reator, contudo, a reação não se estabiliza devido às condições de operação.

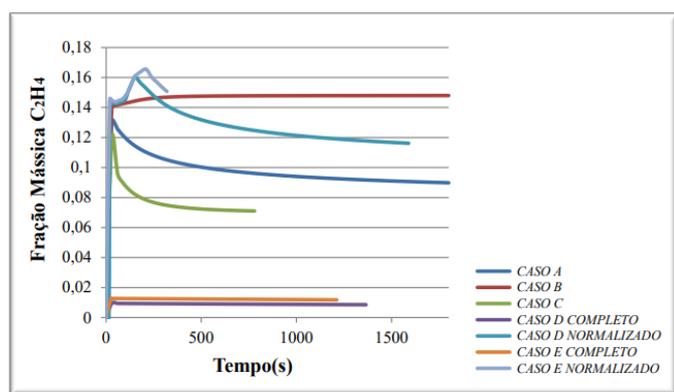


Figura 1: Fração mássica de etileno na saída do microrreator.

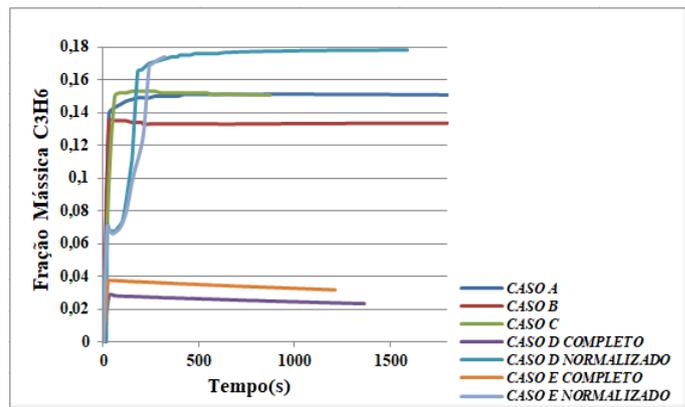


Figura 2: Fração mássica de propileno na saída do microrreator.

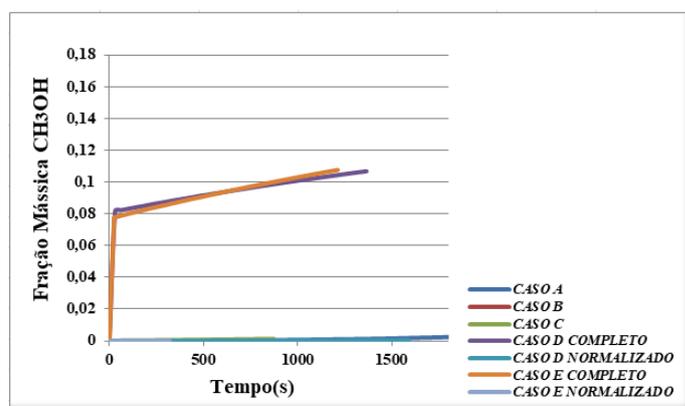


Figura 3: Fração mássica de metanol na saída do microrreator.

Análise da Desativação do catalisador SAPO-34

Conforme o coque se acumula na superfície do catalisador SAPO-34, o catalisador sofre uma desativação gradual. Isso significa que a capacidade do catalisador de acelerar a reação química diminui com o tempo, o que requer uma regeneração ou substituição do SAPO-34.

Dentre os casos A, B e C, a temperatura de parede mais elevada (Caso B a 723K) favorece a formação de coque em maior quantidade, contribuindo para uma maior deposição no catalisador (Figura 4). Em resumo, o controle de temperatura do microrreator desempenha um papel crítico na formação de coque e na atividade catalítica do SAPO-34. O caso B, com a temperatura de parede mais alta, resulta em uma deposição de coque mais significativa e, conseqüentemente, em uma maior desativação do catalisador.

Nos casos D e E completos, em que a alimentação foi introduzida no microrreator sob a condição de maior diluição, foi observada uma diminuição na taxa de

reação, como anteriormente mencionado. Essa diluição ocasionou uma reação mais disseminada ao longo do comprimento do microrreator. Uma consequência relevante dessa reação mais disseminada é a redução na deposição de coque sobre o catalisador SAPO-34. Isso ocorre devido à estreita relação entre a formação de coque e a concentração do metanol. Quanto mais diluído se encontra o metanol, a reação ocorre de forma mais dispersa e a formação de coque tende a ser reduzida em comparação com reações mais concentradas.

