



MODELAGEM BIDIMENSIONAL DE UM REATOR DE LEITO FIXO PARA A
DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DE ETANOL A ETENO

Agnaldo Hatakeyama Pontes

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Junior

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2018

MODELAGEM BIDIMENSIONAL DE UM REATOR DE LEITO FIXO PARA A
DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DE ETANOL A ETENO

Agnaldo Hatakeyama Pontes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D.Sc.

Prof. André Luís Alberton, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

Pontes, Agnaldo Hatakeyama

Modelagem bidimensional de um reator de leito fixo para a desidratação catalítica de etanol a eteno/Agnaldo Hatakeyama Pontes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVII, 106 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p.102-106.

1. Modelagem Matemática 2. Simulação Numérica
3. Desidratação do etanol. I. Secchi, Argimiro Resende
et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais, Harumi e Agnaldo, que são
as grandes inspirações da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família que constitui a minha base como pessoa e que sempre incentivou e apoiou todas as minhas escolhas. Agradeço aos meus pais por todo esse suporte e pelas lições dadas, vocês são o primeiro e melhor exemplo de sucesso na minha vida.

Aos meus amigos que sempre estão presentes com lembranças, inspiração e ensinamentos. Obrigado por todos os momentos juntos e pela ajuda na minha caminhada. Agradeço a participação de cada um na minha vida e me orgulho de ter todos vocês.

A todos os professores da minha vida que foram fundamentais na minha formação, agradeço aos ensinamentos partilhados que são utilizados tanto na minha carreira quanto no meu trajeto de crescimento pessoal. Sou muito grato aos professores do PEQ que tive a oportunidade de fazer as disciplinas porque nessa dissertação utilizei um pouco de cada conhecimento dividido comigo, em especial aos meus orientadores, Argimiro e Príamo, que apresentaram muita paciência e me ajudaram a concretizar esse trabalho.

Aos funcionários do PEQ que ajudam no funcionamento da instituição e sempre se apresentaram muito solícitos, desde a limpeza até os assuntos administrativos.

Ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro durante meu tempo no mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM BIDIMENSIONAL DE UM REATOR DE LEITO FIXO PARA A
DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DE ETANOL A ETENO

Agnaldo Hatakeyama Pontes

Fevereiro/2018

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

O processo de desidratação catalítica do etanol tem ganhado cada vez mais destaque na atualidade em vista da possibilidade de produção de eteno utilizando como matéria-prima uma fonte renovável, cujo processo tem maiores rendimentos e condições de operação mais brandas quando comparado à principal rota de obtenção de eteno, a pirólise a vapor da nafta. No âmbito nacional essa rota ganha um destaque ainda maior já que o Brasil é um grande produtor de etanol utilizando a cana-de-açúcar como matéria-prima. Nesse contexto, a modelagem e a simulação da desidratação catalítica do etanol auxiliam no desenvolvimento e na otimização do processo. Esse trabalho tem como objetivo a avaliação de um modelo bidimensional de um reator de leito fixo com transferência de calor em escala industrial avaliando os diferentes tipos de condições de contorno na coordenada radial comparando os resultados da simulação com dados de uma planta piloto. Entre os resultados estão a estimação de parâmetros que permitiu ajustar os dados do modelo com os experimentos satisfatoriamente e a análise da condição de contorno com igualdade de fluxo que descreveu com coerência a troca térmica na camisa do reator. Portanto, o modelo bidimensional é uma ferramenta importante no estudo de reatores de leito fixo não-adiabático e na avaliação da sua distribuição de calor radial.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

BIDIMENSIONAL MODELING OF A FIXED BED REACTOR FOR CATALYTIC
ETHANOL DEHYDRATION TO ETHYLENE

Agnaldo Hatakeyama Pontes

February/2018

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

The process of catalytic dehydration of ethanol has gained highlight nowadays considering the possibility of ethylene production using renewable source as raw material, whose process has higher yields and softer operating conditions when compared to the main route of production of ethylene, the steam cracking of naphtha. In the national scope, this route gains an even greater highlight since Brazil is a major producer of ethanol using sugarcane as raw material. In this context, the modeling and simulation of the catalytic dehydration of ethanol help in the development and optimization of the process. The objective of this work is the evaluation of a bidimensional model of a fixed bed reactor with heat transfer on industrial scale, evaluating the different types of boundary conditions in the radial coordinate and comparing the simulation results with data from a pilot plant. Among the results are the parameter estimation that allowed fitting the data of the model with experiments satisfactorily and the analysis of the boundary condition with equal heat flow that coherently described the thermic exchange in the reactor jacket. Therefore, bidimensional model is an important tool in study of non-adiabatic fixed bed reactors and in evaluation of their radial heat distribution.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Motivação e Contextualização	1
1.2.	Objetivo.....	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1.	Matéria-Prima - Etanol	5
2.2.	Produção de Eteno e a Rota Petroquímica	6
2.3.	Tecnologia de desidratação catalítica do etanol.....	6
2.3.1.	Histórico.....	7
2.3.2.	Catalisadores e mecanismos reacionais	7
2.3.3.	Reações presentes no processo	10
2.3.4.	Modelos Cinéticos	12
2.3.5.	Descrição do Processo de Desidratação Catalítica do Etanol.....	16
2.4.	Modelagem do Processo de Desidratação Catalítica do Etanol.....	17
2.5.	Reatores Catalítico de Leito Fixo	22
2.5.1.	Modelagem Pseudo-homogênea de Reatores de Leito Fixo	24
3.	METODOLOGIA.....	28
3.1.	Modelagem Cinética	28
3.2.	Modelagem do reator catalítico de leito fixo com transferência de calor .	32
3.3.	Adimensionamento do modelo.....	41
3.4.	Discretização das variáveis espaciais	51
3.5.	Integração Numérica	54
3.6.	Estimação de parâmetros	54
3.6.1.	Definição da função objetivo.....	55
3.6.2.	Modelagem do processo para a estimação de parâmetros.....	57

3.6.3.	Procedimento numérico para estimação de parâmetros	60
3.6.4.	Interpretação estatística da estimação de parâmetros	61
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1.	Parâmetros do processo.....	64
4.1.1.	Dados Termodinâmicos	64
4.1.2.	Números Adimensionais	66
4.2.	Análise da convergência das malhas	67
4.2.1.	Convergência da malha na direção radial	68
4.2.2.	Convergência da malha na direção axial	70
4.3.	Avaliação dos diferentes tipos de condição de contorno	73
4.4.	Estimação dos parâmetros do modelo estacionário	76
4.5.	Simulação do processo	82
4.5.1.	Modelo estacionário	83
4.5.2.	Modelo dinâmico	91
4.6.	Comparação do modelo bidimensional com modelos presentes na literatura	95
5.	CONCLUSÕES	100
5.1.1.	Sugestões para trabalhos futuros	101
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Custo de produção do etanol em diversos países com diferentes insumos. Fonte: BASTOS, 2007 apud Silvério et al. (2008).....	2
Figura 2.1 – Esquema de reações definido por KNOZINGER e KOHNE (1966).....	8
Figura 2.2 – Mecanismo de reação segundo BREY e KRIEGER (1949).....	9
Figura 4.1 – Erro relativo da composição de etanol na direção radial em $z=1$	69
Figura 4.2 – Fração molar de etanol na direção radial em $z=1$	70
Figura 4.3 – Erro relativo da composição de butenos na direção axial em $u=0$	72
Figura 4.4 – Composição de butenos na direção axial em $u=0$ para diferentes malhas..	72
Figura 4.5 – Análise energética para as diferentes condições de contorno.....	75
Figura 4.6 – Perfil de temperatura radial na saída do reator hipotético.....	76
Figura 4.7 – Análise de sensibilidade dos parâmetros $k_{0,1}$ e $k_{0,2}$	80
Figura 4.8 – Análise de sensibilidade dos parâmetros $k_{0,3}$ e $k_{0,4}$	81
Figura 4.9 – Análise de sensibilidade dos parâmetros $k_{0,5}$ e q	81
Figura 4.10 – Critério de MEARS (1971) ao longo do reator piloto.....	82
Figura 4.11 – Análise cinética – termodinâmica do processo.....	84
Figura 4.12 – Perfis de concentração da água.....	85
Figura 4.13 – Perfis de concentração do etanol.....	86
Figura 4.14 – Perfis de concentração do eteno.....	86
Figura 4.15 – Perfis de concentração do éter etílico.....	87
Figura 4.16 – Perfis de concentração do acetaldeído/hidrogênio.....	87
Figura 4.17 – Perfis de concentração de butenos.....	88
Figura 4.18 – Perfis de temperatura.....	89

Figura 4.19 – Perfis axiais da velocidade, massa específica e pressão.....	90
Figura 4.20 – Comparação entre a simulação experimental e a condição ótima.....	91
Figura 4.21 – Dinâmica das concentrações de água e eteno em $z=1$ e $u=0$	93
Figura 4.22 – Dinâmica das concentrações de etanol e éter etílico em $z=1$ e $u=0$	93
Figura 4.23 – Dinâmica das concentrações de acetaldeído e butenos em $z=1$ e $u=0$	94
Figura 4.24 – Dinâmica da temperatura em $z=1$ e $u=0$	94
Figura 4.25 – Diferença de temperatura entre a parede e o centro ao longo do reator.....	95
Figura 4.26 – Comparação com o perfil de temperatura de KAGYRMANOVA <i>et al.</i> (2011).....	96
Figura 4.27 – Comparação com o perfil de temperatura de MAIA (2015).....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Reações possíveis na desidratação do etanol (MAIA, 2015).....	11
Tabela 3.1 – Índice dos componentes químicos.....	29
Tabela 3.2 – Matriz de coeficientes estequiométricos.....	29
Tabela 3.3 – Valores das ordens das reações.....	30
Tabela 4.1 – Parâmetros Termodinâmicos.....	65
Tabela 4.2 – Números adimensionais.....	67
Tabela 4.3 – Erros relativos das variáveis na direção radial.....	69
Tabela 4.4 –Custo computacional das diferentes malhas no estado estacionário.....	70
Tabela 4.5 – Erro relativo das variáveis na direção axial.....	71
Tabela 4.6 – Custo computacional das diferentes malhas axiais.....	73
Tabela 4.7 – Condições estruturais e operacionais da entrada do reator hipotético.....	74
Tabela 4.8 – Matriz de covariância dos parâmetros.....	77
Tabela 4.9 – Matriz de correlação paramétrica.....	78
Tabela 4.10 – Parâmetros estimados e seus intervalos de confiança.....	79
Tabela 4.11 – Comparação do modelo com os dados experimentais.....	79
Tabela 4.12 – Resíduo da temperatura (KAGYRMANOVA <i>et al</i> , 2011).....	97
Tabela 4.13 – Resíduo da temperatura (MAIA, 2015).....	99

LISTA DE ACRÔNIMOS

PROALCOOL	Programa Álcool Brasileiro
EDP	Equação Diferencial Parcial
EAD	Equação Algébrico Diferencial
PVI	Problema de Valor Inicial

LISTA DE SÍMBOLOS

- Λ_i - Taxa de reação para cada espécie química "i" ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$);
- a – Atividade catalítica (-);
- BK – Número de Blake-Kozeny (-);
- BP – Número de Burke-Plummer (-);
- C^0 - Concentração molar padrão (mol m^{-3});
- $C_{i,f}$ – Concentração do componente i na alimentação (mol m^{-3});
- C_{i0} – Concentração inicial do componente i (mol m^{-3});
- C_i - Concentração molar da espécie "i" (mol m^{-3});
- C_t - Concentração molar da mistura (mol m^{-3});
- $C_{p,f}$ – Capacidade calorífica específica da mistura na alimentação ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- $C_{p,m}$ - Capacidade calorífica específica da mistura à pressão constante ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- $C_{p,s}$ - Capacidade calorífica específica do sólido à pressão constante ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- $C_{p,ref}$ – Capacidade calorífica específica de referência ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- D_p - Diâmetro efetivo da partícula (m);
- D_t - Diâmetro total do leito (m);
- D_M - Coeficiente efetivo de difusão mássica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$);
- $D_{M,ref}$ - Coeficiente efetivo de difusão mássica de referência ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$);
- D_{0M} - Fator de difusividade mássica efetiva ($\text{m}^2 \text{Pas}^{-1} \text{K}^{-3/2}$);
- Da_j – Número de Damköhler da reação j (-);
- $E_{a,j}$ - Energia de ativação da reação "j" (J mol^{-1});
- EU – Número de Euler (-);
- FR – Número de Froude (-);
- g - Vetor da aceleração da gravidade (m s^{-2});
- h_M – Entalpia específica da mistura no interior do reator (J kg^{-1});
- h_f – Entalpia específica da mistura na alimentação (J kg^{-1});
- H_{fi}^{298} – Entalpia molar de formação da espécie i;
- h_{ref} – Entalpia específica de referência (J kg^{-1});
- i – Índice para componentes (-);
- j – Índice para reação (-);
- K_j - constante de equilíbrio químico da reação "j" (-);
- $k_{j,D}$ - Velocidade específica de reação direta "j" ($\text{mol}^{1-OD} \text{m}^{3(OD-1)} \text{s}^{-1}$);
- $k_{0,j}$ - Fator pré-exponencial da reação "j" (-);

k_H - Coeficiente de condutividade térmica ($W m^{-1} K^{-1}$);
 $k_{H,Ref}$ - Coeficiente de condutividade térmica de referência ($W m^{-1} K^{-1}$);
 k_{0H} - Fator de condutividade térmica efetiva ($W m K^{-3/2}$);
 L - Comprimento total do reator (m);
 M_i - Massa molar da espécie "i" ($kg mol^{-1}$);
 M_i - Massa molar da mistura ($kg mol^{-1}$);
 μ_i - Viscosidade dinâmica da espécie "i" (Pa s);
 μ_M - Viscosidade dinâmica da mistura (Pa s);
 n_j - Conjunto união dos reagentes nas reações direta e reversa "j" (-);
 n_{D_j} - Conjunto de reagentes na reação direta "j" (-);
 n_{R_j} - Conjunto de reagentes na reação reversa "j" (-);
 n_R - Número total de reações (-);
 NC - Número total de espécies (-);
 $u_{j,D}$ - ordem da reação direta (-);
 $u_{j,R}$ - ordem da reação reversa (-);
 P - Pressão total do sistema (Pa);
 P_f - Pressão na alimentação (Pa);
 P_{Ref} - Pressão de referência (Pa);
 $Pe_{h,D}$ - Número de Peclet radial térmico (-);
 $Pe_{h,L}$ - Número de Peclet axial térmico (-);
 $Pe_{m,D}$ - Número de Peclet radial mássico (-);
 $Pe_{m,L}$ - Número de Peclet axial mássico (-);
 q - Taxa volumétrica de energia de fontes de produção ou consumo ($J s^{-1} m^{-3}$);
 R - Constante universal dos gases ($J mol^{-1} K^{-1}$);
 R_j - Taxa cinética química para a reação química "j" ($mol m^{-3} s^{-1}$);
 r_j - Taxa cinética química adimensional para a reação química "j" (-);
 r - Direção radial (m);
 R_a - Raio do reator (m);
 t - Tempo (s);
 T - Temperatura do sistema (K);
 T^0 - Temperatura no estado de referência (K);
 T_0 - Temperatura inicial (K);
 T_W - Temperatura na parede do reator (K);
 T_f - Temperatura da mistura na alimentação (K);

T_{Ref} – Temperatura de referência (K);
 u – Comprimento radial adimensional (-);
 v_f – Velocidade média axial na alimentação (m s⁻¹);
 v_{Ref} – Velocidade média axial de referência (m s⁻¹);
 v_z – Velocidade média axial (m s⁻¹);
 x – Comprimento adimensional do leito (-);
 $y_{i,f}$ – Concentração adimensional do componente i na alimentação (-);
 y_i – Concentração adimensional do componente i (-);
 z_i – Fração molar da espécie "i";
 z – Direção axial (m);
 α – Parâmetro alpha de definição do polinômio de Jacobi (-);
 β – Parâmetro beta de definição do polinômio de Jacobi (-);
 Γ_M – Calor específico da mistura adimensional (-);
 Γ_s – Calor específico do sólido adimensional (-);
 $\Delta C_{p,j}$ – Capacidade calorífica molar da reação "j" à pressão constante (J mol⁻¹ K⁻¹);
 $\Delta G_{j,T_0}^0$ – Variação da energia de Gibbs padrão da reação "j" (J mol⁻¹);
 ΔH_j – Calor de formação da reação "j" (J mol⁻¹);
 $\Delta H_{j,T_0}^0$ – Calor de formação padrão da reação química "j" (J mol⁻¹);
 $\Delta \nu_{i,j}$ – Variação do número de mols da reação "j" (-);
 ε – Fração de vazio ou porosidade (-);
 Π – Pressão adimensional (-);
 Π_f – Pressão adimensional na alimentação (-);
 β_j – Energia da reação j adimensional (-);
 γ_j – Energia de ativação adimensional da reação j (-);
 ζ – Parâmetro do modelo de atividade catalítica do reator (-);
 η_M – Entalpia específica da mistura adimensional (-);
 η_f – Entalpia específica da mistura adimensional na alimentação (-);
 θ – Temperatura adimensional (-);
 θ_f – Temperatura adimensional na alimentação (-);
 κ – Parâmetro do modelo de atividade catalítica do reator (-);
 λ – Parâmetro do modelo de atividade catalítica do reator (-);
 $\nu_{i,j}$ – Coeficiente estequiométrico da espécie "i" na reação química "j" (-);
 ρ_m – Massa específica da mistura reacional (kg m⁻³);

ρ_f - Massa específica da mistura na alimentação (kg m^{-3})

ρ_{Ref} - Massa específica da mistura reacional adimensional (-);

ρ_s - Massa específica do catalisador (kg m^{-3});

τ - Tempo adimensional (-);

ϕ - Massa específica da mistura adimensional (-);

ϕ_f - Massa específica da mistura adimensional na alimentação (-);

ϕ_s - Massa específica do sólido adimensional (-);

Ψ - Taxa de troca térmica adimensional (-);

ω - Velocidade axial adimensional (-);

ω_f - Velocidade axial adimensional na alimentação (-);

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e Contextualização

Com as constantes discussões a respeito dos impactos dos gases de efeito estufa, como as alterações climáticas, diferentes alternativas de combustíveis e produtos que auxiliam na redução do efeito estufa têm ganhado destaque no mundo inteiro. No Brasil, a produção de etanol ganha cada vez mais importância pelo seu elevado potencial como fonte energética renovável. O etanol produzido no Brasil utiliza como insumo a cana-de-açúcar que é considerada uma das plantas que mais absorve CO₂ durante o processo de fotossíntese (MOORE e BOTHA, 2014).

O Brasil é um país com tradição no cultivo da cana e possui uma extensa área disponível para seu plantio. O etanol também pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de diversos produtos utilizados pela indústria de 3^a geração da petroquímica, fazendo do etanol um produto de destaque na produção nacional com grandes perspectivas futuras.

Na década de 70, a crise do petróleo se instaurou e com isso o Brasil desenvolveu o Programa Álcool Brasileiro (PROALCOOL), cujo objetivo era substituir combustíveis fósseis pelo etanol e consequentemente reduzir a dependências das importações. Através disso, o país apresentou avanços no cultivo da cana e na indústria alcooleira impulsionados por investimentos nesses setores (GOLDEMBERG, 2004). Logo, a cana-de-açúcar se tornou o insumo com maior aproveitamento na produção do etanol, além de apresentar o menor custo de produção entre as diversas matérias-primas, como apresentado na Figura 1.1.

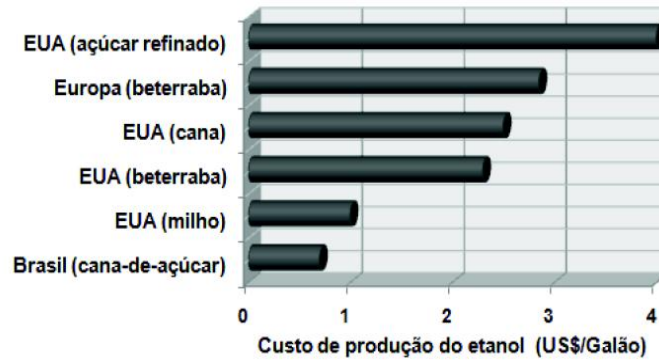


Figura 1.1 – Custo de produção do etanol em diversos países com diferentes insumos. Fonte: BASTOS, 2007 apud Silvério et al. (2008)

A demanda do etileno na indústria de plástico é muito elevada, fazendo deste composto o insumo mais utilizado por essas fábricas já que eteno é intermediário na produção de diversos polímeros (MORSCHBACKER, 2009). A principal rota de produção do etileno é a pirólise a vapor que produz alquenos a partir do craqueamento de frações leves presentes no petróleo, cuja operação se dá com elevadas temperaturas (acima de 850°C) e com rendimento em torno de 55% (MATACHOWSKI et al., 2012). Apesar de existir outras rotas de produção de eteno, poucas das alternativas renováveis são viáveis, destacando-se a tecnologia de desidratação catalítica do etanol que possui condições operacionais mais brandas e maiores rendimentos quando comparado à pirólise a vapor (MORSCHBACKER, 2009).

O processo de desidratação catalítica do etanol utiliza catalisadores ácidos, tipicamente zeólitas, aluminas, aluminossilicatos, óxidos metálicos, fosfatos e ácido fosfórico, em que a reação ocorre em sítios ácidos moderados com a possibilidade de reação intermolecular e intramolecular do etanol, originando olefinas e éter, respectivamente (VARISLI *et al.*, 2007). A desidrogenação do álcool também pode ocorrer sobre sítios básicos formando aldeídos e cetonas (CHIMENTÃO *et al.*, 2007). A alumina é o catalisador mais utilizado industrialmente dada sua facilidade de preparo, estabilidade e alta seletividade para eteno. A reação costuma acontecer na faixa de 150°C a 500°C, em que a seletividade de eteno é maior para temperaturas superiores à 300°C. O eteno pode ser obtido com seletividade de 95 a 99%, com conversão de etanol na faixa de 98% a 99%, dependendo das condições operacionais (ZHANG et al., 2008). Em temperaturas menores, o éter etílico reduz a conversão de etanol em eteno, demonstrando

a importância do conhecimento da cinética do processo, assim como a definição das condições de operação (MORSCHBACKER, 2009).

A desidratação catalítica do etanol despertou o interesse de algumas empresas, como é o caso da BRASKEM S.A. que possui uma planta com essa tecnologia desde 2010, cuja capacidade é de produzir 200 mil toneladas por ano de eteno utilizado na unidade de polimerização criando o polietileno verde que recebe essa denominação já que os carbonos da cadeia polimérica provêm do CO₂ da atmosfera absorvido pela cana-de-açúcar. A produção do polímero verde tem um saldo positivo na absorção de carbono, ou seja, ao final do processo há maior remoção do que emissão de gases estufa.

Diversos estudos referentes às condições operacionais e catalíticas da reação de desidratação do etanol são apresentados na literatura, porém poucos trabalhos abordam a área de modelagem e simulação do processo, destacando-se o artigo de KAGYRMANOVA et al. (2011) e as teses de dissertações de MAIA (2015) e DEMUNER (2016). O desenvolvimento da tecnologia de desidratação catalítica do etanol pode ser auxiliado através de ferramentas computacionais utilizadas para simular e otimizar, evidenciando a importância de trabalhos nessa área.

1.2. Objetivo

Essa dissertação tem como objetivo a avaliação de um modelo bidimensional para um reator de produção de eteno através da desidratação do etanol em que a reação ocorre num equipamento de leito fixo com transferência de calor baseado num processo em escala industrial. A modelagem foi implementada e simulada no software MATLAB, cujo intuito é a validação da modelagem através de dados reais de uma planta piloto disponibilizados por uma empresa nacional, avaliando a influência da inclusão da dimensão radial. O resultado final foi pautado nos seguintes objetivos secundários:

- Modelagem matemática e simulação de um reator de leito fixo não-adiabático levando em conta efeitos difusivos na direção radial;
- Implementação de diferentes tipos de condições de contorno radiais analisando as soluções das equações diferenciais parciais obtidas;

- Avaliações dos perfis radiais das variáveis do processo e dos seus efeitos no desempenho do processo;
- Estimação de parâmetros com os dados experimentais do reator piloto não-adiabático;
- Comparação entre o modelo bidimensional e modelos unidimensionais presentes na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Matéria-Prima - Etanol

A produção do etanol é feita principalmente a partir da fermentação de plantas com elevado teor de açúcares, como é o caso da cana-de-açúcar, milho e a beterraba. Apesar da possibilidade de produzir etanol por outras rotas, a fermentação se tornou a principal alternativa para geração de etanol, portanto a viabilidade da indústria alcooleira está associada ao desenvolvimento do setor agrícola e da disposição de áreas de plantios, reduzindo seu impacto na geração de alimentos.

Segundo Leite et al. (2009), o Brasil é responsável por 33% da produção mundial de etanol com papel de destaque no atendimento da demanda futura desse produto. Através de uma política de desenvolvimento de biocombustíveis de 30 anos, o Brasil se tornou referência em termos tecnológicos e de utilização do etanol, cuja produção é baseada na utilização da cana-de-açúcar como insumo. Além das diversas vantagens agrícolas, o governo brasileiro estabeleceu o etanol como aditivo da gasolina e incentivou a produção nacional dos veículos com motores flexíveis que permitem a utilização tanto de etanol quanto de gasolina, possibilitando a troca da utilização do petróleo pelo etanol em 20% nos combustíveis (HIRA e DE OLIVEIRA, 2009).

No quesito ambiental, os biocombustíveis se tornam alternativas renováveis que podem substituir combustíveis fósseis, como é o caso do bioetanol que apresenta processo energeticamente favorável com produção em larga escala viável, sua matéria-prima é capaz de fixar o dióxido de carbono da atmosfera e transformá-lo em carboidratos, além da combustão do bioetanol emitir menos CO₂ que a queima de combustíveis fósseis, fazendo com que o balanço total de carbono esteja próximo da neutralidade (DA COSTA et al., 2010).

Em função do potencial do bioetanol, algumas rotas alternativas estão sendo estudadas para mitigar efeitos indesejáveis da produção convencional do etanol de primeira geração em que seu principal dano se relaciona à utilização de alimentos no processo de fermentação alcoólica. Nessa linha de pesquisa, o bioetanol de segunda geração seria produzido através de matéria-prima lignocelulósica obtida através de resíduos da agricultura e o bioetanol de terceira geração tem como insumo algas capazes

de produzir biomassa, ambas tecnologias apresentam benefícios, porém ainda existem alguns fatores limitantes que inviabilizam essas rotas economicamente, como por exemplo os baixos valores de rendimento (JAMBO et al., 2016).

2.2. Produção de Eteno e a Rota Petroquímica

Eteno é um dos principais insumos da indústria petroquímica sendo utilizado na produção dos mais diversos produtos químicos, como por exemplo o polímero polietileno. A versatilidade do etileno possibilita sua reação com diferentes compostos, originando diversos produtos químicos, sua produção tem números maiores quando comparado a outros produtos bases da petroquímica, evidenciando sua importância. A pirólise a vapor, também conhecida como craqueamento térmico, é a rota mais utilizada atualmente para a produção de etileno. Sua matéria-prima mais utilizada é a nafta que pode estar acompanhada de etano, propano, butano e diesel (HAGHIGHI et al., 2013).

O craqueamento térmico realiza a quebra de hidrocarbonetos produzindo olefinas, essas reações acontecem em reatores tubulares inseridos em grandes fornos que utilizam temperaturas bem elevadas, na faixa de 900 K a 1200 K, dado que o processo tem comportamento endotérmico (CABALLERO et al., 2015). Os compostos químicos produzidos na pirólise a vapor, constituem os produtos bases da 1ª geração da indústria petroquímica que são utilizados como matérias-primas pela 2ª geração, constituídas pelas unidades de polimerização que abastecem as indústrias de transformação, 3ª geração da cadeia petroquímica (DEMUNER, 2016).

Motivados pela dependência do petróleo e pelos impactos ambientais gerados pela rota petroquímica convencional, tecnologias novas para a produção de etileno estão sendo pesquisadas. A desidrogenação oxidativa do etano produz eteno a temperaturas mais baixas quando comparada ao *steam cracking*, mas nesse processo há a geração de diversos compostos secundários devido à presença de oxigênio no meio reacional. Outra alternativa é a oxidação seletiva do etanol que tem como principais produtos eteno e etanal, porém seu principal catalisador tem pequena vida útil (MATACHOWSKI et al., 2012).

2.3. Tecnologia de desidratação catalítica do etanol

A tecnologia da desidratação catalítica do etanol para obtenção de eteno tem ganhado cada vez mais destaque, principalmente no Brasil que possui a indústria

alcooleira de primeira geração consolidada. O processo de desidratação catalítica apresenta diversas vantagens, incluindo a substituição de matérias-primas fósseis utilizada pela petroquímica por insumos de fontes renováveis capazes de fixar dióxido de carbono da atmosfera, as condições operacionais são mais brandas quando comparada ao steam cracking, além das elevadas taxas de conversões e seletividade em eteno (MORSCHBACKER, 2009).

2.3.1. Histórico

O processo de produção de olefinas a partir de álcool teve seu início na década de 60, com algumas pequenas plantas de 2.000 a 10.000 ton/ano produzindo etileno a partir de etanol. Com os avanços obtidos pela indústria petroquímica, a produção de etileno passou a usar nafta como matéria-prima no craqueamento catalítico, elevando a produção para escalas superiores, em torno de 100.000 a 500.000 ton/ano. A crise do petróleo que se instaurou a partir de 1973 demonstrou a fraqueza da indústria petroquímica cuja dependência do petróleo impactou na produção e preço do eteno. Com isso, a busca de tecnologias alternativas se intensificou para atender a demanda do mercado por olefinas (HERMAN, 1984).

Com a evolução da indústria alcooleira, com destaque para o Brasil utilizando a cana-de-açúcar e os EUA usando o milho, o processo de desidratação catalítica do etanol ganhou uma nova perspectiva. No Brasil, a BRASKEM S.A. se interessou pelo processo e instalou uma unidade no pólo petroquímico de Triunfo (Rio Grande do Sul) com capacidade de produzir 200.000 toneladas de etileno por ano que é utilizado na planta de polimerização para produzir o polietileno verde.

2.3.2. Catalisadores e mecanismos reacionais

As condições operacionais e a seleção do catalisador implicam diretamente na eficiência da desidratação do etanol, influenciando na conversão e seletividade do processo. Entre os catalisadores mais utilizados, se destaca o óxido de alumínio ou alumina. Outros catalisadores têm aplicação na rota de desidratação como é o caso das zeólitas, óxidos de cobalto, óxido de magnésio, óxido de manganês, óxido de cromo, fosfito de zircônio, sais de prata, entre outros (CHEN et al., 2007).

A desidratação de álcoois acontece predominantemente sobre catalisadores ácidos. Na alumina encontra-se sítios ácidos e básicos em que os dois sítios estão

envolvidos na desidratação do etanol, mesmo assim, o caráter básico do óxido de alumínio é muito baixo, logo a alumina possui características preponderantemente ácidas (KNOZINGER, 1985). KNOZINGER e KOHNE (1966) observaram que na reação de desidratação do etanol em alumina havia a produção de éter etílico, eteno e água. Abaixo de 240 °C houve a formação preferencial de éter enquanto a formação de etileno ocorreu com temperaturas maiores. Na condição de 270 °C os autores observaram ponto de máximo no perfil de éter etílico, demonstrando uma possível decomposição do éter formando olefinas. KNOZINGER e KOHNE (1966) fizeram a proposta do seguinte esquema reacional representado na Figura 2.1.

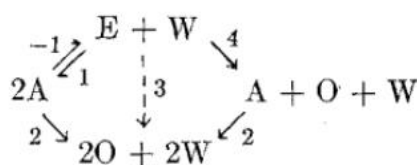


Figura 2.1: Esquema de reações definido por KNOZINGER e KOHNE (1966). (A – álcool; E – éter; W – água; O – olefina)

ARAI (1967) teve a intenção de descrever da melhor forma o mecanismo reacional da desidratação do etanol com catalisadores de alumina. A proposta envolveu a identificação do comportamento do etóxido ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$) na superfície catalítica. Os principais componentes desorvidos na superfície da alumina abaixo de 135 °C foram o etanol e o dietil éter, enquanto o eteno foi obtido com temperaturas superiores. A formação de éter etílico foi favorecida pela maior concentração do íon etóxido, sugerindo um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood em que a molécula adsorvida pode reagir em um sítio único, mas também ocorre reação com sítios vizinhos. O mecanismo da formação de etileno envolveria a geração do metil hidrogênio pela captação do íon óxido.

BREY e KRIEGER (1949) fizeram análises da influência da temperatura de aquecimento na preparação dos catalisadores de alumina utilizados em reações de desidratação do etanol que ocorreram na faixa de 350 °C a 400 °C, além de estudar os efeitos da presença de água. A atividade do catalisador diminuiu conforme a temperatura de preparação foi superior à 600 °C, além da presença de água não interferir na atividade específica. O mecanismo reacional proposto envolve a formação de um carbânion que pode reagir reversivelmente formando éter, considerando que a reação do carbânion produzindo etileno é irreversível. O mecanismo é representado pela Figura 2.2.

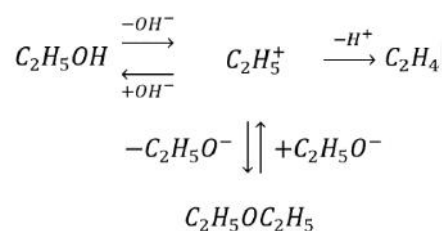


Figura 2.2 – Mecanismo de reação segundo BREY e KRIEGER (1949)

SOLOMON, BLISS e BUTT (1967) avaliaram o desempenho da reação de desidratação do etanol para diferentes condições de temperatura, pressão e concentração na alimentação, utilizando catalisadores de gama-alumina. A dependência da temperatura foi evidente na seletividade e produção de etileno, com alguns casos de elevada conversão de etanol. O efeito da pressão se mostrou desprezível, enquanto a concentração inicial interferiu em alguns resultados. O mecanismo da reação propõe que o éter etílico é formado a partir da reação do etóxido adsorvido na superfície catalítica com o etanol na fase gasosa, enquanto a decomposição do etóxido adsorvido produz eteno e um sítio Al-OH.

CHEN *et al.* (2007) investigaram os efeitos da inclusão de diferentes teores de TiO₂ em catalisadores de alumina, comparando o desempenho com catalisadores convencionais e verificando diferentes condições operacionais para alcançar os melhores resultados. No intervalo de temperatura estudado, os autores obtiveram elevados índices de conversão, observando que a quantidade de óxido de titânio influencia no caráter ácido do catalisador. A atividade catalítica obteve melhores resultados para catalisadores com teor de 10% de TiO₂, cuja seletividade em eteno atingiu valores satisfatórios.

Os catalisadores de silicoaluminofosfato conhecidos como SAPO-n podem ser utilizados na desidratação do etanol e foram estudados por CHEN *et al.* (2010) cujo escopo esteve pautado na modificação dos catalisadores comerciais SAPO-11 e SAPO-34 inserindo Mn⁺² e Zn⁺² para melhorar o desempenho dos catalisadores. Os melhores índices de conversão do etanol e seletividade do etileno foram obtidos para os seguintes catalisadores respectivamente, Mn-SAPO-34, Zn-SAPO-34 e SAPO-11, evidenciando que os catalisadores sintetizados a partir do SAPO-34 possuem maior eficiência.

ZAKI (2005) utilizou diversos catalisadores sintéticos de Fe₂O₃, Mn₂O₃ e misturas desses óxidos com catalisadores de alumina e de aluminossilicatos, investigando a

atividade catalítica na desidratação do etanol. A eficiência dos catalisadores foi observada através da seletividade em relação ao etileno, cujos melhores resultados foram encontrados para os catalisadores de óxido de ferro-manganês e o óxido de ferro-manganês-sílica.

ZHANG *et al.* (2008) avaliaram quatro tipos de catalisadores utilizados para a produção de eteno a partir do etanol, para selecionar um catalisador adequado em termos de atividade e estabilidade. A comparação envolveu dois catalisadores comerciais, a gama-alumina e a zeólita HZSM-5 e dois catalisadores produzidos experimentalmente, SAPO-34 e NiAPSO-34. Em termos de atividade catalítica, o HZSM-5 e NiAPSO-34 apresentaram maior acidez respectivamente, logo os melhores desempenhos nesse quesito, porém os catalisadores mais estáveis foram feitos no laboratório. Dessa forma, o NiAPSO-34 demonstrou maior eficiência com o par atividade e estabilidade.

ZHAN *et al.* (2010) focaram o trabalho na tentativa de aumentar a estabilidade dos catalisadores de zeólitas HZSM-5 modificados com fósforo através da inserção de pequenas quantidades de lantânio. Os catalisadores sintéticos PHZSM-5 com adição de lantânio reduziram a formação de coque do processo de desidratação do etanol, elevando sua estabilidade.

SOH *et al.* (2017) observaram o comportamento de catalisadores de zeólitas H-Y convencionais e modificados com ácido fosfórico na reação de desidratação do etanol. Os catalisadores modificados tiveram redução na conversão de etanol, porém a seletividade de eteno se tornou maior e diminuiu a deposição de carbono dos catalisadores.

BEDIA *et al.* (2011) estudaram a preparação de catalisadores de ácido carbono produzidos através da ativação química de resíduos lignocelulósicos com ácido fosfórico, avaliando o seu comportamento como catalisador através do vapor de água na conversão e no produto, além da seletividade reacional do etileno. A desidratação do etanol apresentou elevada seletividade em eteno em que a presença de oxigênio auxiliou no aumento da conversão e no controle da desativação catalítica.

2.3.3. Reações presentes no processo

Diversas reações podem ocorrer durante o processo de desidratação do etanol e, pautado nisso, MAIA (2015) realizou um levantamento das reações possíveis baseado em alguns estudos teóricos e experimentais presentes na literatura que são apresentados na

Tabela 2.1 (ÁVILA NETO, 2009; WANG e WANG, 2008; SILVA, MALFATTI e MULLER, 2009; PORTUGAL JUNIOR, 1989; CHEN *et al.*, 2007; VARISLI *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2009).

Tabela 2.1 – Reações possíveis na desidratação do etanol (MAIA, 2015).

TIPO	REAÇÃO
Desidratação	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$
	$2 C_2H_5OH \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + H_2O$
	$(C_2H_5)_2O \rightleftharpoons 2 C_2H_4 + H_2O$
	$3 C_2H_5OH \rightleftharpoons 2 C_3H_6 + 3 H_2O$
	$2 C_2H_5OH \rightleftharpoons C_4H_8 + 2 H_2O$
Desidrogenação	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4O + H_2$
Reforma do etanol	$C_2H_5OH + 2H_2O \rightleftharpoons 2CO + 4H_2$
Decomposição do acetaldeído	$C_2H_4O \rightleftharpoons CH_4 + CO$
Reforma do metano	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$
Reação water gas shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$
Hidrogenação	$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$
	$CO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + C$
	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 2H_2O + C$
	$C_3H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8$
	$C_4H_8 + H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10}$
Dimerização	$2 C_2H_4 \rightleftharpoons C_4H_8$
Reação de Boudouard	$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$
Decomposição	$3C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_3H_8 + 3/2O_2$
	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2 + O_2$

Tabela 2.1 – Reações possíveis na desidratação do etanol (MAIA, 2015) (Cont.).

	$5C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_5H_{12} + 3H_2 + 5/2O_2$
Formação de coque	$CH_4 \rightleftharpoons 2H_2 + C$
	$C_2H_4 \rightleftharpoons 2H_2 + 2C$
	$C_2H_6 \rightleftharpoons 3H_2 + 2C$
	$C_3H_8 \rightleftharpoons 4H_2 + 3C$
	$C_3H_6 \rightleftharpoons 3H_2 + 3C$
	$C_4H_8 \rightleftharpoons 4H_2 + 4C$
	$C_4H_{10} \rightleftharpoons 5H_2 + 4C$
	$C_5H_{12} \rightleftharpoons 6H_2 + 5C$
	Polimerização
$2C_2H_6 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2$	
Oxidação	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightleftharpoons 3CO_2 + 3H_2O$
	$C_2H_4 + 3O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H_2O$
	$C_2H_6 + 7/2O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 3H_2O$
	$C_3H_6 + 7/2O_2 \rightleftharpoons 3CO_2 + 3H_2O$
	$C_3H_8 + 5O_2 \rightleftharpoons 3CO_2 + 4H_2O$
	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$
Decomposição da água	$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2O_2$

2.3.4. Modelos Cinéticos

Apesar das diversas reações presentes no processo de desidratação catalítica do etanol, os modelos cinéticos presentes na literatura consideram somente as principais reações: a desidratação intermolecular e intramolecular do etanol; a desidrogenação do etanol; a desidratação do éter etílico; a dimerização do eteno.

A proposta da modelagem cinética envolve o processo de estimação dos parâmetros do modelo que é realizado a partir de dados experimentais das reações. Análises estatísticas referente aos erros experimentais devem ser feitas, garantindo que a modelagem se aproxime cada vez mais da realidade.

A modelagem cinética da desidratação do etanol sobre catalisadores de alumina proposta por AQUINO (1989) foi baseada em modelos heterogêneos de catalisadores, levando em consideração a adsorção de diversos componentes na superfície catalítica. O mecanismo reacional prevê a formação do intermediário etóxido adsorvido no catalisador. O éter etílico é formado a partir da reação reversível de dois sítios ocupados com a espécie etóxido e o etileno produzido da reação irreversível do etóxido. O modelo considera a adsorção da água no catalisador de alumina (COBO, 1985). As taxas de reações são apresentadas nas Equações 2.1 e 2.2, sendo k_1 e k_2 as velocidades específicas, P_i são as pressões parciais, K é a constante de equilíbrio da reação de desidratação intermolecular e K_i as constantes de adsorção de cada componente.

$$r_{Eteno} = \frac{k_2 P_{Etanol} P_{Água}}{(P_{Etanol} + K_1 P_{Água} + K_2 P_{Água}^{0,5})^2} \quad (2.1)$$

$$r_{Éter} = \frac{k_1 P_{Étanol}^2 \left(1 - \frac{P_{Éter} P_{Água}}{K P_{Étanol}^2}\right)}{(P_{Etanol} + K_1 P_{Água} + K_2 P_{Água}^{0,5})^2} \quad (2.2)$$

BREY e KRIEGER (1949) também consideraram um modelo heterogêneo para a desidratação do etanol em alumina cuja etapa limitante está na reação na superfície, porém o mecanismo reacional é diferente. O modelo não assume a adsorção dos compostos etileno e éter etílico, apenas da água e do etanol, além de determinar que apenas um sítio ativo se envolve na reação irreversível que forma etileno. A taxa de produção de eteno consta na Equação 2.3 em que k_1 é a velocidade específica, K_i são as constantes de adsorção e P_i são as pressões parciais.

$$r_{Eteno} = \frac{k_1 K_{Etanol} P_{Etanol}}{K_{Etanol} P_{Etanol} + K_{Água} P_{Água}} \quad (2.3)$$

OSMARI (2015) propôs três modelos cinéticos para a reação de desidratação do etanol em catalisadores de alumina. As reações consideradas para a modelagem são apresentadas nas Equações 2.4 a 2.6.

Reação de desidratação intramolecular do etanol



Reação de desidratação intermolecular do etanol



Reação de desidratação do éter etílico



O primeiro modelo sugerido por OSMARI (2015) é o mais simples e que considera as reações de cinética elementar e reversíveis, desconsiderando a adsorção dos compostos. As taxas de reações são definidas pela lei de potências e apresentadas nas Equações 2.7 a 2.9, cujas variáveis k_1 , k_2 e k_3 são as velocidades específicas, Keq_i são as constantes de equilíbrio das reações e P_i são as pressões parciais.

$$r_1 = k_1 \left(P_{\text{Etanol}} - \frac{P_{\text{Eteno}} P_{\text{Água}}}{Keq_1} \right) \quad (2.7)$$

$$r_2 = k_2 \left(P_{\text{Etanol}}^2 - \frac{P_{\text{Éter}} P_{\text{Água}}}{Keq_2} \right) \quad (2.8)$$

$$r_3 = k_3 \left(P_{\text{Éter}} - \frac{P_{\text{Eteno}}^2 P_{\text{Água}}}{Keq_3} \right) \quad (2.9)$$

A segunda modelagem de OSMARI (2015) incluiu a catálise heterogênea em que os componentes presentes na reação de desidratação do etanol se adsorvem na superfície do catalisador. Para a formação de eteno, o modelo considerou a presença de um sítio ativo e que a água não foi adsorvida, embora seja conhecido que sua presença diminui a atividade catalítica. As etapas limitantes foram consideradas as reações reversíveis na superfície do catalisador. Dessa forma, nas Equações 2.10 a 2.12, o K_i representa a constante de adsorção de cada componente.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{Etanol} \left(P_{Etanol} - \frac{P_{Eteno} P_{\acute{A}gua}}{K_{eq1}} \right)}{1 + K_{Etanol} P_{Etanol} + K_{\acute{E}ter} P_{\acute{E}ter} + K_{Eteno} P_{Eteno}} \quad (2.10)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{Etanol}^2 \left(P_{Etanol}^2 - \frac{P_{\acute{E}ter} P_{\acute{A}gua}}{K_{eq2}} \right)}{\left(1 + K_{Etanol} P_{Etanol} + K_{\acute{E}ter} P_{\acute{E}ter} + K_{Eteno} P_{Eteno} \right)^2} \quad (2.11)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{\acute{E}ter} \left(P_{\acute{E}ter} - \frac{P_{Eteno}^2 P_{\acute{A}gua}}{K_{eq3}} \right)}{\left(1 + K_{Etanol} P_{Etanol} + K_{\acute{E}ter} P_{\acute{E}ter} + K_{Eteno} P_{Eteno} \right)^2} \quad (2.12)$$

O terceiro modelo de OSMARI (2015) foi bem similar à segunda modelagem considerando que a água também se adsorve em um sítio ativo do catalisador. As taxas de reações são apresentadas nas Equações 2.13 a 2.15.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{Etanol} \left(P_{Etanol} - \frac{P_{Eteno} P_{\acute{A}gua}}{K_{eq1}} \right)}{\left(1 + K_{Etanol} P_{Etanol} + K_{\acute{E}ter} P_{\acute{E}ter} + K_{Eteno} P_{Eteno} + K_{\acute{A}gua} P_{\acute{A}gua} \right)^2} \quad (2.13)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{Etanol}^2 \left(P_{Etanol}^2 - \frac{P_{\acute{E}ter} P_{\acute{A}gua}}{K_{eq2}} \right)}{\left(1 + K_{Etanol} P_{Etanol} + K_{\acute{E}ter} P_{\acute{E}ter} + K_{Eteno} P_{Eteno} + K_{\acute{A}gua} P_{\acute{A}gua} \right)^2} \quad (2.14)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{\acute{E}ter} \left(P_{\acute{E}ter} - \frac{P_{Eteno}^2 P_{\acute{A}gua}}{K_{eq3}} \right)}{\left(1 + K_{Etanol} P_{Etanol} + K_{\acute{E}ter} P_{\acute{E}ter} + K_{Eteno} P_{Eteno} + K_{\acute{A}gua} P_{\acute{A}gua} \right)^3} \quad (2.15)$$

KAGYRMANOVA et al. (2011) avaliou a cinética do processo de desidratação do etanol em alumina. Além das reações descritas nas Equações 2.4 a 2.6, a desidrogenação do etanol e a dimerização do eteno foram incluídas na análise, Equações 2.16 e 2.17, incorporando sete componentes na modelagem cinética: etanol, eteno, água, éter etílico, hidrogênio, acetaldeído e buteno. As taxas das reações foram calculadas com base na cinética elementar regida pela lei de potências considerando as reações irreversíveis, nas Equações 2.18 a 2.22.

Reação de desidrogenação do etanol



Reação de dimerização do eteno



$$r_1 = k_1 C_{\text{Etanol}} \quad (2.18)$$

$$r_2 = k_2 C_{\text{Etanol}}^2 \quad (2.19)$$

$$r_3 = k_3 C_{\text{Éter}} \quad (2.20)$$

$$r_4 = k_4 C_{\text{Etanol}} \quad (2.21)$$

$$r_5 = k_5 C_{\text{Eteno}} \quad (2.22)$$

MAIA *et al.* (2016) apresentaram uma modelagem cinética baseada no artigo de KAGYRMANOVA *et al.* (2011), utilizando os mesmos compostos químicos, mas introduzindo a reversibilidade em todas as reações, obtendo um melhor ajuste aos dados experimentais.

2.3.5. Descrição do Processo de Desidratação Catalítica do Etanol

O processo de desidratação catalítica do etanol é feito na fase vapor através de reatores de leito fixo ou leito fluidizado com catalisadores de alumina ou sílica-alumínia. Reatores de leito fixo podem operar de forma isotérmica ou adiabática, enquanto os reatores de leito fluidizado operam em condições adiabáticas (MORSCHBACKER, 2009).

Os reatores de leito fixo isotérmicos são os mais usuais cuja tecnologia consiste numa disposição de leito fixo multitubular com os catalisadores inseridos no interior dos tubos enquanto uma utilidade quente circula no casco para aquecer a reação endotérmica.

Os reatores de leito fixo adiabáticos são alimentados por uma carga previamente aquecida para garantir a quantidade de calor necessária pela reação, seu arranjo costuma envolver reatores em série com reposição de etanol entre os equipamentos (MORSCHBACKER, 2009).

Depois da reação de desidratação, o efluente do reator passa pelo processo de purificação de eteno. A primeira operação envolve o resfriamento rápido do etileno bruto seguido pela remoção de água e compostos condensáveis, como o etanol, pequenas quantidades do acetaldeído e ácido acético. O etileno bruto sai pelo topo e é direcionado até uma torre de lavagem com soda cáustica para remoção de traços de dióxido de carbono. O próximo destino do eteno é uma torre de secagem com peneiras moleculares cujo efluente é o etileno em grau químico com elevada pureza. Para obtenção de eteno grau polimérico, a carga que sai da torre de secagem deve ser direcionada até um processo de destilação (MORSCHBACKER, 2009).

2.4. Modelagem do Processo de Desidratação Catalítica do Etanol

KAGYRMANOVA et al. (2011) realizaram a modelagem bidimensional de um reator de leito fixo com transferência de calor em escala piloto. A respeito da modelagem fluidodinâmica foram considerados a modelagem bidimensional e heterogênea. O modelo cinético levou em consideração cinco reações irreversíveis com sete espécies regido pela lei de potências. Hipóteses simplificadoras fortes foram adotadas como velocidade axial, pressão e parâmetros fluidodinâmicos e termodinâmicos constantes.

MAIA (2015) implementou um modelo unidimensional do mesmo reator piloto utilizado por KAGYRMANOVA et al. (2011), utilizando os dados experimentais do primeiro trabalho para validar a modelagem. O trabalho de MAIA (2015) apresentou algumas novas hipóteses mais adequadas como: a consideração da reversibilidade das reações; variação da velocidade axial, pressão e massa específica da mistura reacional; Propriedades termodinâmicas e fluidodinâmicas são funções das variáveis do modelo. Os resultados de MAIA (2015) representaram melhor os dados experimentais do que o modelo de KAGYRMANOVA et al. (2011).