Nos casos D e E normalizados, nos quais o metanol é introduzido no microrreator com uma concentração elevada, observa-se, de fato, um aumento significativo na taxa de reação. Isso pode ser observado devido à rápida conversão do metanol no início do comprimento do reator. A elevada taxa de reação nos casos D e E normalizados pode levar a uma formação mais rápida de coque, resultando em uma desativação prematura do catalisador. Portanto, embora a alta concentração de metanol na alimentação acelere a taxa de reação e permita uma rápida conversão inicial, ela também pode levar a uma desativação mais rápida do catalisador devido à deposição de coque.

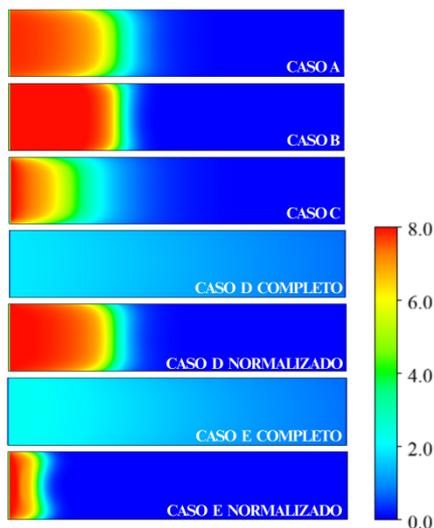


Figura 4: Deposição de coque em porcentagem mássica para $t=1200s$.

Análise da Temperatura no microrreator

Nos casos A e C, a temperatura na saída do microrreator é mantida constantemente em torno de 560K. As curvas de temperatura exibem tendências similares (Figura 5).

¹ Com exceção para os casos C ($t=870s$) e E normalizado ($t=320s$) ambos os tempos referentes ao tempo final de simulação computacional.

Nestes cenários, a conversão máxima é alcançada logo no início do comprimento do microrreator.

No caso B, observa-se um pico de temperatura logo no início da reação, indicando a predominância da temperatura da parede do microrreator durante o processo (723K). Como resultado, a taxa de reação aumenta, e a máxima conversão é alcançada no início do comprimento do reator. Devido à elevada taxa de reação, o caso B registra a maior conversão de etileno entre os casos A, B e C, bem como a maior deposição de coque.

Nos casos D e E completos, ocorre uma queda abrupta da temperatura logo no início da reação. Sob a condição de alimentação diluída, a conversão e a deposição de coque no catalisador são baixas.

Nos casos D e E normalizados, a temperatura se mantém constante. No entanto, devido à alta concentração de metanol na alimentação, esses cenários não apresentam estabilidade operacional.

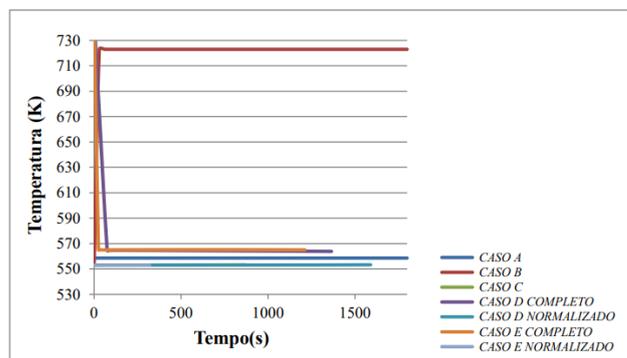


Figura 5: Temperatura na saída do microrreator.

A razão etileno/propileno na demanda de mercado reflete as preferências e necessidades dos consumidores e indústrias. Se a demanda por etileno é significativamente maior do que a demanda por propileno, isso pode indicar uma preferência por produtos que utilizam etileno como matéria-prima, como produtos plásticos específicos. Por outro lado, uma menor razão pode sugerir uma maior demanda por produtos que usam propileno como base. Em resumo, a razão etileno/propileno na demanda de mercado é uma métrica importante para entender como as preferências do mercado afetam a demanda por matérias-primas específicas na indústria química e petroquímica. Ela desempenha um papel fundamental na formulação de

estratégias de produção e investimentos das empresas nesses setores.