A modelagem do processo de desidratação catalítica do etanol proposta por MAIA (2015) é representada pelas seguintes equações:

Balanço de massa global:

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_m v_z)}{\partial z} = 0 \quad (2.23)$$

Balanço de massa por componente:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial (C_i v_z)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_M \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] + \sum_{j=1}^{NR} v_{i,j} R_j \quad (2.24)$$

Balanço de energia:

$$\begin{aligned} & \left[(1 - \varepsilon) \rho_s C_{p,s} + \varepsilon \rho_m C_{p,m} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + v_z \rho_m C_{p,m} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[k_H \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \\ & \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v_z \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_j R_j + \frac{4U}{D_t} (T_v - T) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Balanço de momentum:

$$\begin{aligned} & \rho_m \frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho_m v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu_m v_z}{D_p^2} \right) - \\ & \frac{7(1 - \varepsilon)}{4} \frac{(\rho_m v_z^2)}{\varepsilon^3} - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_m g \end{aligned} \quad (2.26)$$

Condições de contorno para o balanço de massa por componente:

$z = 0, \forall t:$

$$v_f(t) C_{i,f}(t) = v_z(0, t) C_i(0, t) - D_M \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (2.27)$$

$z = L, \forall t:$

$$-D_M \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (2.28)$$

Condições de contorno para o balanço de energia:

$z = 0, \forall t:$

$$\begin{aligned} \rho_f(t)v_f(t)C_{p,f}(t)T_f(t) &= \rho_M(0,t)v_z(0,t)C_{p,m}(0,t)T(0,t) \\ -k_H \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} & \end{aligned} \quad (2.29)$$

$z = L, \forall t:$

$$-k_H \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (2.30)$$

Condições de contorno para o balanço de massa global:

$z = 0, \forall t:$

$$v_z(0,t) = v_f(t) \quad (2.31)$$

Condições de contorno para o balanço de momentum:

$z = L, \forall t:$

$$P(L,t) = P_L(t) \quad (2.32)$$

Em que $C_{i,f}(t)$ é a concentração na alimentação do componente i , $v_f(t)$ é a velocidade na alimentação, $T_f(t)$ é a temperatura da carga, $\rho_f(t)$ é a massa específica da mistura na alimentação e $P_L(t)$ é a pressão na saída do leito catalítico.

As condições iniciais para as concentrações e temperatura são apresentadas a seguir:

Condição inicial para a concentração do componente i :

$$C_i(z,0) = C_{i0}(z) \quad (2.33)$$

Condição inicial para a temperatura:

$$T(z, 0) = T_i(z) \quad (2.34)$$

DEMUNER (2016) apresentou a modelagem unidimensional de um reator de leito fixo adiabático em escala industrial com estudo da atividade catalítica, cujos os resultados foram validados a partir de dados de uma unidade industrial. A abordagem de DEMUNER (2016) teve como base a modelagem de MAIA (2015) em que algumas modificações pertinentes foram implementadas no modelo:

- A equação do balanço de massa por componente foi modificada para atender as definições de velocidades médias molar e mássica e dos fluxos difusivos molares, dessa forma os efeitos difusivos passaram a ser descritos pela lei de Stefan-Maxwell já que a massa específica da mistura não é constante no leito;
- A concentração do composto em maior quantidade na mistura foi determinada de forma que a restrição algébrica das composições fosse respeitada, evitando problemas numéricos de frações negativas:

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i = 1 \quad (2.35)$$

- As condições de contorno dos balanços de massa global, de massa por componente, de energia e de momentum foram definidas pela igualdade de fluxo.

As equações do modelo de DEMUNER (2016) são exibidas a seguir:

Balanço de massa global é definido da mesma forma que a Equação 2.23 apontada por MAIA (2015).

Balanço de massa por componente com a difusão definida por Stefan-Maxwell e a inclusão da atividade catalítica.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(C_i v_z)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho_m D_M \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_i}{\rho_m} \right) \right] + f_{pM} \sum_{j=1}^{NR} v_{i,j} a(z, t) R_j \quad (2.36)$$

O balanço de massa é feito para $(n - 1)$ componentes, enquanto o último componente é calculado através da restrição algébrica de que a soma das composições molares deve ser igual a um (Equação 2.35).

Balanço de energia para o reator adiabático.

$$\begin{aligned} & [(1 - \varepsilon)\rho_s C_{p,s} + \varepsilon\rho_m C_{p,m}] \frac{\partial T}{\partial t} + v_z \rho_m C_{p,m} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[k_H \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \\ & \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v_z \frac{\partial P}{\partial z} \right) + f_{pM} f_{pT} \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_j a(z, t) R_j \end{aligned} \quad (2.37)$$

Balanço de momentum é representado da mesma forma que MAIA (2015) descreveu (Equação 2.26).

Condições de Contorno para o balanço de massa por componente:

$z = 0, \forall t:$

$$v_f(t) C_{i,f}(t) = v_z(0, t) C_i(0, t) - D_M \rho_m \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_i(z, t)}{\rho_m} \right) \Bigg|_{z=0} \quad (2.38)$$

$z = L, \forall t:$

$$-D_M \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \Bigg|_{z=L} = 0 \quad (2.39)$$

Condições de Contorno para o balanço de energia:

$z = 0, \forall t:$

$$\begin{aligned} & \rho_f(t) v_f(t) h_f(t) - P_f(t) v_f(t) = \rho_m(0, t) v_z(0, t) h_M(0, t) - \\ & P(0, t) v_z(0, t) - k_H \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \Bigg|_{z=0} \end{aligned} \quad (2.40)$$

$z = L, \forall t:$

$$-k_H \left. \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (2.41)$$

Condições de contorno para o balanço de massa global:

$z = 0, \forall t:$

$$\rho_m(0, t)v_z(0, t) = \rho_f(t)v_f(t) \quad (2.42)$$

Condições de contorno para o balanço de momentum:

$z = 0, \forall t:$

$$P(0, t) + \rho_m(0, t)v_z^2(0, t) = P_f(t) + \rho_f(t)v_f^2(t) \quad (2.43)$$

2.5. Reatores Catalítico de Leito Fixo

Os reatores de leito fixo possuem estrutura cilíndrica ocupada por grandes quantidades de partículas de catalisadores em que durante sua operação os reagentes escoam pelo leito catalítico compacto e imóvel sendo convertidos em produtos. Esses reatores têm diversas vantagens quando comparados a outros tipos de reatores catalíticos heterogêneos, logo, são utilizados amplamente na indústria química. Entre suas vantagens estão: unidades de elevada capacidade com construção simplificada; reatores de fácil operação e manutenção; diversas pesquisas no projeto e desenvolvimento desses equipamentos (HILL, 1977).

Há duas grandes categorias para os reatores de leito fixo: adiabático ou com transferência de calor. O modelo adiabático é a melhor opção desde que alcance valores aceitáveis de conversão e seletividade para o produto desejado. Seu projeto é mais simples e requer menor custo já que não existe necessidade de troca térmica. Geralmente, o modelo com transferência de calor é constituído por um reator multitubular, cujo intuito é facilitar a troca térmica do meio reacional, localizado no interior dos tubos, com a utilidade, presente no casco do reator (RASE, 1990).

O arranjo do leito catalítico pode ser estruturado nas seguintes configurações:

- Em um único grande leito;
- Em múltiplos leitos dispostos horizontalmente em uma pilha vertical;
- No projeto de um reator multitubular;
- Na estrutura de múltiplos leitos em que cada um possui o seu casco (reatores em série).

O uso da configuração de múltiplos leitos é feito quando existe a necessidade de manter controle da temperatura do processo, ou outros fatores limitantes como queda de pressão e distribuição adequada do fluido reacional. Além da configuração casco-tubo, existem outras possibilidades para reatores de leito fixo com troca térmica, como a utilização de trocadores de calor interno ou espaço de resfriamento anular (HILL, 1977).

A alimentação do reator de leito fixo geralmente é realizada por cima, de forma que o fluxo descendente garante a estabilização do leito, minimizando o desgaste e arraste de catalisadores. O uso do fluxo descendente é obrigatório para condições operacionais com grandes variações de fluxo na alimentação ou quando a carga reacional é composta por um fluido denso. A desvantagem desse modo de operação está na compressão e desgaste do catalisador ocasionando aumento da queda de pressão e a formação de caminhos preferenciais no leito. O fluxo ascendente apresenta a vantagem de levantar os finos de catalisador, conseqüentemente evitando a canalização e bloqueio do leito, com a desvantagem de instabilizar o reator com altas vazões, podendo provocar a fluidização (HILL, 1977).

A transferência de calor para um grande leito catalítico usualmente caracteriza um problema significativo visto que a taxa energética da reação não apresenta distribuição uniforme ao longo do reator porque geralmente grande parte da reação acontece na entrada do leito. Essa dificuldade na distribuição uniforme do fluxo energético pode acarretar na formação de regiões quentes ao longo do comprimento do reator, possibilitando a desativação local dos catalisadores e a condução de possíveis reações indesejadas. O problema de controle de temperatura nos reatores de leito fixo pode ser contornado através de algumas técnicas operacionais como o uso de diluentes inertes na alimentação moderando as mudanças de temperatura (HILL, 1977).

2.5.1. Modelagem Pseudo-homogênea de Reatores de Leito Fixo

Os modelos de reatores de leito fixo podem ser agrupados em duas grandes categorias: pseudo-homogêneo e heterogêneo. A modelagem pseudo-homogênea não leva em conta explicitamente a presença de catalisadores, enquanto os modelos heterogêneos consistem em cálculos de conservação distintos para fluidos e partículas sólidas. Dentro de cada grupo os modelos apresentam uma elevação da sua complexidade, começando com a modelagem unidimensional pseudo-homogênea considerando apenas o transporte advectivo na direção axial em que os efeitos de mistura podem ser adicionados elevando a dificuldade do modelo e finalmente com a avaliação dos gradientes radiais, a modelagem torna-se bidimensional. O modelo heterogêneo mais simples também só considera o efeito advectivo diferenciando as condições no fluido e no catalisador, cujo próximo passo é calcular os gradientes no interior das partículas e, por fim, a modelagem mais abrangente, a heterogênea bidimensional (FROMENT e BISCHOFF, 1990).

Para as velocidades de fluxo aplicadas na prática industrial, o efeito da difusão axial de calor e massa se tornam insignificante quando comparados ao transporte advectivo. CARBERRY e WENDEL (1963) definiram o critério de que a dispersão axial em reatores industriais pode ser desprezada desde que o comprimento do reator seja maior que 50 diâmetros de partículas de catalisador, enquanto HILL (1977) estabeleceu um critério de que o comprimento do reator de escala industrial deve superar 100 diâmetros da partícula de catalisador.

YOUNG e FINLAYSON (1973) apresentaram critérios, para desconsiderar os efeitos de mistura axial, baseados na premissa de que como a taxa reacional diminui ao longo do leito, a posição crítica para a avaliação se dá na entrada do reator. Dessa forma, a difusão axial é negligenciável quando as seguintes desigualdades são respeitadas:

$$\frac{r_{a0}d_p}{u_s C_0} \ll Pe_{ma} \quad (2.44)$$

$$\frac{(-\Delta H)r_{a0}d_p}{(T_0 - T_w)u_s \rho_g C_p} \ll Pe_{na} \quad (2.45)$$

Em que r_{a0} é a taxa da reação por unidade de volume de leito na entrada do reator, d_p é o diâmetro da partícula de catalisador, u_s é a velocidade de escoamento no início do reator, C_0 é a concentração no início do leito, ΔH é o calor da reação, T_0 é a temperatura na entrada do reator, T_w é a temperatura da parede do leito, ρ_g é a massa específica do gás e C_p é a capacidade calorífica do fluido, Pe_{ma} é o número de Peclet mássico baseado no diâmetro do catalisador e Pe_{ha} é o número de Peclet térmico utilizando a dimensão do catalisador como referência.

Gradientes radiais não são pronunciados em reatores industriais adiabáticos uma vez que não existe troca térmica e os efeitos de parede envolvem uma parte pequena da seção transversal total. Reatores com transferência de calor podem promover gradientes de temperatura radiais, conseqüentemente criando gradientes de concentrações na mesma dimensão. Assim sendo, o projeto de reatores não adiabáticos tende a minimizar os efeitos radiais através da escolha de tubos com diâmetros pequenos com a implementação de altas velocidades de escoamento para facilitar a troca térmica (RASE, 1990).

Efeitos radiais de temperatura e concentração podem ser ignorados desde que não haja geração de erros maiores que 5-10% na taxa de reação. Segundo MEARS (1971), o erro ao desconsiderar gradientes radiais estaria na faixa de 5-10% desde que a seguinte desigualdade seja respeitada:

$$\frac{|\Delta H_1| r_1 D^2}{\lambda_{er} T_w} < \frac{1.6RT_w}{E_{a1}} \quad (2.46)$$

Em que ΔH_1 corresponde ao calor de reação, r_1 é a taxa da reação por unidade de volume de leito, D é o diâmetro do reator, λ_{er} é a condutividade efetiva, T_w é a temperatura interna da parede, R é a constante universal dos gases e E_{a1} é a energia de ativação da reação envolvida.

MEARS (1971) também apresentou a inequação a ser atendida para desconsiderar os efeitos radiais nos reatores com múltiplas reações, utilizando a energia de ativação da reação mais intensa (E_a) e a soma das contribuições dos calores de reações:

$$\frac{\sum(|\Delta H_n| r_n) D^2}{\lambda_{er} T_w} < \frac{1.6RT_w}{E_a} \quad (2.47)$$

A modelagem unidimensional pseudo-homogênea de reatores de leito fixo desconsidera a resistência ao calor e a transferência de massa na direção radial, logo, a predição das temperaturas e a conversões são uniformes em uma seção transversal. Quando há reações com altas taxas de calor envolvidas, essa simplificação pode trazer erros consideráveis ao modelo. Nesses casos, existe a necessidade do detalhamento da temperatura e da conversão no reator com o intuito de evitar pontos de temperaturas elevadas, justificando a utilização de duas dimensões. Quando a condutividade efetiva, λ_{er} , é calculada através de experimentos de transferências de calor, constata-se que seu valor diminui bastante na proximidade da parede do reator, como se houvesse uma resistência secundária atuando sobre o fluxo energético, provavelmente produzido pelas variações no empacotamento catalítico e velocidade do fluxo. Esse fenômeno é descrito através da troca térmica na parede do reator, em que a Equação 2.48 representa a igualdade de fluxo térmico nesse contorno (FROMENT e BISCHOFF, 1990).

$$\alpha_W(T_R - T_W) = -\lambda_{er} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_W \quad (2.48)$$

Em que T_R é a temperatura do fluido adjacente.

HILL (1977) apresentou um modelo bidimensional estacionário com as equações da continuidade para um componente “A” e da conservação da energia. A dispersão axial foi desconsiderada e os números de Peclet mássico e térmico foram considerados constantes para todo o setor transversal, assim como a velocidade de escoamento mássica. As equações diferenciais parciais são apresentadas nas Equações 2.49 e 2.50:

$$-\frac{\partial(C_A u_z)}{\partial z} + D_R^* \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_A}{\partial R} \right) + v_A r_A = 0 \quad (2.49)$$

$$u_z \rho_g \frac{\partial(C_p T)}{\partial z} - \lambda_{er}^* \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right) + r_A \Delta H = 0 \quad (2.50)$$

Em que C_A corresponde à concentração do componente “A”, u_z é a velocidade de escoamento axial, D_R^* é a difusividade mássica efetiva, λ_{er}^* é a condutividade térmica efetiva, v_A é o coeficiente estequiométrico do composto “A” na reação.

Como condições de contorno referente à coordenada axial é necessário conhecer a temperatura e a concentração na entrada do reator (Problema de Valor Inicial). Além disso, a solução da equação deve atender os requisitos da simetria cilíndrica (HILL, 1977):

Em $R=0$ para todo z

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial R}\right)_{R=0} = 0 \quad (2.51)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)_{R=0} = 0 \quad (2.52)$$

As outras duas condições de contorno são definidas pela impermeabilidade da parede do reator, logo não há fluxo mássico, e pela igualdade de fluxo térmico na lateral do reator, expressa na Equação 2.48:

Em $R=R_0$ (parede do tubo)

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial R}\right)_{R=R_0} = 0 \quad (2.53)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)_{R=R_0} = -\frac{\alpha_W}{\lambda_{er}}(T_R - T_W) = \frac{q}{\lambda_{er}} \quad (2.54)$$

Essas equações diferenciais parciais acopladas são resolvidas para qualquer ponto no leito catalítico através de métodos numéricos de resolução de equações diferenciais (HILL, 1977).

3. METODOLOGIA

3.1. Modelagem Cinética

As reações consideradas estão contidas no artigo de KAGYRMANOVA et al. (2011) que destacou as reações baseado nos compostos químicos com maior destaque no processo de desidratação catalítica do etanol. Os principais produtos são eteno, éter etílico, acetaldeído, hidrogênio e butenos que são obtidos através das seguintes reações:



MAIA (2015) introduziu o efeito da reversibilidade das reações em sua modelagem cinética e obteve bons resultados com seu modelo reversível baseado na cinética elementar da lei de potências. Para facilitar a notação, as reações acima foram numeradas respectivamente e representadas pelo índice “j”. As espécies químicas foram numeradas de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Índice dos componentes químicos

<i>Índice i</i>	<i>Compostos</i>
1	Água
2	Eteno
3	Etanol
4	Éter Etílico
5	Etanal
6	Hidrogênio
7	Butenos

As reações podem ser representadas através da matriz de coeficientes estequiométricos ($v_{i,j}$) conforme Tabela 3.2, em que valores negativos correspondem aos reagentes e valores positivos aos produtos.

Tabela 3.2 – Matriz de coeficientes estequiométricos

		Reação j				
		1	2	3	4	5
Espécie i	1	1	1	0	1	0
	2	1	0	0	2	-2
	3	-1	-2	-1	0	0
	4	0	1	0	-1	0
	5	0	0	1	0	0
	6	0	0	1	0	0
	7	0	0	0	0	1

Para calcular as taxas cinéticas é necessária a definição da ordem das reações que são representadas pelas Equações 3.6 a 3.8.

$$\Delta v_j = \sum_{i \in n_j} v_{i,j} \quad (3.6)$$

$$v_{j,D} = \sum_{i \in n_{D_j}} |v_{i,j}| \quad (3.7)$$

$$v_{j,R} = \sum_{i \in n_{R_j}} v_{i,j} \quad (3.8)$$

A variável Δv_j representa a variação de número de mols da reação em questão, n_{D_j} é o conjunto de reagentes na reação direta “j”, n_{R_j} é o conjunto de reagentes na reação reversa “j”, n_j é o conjunto união dos reagentes nas reações diretas e reversas “j”, $v_{j,D}$ é a ordem direta da reação calculada a partir dos coeficientes estequiométricos dos reagentes e $v_{j,R}$ é a ordem reversa da reação obtida a partir dos coeficientes estequiométricos dos produtos.

A Tabela 3.3 apresenta os valores dessas definições para cada reação considerada no modelo.

Tabela 3.3 – Valores das ordens das reações

Reação j	$v_{j,D}$	$v_{j,R}$	Δv_j
1	1	2	1
2	2	2	0
3	1	2	1
4	1	3	2
5	2	1	-1

O modelo genérico da taxa de reação proposto por MAIA (2015) regido pela cinética elementar da lei de ação das massas considerando o efeito da reversibilidade da reação é expresso pela Equação 3.9.

$$R_j = k_{j,D} \left(\prod_{i \in n_{D_j}} C_i^{|v_{i,j}|} - \frac{1}{K_j (C^0)^{\Delta v_j}} \prod_{i \in n_{R_j}} C_i^{|v_{i,j}|} \right) \quad (3.9)$$

Na Equação 3.9, a variável $k_{j,D}$ representa a velocidade específica da reação direta, C_i é a concentração molar do componente i , K_j é a constante de equilíbrio da reação e C^0 é a concentração de referência utilizada para calcular a constante de equilíbrio.

A concentração de referência C^0 é determinada como a concentração padrão correspondente ao gás ideal na pressão de referência de 1 atm e temperatura de referência de 298.15 K.

A velocidade específica da reação direta é definida pela lei de Arrhenius. Em função das reações ocorrerem no meio poroso é necessário definir a taxa das reações por unidade de volume do leito catalítico o termo $\rho_s (1 - \varepsilon)$ é inserido na equação da velocidade específica. A divisão pela porosidade ε define a taxa da reação por unidade volumétrica. Essas modificações foram propostas por DEMUNER (2016) para que a taxa cinética estivesse em conformidade com a equação da continuidade molar, conforme Equação 3.10.

$$k_{D,j} = k_{0,j} T^{OD} \exp\left(\frac{-E_{a,j}}{RT}\right) \rho_s \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}\right) \quad (3.10)$$

Na Equação 3.10, $k_{0,j}$ é o fator pré-exponencial da reação, $E_{a,j}$ é a energia de ativação da reação em questão, R é constante universal dos gases, ρ_s é a massa específica do catalisador e ε é a porosidade do leito catalítico.

A constante de equilíbrio termodinâmico é calculada a partir da equação de Van't Hoff, Equação 3.11, que relaciona a variação da constante de equilíbrio com a variação de entalpia. Por esse motivo, a concentração de referência C^0 é escolhida através das condições em que há informações a respeito das entalpias de formações dos compostos envolvidos na reação.

$$K_j(T) = \exp\left(\frac{\Delta H_{j,T_0}^0 - \Delta G_{j,T_0}^0}{RT_0} - \frac{\Delta H_{j,T_0}^0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta C_{p,j} dT + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \Delta C_{p,j} \frac{dT}{T}\right) \quad (3.11)$$

Em que $\Delta H_{j,T_0}^0$ é a variação da entalpia da reação j na condição de referência, $\Delta G_{j,T_0}^0$ é a variação da energia de Gibbs da reação “ j ” na condição de referência e $\Delta C_{p,j}$ é

a variação do calor específico a pressão constante da reação “j” que é calculado através da Equação 3.12.

$$\Delta C_{p,j} = \sum_{i=1}^{NC} v_{i,j} \alpha_i + \sum_{i=1}^{NC} v_{i,j} \beta_i T + \sum_{i=1}^{NC} v_{i,j} \gamma_i T^2 + \sum_{i=1}^{NC} v_{i,j} \delta_i T^3 \quad (3.12)$$

Em que NC é o número total de espécies envolvidas na modelagem cinética. α_i , β_i , γ_i , δ_i são constantes do calor específico a pressão constante características de cada substância.

O cálculo das taxas cinéticas para cada componente é expresso pela Equação 3.13, cuja taxa reacional de cada componente corresponde à soma da taxa de consumo e produção nas reações estudadas. A variável nR corresponde ao número de reações da modelagem.

$$\Lambda_i = \sum_{j=1}^{nR} v_{i,j} R_j \quad (3.13)$$

Apesar desse modelo não representar de forma completa a taxa de reação na presença de catalisador, não levando em conta as etapas de adsorção e dessorção na superfície do catalisador, pode ser observado nos trabalhos de KAGYRMANOVA et al. (2011), MAIA (2015) e DEMUNER (2016) que a abordagem cinética simplificada fornece a descrição da taxa de forma confiável.

3.2. Modelagem do reator catalítico de leito fixo com transferência de calor

O desenvolvimento do modelo matemático para o processo de desidratação do etanol é baseado num reator catalítico de leito fixo não-adiabático com dispersão mássica e térmica nas coordenadas axial e radial. A dedução do modelo é caracterizada para avaliar a dinâmica do processo, enquanto o padrão estacionário é utilizado para comparação e validação do modelo através de dados de uma planta piloto. Tanto o modelo dinâmico quanto estacionário é constituído por um sistema algébrico-diferencial formado por equações diferenciais parciais, resultantes dos balanços de massa, energia e

momentum, além das equações algébricas, como a restrição do somatório da composição e a equação de estado.

As hipóteses adotadas na modelagem são baseadas nos trabalhos de MAIA (2015) e DEMUNER (2016) e definidas a seguir:

- Modelo bidimensional: as variáveis de estado se modificam ao longo das direções axial (z) e radial (r), desprezando as variações angulares;
- Modelo pseudo-homogêneo: sem distinção entre fases sólida e gasosa, utilizando parâmetros mássicos, térmicos e cinéticos efetivos;
- Dispersão radial e axial;
- Difusão mássica representada pela lei de Stefan-Maxwell e condução de calor expressa pela lei de Fourier;
- Coeficiente efetivo de difusão mássica (D_M), de condutividade térmica (k_H) e viscosidade dinâmica da mistura (μ_M) calculados por correlações semi-empíricas;
- Viscosidade do fluido reacional depende exclusivamente da composição;
- Gás ideal: condições operacionais com baixas pressões e temperaturas elevadas;
- Fluido newtoniano;
- Dissipação de calor pelas forças viscosas desprezíveis;
- Calor gerado pela difusão mássica é desprezível;
- A permeabilidade do meio e a função geométrica do meio poroso são calculados pelas relações da equação de Ergun;
- Porosidade do leito é uniforme;
- Atividade catalítica variável e representada pelo modelo proposto por DEMUNER (2016).

As equações dos balanços de massa global, material por componente, de energia e quantidade de movimento são definidas a seguir:

Balanco de massa global:

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_m v_z)}{\partial z} = 0 \quad (3.14)$$

Balanco de massa por componente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(v_z C_i)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\rho_m D_M r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{C_i}{\rho_m} \right) \right] + \\ \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho_m D_M \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_i}{\rho_m} \right) \right] + \sum_{j=1}^{NR} v_{ij} a(z) R_j \end{aligned} \quad (3.15)$$

Assim como DEMUNER (2016), o balanço material por componente é feito para $(NC - 1)$ componentes, enquanto o último componente é definido pela satisfação da restrição algébrica que a soma das frações molares deve ser igual a 1. Essa restrição foi utilizada para o cálculo do componente em maior teor na mistura reacional para que erros numéricos com composições negativas sejam evitados.

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i = 1 \quad (3.16)$$

Balanco de energia:

$$\begin{aligned} [(1 - \varepsilon) \rho_s C_{p,s} + \varepsilon \rho_m C_{p,m}] \frac{\partial T}{\partial t} + v_z \rho_m C_{p,m} \frac{\partial T}{\partial z} = \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_H \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_H \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v_z \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_j a(z) R_j \end{aligned} \quad (3.17)$$

Balço de momentum:

$$\rho_m \frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho_m v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu_M v_z}{D_p^2} \right) - \frac{7(1 - \varepsilon)}{4} \frac{(\rho_m v_z^2)}{\varepsilon^3} \left(\frac{\rho_m v_z^2}{D_p} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_m g \quad (3.18)$$

Para a resoluão do sistema algébrico-diferencial, a equação de estado considerando gás ideal é uma das equações algébricas a serem resolvidas na modelagem.

Equação de Estado – Gás Ideal:

$$C_t = \frac{P}{RT} \quad (3.19)$$

As equações da massa específica da mistura, da massa molar da mistura e da fração molar são utilizadas para escrever a equação de estado em função das variáveis do modelo.

Massa específica da mistura reacional:

$$\rho_m = C_t M_M \quad (3.20)$$

Massa molar do meio reacional:

$$M_M = \sum_{i=1}^{NC} z_i M_i \quad (3.21)$$

Fração molar do componente i:

$$z_i = \frac{C_i}{C_t} \quad (3.22)$$

O termo de geração nos balanços de massa e energia dependem da atividade do catalisador que é representado pela Equação 3.23. Como o escopo do trabalho não é o

estudo catalítico e o tempo de operação simulado não será grande, o modelo de atividade selecionado apresenta dependência exclusiva da posição axial, visto que leitos catalíticos raramente apresentam completa atividade ao longo de seu comprimento, mesmo nos processos de partida (DEMUNER, 2016).

$$a(z) = \frac{\zeta + \tanh[\kappa(z - \lambda)]}{\zeta + 1} \quad (3.23)$$

A Equação 3.23 representa um comportamento ondulatório próximo de um degrau cujo intervalo é determinado pelos limites superior e inferior da função tangente hiperbólica. O parâmetro ζ determina a atividade do catalisador na entrada do reator, o valor de λ desloca o perfil de atividade na direção axial e a constante κ indica a taxa de crescimento da atividade catalítica.

A resolução das equações diferenciais parciais necessita das condições de contorno nas coordenadas radial e axial. As dispersões mássica e térmica ocorrem tanto na direção radial quanto na direção axial, e a ordem diferencial para cada dimensão é igual a dois, o que implica no estabelecimento de duas condições de contorno.

As condições de contorno radiais para o balanço de massa por componente são definidas pela condição de simetria do reator tubular e pela condição de impermeabilidade mássica da parede do reator.

$$r=0, \quad \forall(t,z):$$

$$\left. \frac{\partial C_i(z, r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.24)$$

$$r=R, \quad \forall(t,z):$$

$$\left. \frac{\partial C_i(z, r, t)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad (3.25)$$

As condições de contorno radiais para o balanço de energia são definidas pela condição de simetria do reator tubular e a condição de contorno na extremidade vai ser definida de duas formas, uma solução com a temperatura da parede do reator especificada

(Tipo 1 – Condições de contorno de Dirichlet) e a outra solução com igualdade de fluxo térmico (Tipo 2 – Condição de contorno de Neumann).

$r=0, \forall(t,z):$

$$\left. \frac{\partial T(z, r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.26)$$

$r = R, \forall(t,z):$

Tipo 1 – Temperatura especificada

$$T = T_E \quad (3.27)$$

Tipo 2 – Igualdade de Fluxo

$$-k_H \left. \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} \right|_{r=R} = q \quad (3.28)$$

As condições de contorno para a dimensão axial na entrada do reator ($z=0$) vão ser definidas através da igualdade de fluxo das variáveis levando em consideração a contribuição dos efeitos advectivos e difusivos (Tipo 3 – Condição de contorno de Robin). Na saída do reator ($z=L$), as condições de contorno axiais são determinadas pela inexistência da dispersão mássica e térmica.

Condição de contorno axial para o balanço global:

$z=0, \forall(t,r):$

$$\rho_f(t)v_f(t) = \rho_m(r, 0, t)v_z(r, 0, t) \quad (3.29)$$

Condições de contorno axiais para o balanço de massa por componente:

$z=0, \forall(t,r):$

$$C_{i,f}(t)v_f(t) = C_i(r, 0, t)v_z(r, 0, t) - \rho_m D_M \left. \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_i(r, z, t)}{\rho_m} \right) \right|_{z=0} \quad (3.30)$$

$z=L, \forall(t,r):$

$$\left. \frac{\partial C_i(r, z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (3.31)$$

Condições de contorno axiais para o balanço de energia:

$z=0, \forall(t,r):$

$$\begin{aligned} \rho_f(t)v_f(t)h_f(t) - P_f(t)v_f(t) &= \rho_m(r, 0, t)v_z(r, 0, t)h_M(r, 0, t) \\ -P(r, 0, t)v_z(r, 0, t) - k_H \left. \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} & \end{aligned} \quad (3.32)$$

$z=L, \forall(t,r):$

$$\left. \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (3.33)$$

Condição de contorno axial para o balanço de momentum:

$z=0, \forall(t,r):$

$$P_f(t) + \rho_f(t)v_f^2(t) = P(r, 0, t) + \rho_m(r, 0, t)v_z^2(r, 0, t) \quad (3.34)$$

A variável $C_{i,f}$ é a concentração do componente i na alimentação, T_f é a temperatura da mistura na entrada do reator, v_f é a velocidade de escoamento na alimentação, h_f é a entalpia específica do fluido na alimentação, P_f é a pressão na entrada do reator e ρ_f é a massa específica da mistura na carga.

Admite-se para as equações do balanço de massa global e o balanço da quantidade de movimento a hipótese de quase estado estacionário, dessa forma, as derivadas do tempo das variáveis ρ_m e v_z são desconsideradas. Essa hipótese implica na resposta instantânea dessas variáveis quando são comparadas às respostas das variáveis T e C_i . Como a ordem diferencial da derivada temporal é igual a um e foram adotadas a hipótese de quase estado estacionário para as variáveis ρ_m e v_z , o sistema necessita da condição

inicial para os sete componentes e para a temperatura. Essas condições iniciais correspondem a todos os pontos axiais e radiais determinados para a resolução do sistema de equações algébrico-diferencial, cujas condições devem respeitar todas as equações diferenciais e algébricas para inicializar o modelo de forma adequada.

Condições iniciais:

$t=0, \forall(z,r):$

$$C_i(z, r, 0) = C_{i0}(z, r) \quad (3.35)$$

$$T(z, r, 0) = T_0(z, r) \quad (3.36)$$

MAIA (2015) utilizou a correlação semi-empírica de CHAPMAN e COWLING (1961) para representar o coeficiente efetivo de difusão mássica (D_M) para gases em meios porosos e a correlação de FROMENT e BISCHOFF (1990) para descrever o coeficiente efetivo de condutividade térmica (k_H), obtendo bons resultados descrevendo o fenômeno da difusão mássica e térmica na modelagem do processo de desidratação do etanol. Essas correlações são definidas por:

Coeficiente efetivo de difusão mássica:

$$D_M = D_{M0} \frac{T^{1,5}}{P} \quad (3.37)$$

Condutividade térmica:

$$k_H = k_{H0} T^{0,5} \quad (3.38)$$

A viscosidade da mistura é utilizada no balanço de momentum e seu cálculo é baseado em uma regra de mistura ponderada pela fração molar e a viscosidade de cada componente, cuja equação foi utilizada nos modelos de MAIA (2015) e DEMUNER (2016).

Viscosidade da mistura reacional:

$$\mu_M = \sum_{i=1}^{NC} z_i \mu_i \quad (3.39)$$

O calor específico da mistura é usado no balanço de energia e os seus coeficientes são ponderados pela fração molar. O $C_{p,m}$ precisa ser dividido pela massa molar da mistura para que esteja coerente com o balanço de energia descrito em termos de fluxo de massa.

Calor específico da mistura:

$$C_{p,m} = \frac{\sum_{i=1}^{NC} z_i \alpha_i + \sum_{i=1}^{NC} z_i \beta_i T + \sum_{i=1}^{NC} z_i \gamma_i T^2 + \sum_{i=1}^{NC} z_i \delta_i T^3}{M_M} \quad (3.40)$$

A variação de entalpia da reação é calculada utilizando a equação da variação do calor específico para cada reação (Equação 3.12). O ΔH_j é empregado na taxa de geração de energia do balanço energético e na constante de equilíbrio das reações.

Variação da entalpia de reação:

$$\Delta H_j = \Delta H_j^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,j} dT \quad (3.41)$$

O cálculo da entalpia específica da mistura é necessário para a expressão da condição de contorno na coordenada axial da entrada do reator, Equação 3.32. A entalpia específica da mistura de referência é calculada através da ponderação das entalpias de formações pela fração molar dos compostos.

Entalpia específica da mistura:

$$h_M = h_{ref} + \int_{T_0}^T C_{p,m} dT \quad (3.42)$$

Entalpia específica da mistura de Referência:

$$h_{ref} = \sum_{i=1}^{NC} z_i H_{f,i}^{298} \quad (3.43)$$

A porosidade do leito catalítico é determinada através da equação empírica de Haugley e Beveridge (FROMENT e BISCHOFF, 1990) e definida a seguir:

Porosidade:

$$\varepsilon = 0,38 + 0,078 \left[1 + \frac{\left(\frac{D_t}{D_p} - 2 \right)^2}{\left(\frac{D_t}{D_p} \right)^2} \right] \quad (3.44)$$

Algumas constantes foram estimadas por MAIA (2015) que simulou um reator de leito fixo não-adiabático unidimensional. Em vista da quantidade limitada de dados disponíveis, esse trabalho não estimou todos os parâmetros, portanto, a energia de ativação de cada reação ($E_{a,j}$), o fator de difusividade mássica efetiva (D_{M0}) e o fator de condutividade térmica efetiva (k_{H0}) utilizados foram os mesmos estimados no trabalho de MAIA (2015).

3.3. Adimensionamento do modelo

Adimensionar equações podem trazer diversas vantagens para a resolução dos problemas, entre esses benefícios estão a identificação de relações entre os principais parâmetros de um determinado problema dando origem aos famosos números adimensionais que auxiliam na inspeção desses fenômenos físicos. O adimensionamento também simplifica as equações envolvidas visto que o número de parâmetros nos problemas adimensionais é menor do que o número de parâmetros nas equações originais, facilitando a notação e a realização de experimentos. Outra utilidade interessante está na possibilidade de extrapolação dos valores para diferentes escalas do problema, sendo muito utilizado em pesquisas de processos químicos. Por fim, o adimensionamento traz

benefícios para os métodos numéricos, reduzindo erros de arredondamento e truncamento e proporcionando maior estabilidade numérica.

A homogeneidade dimensional assegura que cada item aditivo da equação apresente a mesma dimensão, conseqüentemente, a divisão dos termos por variáveis ou constantes de mesma unidade assegura o adimensionamento do problema. As variáveis adimensionais que possuem o intervalo entre zero e um podem ser chamadas de variáveis normalizadas, tornando a normalização um conceito mais restritivo que o adimensionamento (ÇENGEL e CIMBALA, 2007).

As variáveis dependentes, independentes e alguns parâmetros adimensionais são definidos a seguir:

Tempo adimensional (dividido por um tempo de residência característico do reator):

$$\tau = \frac{t}{L/v_{Ref}} \quad (3.45)$$

Comprimento adimensional:

$$x = \frac{z}{L} \quad (3.46)$$

Raio adimensional (adimensionado considerando a simetria da coordenada radial):

$$u = \left(\frac{r}{D}\right)^2 \quad (3.47)$$

Concentração adimensional:

$$y_i = \frac{C_i}{C_{Ref}} \quad (3.48)$$

Temperatura adimensional:

$$\theta = \frac{T}{T_{Ref}} \quad (3.49)$$

Pressão adimensional:

$$\Pi = \frac{P}{P_{Ref}} \quad (3.50)$$

Velocidade axial adimensional:

$$\omega = \frac{v_z}{v_{Ref}} \quad (3.51)$$

Massa específica da mistura adimensional:

$$\phi = \frac{\rho_m}{\rho_{Ref}} \quad (3.52)$$

Massa específica do sólido adimensional:

$$\phi_s = \frac{\rho_s}{\rho_{Ref}} \quad (3.53)$$

Calor específico da mistura adimensional:

$$\Gamma_M = \frac{C_{p,m}}{C_{p,Ref}} \quad (3.54)$$

Calor específico do sólido adimensional:

$$\Gamma_s = \frac{C_{p,s}}{C_{p,Ref}} \quad (3.55)$$

Entalpia específica da mistura adimensional:

$$\eta_M = \frac{h_M}{C_{p,Ref} T_{Ref}} \quad (3.56)$$

Taxa de energia adimensional:

$$\psi = \frac{q}{k_{H,Ref} T_{Ref}} \quad (3.57)$$

Através das variáveis e dos parâmetros adimensionais descritos, a modelagem do reator foi redefinida em termos adimensionais, sendo representados nas seguintes equações:

Balço de massa global:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \frac{\partial(\phi \omega)}{\partial x} = 0 \quad (3.58)$$

Balço de massa por componente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_i}{\partial \tau} + \frac{\partial(y_i \omega)}{\partial x} &= \frac{1}{Pe_{m,L}} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\theta^{3/2}}{\Pi} \phi \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y_i}{\phi} \right) \right] + \\ &\frac{1}{Pe_{m,D}} \frac{\partial}{\partial u} \left[\frac{\theta^{3/2}}{\Pi} \phi u \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{y_i}{\phi} \right) \right] + \sum_{j=1}^5 \nu_{i,j} Da_j a(x) r_j \end{aligned} \quad (3.59)$$

Balço de energia:

$$\begin{aligned} [\varepsilon \phi \Gamma_M + (1 - \varepsilon) \phi_s \Gamma_s] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \omega \phi \Gamma_M \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{1}{Pe_{h,L}} \frac{\partial}{\partial x} \left[\theta^{1/2} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] + \\ &\frac{1}{Pe_{h,D}} \frac{\partial}{\partial u} \left[u \theta^{1/2} \frac{\partial \theta}{\partial u} \right] + CE \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right) + \sum_{j=1}^5 \beta_j Da_j a(x) r_j \end{aligned} \quad (3.60)$$

Balanço de momentum:

$$\phi \frac{\partial \omega}{\partial \tau} + \omega \phi \frac{\partial \omega}{\partial x} = -\omega BK - \omega^2 \phi BP - EU \frac{\partial \Pi}{\partial x} + \frac{\phi}{FR} \quad (3.61)$$

Equação de estado adimensional:

$$\phi = \frac{1}{M_{M,Ref}} \sum_{i=1}^7 y_i M_i \quad (3.62)$$

Restrição Algébrica:

$$\frac{C_{Ref} T_{Ref} R \theta}{P_{Ref} \Pi} \sum_{i=1}^7 y_i = 1 \quad (3.63)$$

Durante o adimensionamento das equações, algumas propriedades foram definidas em função das variáveis de referência. Essas propriedades são citadas nas Equações 3.64 a 3.66.

Coefficiente efetivo de difusão mássica de referência:

$$D_{M,Ref} = D_{M,0} \frac{T_{Ref}^{3/2}}{P_{Ref}} \quad (3.64)$$

Coefficiente efetivo de condutividade térmica de referência:

$$k_{H,Ref} = k_{H,0} T_{Ref}^{1/2} \quad (3.65)$$

Massa molar da mistura de referência:

$$M_{M,Ref} = \frac{\rho_{Ref}}{C_{Ref}} \quad (3.66)$$

Todas as condições de contorno também são utilizadas na forma adimensional, conforme descritas a seguir.

Condições de contorno radiais para o balanço de massa por componente:

$u=0, \forall(\tau,x)$:

$$\left. \frac{\partial y_i(x, u, \tau)}{\partial u} \right|_{u=0} = \textit{finito} \quad (3.67)$$

$u=1, \forall(\tau,x)$:

$$\left. \frac{\partial y_i(x, u, \tau)}{\partial u} \right|_{u=1} = 0 \quad (3.68)$$

Condições de contorno radiais para o balanço de energia:

$u=0, \forall(\tau,x)$:

$$\left. \frac{\partial \theta(x, u, \tau)}{\partial u} \right|_{u=0} = \textit{finito} \quad (3.69)$$

$u=1, \forall(\tau,x)$:

Condição de contorno do tipo 1:

$$\theta = \theta_{esp} \quad (3.70)$$

Condição de contorno do tipo 2:

$$2u\theta^{1/2} \left. \frac{\partial \theta(x, u, \tau)}{\partial u} \right|_{u=1} = \psi \quad (3.71)$$

Condições de contorno axiais para o balanço de massa por componente:

$x=0, \forall(\tau,u)$:

$$\omega_f(\tau)y_{i,f}(\tau) = \omega(0, u, \tau)y_i(0, u, \tau) - \frac{\phi\theta^{3/2}}{Pe_{m,L}\Pi} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y_i(x, u, \tau)}{\phi(x, u, \tau)} \right) \Bigg|_{x=0} \quad (3.72)$$

$x=1, \forall(\tau,u)$:

$$\frac{\partial y_i(x, u, \tau)}{\partial x} \Bigg|_{x=1} = 0 \quad (3.73)$$

Condições de contorno axiais para o balanço de energia:

$x=0, \forall(\tau,u)$:

$$\begin{aligned} \phi_f(\tau)\omega_f(\tau)\eta_f(\tau) - CE \Pi_f(\tau)\omega_f(\tau) &= \phi(0, u, \tau) \omega(0, u, \tau)\eta_M(0, u, \tau) \\ -CE \Pi(0, u, \tau)\omega(0, u, \tau) - \frac{\theta^{1/2}}{Pe_{h,L}} \frac{\partial \theta(x, u, \tau)}{\partial x} \Bigg|_{x=0} & \end{aligned} \quad (3.74)$$

$x=1, \forall(\tau,u)$:

$$\frac{\partial \theta(x, u, \tau)}{\partial x} \Bigg|_{x=1} = 0 \quad (3.75)$$

Condição de contorno axial para o balanço de massa global:

$x=0, \forall(\tau,u)$:

$$\omega_f(\tau)\phi_f(\tau) = \omega(0, u, \tau)\phi(0, u, \tau) \quad (3.76)$$

Condição de contorno axial para o balanço de momentum:

$x=0, \forall(\tau,u)$:

$$EU \Pi_f(\tau) + \phi_f(\tau)\omega_f^2(\tau) = EU \Pi(0, u, \tau) + \omega^2(0, u, \tau)\phi(0, u, \tau) \quad (3.77)$$

A taxa cinética adimensional utilizada nos balanços de massa e energia é representada pela Equação 3.78.

$$r_j = \left(\prod_{i \in n_{D_j}} y_i^{|v_{i,j}|} - \frac{1}{K_j} \left(\frac{C_{Ref}}{C^0} \right)^{\Delta v_{i,j}} \prod_{i \in n_{R_j}} y_i^{|v_{i,j}|} \right) \quad (3.78)$$

No processo de dimensionamento das equações do modelo, parâmetros foram agrupados dando origem a números adimensionais conhecidos que fornecem interpretações fenomenológicas do processo. Esses grupamentos adimensionais e seus significados físicos são apresentados e discutidos a seguir.

O número de Peclet é um grupamento adimensional que aparece nas equações de fenômenos de transportes e indica a relação entre a taxa de advecção de uma grandeza e a taxa difusiva da mesma grandeza. Valores elevados do número de Peclet representa predominância do transporte advectivo, enquanto os valores baixos demonstram predominância do fluxo dispersivo. Pode ser utilizado tanto no transporte de massa quanto na transferência de calor.

Número de Peclet axial mássico:

$$Pe_{m,L} = \frac{Lv_{Ref}}{D_{M,Ref}} \quad (3.79)$$

Número de Peclet axial térmico:

$$Pe_{h,L} = \frac{Lv_{Ref}\rho_{Ref}C_{p,Ref}}{k_{H,Ref}} \quad (3.80)$$

O Número de Peclet radial mássico: relaciona o fluxo de massa advectivo na direção axial com a transferência de massa por difusão na direção radial.

$$Pe_{m,D} = \frac{D^2 v_{Ref}}{4 L D_{M,Ref}} \quad (3.81)$$

O Número de Peclet radial térmico: relaciona o fluxo de energia advectivo na direção axial com a condução de calor na direção radial.

$$Pe_{h,D} = \frac{D^2 v_{Ref} \rho_{Ref} C_{p,Ref}}{4 L k_{H,Ref}} \quad (3.82)$$

O número de Damköhler relaciona a taxa da reação química com o fluxo de massa que ocorre no sistema. Na forma mais comum, o número de Damköhler utiliza a taxa de fluxo advectivo de massa, porém nos reatores que consideram a transferência de massa entre as interfaces, o número de Damköhler se relaciona com o transporte de massa difusivo.

O Número de Damköhler desse modelo é baseado no fluxo advectivo de massa visto que não há distinção entre as fases (modelo pseudo-homogêneo):

$$Da_j = \frac{L}{v_{Ref}} k_{0,j} \theta^{OD} T_{Ref}^{OD} \exp\left(\frac{Y_j}{\theta}\right) \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} C_{Ref}^{(OD-1)} \quad (3.83)$$

O número de Froude é representado pela razão entre as forças de inércia e a força gravitacional presentes no escoamento. Essa relação também pode ser interpretada como a razão entre a energia cinética e a energia potencial do fluido. O número de Froude é muito utilizado em hidráulica de escoamento para classificar os diferentes regimes de escoamento quanto aos aspectos energéticos.

Número de Froude:

$$FR = \frac{v_{Ref}^2}{g L} \quad (3.84)$$

O número de Euler apresenta a relação entre as forças de pressão e as forças de inércia, sendo usado no estudo de fluidodinâmica através da descrição das perdas energéticas no escoamento de fluidos.

Número de Euler:

$$EU = \frac{P_{Ref}}{\rho_{Ref} v_{Ref}^2} \quad (3.85)$$

O número de Blake-Kozeny e o número de Burke-Plummer estão relacionados aos parâmetros presentes na equação geral de Ergun. O grupamento adimensional referente ao regime laminar da equação de Ergun corresponde ao número de Blake-Kozeny, enquanto o número de Burke-Plummer representa o regime turbulento da mesma equação.

Número de Blake-Kozeny:

$$BK = 150 \frac{\mu_M L}{\rho_{Ref} v_{Ref} D_p^2} \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (3.86)$$

Número de Burke-Plummer:

$$BP = \frac{7 L}{4 D_p} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (3.87)$$

O número adimensional CE descreve a razão entre as forças de pressão e a energia relacionada à capacidade térmica do sistema.

$$CE = \frac{P_{Ref}}{\rho_{Ref} C_{p,Ref} T_{Ref}} \quad (3.88)$$

A energia de ativação adimensional corresponde ao termo exponencial da equação de Arrhenius calculado na temperatura de referência.

$$\gamma_j = \frac{E_{a,j}}{RT_{Ref}} \quad (3.89)$$

A entalpia da reação adimensional representa a razão entre a energia proveniente da reação química e a energia relacionada à capacidade térmica do sistema.

$$\beta_j = \frac{-\Delta H_j C_{Ref}}{\rho_{Ref} C_{p,Ref} T_{Ref}} \quad (3.90)$$

3.4. Discretização das variáveis espaciais

A modelagem do reator é composta por um sistema de equações diferenciais parciais, originada de equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento. Esse tipo de problema é conhecido como um sistema distribuído em que existem diversos métodos numéricos utilizados para obter a solução dessas EDP's. Entre os métodos mais conhecidos estão o método das diferenças finitas, métodos de aproximação polinomial, método dos elementos finitos e o método dos volumes finitos. Essas técnicas se baseiam na discretização do domínio do problema cuja determinação das variáveis é feita sobre os pontos da malha que forem selecionados.

Neste trabalho foi utilizado o método da aproximação polinomial para discretizar tanto o domínio da coordenada axial quanto o domínio da coordenada radial.

Uma forma utilizada para descrever polinômios é através dos interpoladores de Lagrange, definidos pela Equação 3.91, para um polinômio de grau $n + 1$.

$$l_j(z) = \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^{n+1} \left(\frac{z - z_k}{z_j - z_k} \right) \quad (3.91)$$

Através dos interpoladores de Lagrange, o polinômio apresenta o seguinte formato:

$$p_{n+1}(z) = \sum_{j=0}^{n+1} l_j(z) y_j \quad (3.92)$$

A solução do problema e suas derivadas são aproximadas por um polinômio de grau $n+1$.

$$y(z, t) \approx y^{n+1}(z, t) = \sum_{j=0}^{n+1} l_j(z) y_j(t) \quad (3.93)$$

$$A_{i,j} = \frac{\partial l_j(z)}{\partial z} \Big|_{z_i} \quad (3.94)$$

$$B_{i,j} = \frac{\partial^2 l_j(z)}{\partial z^2} \Big|_{z_i} \quad (3.95)$$

$$\frac{\partial y^{n+1}(z, t)}{\partial z} \Big|_{z_i} = \sum_{j=0}^{n+1} A_{i,j} y_j(t) \quad (3.96)$$

$$\frac{\partial^2 y^{n+1}(z, t)}{\partial z^2} \Big|_{z_i} = \sum_{j=0}^{n+1} B_{i,j} y_j(t) \quad (3.97)$$

O resíduo associado à equação diferencial indica a qualidade da aproximação feita. Sua quantificação é dada através da integração do resíduo em todo o domínio com ponderação dada por um peso característico w_j . Os pesos w_j definem às variantes dos métodos dos resíduos ponderados, destacando o Método da Colocação Ortogonal, o Método dos Momentos, o Método dos Mínimos Quadrados e o Método de Galerkin.