Tabela 3: razão etileno/propileno dos casos estudados para $t=600s$.²

	C ₂ H ₄ /C ₃ H ₆
CASO A	0,652
CASO B	1,110
CASO C	0,475
CASO D COMPLETO	0,347
CASO D NORMALIZADO	0,731
CASO E COMPLETO	0,355
CASO E NORMALIZADO	0,866

Os casos D e E completos se mostram mais adequados ao atendimento da demanda de mercado que exige uma maior proporção de propileno. Por outro lado, o Caso B se destaca como a escolha preferencial para satisfazer a demanda de etileno. O controle térmico do reator é fundamental para uma seleção apropriada, já que os dados da razão etileno/propileno se mostram distintos entre os casos simulados (Tabela 3).

Conclusões

Através da modelagem e simulação por fluidodinâmica computacional, foi possível examinar e discutir a notável influência das condições de operação no desempenho do processo MTO. Essas percepções são fundamentais para aprimorar e aperfeiçoar o referido processo. Entre os fatores mais notáveis que favorecem a utilização de simuladores para a análise de processos, merece destaque a flexibilidade para modificar cenários de acordo com as necessidades.

Os casos D e E completos apresentaram conversões relativamente baixas tanto para o etileno quanto para o propileno, quando comparados com os outros cenários analisados. Caso o objetivo seja aumentar a conversão nesses casos, uma abordagem viável seria reduzir a diluição da alimentação.

Quanto ao caso B, observou-se uma desativação intensa do catalisador SAPO-34. Nesse contexto, uma estratégia eficaz poderia ser a diluição da alimentação para que a reação se espalhe ao longo do comprimento do reator, o que poderia ajudar a melhorar o desempenho.

No que diz respeito à estabilidade dos casos D e E normalizados, uma possível solução seria realizar uma

² A razão etileno/propileno do caso E Normalizado está apresentada para $t=320s$, último tempo de simulação computacional para essa condição.

leve diluição na corrente de alimentação, a fim de evitar instabilidades no processo.

Os resultados obtidos nas simulações indicam que as condições com alimentação mais diluída, tendem a favorecer a produção de propileno, uma olefina mais pesada. Por outro lado, em alimentações menos diluídas, a produção de etileno, uma olefina mais leve, é favorecida. O controle térmico do reator também é fundamental para uma seleção apropriada.

Por fim, este estudo demonstrou que a modelagem de microrreatores e a análise de fluidodinâmica computacional resultam em melhorias substanciais no desempenho dos sistemas. As conclusões deste trabalho proporcionaram insights valiosos sobre o uso de novas tecnologias na área.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Maximilian Joachim Hodapp, pela orientação e apoio durante a pesquisa. Agradeço ao apoio concedido pelo Centro Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, a FAPEMIG – APQ-02144-2017 e à Universidade Federal de Itajubá.

Referências

- ANSYS (Pa) (org.). **ANSYS CFX-Solver Theory Guide**. Canonsburg: Ansys, Inc., 2011. 418 p..
- ASHGRIZ, N; MOSTAGHIMI, J. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics**. Fluid flow handbook. Toronto: McGraw-Hill Professional, 2002.
- FATOUREHCHI, Niloufar; SOHRABI, Morteza; ROYAEI, S. Javid; MIRAREFIN, S. Mahdi. Preparation of SAPO-34 catalyst and presentation of a kinetic model for methanol to olefin process (MTO). **Chemical Engineering Research And Design**, [S.L.], v. 89, n. 6, p. 811-816, jun. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.007>.
- TIAN, Peng; WEI, Yingxu; YE, Mao; LIU, Zhongmin. Methanol to Olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. **ACS Catalysis**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 1922-1938, 25 fev. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b00007>.
- YING, Lei; YUAN, Xiaoshuai; YE, Mao; CHENG, Youwei; LI, XI; LIU, Zhongmin. A seven lumped kinetic model for industrial catalyst in DMTO process. **Chemical Engineering Research And Design**, [S.L.], v. 100, p. 179-191, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.024>.