O método da colocação se baseia em anular o resíduo em cada um dos pontos z_j , sendo de fácil implementação já que não há necessidade de calcular integrais.

O método da colocação ortogonal foi desenvolvido para alcançar resultados equiparado aos métodos de Galerkin e dos momentos inserindo a simplicidade do método da colocação, visto que os polinômios selecionados são ortogonais e não mais escolhidos de forma aleatória. Sendo assim, a ortogonalização do erro presente nos métodos de

Galerkin e dos momentos é compensada pela seleção de polinômios ortogonais com resíduo nulo nos pontos de colocação.

A aproximação polinomial no método da colocação ortogonal é feita através dos polinômios ortogonais de Jacobi, com os parâmetros α e β a serem determinados dependendo do problema envolvido.

Neste trabalho, o efeito de mistura na direção axial foi considerado no modelo transiente, enquanto no modelo estático, utilizado na estimação dos parâmetros, a dispersão axial foi negligenciada visto que essa consideração simplifica o problema de otimização sem representar um erro significativo, uma vez que as condições operacionais e estruturais do reator piloto favorecem o transporte advectivo de massa e energia. O modelo estacionário, considerando os efeitos de mistura axial, foi determinado através do tempo final em que o sistema alcança o regime permanente.

A resolução do problema transiente foi feita através da aplicação da integração numérica para a variável temporal, utilizando o método da aproximação polinomial tanto para a coordenada radial quanto para a coordenada axial.

Na direção axial, a condição de contorno não apresenta simetria e seu resíduo quantificado pelo método dos momentos pode ser calculado através da quadratura de Gauss com o polinômio de Jacobi de $\alpha=0$ e $\beta=0$. Esse método é equivalente ao método da colocação ortogonal cujos pontos nodais são determinados pelo mesmo polinômio de Jacobi.

Métodos de resíduos ponderados tem bom desempenho em problemas com simetria, por este motivo, o método da colocação ortogonal foi escolhido para a coordenada radial. A condição de contorno de simetria indica que a função estudada é uma função par na direção radial. Com essa afirmativa, a variável independente radial pode ser substituída e representada na seguinte forma adimensional:

$$u = \left(\frac{r}{D}\right)^2 \quad (3.98)$$

A mudança de variável proposta e a escolha do polinômio ortogonal de Jacobi com $\alpha=0$ e $\beta=0$, para geometria cilíndrica, tornam o método da colocação ortogonal equivalente ao método dos momentos para o problema simétrico.

A consideração da dispersão axial no modelo estacionário resultaria num problema de valor de contorno que deveria ser adaptado para um problema de valor inicial através da mudança de variável das derivadas parciais axiais. Esse procedimento corresponde a um método de resolução iterativo que aumentaria o custo computacional da estimação dos parâmetros. Por essa razão, desconsiderar os efeitos difusivos na direção axial permite utilizar a integração numérica para essa coordenada enquanto a colocação ortogonal continua sendo aplicada à direção radial.

3.5. Integração Numérica

Tanto para o modelo dinâmico quanto para o modelo estacionário foi utilizado um algoritmo de integração numérica desenvolvido para resolução de equações algébricas diferenciais (EADs). O sistema de equações diferenciais parciais, após discretização, foi implementado no software MATLAB com utilização do algoritmo de resolução de EADs, `ode15i`.

O *solver* `ode15i` resolve sistemas de equações algébrico-diferenciais de índice um através de um método completamente implícito, calculando os resíduos das equações envolvidas até que se alcance a tolerância desejada. Esse algoritmo emprega a variação do passo e a variação da ordem baseado nas fórmulas de diferenciação regressiva (método BDFs) com o coeficiente principal fixo fundamentado nos interpoladores polinomiais de Lagrange (SHAMPINE, 2002).

No modelo dinâmico o algoritmo foi aplicado na variável temporal enquanto no modelo estacionário a integração numérica foi implementada na coordenada axial com ordem diferencial igual a 1 já que a dispersão axial foi desconsiderada na simulação estacionária.

3.6. Estimação de parâmetros

A estimação de parâmetros é fundamental na etapa de correlação dos dados experimentais com a modelagem proposta, visto que os valores dos parâmetros desconhecidos são determinados através da aproximação entre a solução do modelo e os

dados de determinado experimento. Dessa forma, a estimação de parâmetros conecta a teoria por trás da investigação científica com a realidade dos experimentos.

Nessa etapa do trabalho são apresentadas todas as estratégias e procedimentos utilizados na estimação dos parâmetros desconhecidos do reator piloto não-adiabático. A limitação dos dados experimentais não permite a determinação de todos esses parâmetros, conseqüentemente, alguns dados foram coletados dos trabalhos de MAIA (2015) e de DEMUNER (2016). Os parâmetros estimados são os fatores pré-exponenciais das reações envolvidas no processo e a taxa de troca térmica da camisa do reator.

A formulação de um problema de estimação depende de alguns fatores como:

- A existência de um modelo de referência em que os dados experimentais estejam correlacionados;
- Os parâmetros são as variáveis no problema de estimação enquanto as variáveis dependentes e independentes são definidas pelos experimentos;
- A determinação de uma função objetivo que define a métrica do problema de otimização, medindo a distância entre os dados do modelo e os experimentos;
- Inferência de uma região de confiança em que os parâmetros estejam incluídos, respeitando as incertezas presentes nos dados experimentais.

A resolução do problema de estimação envolve a definição da função objetivo adequada, seguido do processo de otimização para encontrar o ponto ótimo e por fim o tratamento estatístico dos parâmetros estimados com a avaliação da qualidade da predição.

3.6.1. Definição da função objetivo

A função objetivo pode ser descrita por qualquer métrica que determine a distância entre o valor da variável do modelo com sua respectiva quantificação experimental, porém a necessidade da interpretação estatística restringe a escolha dessa métrica.

A função objetivo de mínimos quadrados compreende a métrica mais simples com interpretação estatística visto que as hipóteses de experimento bem feito (erros experimentais são equivalentes ao mínimo erro presente no processo de aferição) e do modelo perfeito (o modelo descreve o fenômeno estudado de forma perfeita) são atendidas. No fim das contas, a equação dos mínimos quadrados representa uma métrica que tem interpretação estatística precisa (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m)^2 \quad (3.99)$$

Outra forma usual para determinar a função objetivo é utilizando o método da máxima verossimilhança como interpretação estatística para a métrica. Esse método tem hipóteses simples e possibilita avaliar qualquer problema experimental de forma rigorosa, desde que haja conhecimento dos erros de medição dos pontos experimentais. O primeiro pressuposto é a definição da distribuição de probabilidade dos erros experimentais ser representada pela curva normal (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$p(y^e, y, V_y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_y)}} \exp \left[-\frac{1}{2} (y^e - y)^T V_y^{-1} (y^e - y) \right] \quad (3.100)$$

Em que p corresponde a probabilidade do erro experimental, y^e é o valor da variável experimental, y representa a variável teórica e V_y é a matriz de covariância experimental.

Com a validade do pressuposto de modelo perfeito, o valor de y teórico é representado pelo y^m do modelo, enquanto a hipótese de experimento bem feito permite considerar que os dados experimentais obtidos têm máxima probabilidade de ocorrer. A combinação dessas hipóteses demonstra que a maximização da distribuição normal de probabilidades se dá com a minimização do seguinte termo:

$$\arg \text{Max} [p(y^e, y, V_y)] = \arg \text{Min} [(y^e - y)^T V_y^{-1} (y^e - y)] \quad (3.101)$$

Ou seja, o valor dos parâmetros são os mesmos, mas as funções objetivos são diferentes.

Ao se considerar a hipótese de que as variáveis independentes não estão sujeitas a erros e que todos os erros experimentais são independentes entre si, a matriz de covariância se torna diagonal contendo apenas as variâncias experimentais e o termo do somatório referente às variáveis independentes é removido. A equação dos mínimos quadrados ponderados com a adição desses pressupostos é definida por:

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m)^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} \quad (3.102)$$

Se escrevermos a função objetivo da equação dos mínimos quadrados ponderados em termos de pesos, o quadrado do resíduo teria como peso o inverso da variância.

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} w_{ij} (y_{ij}^e - y_{ij}^m)^2 \quad (3.103)$$

3.6.2. Modelagem do processo para a estimação de parâmetros

O modelo do reator compreende um equipamento piloto industrial e os parâmetros são estimados através de dados experimentais referente à triplicata na condição de saída desse reator.

A quantidade de parâmetros estimados é igual a seis, cinco fatores pré-exponenciais e a taxa de transferência de calor. Entre os dados experimentais disponíveis estão a composição (sete componentes) e a temperatura na saída do reator, totalizando sete pontos experimentais já que um dos compostos é definido pela restrição algébrica da composição.

A modelagem dinâmica apresentada na Seção 3.2 traz uma complexidade elevada para ser utilizada na estimação dos parâmetros do problema, portanto algumas simplificações foram adotadas:

- Modelo estacionário – Nenhum dos parâmetros de interesse possuem uma conexão direta com a dinâmica do processo;
- Efeitos da dispersão axial desprezível – Os efeitos difusivos axiais não são pronunciados nas condições operacionais do reator piloto, facilitando a modelagem estacionária pois a equação diferencial na dimensão axial tem sua resolução dada por um problema de valor inicial.

As simplificações removeram a variável independente tempo e a ordem diferencial da coordenada axial se tornou igual a um, porém o termo de dispersão radial ainda foi considerado. O sistema de equações algébrico-diferencial é constituído pelas seguintes equações:

Balanco de massa global:

$$\frac{\partial(\rho_m v_z)}{\partial z} = 0 \quad (3.104)$$

Balanco de massa por componente:

$$\frac{\partial(C_i v_z)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\rho_m D_M r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{C_i}{\rho_m} \right) \right] + \sum_{j=1}^{NR} v_{ij} a(z, t) R_j \quad (3.105)$$

Balanco de energia:

$$v_z \rho_m C_{p,m} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[k_H r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v_z \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_j a(z, t) R_j \quad (3.106)$$

Balanco de momentum:

$$\rho_m v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu_M v_z}{D_p^2} \right) - \frac{7(1 - \varepsilon)}{4 \varepsilon^3} \left(\frac{\rho_m v_z^2}{D_p} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_m g \quad (3.107)$$

Para a resolução desse modelo basta incluir as equações das condições de contorno radiais, a equação de estado e a restrição algébrica, todas descritas na Seção 3.2.

Esse modelo necessita apenas de uma condição de contorno na coordenada axial, tornando-se, após discretização do domínio radial, em um problema de valor inicial (PVI). Os limites na fronteira são definidos pelas condições da alimentação na entrada do reator.

Condição de contorno para o balanço de massa global:

$$z=0, \quad \forall(r):$$

$$\rho_m(0, r) = \rho_f \quad (3.108)$$

Condição de contorno para o balanço de massa por componente:

$$z=0, \quad \forall(r):$$

$$C_i(0, r) = C_{i,f} \quad (3.109)$$

Condição de contorno para o balanço de energia:

$$z=0, \quad \forall(r):$$

$$T(0, r) = T_f \quad (3.110)$$

Condição de contorno para o balanço de momentum:

$$z=0, \quad \forall(r):$$

$$v_z(0, r) = v_f \quad (3.111)$$

Esse modelo é resolvido no software Matlab utilizando o *solver* ode15i para integrar numericamente na direção axial enquanto o método da colocação ortogonal foi aplicado na direção radial.

3.6.3. Procedimento numérico para estimação de parâmetros

A resolução numérica de um problema de estimação de parâmetros constitui um problema de otimização cujo objetivo é a minimização da função objetivo que relaciona o modelo com os experimentos.

O método de otimização tem como propósito descobrir o mínimo global do problema de estimação, porém esta tarefa nem sempre é simples: a quantidade de experimentos pode ser elevada, a modelagem pode ser complexa, o problema de estimação pode ter diversos mínimos locais, grande quantidade de parâmetros entre outras dificuldades. Por esses motivos, a escolha do método numérico de otimização não é uma tarefa trivial, exigindo uma avaliação importante da estrutura do problema de estimação.

O problema de estimação de parâmetros descrito foi implementado no software MATLAB utilizando a ferramenta *fmincon*, aplicada na otimização de problemas com restrição. No *fmincon* há a possibilidade de escolher quatro algoritmos de otimização, apresentados a seguir:

- *Interior point* (default) (BYRD, HRIBAR e NOCEDAL, 1999);
- *SQP* (NOCEDAL e WRIGHT, 2006);
- *Active set* (GILL, MURRAY e WRIGHT, 1981);
- *Trust Region Reflective* (COLEMAN e LI, 1996).

O algoritmo *trust region reflective* precisa da função objetivo e do seu respectivo gradiente. O método dos conjuntos ativos (*active-set*) é utilizado para problemas de dimensões inferiores, em que a cada iteração as restrições ativas são adicionadas às restrições de igualdade e as inativas são removidas. O método do ponto interior é eficiente para otimizações de dimensões elevadas, porém apresenta limitações de acurácia, seu algoritmo se baseia na determinação de direções de busca dentro da região viável.

O método selecionado para a resolução da estimação de parâmetros foi o algoritmo *SQP* (Programação Quadrática Sequencial) que é utilizado para otimizações de média escala, apresentando tempos de execução menores, boa acurácia e garantia de soluções presente no espaço de soluções viáveis, já que o *SQP* resolve as equações de Karush-Kuhn-Tucker (KKT), utilizando aproximações da Hessiana da função de

Lagrange. A presença de restrições fornece informações que são aplicadas para definir adequadamente uma direção de busca e o tamanho do passo.

A Programação quadrática sequencial apresenta algumas desvantagens como a dependência de uma boa estimativa inicial, a existência de diversos mínimos locais, além do seu algoritmo utilizar o cálculo da segunda derivada que em problemas de grandes escalas dificulta a eficiência do método.

A dependência de estimativa inicial adequada pode ser contornada através da utilização de um método de otimização não determinístico que ajude na busca pelo mínimo global pois a função objetivo é avaliada diversas vezes em toda a região de busca, aumentando a chance de encontrar o mínimo global. Dessa forma, a combinação de um método de busca local com um método de busca global possibilita o aumento da eficiência do problema de minimização. Devido à elevada complexidade do sistema de equações algébrico-diferencial do modelo, o uso de método não determinísticos resultaria num esforço computacional muito grande, inviabilizando a utilização dessa estratégia.

Como alternativa para contornar o problema com a determinação de mínimos locais neste trabalho, diversas estimativas iniciais são testadas baseado nas soluções obtidas e na distância que os dados do modelo estão dos pontos experimentais.

3.6.4. Interpretação estatística da estimação de parâmetros

A avaliação do valor mínimo da função objetivo é feita através da comparação desse resultado com os valores mínimos e máximos determinados pela distribuição χ^2 . Essa distribuição tem relação direta com os erros experimentais dos dados utilizados na função objetivo, ou seja, a análise da função objetiva pautada na distribuição χ^2 só pode ser realizada se a métrica utilizada no problema de minimização for a equação dos mínimos quadrados ponderados.

A partir do número de grau de liberdade do problema e do nível de confiança pré-determinado, a distribuição χ^2 fornece o intervalo de confiança para o valor da função objetivo no ponto ótimo. Para grau de liberdade igual a 1 e intervalo de confiança de 95%, a função objetivo deve estar dentro do seguinte intervalo, segundo SCHWAAB e PINTO (2007):

$$0.00098 < F_{obj} < 5.024 \quad (3.112)$$

Para calcular a correlação e o intervalo de confiança dos parâmetros é necessário definir a matriz de covariância dos parâmetros:

$$V_{\alpha} = 2 H_{\alpha}^{-1} \quad (3.113)$$

Em que V_{α} é a matriz de covariância dos parâmetros e H_{α}^{-1} é a inversa da matriz Hessiana do problema de otimização.

A correlação paramétrica indica a influência que um par de parâmetros possui sobre o modelo, ou seja, essa avaliação da incerteza paramétrica indica se variações de um parâmetro podem ser acopladas pelas variações do outro parâmetro, ocasionando a redução no número de parâmetros do modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007). A correlação paramétrica é calculada segundo a Equação 3.114:

$$\rho_{i,j} = \frac{\sigma_{i,j}^2}{\sigma_i \sigma_j} \quad (3.114)$$

Em que $\rho_{i,j}$ é a correlação paramétrica, $\sigma_{i,j}^2$ é a covariância dos parâmetros e σ_i corresponde ao desvio padrão do parâmetro.

Valores de correlação paramétrica próximo de zero indicam bons resultados no procedimento de estimação, enquanto valores de correlação superiores a 0,9 podem indicar a necessidade da reparametrização do modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Através da matriz de covariância dos parâmetros é possível determinar os seus respectivos desvios padrões a partir da Equação 3.116:

$$\sigma_i = \sqrt{\sigma_{i,i}^2} \quad (3.115)$$

Em que σ_{ii}^2 é o valor da variância do parâmetro e determinado pela diagonal principal da matriz de covariância.

Com os dados de desvio padrão, o intervalo de confiança de cada parâmetro pode ser definido através da distribuição *t* de *Student*:

$$\alpha_i - t\sigma_i < \alpha_i < \alpha_i + t\sigma_i \quad (3.116)$$

Em que *t* é obtido através do grau de confiança desejado e do número de graus de liberdade da estimação.

Por fim, o grau de significância do parâmetro é avaliado conforme o intervalo de confiança. Caso o parâmetro assumo o valor nulo dentro do intervalo, seu baixo grau de significância indica que o parâmetro não possui importância para o modelo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Parâmetros do processo

A realização da simulação dos modelos propostos exige o conhecimento dos parâmetros envolvidos no processo. Por motivos de confidencialidade industrial, os parâmetros referentes ao reator piloto são apresentados na forma de números adimensionais. Todos esses parâmetros são definidos de acordo com a Seção 3.3 e são descritos a seguir.

4.1.1. Dados Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos utilizados na simulação e modelagem do reator são apresentados na Tabela 4.1, cujos dados são referência de POLING *et al.* (2000).

Tabela 4.1 – Parâmetros Termodinâmicos

Parâmetro	Descrição	Unidade	Água	Eteno	Etanol	Éter Etilico	Acetaldeído	Hidrogênio	Butenos
M_i	Massa Molar	g/mol	18,01528	28,05366	46,0644	74,1216	44,05256	2,01588	56,10632
α_i	Primeiro Coeficiente do Calor Específico	J/(mol K)	$3,224 \times 10^{-1}$	3,806	9,014	$2,142 \times 10^{+1}$	7,71	$3,474 \times 10^{+1}$	5,2235
β_i	Segundo Coeficiente do Calor Específico	J/(mol K ²)	$1,924 \times 10^{-1}$	$1,566 \times 10^{-1}$	$2,141 \times 10^{-1}$	$3,359 \times 10^{-1}$	$1,82 \times 10^{-1}$	$3,067 \times 10^{-1}$	$3,46 \times 10^{-1}$
γ_i	Terceiro Coeficiente do Calor Específico	J/(mol K ³)	$1,055 \times 10^{-5}$	$-8,348 \times 10^{-5}$	$-8,39 \times 10^{-5}$	$-1,035 \times 10^{-4}$	$-1,0 \times 10^{-4}$	$-6,418 \times 10^{-5}$	$-1,27 \times 10^{-4}$
δ_i	Quarto Coeficiente do Calor Específico	J/(mol K ⁴)	$-3,596 \times 10^{-9}$	$1,755 \times 10^{-8}$	$1,373 \times 10^{-9}$	$-9,357 \times 10^{-9}$	$2,38 \times 10^{-8}$	$5,753 \times 10^{-8}$	$1,30 \times 10^{-8}$
ΔH_f^{298}	Entalpia Molar de Formação	J/mol	-241765	52403	-234811	-252088	-166244	0	-6448,75
ΔG_f^{298}	Energia de Gibbs Molar de Formação	J/mol	-228600	68000	-167910	-120700	-129000	0	66853,2
μ_i	Viscosidade Dinâmica	Pa.s	$2,59 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-5}$	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-5}$	$2,11 \times 10^{-3}$	$6,99 \times 10^{-5}$	$1,68 \times 10^{-5}$

4.1.2. Números Adimensionais

Nem todos os números adimensionais sugeridos na Seção 3.3 são dependentes exclusivamente das variáveis de referência. Tanto o número de Damköhler (Da_j), quanto a entalpia da reação adimensional (β_j) variam ao longo das posições do reator. Com o intuito de facilitar a apresentação dos números adimensionais que representam o modelo, dois grupamentos adimensionais constantes foram criados a partir das variáveis de referência.

$$Da_j^c = \frac{L}{v_{Ref}} T_{Ref}^{OD} \rho_s \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} C_{Ref}^{(OD-1)} \quad (4.1)$$

$$\beta^c = \frac{C_{Ref}}{\rho_{Ref} C_{p,Ref} T_{Ref}} \quad (4.2)$$

O número de Damköhler e a entalpia da reação adimensional são reescritos da seguinte forma:

$$Da_j = Da_j^c k_{0,Dj} \theta^{OD} \exp\left(-\frac{\gamma_j}{\theta}\right) \quad (4.3)$$

$$\beta_j = -\Delta H_j \beta^c \quad (4.4)$$

Os números adimensionais referentes ao modelo do reator piloto são definidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Números adimensionais

Número Adimensional	Valor
$Pe_{m,L}$	$1,4789 \times 10^{+2}$
$Pe_{m,R}$	1,1514
$Pe_{h,L}$	6,0897
$Pe_{h,R}$	$4,7400 \times 10^{-2}$
FR	$1,0938 \times 10^{-4}$
Da_1^C	$1,8557 \times 10^{+7}$
Da_2^C	$1,9699 \times 10^{+12}$
Da_3^C	$1,8557 \times 10^{+7}$
Da_4^C	$1,8557 \times 10^{+7}$
Da_5^C	$1,9699 \times 10^{+12}$
EU	$3,0984 \times 10^{+8}$
BK	$2,2311 \times 10^{+8}$
BP	$1,5667 \times 10^{+3}$
CE	$4,321 \times 10^{-1}$
β^C	$1,3987 \times 10^{-4}$
γ_1	$2,3904 \times 10^{+1}$
γ_2	$1,6346 \times 10^{+1}$
γ_3	$2,2399 \times 10^{+1}$
γ_4	$2,1849 \times 10^{+1}$
γ_5	$1,8401 \times 10^{+1}$

4.2. Análise da convergência das malhas

O sistema de equações algébrico-diferencial deste trabalho não apresenta solução analítica, logo, a resolução do problema é dada por uma solução numérica aproximada. Nesse resultado existem três erros diferentes, o erro de arredondamento, o erro de truncamento e o erro herdado.

O erro de arredondamento representa a imprecisão nos números já que os computadores não possuem precisão infinita. O tamanho desse erro é desprezível quando comparado aos outros tipos de imprecisão.

Problemas de valores iniciais acumulam erros no processo de integração numérica porque essas imprecisões se propagam nos pontos subsequentes utilizados nas derivadas numéricas. Esse erro herdado precisa ser controlado por meio das tolerâncias do algoritmo para não influenciar de forma pronunciada na solução do problema.

Nas soluções numéricas de equações diferenciais, os termos diferenciais são aproximados através de métodos de discretizações. Essas derivadas numéricas dão origem ao erro de truncamento cuja influência pode ser reduzida com utilização de diversos pontos nodais que aumentarão o custo computacional da solução numérica.

Avaliar a convergência das malhas das dimensões radial e axial tem como objetivo identificar a quantidade de pontos necessária para a discretização do modelo de forma que a acurácia esteja em equilíbrio com o recurso computacional.

A análise da convergência da malha teve como base o maior erro relativo entre a malha avaliada e a solução com a discretização mais refinada, conforme a Equação 4.5.

$$|E| = \max \left| \frac{\Psi_R - \Psi_N}{\Psi_R} 100 \right| \quad (4.5)$$

Em que E é o erro relativo percentual, Ψ_R corresponde ao valor de qualquer variável na malha mais refinada, Ψ_N é o valor da variável na discretização a ser comparada.

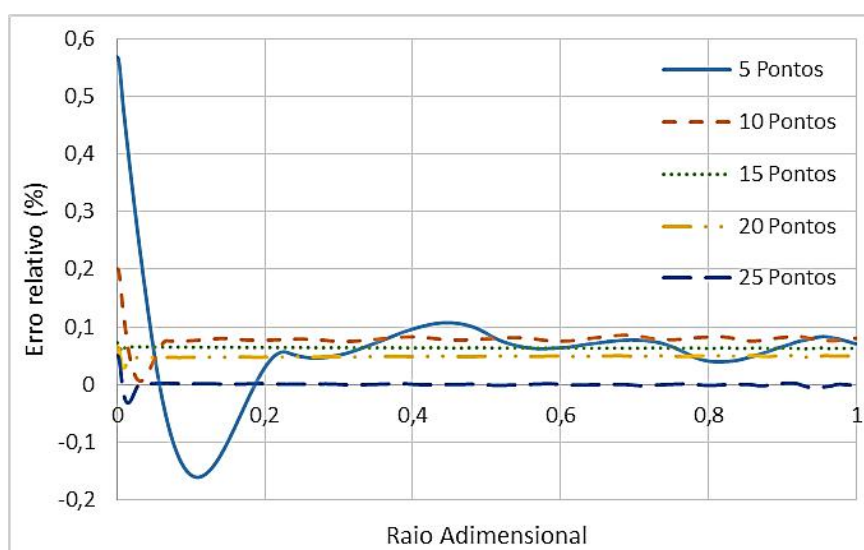
4.2.1. Convergência da malha na direção radial

A convergência da malha na direção radial foi avaliada através de dados do modelo no estado estacionário. A malha mais refinada de colocação teve 30 pontos, comparando as discretizações com 5, 10, 15, 20 e 25 pontos. Na Tabela 4.3 os erros relativos das variáveis são apresentados e mostram a tendência de reduzir quando o número de pontos de discretização aumenta.

Tabela 4.3 - Erros relativos das variáveis na direção radial

Variável	30 Pontos	Erro relativo (%)				
		5 Pontos	10 Pontos	15 Pontos	20 Pontos	25 Pontos
y_1	0,8780	0,0022	0,0004	0,0002	$9,83 \times 10^{-5}$	$6,93 \times 10^{-5}$
y_2	0,0987	0,1225	0,0410	0,0126	0,0114	0,0110
y_3	0,0185	0,5691	0,2002	0,0727	0,0666	0,0490
y_4	0,0027	0,0029	0,0195	0,0085	$7,53 \times 10^{-5}$	$2,13 \times 10^{-5}$
y_5	0,0009	0,1156	0,0351	0,0081	0,0077	0,0072
y_6	0,0009	0,1156	0,0351	0,0081	0,0077	0,0072
y_7	0,0002	0,5638	0,2051	0,0377	0,0346	0,0312
θ	0,8654	0,0313	0,0098	0,0019	0,0010	0,0005
ω	0,9608	0,0414	0,0141	0,0033	0,0030	0,0023
Π	0,9802	$1,83 \times 10^{-6}$	$6,33 \times 10^{-7}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-7}$	$8,63 \times 10^{-8}$
ϕ	1,0408	0,0399	0,0131	0,0026	0,0022	0,0017

O erro relativo se mostrou mais acentuado no centro do reator para a concentração de etanol, por essa razão nas Figuras 4.1 e 4.2 esse composto foi usado como base. Na Figura 4.1 foram calculados o resíduo ao longo do perfil radial de etanol. Na Figura 4.2 observa-se que o impacto dos erros na direção radial é pequeno, logo a malha não precisa ser muito refinada para essa dimensão, reduzindo os custos computacionais da modelagem.

**Figura 4.1** – Erro relativo da composição de etanol na direção radial em $z=1$.

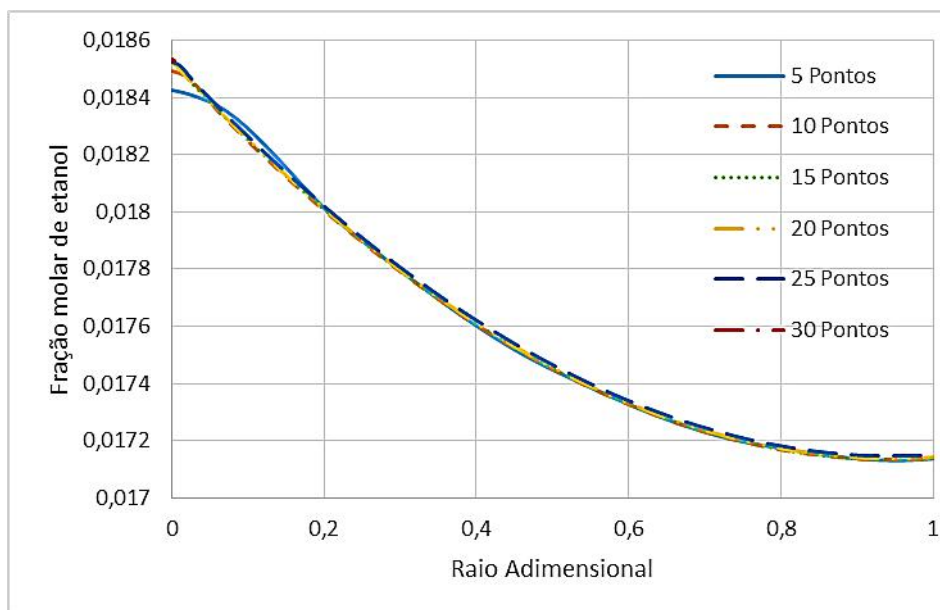


Figura 4.2 – Fração molar de etanol na direção radial em $z=1$.

O custo computacional de cada malha no modelo estacionário é apresentado na Tabela 4.4. Utilizar muitos pontos de discretização na direção radial no modelo dinâmico pode levar à instabilidade numérica, além de aumentar excessivamente o dispêndio computacional. Por esse motivo, o número de pontos selecionado para a coordenada radial corresponde a cinco pontos, pois os erros relativos dessa malha são inferiores a 1%. Esses resultados foram obtidos num computador com processador Intel Core i7-4510 2,00GHz, memória RAM 16GB e SO W10 64 bits.

Tabela 4.4 – Custo computacional das diferentes malhas no estado estacionário

	Discretização					
	5 Pontos	10 Pontos	15 Pontos	20 Pontos	25 Pontos	30 Pontos
Tempo Computacional (s)	14,48	33,62	64,18	107,09	117,81	128,65

4.2.2. Convergência da malha na direção axial

A análise da convergência da malha na direção axial foi realizada com dados do modelo dinâmico. A malha mais refinada de colocação teve 50 pontos na coordenada axial e 5 pontos na coordenada radial, comparando as discretizações com 20, 25, 30, e 40 pontos, mantendo a quantidade de pontos na direção radial. As malhas com quantidades de pontos impares apresentaram instabilidades na modelagem dinâmica, por essa razão,

as discretizações com 35 e 45 pontos não foram utilizadas. Nos problemas de colocação é comum o desempenho do método apresentar diferenças para quantidade de pontos pares e ímpares. Nos problemas com simetria essa diferença não é pronunciada desde que a mudança de variável da Equação 3.98 seja proposta.

Na Tabela 4.5 os erros relativos das variáveis são apresentados e mostram a tendência de reduzir quando o número de pontos de discretização aumenta, evidenciando a convergência da malha axial.

Tabela 4.5 – Erro relativo das variáveis na direção axial

Variável	50 Pontos	Erro relativo (%)			
		20 Pontos	25 Pontos	30 Pontos	40 Pontos
y_1	0,8871	0,0021	0,0002	$1,03 \times 10^{-5}$	$3,33 \times 10^{-8}$
y_2	0,0115	0,2193	0,0175	0,0011	$4,13 \times 10^{-6}$
y_3	0,1269	0,0223	0,0018	0,0001	$4,33 \times 10^{-7}$
y_4	0,0003	0,2330	0,0207	0,0014	$5,63 \times 10^{-6}$
y_5	0,0001	0,1981	0,0153	0,0010	$3,73 \times 10^{-6}$
y_6	0,0001	0,1981	0,0153	0,0010	$3,73 \times 10^{-6}$
y_7	0,0001	3,7730	0,0823	0,0065	$2,53 \times 10^{-5}$
θ	0,9750	0,0017	0,0001	$7,93 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-8}$
ω	0,9860	0,0008	$7,33 \times 10^{-5}$	$4,73 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-8}$
Π	1,0000	$1,3 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-7}$	$2,13 \times 10^{-8}$
ϕ	1,0100	0,0008	$7,33 \times 10^{-5}$	$4,73 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-8}$

A variável da composição de butenos apresentou o maior valor de erro relativo ao longo das malhas, por esse motivo, utilizou-se esse componente como base para avaliar o erro relativo ao longo do comprimento do reator.

Os erros são mais pronunciados na entrada do reator, em razão das altas taxas de difusão que modificam abruptamente as variáveis do sistema, conseqüentemente, essas modificações bruscas elevam o erro de truncamento do processo de discretização.

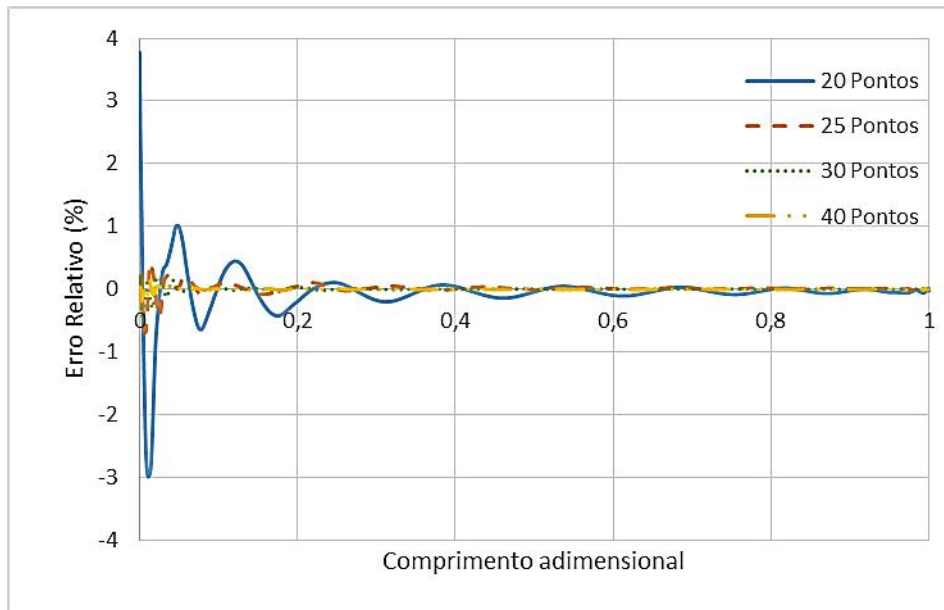


Figura 4.3 – Erro relativo da composição de butenos na direção axial em $u=0$.

Como os erros se concentram na entrada do reator, o perfil de butenos foi definido para as diferentes discretizações somente no início do equipamento. Na Figura 4.4, constata-se que a diferença entre os perfis na região de maior erro não é tão relevante, demonstrando que não há necessidade da utilização de malhas extremamente refinadas para a simulação dinâmica.

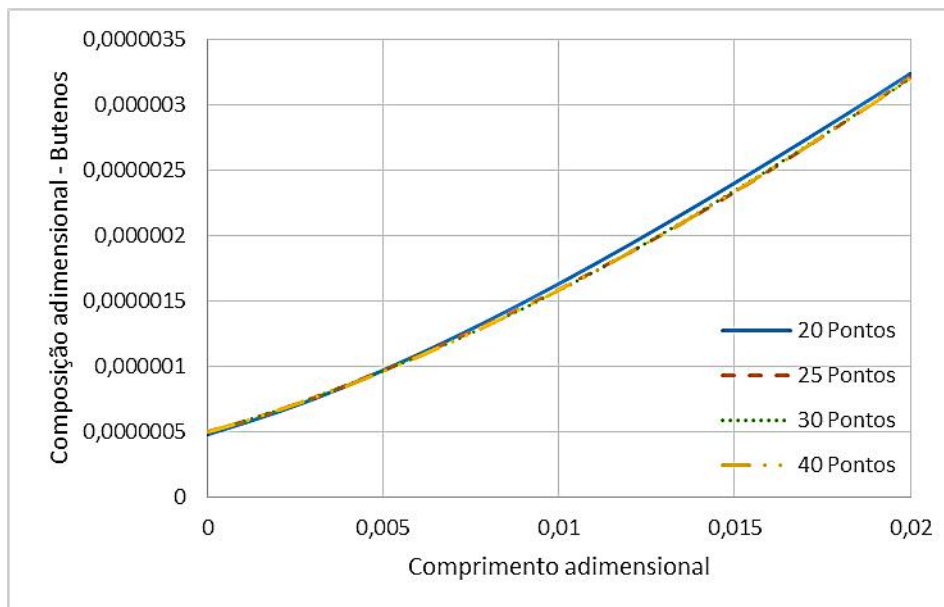


Figura 4.4 – Composição de butenos na direção axial em $u=0$ para diferentes malhas.

O custo computacional dos modelos dinâmicos para as diferentes malhas axiais é apresentado na Tabela 4.6. O esforço computacional do modelo dinâmico é bastante elevado e por essa razão torna-se inviável a utilização de muitos pontos de discretização. Com o mesmo critério utilizado na análise de convergência da malha radial, optou-se pela malha com erros relativos inferiores a 1% e com número par de pontos, selecionando a malha de 30 pontos. Esses resultados foram obtidos num computador com processador Intel Core i7-4510 2,00GHz, memória RAM 16GB e SO W10 64 bits.

Tabela 4.6 – Custo computacional das diferentes malhas axiais

	Discretização				
	20 Pontos	25 Pontos	30 Pontos	40 Pontos	50 Pontos
Tempo Computacional (s)	3936,54	4825,02	5719,16	11592,96	26622,73

4.3. Avaliação dos diferentes tipos de condição de contorno

Nas equações diferenciais, as condições de contorno definem a solução do problema. Essas restrições devem ser assumidas de forma coerente, visto que a determinação das condições nas fronteiras do problema influenciará diretamente na resposta do sistema de equações diferenciais.

Como apresentado na Seção 3.2, diferentes condições de contorno na direção radial foram analisadas para o balanço de energia. A primeira considera a condição de contorno de Dirichlet (primeiro tipo) que determina o valor da função na fronteira do domínio do problema. Nesse caso, a temperatura na parede do reator foi especificada e considerada constante ao longo de todo o comprimento.

Outra forma de avaliar o problema de contorno se dá através da condição de contorno de Neumann (segundo tipo) que determina a derivada como solução na fronteira do domínio do problema, ou seja, as condições de contorno de segundo tipo especificam o fluxo na região limite. Diante disso, o fluxo térmico, dado pela transferência de calor no reator, foi estabelecido como condição de contorno.

A investigação dos diferentes tipos de condições na fronteira do problema foi explorada através da simulação de um reator hipotético em que o perfil radial de

temperatura tem influência pronunciada. Conforme apresentado na revisão bibliográfica da Seção 2.5.1, o estudo bidimensional se destaca em reatores com diâmetros extensos e velocidades de escoamento reduzidas. Sendo assim, as condições operacionais e estruturais do reator hipotético são encontradas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Condições estruturais e operacionais da entrada do reator hipotético

Pressão (Pa)	101325
Temperatura (K)	743,15
Vazão Mássica (Kg/s)	2,0
Fração Molar Água	0,55
Fração Molar Etanol	0,45
Diâmetro (m)	1,5
Comprimento (m)	2,0
Taxa de calor (kW)	20,13
C.C. Tipo 2	

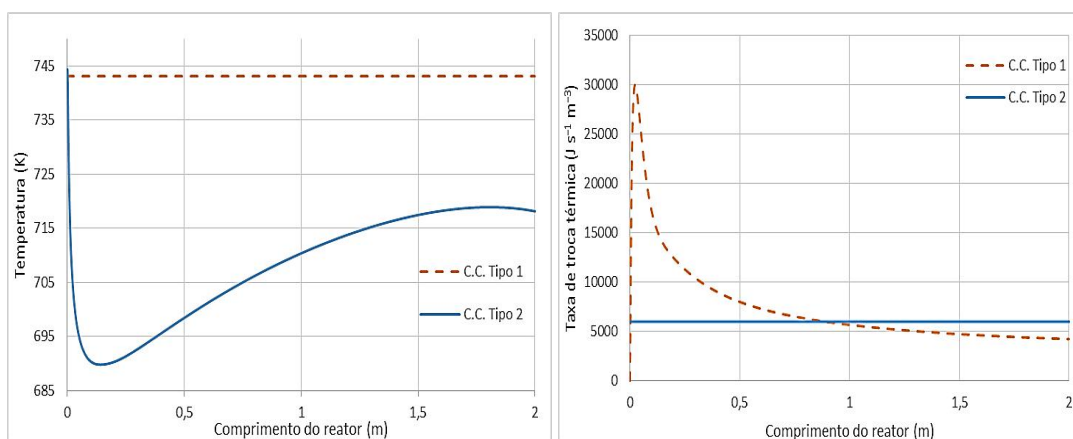
Os parâmetros da modelagem se basearam no trabalho de MAIA (2015) e o modelo proposto corresponde ao modelo bidimensional estacionário sem dispersão axial, considerando diferentes tipos de condição de contorno na parede do reator dada pelas Equações 3.27 e 3.28.

Na Figura 4.5 é apresentado o perfil de temperatura na parede do reator para as condições de contorno distintas, evidenciando que dependendo da condição na fronteira do problema, existem soluções diferentes para o mesmo sistema de equações diferenciais.

A condição de contorno de primeiro tipo exige um sistema complexo de fornecimento de calor para que haja a manutenção da temperatura constante na parede do reator, uma vez que a taxa de troca térmica da camisa deverá acompanhar a taxa reacional ao longo de toda a parede do equipamento. Esse efeito pode ser observado na Figura 4.5b, pois o calor fornecido ao reator é maior nas posições iniciais, onde se encontram taxas de reação elevadas.

A condição de contorno de Neumann representa um sistema de abastecimento de calor mais simplificado, já que a taxa de troca térmica se mantém constante ao longo de todo o reator, enquanto a temperatura na parede do reator se altera conforme a reação se

sucedendo ao longo do equipamento. Por essa razão, a proposta de condição de contorno radial de segundo tipo é usualmente utilizada nos balanços de energia, como sugerida na bibliografia da Seção 2.5.1. A igualdade de fluxo térmico na camisa do reator indica o fenômeno físico plausível, como exibido na Figura 4.5a, em que no início do reator o calor da reação absorvido supera a transferência de calor, mas com a diminuição da taxa reacional a troca térmica passa a elevar a temperatura do fluido reacional.



(a) Perfil de temperatura na parede do reator

(b) Perfil de troca térmica do reator

Figura 4.5 – Análise energética para as diferentes condições de contorno.

Simular a modelagem bidimensional se mostrou importante no projeto de reatores de leito fixo com transferência de calor porque o modelo com duas dimensões permite avaliar a distribuição e a eficiência do calor fornecido ao reator pelo trocador de calor. Na Figura 4.6 percebe-se que o aquecimento dado pela troca térmica não atinge todas as regiões do reator, por este motivo os reatores de leito fixo não-adiabáticos geralmente são constituídos de equipamentos multitubulares, com o intuito de aumentar a eficiência da distribuição de calor ao longo do raio.

A utilização da condição de contorno de Dirichlet também trouxe algumas instabilidades para a simulação do reator quando a temperatura especificada na parede do equipamento se afastava muito da temperatura do fluido reacional na alimentação.

Como a troca térmica no reator piloto é realizada através de uma resistência elétrica, resultando num aquecimento com taxa de transferência de calor constante, a condição de contorno do segundo tipo foi escolhida para determinar as soluções dos modelos subsequentes.

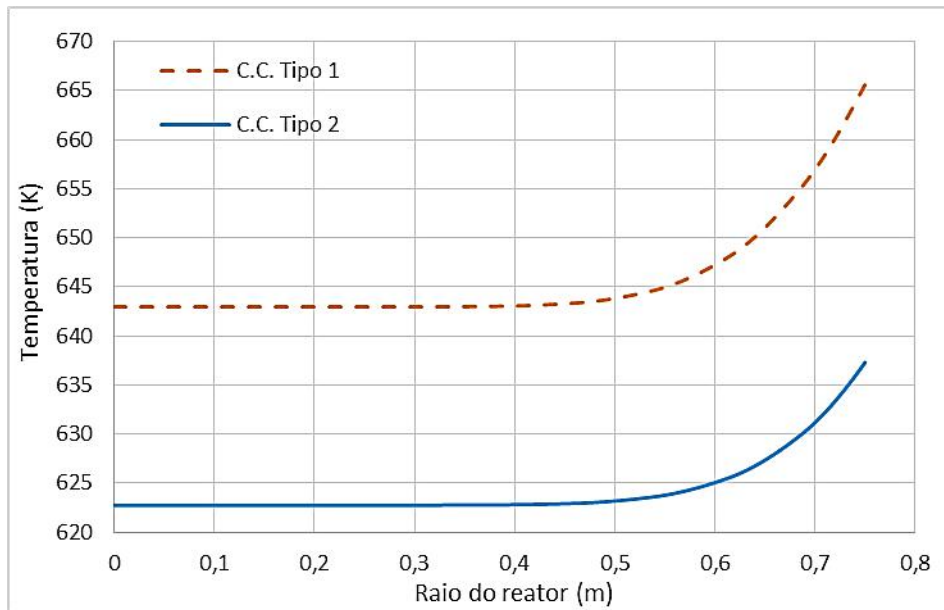


Figura 4.6 – Perfil de temperatura radial na saída do reator hipotético.

4.4. Estimação dos parâmetros do modelo estacionário

Os parâmetros estimados compreendem os cinco fatores pré-exponenciais das reações ($k_{0,j}$) e a taxa de troca térmica fornecida ao reator (q) já que no reator piloto o aquecimento do processo é realizado por uma resistência elétrica com informações desconhecidas.

Os dados experimentais utilizados na estimação abrangem uma triplicata das composições e temperatura na saída do reator, como uma das composições está definida pela restrição algébrica, o número de pontos experimentais é igual a sete. O cálculo do grau de liberdade é feito através da diferença entre o número de pontos experimentais e o número de parâmetros estimados, conseqüentemente o grau de liberdade do problema de estimação é igual a um (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$GL = NE - NP \quad (4.6)$$

Como a função objetivo do método de estimação de parâmetros compreende a métrica dos mínimos quadrados ponderados, o processo de otimização pode ser avaliado através do teste χ^2 (SCHWAAB e PINTO, 2007). Dado grau de liberdade igual a um e intervalo de confiança de 95%, a função objetivo do problema de minimização se encontrou dentro do intervalo proposto, atestando a eficiência da estimação.

$$0,00098 < F_{Obj} = 0,1065 < 5,024 \quad (4.7)$$

A matriz de covariância dos parâmetros é importante na análise estatística da estimação. Seu cálculo é gerado através da matriz Hessiana (determinada através da aproximação quasi-newton) do procedimento de otimização, da mesma forma apresentada na Seção 3.6.4 através da Equação 3.113. O resultado desse cálculo está apresentado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Matriz de covariância dos parâmetros.

	$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	q
$k_{0,1}$	0,00055	-0,00082	0,00090	0,00016	0,00239	-0,00083
$k_{0,2}$	-0,00082	0,00336	-0,00178	0,00041	0,00141	0,00166
$k_{0,3}$	0,00090	-0,00178	0,00252	0,00066	0,00200	-0,00150
$k_{0,4}$	0,00016	0,00041	0,00066	0,00087	0,00335	-0,00007
$k_{0,5}$	0,00239	0,00141	0,00200	0,00335	0,06551	-0,00342
q	-0,00083	0,00166	-0,00150	-0,00007	-0,00342	0,00186

Com a matriz de covariância, calcula-se os desvios padrões dos parâmetros através da raiz quadrada da diagonal principal dessa matriz e define-se a matriz de correlação dos parâmetros segundo a Equação 3.114.

A matriz de correlação de parâmetros indica as influências que os parâmetros possuem entre si. Caso o índice seja superior a 0,9, talvez a reparametrização do modelo seja necessária, reduzindo a quantidade de parâmetros. Quanto mais próximo de zero, menor é a interferência entre os parâmetros e mais confiável se torna o processo de estimação (SCHWAAB e PINTO, 2007).

A Tabela 4.9 apresenta a matriz de correlação paramétrica do processo de estimação, mostrando que os parâmetros não estão correlacionados entre si e que o processo de estimação de parâmetros atingiu resultados satisfatórios. A correlação paramétrica de maior magnitude está relacionado ao fator pré-exponencial da reação 1 ($k_{0,1}$) e a taxa de troca térmica (q) porque os impactos desses parâmetros no modelo são significativos, $k_{0,1}$ pertence à principal reação do processo de desidratação catalítica do etanol e a taxa de troca térmica influencia na temperatura de uma reação altamente endotérmica.

Tabela 4.9 – Matriz de correlação paramétrica.

	$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	$k_{0,3}$	$k_{0,4}$	$k_{0,5}$	q
$k_{0,1}$	1,00	-0,60	0,76	0,23	0,40	-0,82
$k_{0,2}$	-0,60	1,00	-0,61	0,4	0,10	0,67
$k_{0,3}$	0,76	-0,61	1,00	0,45	0,16	-0,69
$k_{0,4}$	0,23	0,24	0,45	1,00	0,44	-0,05
$k_{0,5}$	0,40	0,10	0,16	0,44	1,00	-0,31
q	-0,82	0,67	-0,69	-0,05	-0,31	1,00

Para calcular o intervalo de confiança dos parâmetros, utiliza-se o desvio padrão correspondente e o t da distribuição t de Student de acordo com a Equação 3.116. O grau de liberdade para o teste t de Student é calculado através da Equação 4.8.

$$GL^t = NE - 1 \quad (4.8)$$

O valor de t considerado foi de 2,447, determinado para um intervalo de confiança de 95% e grau de liberdade igual a seis.

Na Tabela 4.10 estão os valores dos parâmetros estimados e seus respectivos intervalos de confiança.

Tabela 4.10 – Parâmetros estimados e seus intervalos de confiança.

Parâmetro	Unidade	Limite Inferior	Valor médio	Limite Superior
$k_{0,1}$	$m^3/(kg\ s\ K)$	$1,172 \times 10^4$	$1,230 \times 10^4$	$1,287 \times 10^4$
$k_{0,2}$	$m^6/(kg\ mol\ s\ K^2)$	$1,160 \times 10^{-5}$	$1,302 \times 10^{-5}$	$1,444 \times 10^{-5}$
$k_{0,3}$	$m^3/(kg\ s\ K)$	$2,058 \times 10^{+1}$	$2,181 \times 10^{+1}$	$2,303 \times 10^{+1}$
$k_{0,4}$	$m^3/(kg\ s\ K)$	$1,139 \times 10^{-2}$	$1,211 \times 10^{-2}$	$1,283 \times 10^{-2}$
$k_{0,5}$	$m^6/(kg\ mol\ s\ K^2)$	$4,366 \times 10^{-6}$	$4,992 \times 10^{-6}$	$5,618 \times 10^{-6}$
q	$J/(s\ m^3)$	$1,324 \times 10^{+2}$	$1,430 \times 10^{+2}$	$1,535 \times 10^{+2}$

Todos os parâmetros estimados são significativos uma vez que nos intervalos de confiança não há a presença do valor nulo para nenhum parâmetro, ou seja, tanto o limite superior quanto o inferior apresentam sinal positivo. O intervalo de confiança com maior variação corresponde ao fator pré-exponencial da reação 5 (Dimerização do eteno) com 12% de diferença entre o valor médio e as extremidades.

Na Tabela 4.11 é feita a comparação do resultado da simulação com os parâmetros estimados e a condição na saída do reator piloto. Todos os dados do modelo estão inseridos no intervalo de confiança dos valores experimentais.

Tabela 4.11 – Comparação do modelo com os dados experimentais.

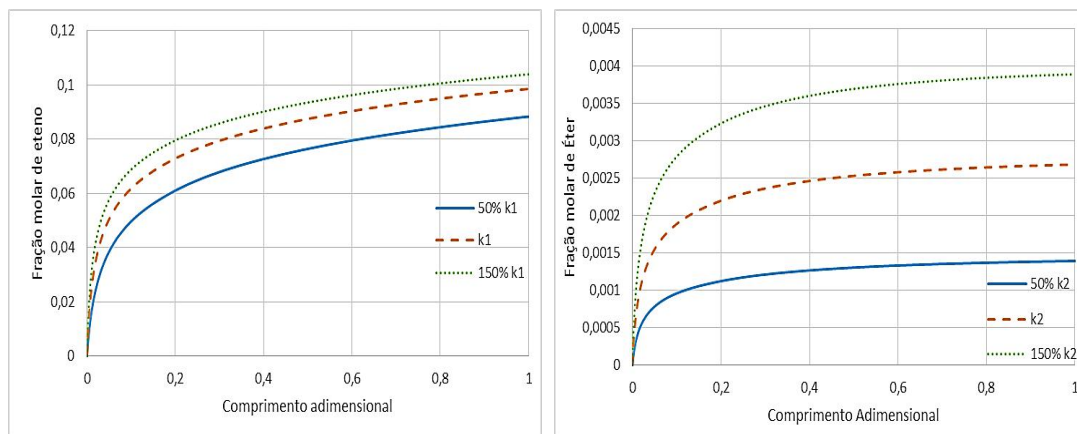
Variável	Modelo	Limite Inferior	Experimento	Limite Superior
z_1	0,8780	0,8745	0,8774	0,8803
z_2	0,0988	0,0984	0,0988	0,0992
z_3	0,0185	0,0168	0,0190	0,0212
z_4	0,0027	0,0025	0,0027	0,0029
z_5	0,0009	$8,4 \times 10^{-4}$	0,0009	$9,6 \times 10^{-4}$
z_6	0,0009	$8,4 \times 10^{-4}$	0,0009	$9,6 \times 10^{-4}$
z_7	0,0002	$1,9 \times 10^{-4}$	0,0002	$2,1 \times 10^{-4}$
θ	0,8654	0,8554	0,8654	0,8754

A análise de sensibilidade dos parâmetros tem como objetivo identificar o nível da influência que os parâmetros estimados possuem sobre o modelo. Com exceção do

parâmetro $k_{0,4}$, todos os outros parâmetros reacionais foram avaliados através do perfil axial de algum produto envolvido em sua reação, enquanto o fator pré-exponencial da reação 4 utilizou como referência o comportamento axial de um reagente porque o impacto da reação 4 no éter etílico é visualmente melhor que nos produtos dessa reação.

O fator pré-exponencial $k_{0,1}$ com um aumento de 50% elevou a composição do eteno na saída do reator em 5%, enquanto a redução de 50% do parâmetro resultou na redução de 10% da fração molar desse componente, como observado na Figura 4.7a.

Assim como o esperado, o fator pré-exponencial $k_{0,2}$ tem uma relação diretamente proporcional ao produto de sua reação. A perturbação positiva e negativa de 50% do parâmetro impactou, respectivamente, no aumento de 45% e na redução de 48% de éter etílico na saída do reator como observado na Figura 4.7b. Da mesma forma, na Figura 4.8a, o fator pré-exponencial $k_{0,3}$ influenciou na composição do acetaldeído no final do reator, elevando em 49% e reduzindo em 50% de acordo com as perturbações no parâmetro.



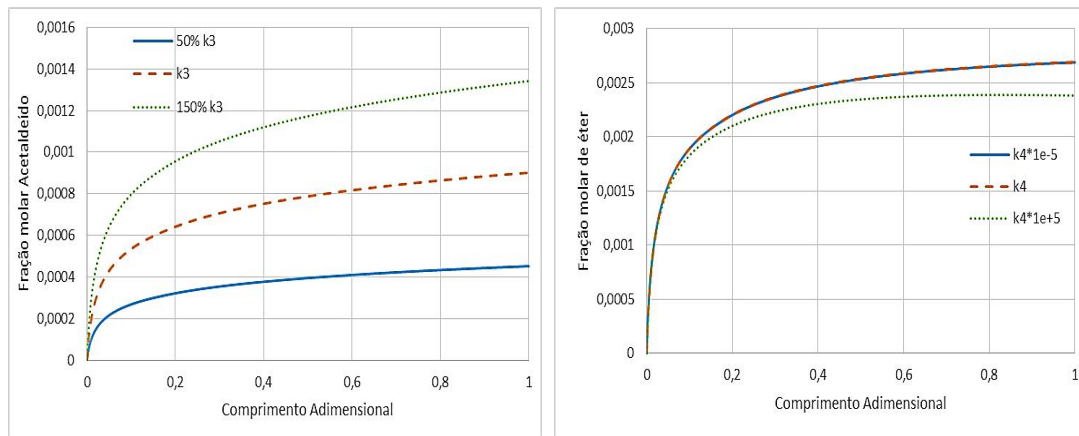
(a) Análise de sensibilidade do parâmetro $k_{0,1}$.

(b) Análise de sensibilidade do parâmetro $k_{0,2}$.

Figura 4.7 – Análise de sensibilidade dos parâmetro $k_{0,1}$ e $k_{0,2}$.

O comportamento da composição do reagente com o fator pré-exponencial é inversamente proporcional, por essa razão, o aumento do parâmetro $k_{0,4}$ implicou na redução do perfil da fração de éter. O fator pré-exponencial $k_{0,4}$ também apresentou a menor sensibilidade paramétrica, visto que altas interferências no valor do parâmetro promoveram pequenas diferenças no resultado do modelo. Na Figura 4.8b, comprova-se que o aumento em cinco ordens de grandeza do parâmetro resultou na queda de apenas

11% na concentração de éter na saída do reator, enquanto a redução significativa de $k_{0,4}$ sequer influenciou na modelagem do processo.

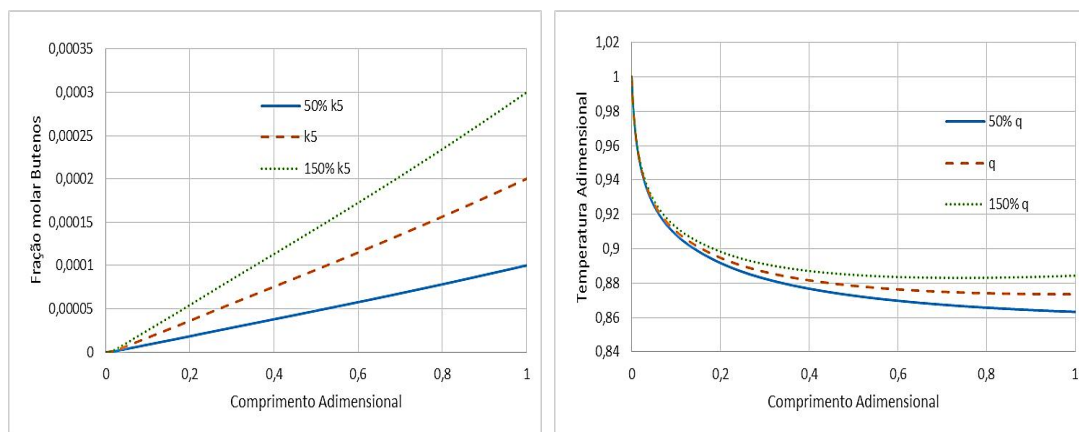


(a) Análise de sensibilidade do parâmetro $k_{0,3}$.

(b) Análise de sensibilidade do parâmetro $k_{0,4}$.

Figura 4.8 – Análise de sensibilidade dos parâmetros $k_{0,3}$ e $k_{0,4}$.

Na Figura 4.9a, o fator pré-exponencial $k_{0,5}$ seguiu a tendência dos três primeiros parâmetros analisados, cuja elevação do seu valor em 50% significou o aumento de 50% na produção de butenos, enquanto a redução do parâmetro pela metade diminuiu a formação do alceno em 50%. A taxa de calor fornecida ao reator é diretamente proporcional à temperatura do sistema, como constatado na Figura 4.9b em que a temperatura na saída do reator variou em 1,2% para as duas modificações na taxa de transferência de calor.



(a) Análise de sensibilidade do parâmetro $k_{0,5}$.

(b) Análise de sensibilidade do parâmetro q .

Figura 4.9 – Análise de sensibilidade dos parâmetros $k_{0,5}$ e q .

4.5. Simulação do processo

Nessa seção são apresentados os resultados da simulação do reator de leito fixo com transferência de calor. Esses resultados comparam o estado estacionário para duas condições distintas, a primeira desconsidera a difusão axial, enquanto a segunda pressupõe a presença dos efeitos de mistura ao longo do comprimento do reator, além disso, avalia-se a dinâmica das variáveis do reator.

Para justificar a necessidade da discretização radial, o critério de MEARS (1971), apresentado na Seção 2.5.1 na Equação 2.47, afirma que as imprecisões da taxa são desprezíveis desde que a seguinte desigualdade seja verdadeira:

$$F_{M1}(z) = \frac{\sum(|\Delta H_j| R_j) D^2}{k_H T(z, 1)} \quad (4.9)$$

$$F_{M2}(z) = \frac{1.6RT(z, 1)}{E_{a,1}} \quad (4.10)$$

$$F_{M1} < F_{M2} \quad (4.11)$$

O critério de MEARS (1971) foi calculado ao longo do comprimento do reator piloto e apresentado na Figura 4.10. As elevadas taxas reacionais no início do reator superam o efeito de difusão térmica radial ($F_{M1} > F_{M2}$), conseqüentemente desprezar os efeitos radiais pode resultar em erros consideráveis nos comprimentos iniciais do reator.

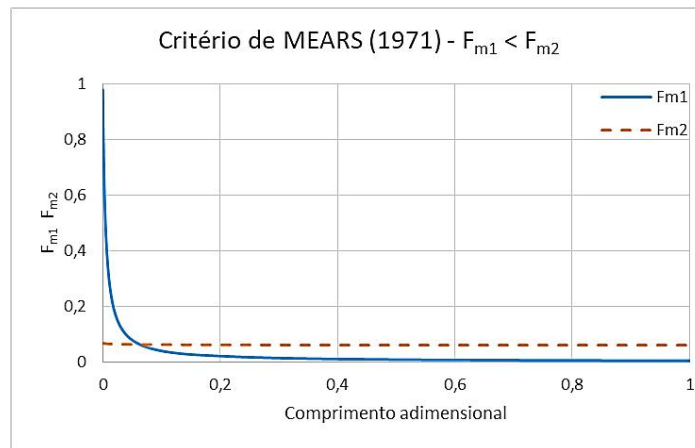


Figura 4.10 – Critério de MEARS (1971) ao longo do reator piloto.

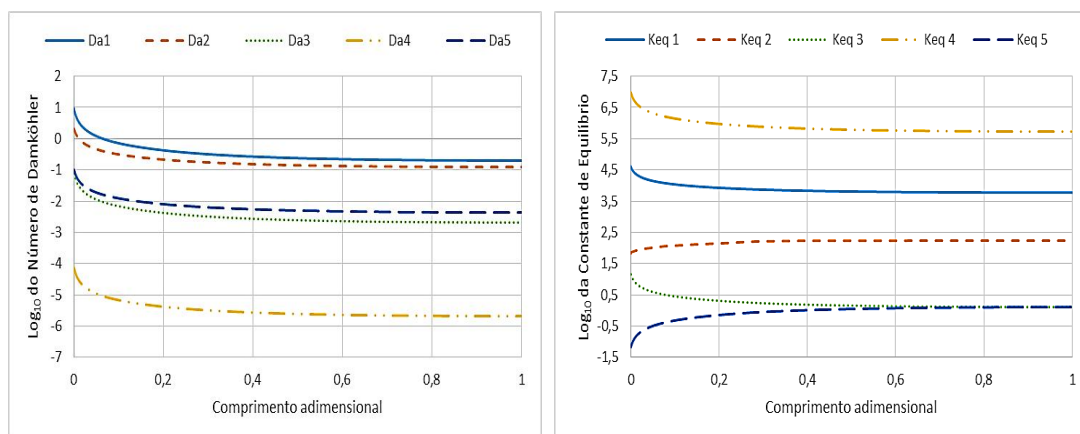
4.5.1. Modelo estacionário

Nessa parte são avaliados os perfis axiais e radiais do reator em que o estado estacionário sem difusão axial corresponde ao modelo utilizado na estimação dos parâmetros e o estado estacionário com a dispersão axial é obtido através do modelo dinâmico proposto na Seção 3.2.

No processo de desidratação do etanol a reação 1, de desidratação intramolecular do etanol, ocorre de forma mais pronunciada quando comparada às outras reações consideradas no modelo, justificado pelos valores superiores do número de Damköhler e da constante de equilíbrio termodinâmica, nas Figuras 4.11a e 4.11b respectivamente. O aumento da temperatura no reator favorece a reação 1, através da contribuição cinética dada pela equação de Arrhenius e da contribuição termodinâmica em que a elevação da temperatura favorece a reação no sentido endotérmico. Por essa razão, o caráter global do processo é caracterizado como endotérmico nas condições operacionais estabelecidas. Em função do alto valor da constante de equilíbrio da reação de desidratação intramolecular, essa reação também pode ser considerada praticamente irreversível.

Basicamente o que difere os números de Damköhler para cada reação são as constantes cinéticas: o fator pré-exponencial e a energia de ativação. Na Figura 4.11a, percebe-se que o número de Damköhler da reação 4 representa a menor contribuição cinética entre as reações envolvidas, mesmo sua reação sendo a mais espontânea nas condições operacionais. Por essa razão o fator pré-exponencial $k_{0,D4}$ apresentou a menor sensibilidade entre os parâmetros, mostrando que o fator cinético da reação 4 é limitante no processo de desidratação do etanol. O número de Damköhler também mostra como a velocidade reacional é superior na entrada do reator, justificado pelas condições favoráveis ao processo no início.

O aumento da constante de equilíbrio para a reação 2 e 5 com a diminuição da temperatura ao longo do leito indica o caráter exotérmico dessas reações.



(a) Perfil logarítmico do número de Damköhler.

(b) Perfil logarítmico da constante de equilíbrio termodinâmico

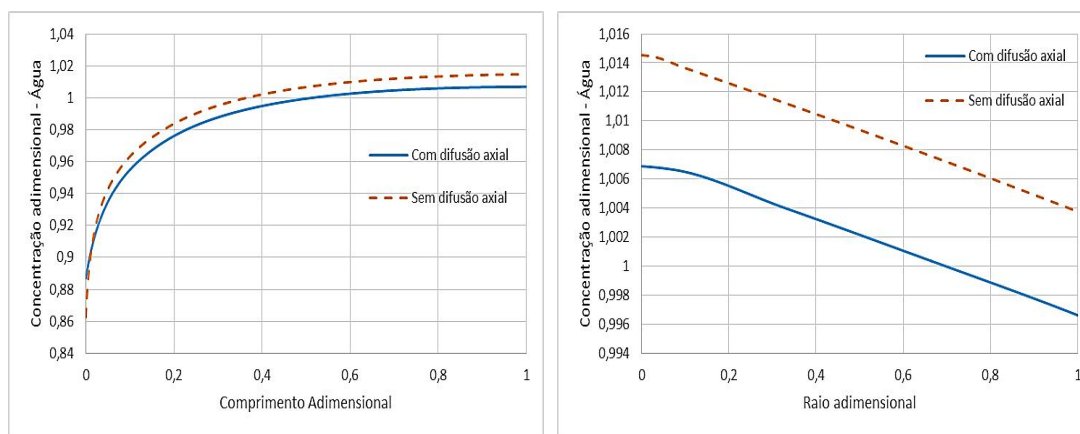
Figura 4.11 – Análise cinética – termodinâmica do processo.

Na Figura 4.12a é apresentado o perfil de concentração adimensional da água ao longo do comprimento do reator em que o aumento da quantidade de água é ocasionado pela reação 1 visto que a desidratação intramolecular do etanol gera como produtos o etileno e água.

Embora o número de Peclet mássico axial possibilite a desconsideração dos efeitos dispersivos axiais, o reator de leito fixo do processo possui alta taxa reacional na entrada do reator que garante um gradiente de concentração considerável na fronteira. Portanto, há uma diferença considerável entre as concentrações iniciais dos modelos avaliados. A concentração da água do modelo com difusão na entrada do reator teve diferença relativa positiva de 2,7% quando comparado ao modelo sem dispersão.

O perfil radial da concentração de água no final do reator é apresentado na Figura 4.12b cuja tendência de redução da concentração é justificada pela diminuição da taxa reacional e aumento da temperatura próxima a parede do reator que faz com que a concentração total do sistema diminua. A diferença relativa ao longo do raio para a concentração de água não ultrapassa 1% para os dois modelos.

O modelo estacionário considerando a difusão axial alcançou 87% de conversão do etanol e o modelo estático sem dispersão axial atingiu 84% de conversão, índices baixos quando comparados aos processos industriais que alcançam níveis próximos da conversão completa do álcool etílico.



(a) Perfil axial da concentração de água no centro do reator

(b) Perfil radial da concentração de água no final do reator.

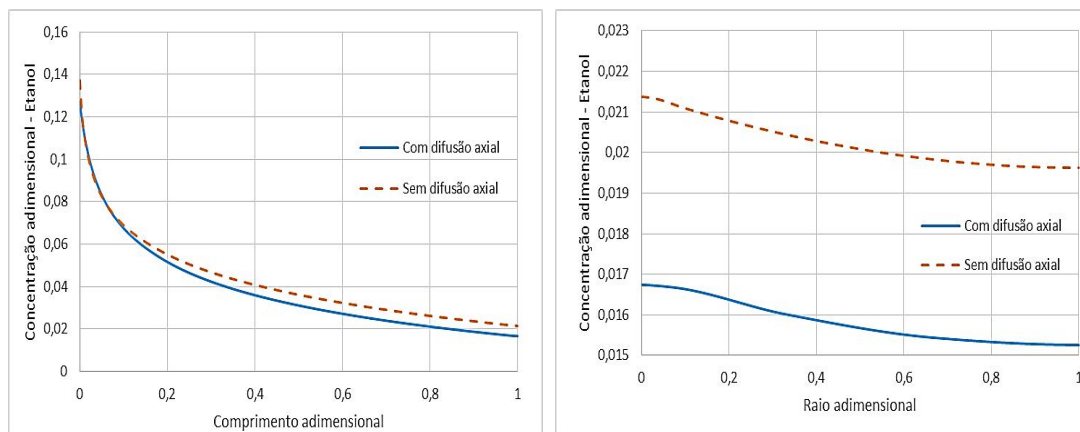
Figura 4.12 – Perfis de concentração da água.

Na Figura 4.13a, observa-se que grande parte do etanol é consumido antes de 20% do comprimento do leito. Como o consumo do etanol pela reação 1 é muito grande na entrada do reator, a queda da temperatura, característica do processo endotérmico, provoca a diminuição da taxa reacional que depende de elevadas condições energéticas.

No caso do etanol, a diferença relativa na entrada do reator entre os modelos com e sem dispersão apresentou índice de 7,5%, utilizando o modelo sem dispersão como referência. O gradiente de concentração no início do reator faz com que a concentração de etanol diminua na alimentação porque parte é transferida para dentro do vaso por difusão.

O perfil radial de concentração do etanol apresentado na Figura 4.13b mostra ter um consumo levemente maior que no centro do reator ocasionado pelo aumento da taxa da reação 1 ao se aproximar da parede, conseqüentemente, o perfil de eteno vai apresentar uma elevação da produção na mesma região.

Como a reação 1 se destaca no processo de desidratação catalítica do etanol, o perfil de produção do etileno vai acompanhar o consumo de etanol, Figuras 4.14a e 4.14b. Embora o eteno é reagente para a formação de butenos, a produção de etileno através da desidratação intramolecular do álcool etílico é a reação preferencial.

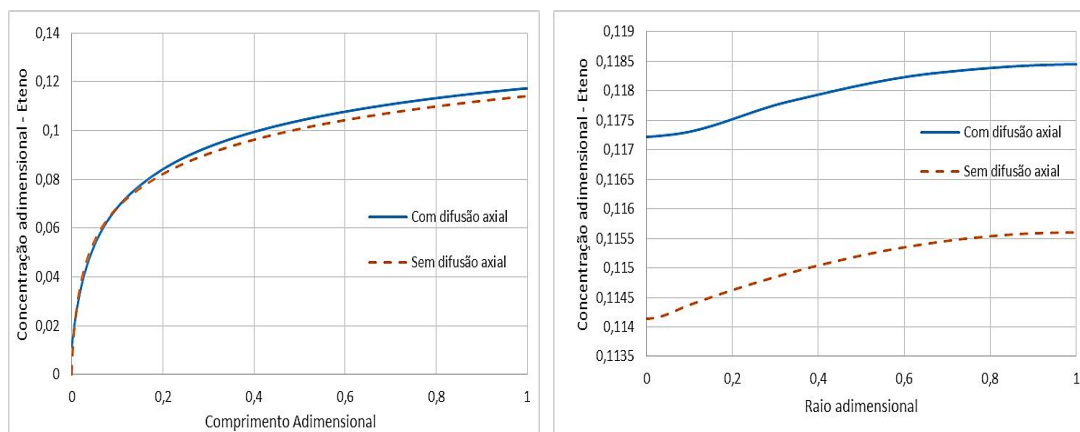


(a) Perfil axial da concentração de etanol no centro do reator.

(b) Perfil radial da concentração de etanol no final do reator.

Figura 4.13 – Perfis de concentração do etanol.

O éter etílico é formado pela reação 2 com o segundo maior número de Damköhler e com constante de equilíbrio que aumenta ao longo do leito, visto que a reação é exotérmica. Além disso, o etoxietano é consumido pela reação 4, porém essa reação tem limitações cinéticas. Por essas razões, verifica-se na Figura 4.15a, a produção do éter etílico ao longo do comprimento do reator.



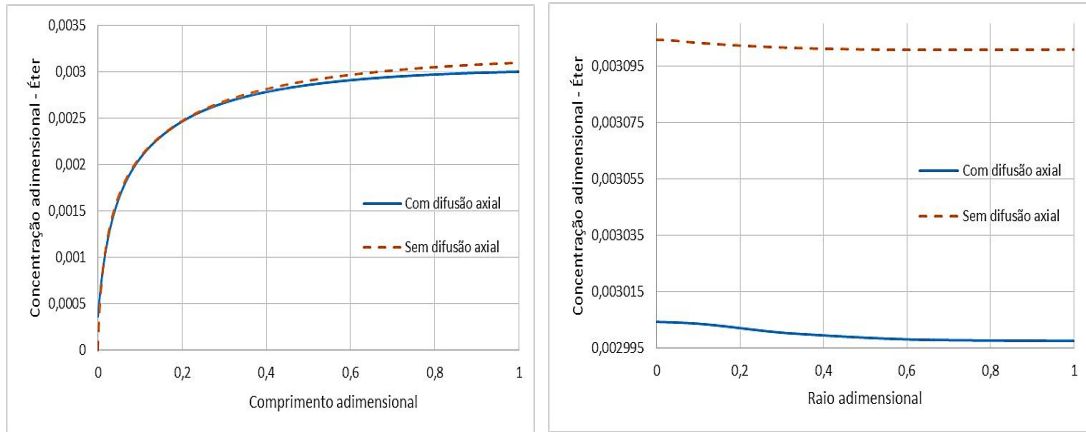
(a) Perfil axial da concentração de eteno no centro do reator.

(b) Perfil radial da concentração de eteno no final do reator.

Figura 4.14 – Perfis de concentração do eteno.

Novamente a consideração do efeito difusivo na entrada do reator estabeleceu uma diferença significativa entre a concentração do composto no contorno. Nesse caso, a formação de éter etílico no início do reator gerou um gradiente de concentração no sentido contrário ao fluxo advectivo, logo, parte do éter produzido se mistura com a alimentação.

O perfil radial da concentração de éter na saída do reator teve modificações bem ínfimas com uma distribuição radial quase que uniforme, sendo representado pela Figura 4.15b.

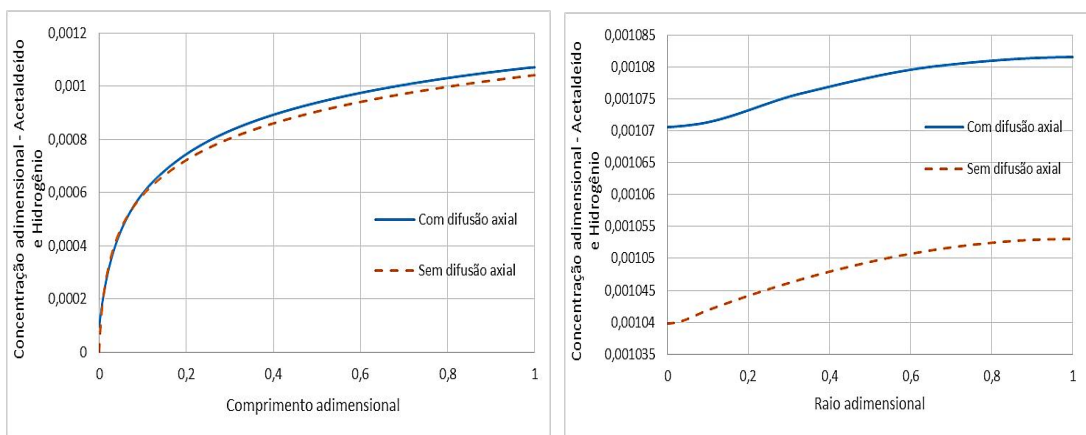


(a) Perfil axial da concentração de éter no centro do reator.

(b) Perfil radial da concentração de éter no final do reator.

Figura 4.15 – Perfis de concentração do éter etílico.

O acetaldeído e o hidrogênio compartilham da mesma equação de balanço de massa por componente, conseqüentemente, suas distribuições de concentração no reator serão idênticas caso não haja entrada desproporcional desses compostos. Ambos os compostos são formados na mesma reação e com mesma equivalência estequiométrica. Seus perfis axial e radial são representados respectivamente pelas Figuras 4.16a e 4.16b.



(a) Perfil axial da concentração de acetaldeído no centro do reator.

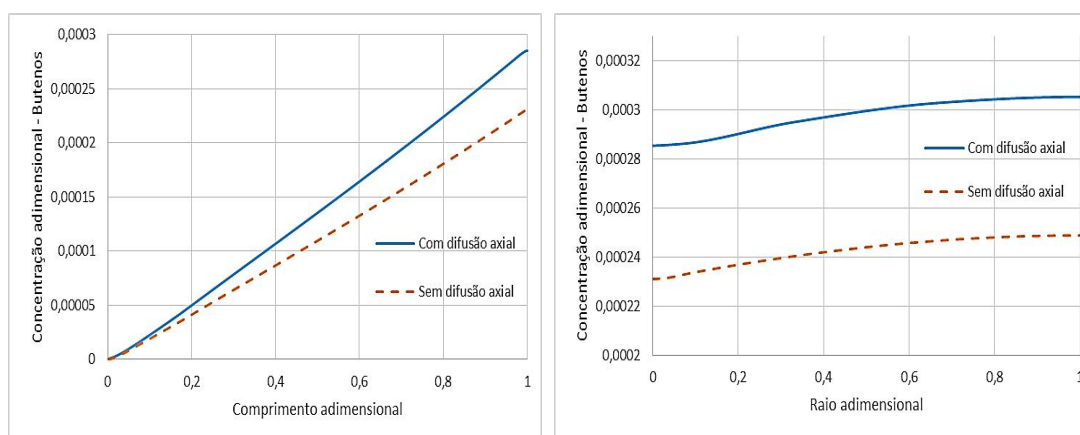
(b) Perfil radial da concentração de acetaldeído no final do reator.

Figura 4.16 – Perfis de concentração do acetaldeído/hidrogênio.

A distribuição axial da concentração de butenos, representada na Figura 4.17a, apresenta uma tendência linear que cresce conforme a concentração de eteno aumenta, visto que a formação desses alcenos é dada através da reação 5 com o etileno como reagente. Na Figura 4.17b, a concentração adimensional de butenos apresenta um comportamento radial suave para os dois modelos estáticos, praticamente constante ao longo do raio do reator.

Os efeitos difusivos na entrada do reator não são pronunciados para os compostos formados em pequenas quantidades, como os butenos, o acetaldeído e o hidrogênio.

Na Figura 4.18a, verifica-se que o processo global tem caráter endotérmico já que ambos os modelos apresentaram redução da temperatura ao longo do reator, sendo que o modelo com difusão axial teve queda de temperatura ao longo do reator de 11%, enquanto o modelo sem dispersão axial reduziu a temperatura em 13%. A transferência de calor fornecida ao reator piloto pela resistência elétrica não atingiu valores aceitáveis, afetando inclusive na conversão do etanol. Para fazer uma comparação, o reator adiabático do trabalho de DEMUNER (2016) apresentou uma queda de temperatura percentual de 15%, ou seja, a taxa de troca térmica do reator piloto é tão baixa que o equipamento se equipara à um reator adiabático.



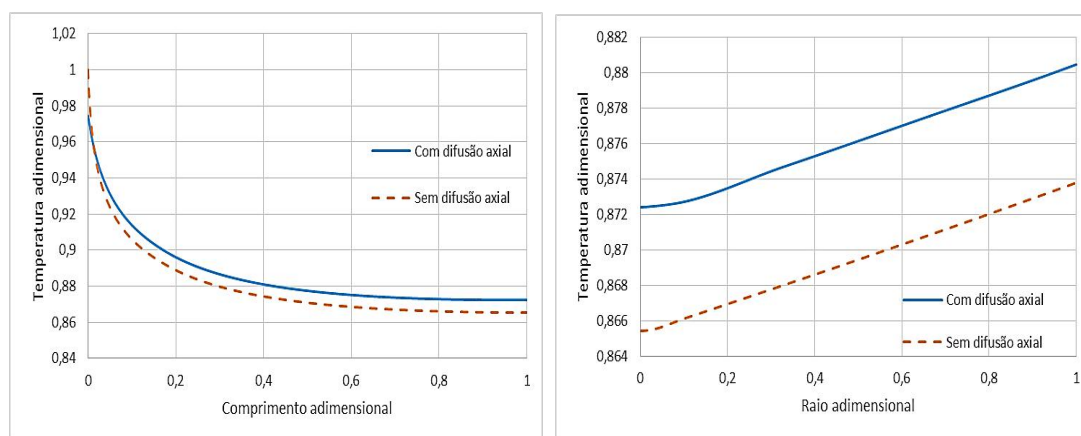
(a) Perfil axial da concentração de butenos no centro do reator.

(b) Perfil radial da concentração de butenos no final do reator.

Figura 4.17 – Perfis de concentração de butenos.

A distribuição radial de temperatura é adequada visto que toda a seção transversal possui influência do fluxo térmico radial, verificado na Figura 4.18b. O baixo valor do número de Peclet térmico radial indica que o reator terá uma boa distribuição de calor. A

diferença relativa entre temperatura na parede e a temperatura no centro do reator foi de aproximadamente 5°C.



(a) Perfil axial da Temperatura no centro do reator.

(b) Perfil radial da temperatura no final do reator.

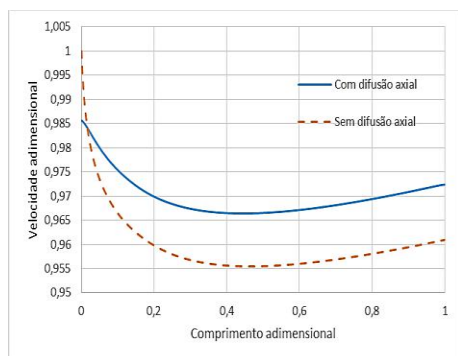
Figura 4.18 – Perfis de temperatura.

A maior diferença de temperatura entre os dois modelos se encontra na entrada do reator com valor aproximado de 20°C, ou seja, a consideração da dispersão térmica para esse reator é fundamental. O número de Peclet térmico axial, Tabela 4.2, também é um indício de que não se deve desconsiderar os efeitos de mistura na coordenada axial.

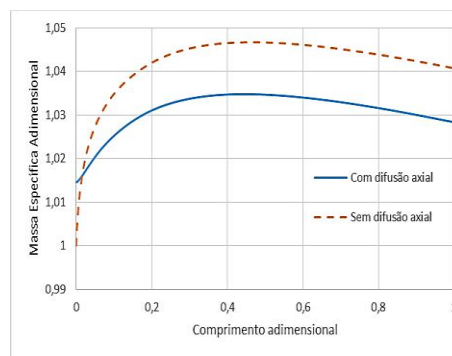
A velocidade e a massa específica, apresentados nas Figuras 4.19a e 4.19b respectivamente, possuem perfis inversos, justificado pela equação do balanço de massa global em que o produto dessas variáveis deve ser constante ao longo do comprimento do reator. O comportamento dessas variáveis está ligado à variação de volume, em que no início do reator a queda de temperatura diminui o volume reacional, reduzindo a velocidade axial e aumentando a massa específica. Conforme a taxa reacional diminui, os efeitos da queda de pressão elevam o volume da mistura, invertendo o comportamento da velocidade e da massa específica.

Os perfis radiais das variáveis velocidade, pressão e massa específica apresentaram valores desprezíveis e não foram incluídos.

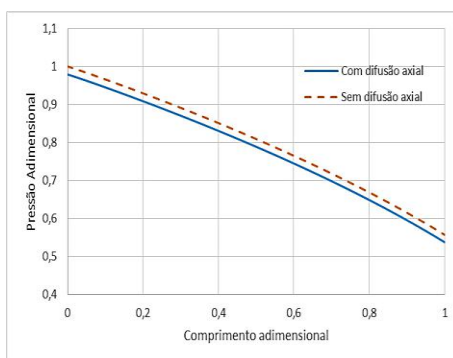
A pressão do sistema, mostrada na Figura 4.19c, diminuiu de forma aproximadamente linear devido à queda de pressão e a expansão volumétrica da mistura que ocorre no leito catalítico.



(a) Perfil axial da velocidade no centro do reator.



(b) Perfil axial da massa específica no centro do reator.



(c) Perfil axial da pressão no centro do reator.

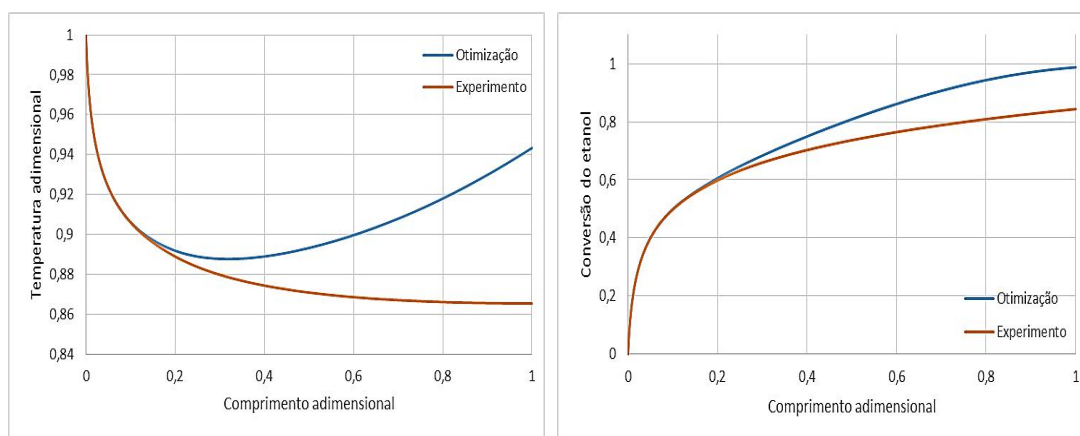
Figura 4.19 – Perfis axiais da velocidade, massa específica e pressão.

A taxa de troca térmica fornecida ao reator piloto no experimento não atingiu valores de conversão de etanol satisfatórios, com queda de temperatura atingindo índices de reatores adiabáticos. Com o intuito de melhorar a conversão do reator, foi realizada uma otimização para descobrir a taxa de troca térmica necessária para que a conversão do etanol alcançasse o valor de 99%.

O problema de otimização foi estruturado de forma bem simples, em que a função objetivo corresponde à conversão reacional de 99% do etanol com a restrição de que a carga térmica não deve ser inferior à taxa encontrada para os dados experimentais. Utilizando o modelo estacionário sem difusão axial com o algoritmo `fmincon` do matlab foi encontrado o valor de 938 W/m^3 para a taxa de fornecimento de calor adequada.

A taxa de troca térmica ótima resultou numa queda de temperatura no reator de aproximadamente 6%, em que na parte final do equipamento, a carga térmica da camisa conseguiu superar a taxa reacional, resultando num aumento de temperatura. Esse

comportamento pode ser observado na Figura 4.20a, enquanto a Figura 4.20b apresenta os perfis de conversão de etanol para os dois casos.



(a) Perfil de temperatura axial em $u=0$

(b) Perfil axial da conversão de etanol em $u=0$

Figura 4.20 – Comparação entre a simulação experimental e a condição ótima.

4.5.2. Modelo dinâmico

Com a utilização do método da colocação ortogonal para a direção axial, a resolução do modelo dinâmico convergiu, porém existe uma dependência muito forte das condições iniciais selecionadas.

Como previsto nos resultados anteriores, o modelo sem dispersão axial não representa bem as condições na entrada do reator, e apresenta algumas diferenças do modelo com a difusão ao longo do comprimento do reator. Essas diferenças afetam a condição inicial do problema dinâmico e traz oscilações para a simulação. Para obter uma boa aproximação das condições iniciais consistentes, o modelo estacionário sem difusão axial foi utilizado e, na sequência, determinou uma estimativa para a condição inicial do reator e foi dado um degrau na temperatura na alimentação. A dinâmica com essa estimativa inicial apresentou instabilidade e oscilações nos tempos iniciais, porém a simulação atingiu o estado estacionário e com esses dados uma nova simulação dinâmica foi inicializada com condições consistentes.

O estado estacionário do modelo com difusão axial foi determinado através do tempo em que o modelo dinâmico alcançou o estado estacionário com um degrau positivo

na temperatura na entrada do reator, correspondente a 20 unidades de tempo adimensional.

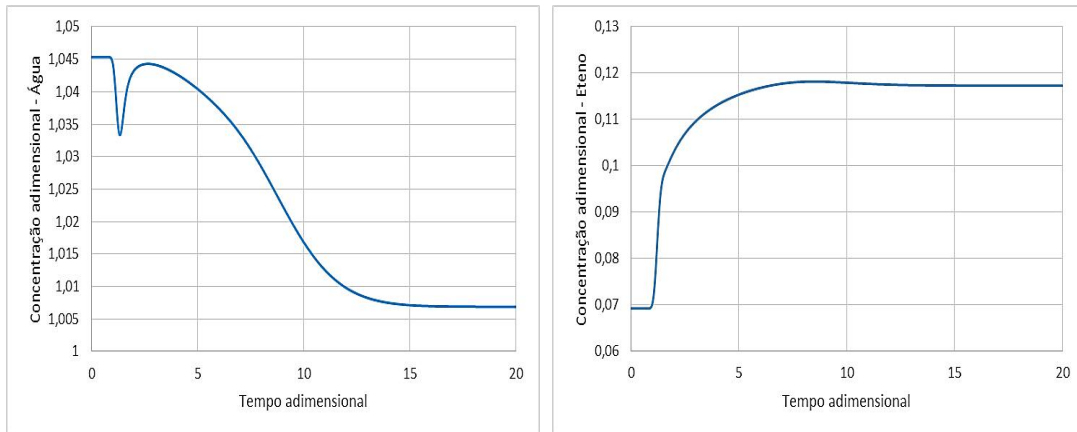
A dinâmica de todas as variáveis foi avaliada em $z=1$ para a coordenada axial (final do reator) e $u=0$ para a coordenada radial (centro do reator). Na simulação transiente, o degrau positivo da temperatura na alimentação do reator demora aproximadamente uma unidade de tempo adimensional para influenciar nas condições de saída do processo, constatando que o tempo de residência do reator foi utilizado para adimensionar a variável temporal.

Apesar do aumento da temperatura na entrada do reator favorecer o sentido de formação de água, o comportamento transiente observado na Figura 4.21a mostra o contrário. Esse fenômeno é justificado pela forte dependência da concentração do sistema com a temperatura, estabelecida pela equação de estado. Nas condições operacionais do reator, a composição da água supera 80%, conseqüentemente esse composto acompanha o perfil da concentração total do sistema, cuja relação é inversa com a temperatura.

A concentração da água apresentou um pico para baixo nos tempos iniciais porque existem dois fatores que influenciam em sua concentração de forma inversa. Como descrito anteriormente, a concentração da água tem forte influência com a temperatura dada sua elevada composição e ao mesmo tempo é produto de três reações do processo. Conseqüentemente, existe uma disputa entre os efeitos de formação de água no processo e de redução de temperatura.

A elevação da temperatura na entrada do reator favorece a produção de eteno, em vista do caráter endotérmico do processo de desidratação catalítica do etanol, como constatado na Figura 4.21b. A dinâmica do eteno também é mais rápida, atingindo o regime permanente com dez unidades de tempo adimensional.

Se temperaturas mais altas favorecem a formação de eteno, o consumo do etanol também será superior. Portanto, o perfil transiente da concentração de etanol, na Figura 4.22a, será aproximadamente o comportamento inverso do perfil dinâmico do eteno, pois os subprodutos do processo são produzidos em níveis inferiores quando comparados ao etileno.

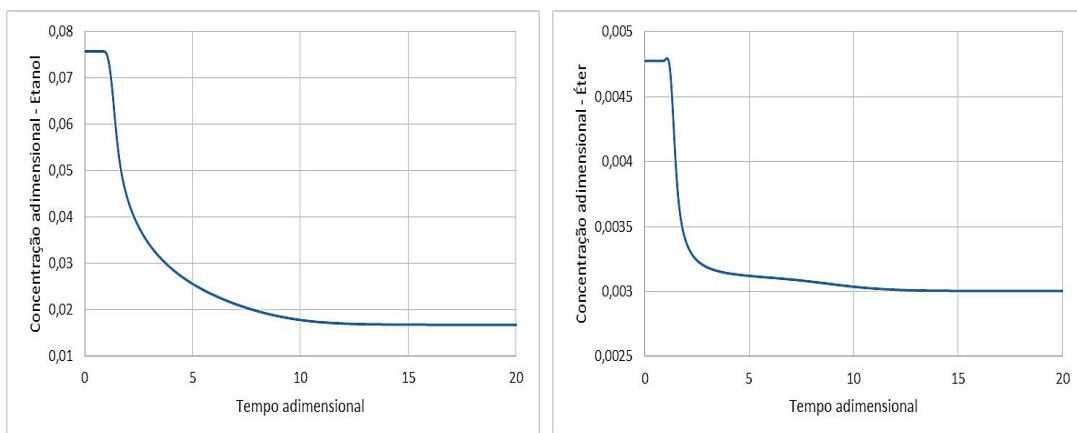


(a) Perfil dinâmico da concentração de água

(b) Perfil dinâmico da concentração de eteno

Figura 4.21 – Dinâmica das concentrações de água e eteno em $z=1$ e $u=0$.

O éter etílico é o subproduto com maior formação, afetando diretamente na produção de eteno. Na Figura 4.22b, verifica-se a diminuição da concentração de éter etílico com o degrau positivo da temperatura, comportamento esperado já que houve elevação na concentração de eteno na saída do reator.



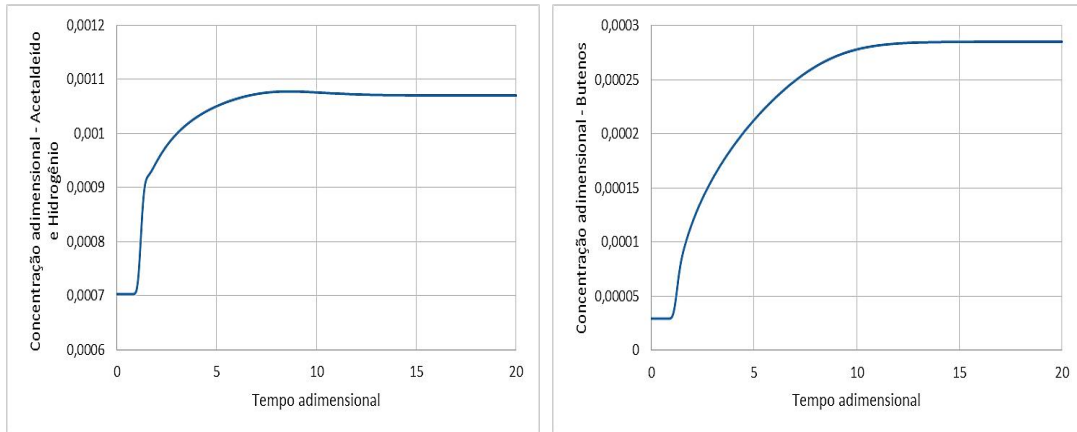
(a) Perfil dinâmico da concentração de etanol

(b) Perfil dinâmico da concentração de éter etílico

Figura 4.22 – Dinâmica das concentrações de etanol e éter etílico em $z=1$ e $u=0$.

A Figura 4.23a mostra o comportamento dinâmico da concentração dos compostos produzidos na reação de desidrogenação do etanol (reação 3). Por essa reação ser endotérmica, o aumento da temperatura favorece a formação do etanal e do hidrogênio.

Conforme Figura 4.23b, a modificação da temperatura na entrada do reator aumentou a produção de butenos, pois o degrau positivo na temperatura resultou em uma maior concentração de etileno, deslocando a reação 5 no sentido de formação de butenos.



(a) Perfil dinâmico da concentração de acetaldeído/hidrogênio

(b) Perfil dinâmico da concentração de butenos

Figura 4.23—Dinâmica das concentrações de acetaldeído e butenos em $z=1$ e $u=0$.

O perfil dinâmico da temperatura, apresentado na Figura 4.24, atinge o estado estacionário em torno de quinze unidades de tempo adimensional, em que a resposta é coerente com a perturbação na entrada do reator.

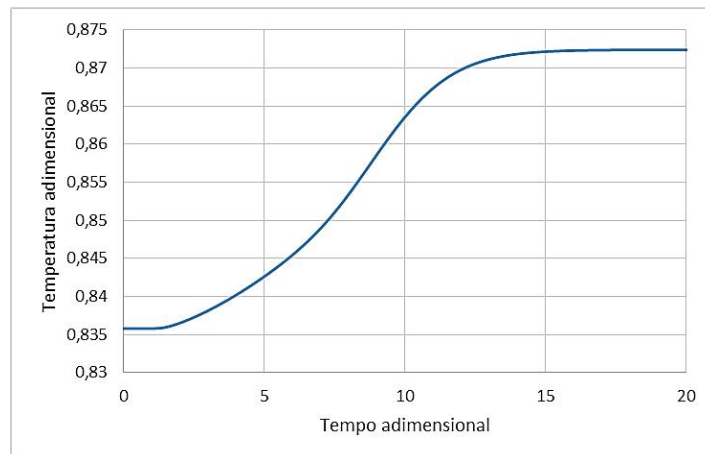


Figura 4.24 – Dinâmica da temperatura em $z=1$ e $u=0$.

Os compostos envolvidos no processo de desidratação catalítica do etanol apresentaram dinâmicas rápidas, alcançando o estado estacionário em aproximadamente dez unidades de tempo adimensional, com exceção da água que possui dinâmica mais lenta, assim como a variável temperatura.

4.6. Comparação do modelo bidimensional com modelos presentes na literatura

Os trabalhos de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) e MAIA (2015) foram utilizados como referência para a comparação com a modelagem bidimensional. KAGYRMANOVA *et al.* (2011) apresentaram dados experimentais e propôs um modelo heterogêneo bidimensional com reações químicas irreversíveis, considerando massa específica da mistura, velocidade axial, pressão e parâmetros fluidodinâmicos e termodinâmicos constantes ao longo do reator, enquanto MAIA (2015), baseado no reator anterior, utilizou um modelo pseudo-homogêneo unidimensional com reações químicas reversíveis, levando em consideração as variações na coordenada axial dos termos invariantes de KAGYRMANOVA *et al.* (2011).

O modelo bidimensional utilizado nas comparações corresponde à modelagem estacionária sem dispersão axial. Na Figura 4.25 é apresentado a diferença de temperatura entre a parede e o centro do reator piloto, no modelo bidimensional proposto neste trabalho. A diferença máxima se aproxima de 2°C, mostrando que o perfil radial de temperatura não possui um contraste acentuado, justificando a utilização da modelagem unidimensional para esse reator. O tamanho do diâmetro do reator, cujo valor é de 4 cm, facilita a distribuição radial de calor, corroborando com a utilização de reatores de leito fixo não-adiabáticos multitubulares.

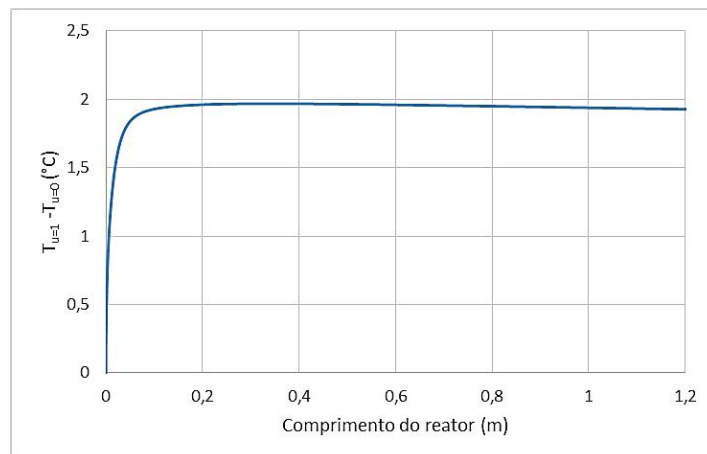


Figura 4.25 – Diferença de temperatura entre a parede e o centro ao longo do reator.

No experimento de KAGYRMANOVA *et al.* (2011), o perfil axial de temperatura no regime permanente é dado por 13 pontos experimentais. A Figura 4.26 compara o modelo bidimensional sem dispersão axial deste trabalho com o experimento e modelo heterogêneo obtido por KAGYRMANOVA *et al.* (2011). Os dados empregados na

simulação do reator estão presentes nos trabalhos de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) e de MAIA (2015), e para cada comparação foi utilizado os parâmetros estimados nas respectivas pesquisas.

É importante ressaltar que a posição radial dos termopares pode gerar erros dentro da faixa de 2°C, caso não exista precisão na instalação dos mesmos, ou seja, a abordagem bidimensional também auxilia na identificação e avaliação de possíveis erros sistemáticos experimentais.

Na Figura 4.26, o modelo bidimensional deste trabalho é representado pelo perfil axial nas fronteiras da coordenada radial. Os dados experimentais estão incluídos dentro dessa região delimitada, mostrando a eficiência da modelagem mesmo com os parâmetros de KAGYRMANOVA *et al.* (2011). Os resultados também são satisfatórios quando contrastados com a modelagem heterogênea da literatura, em que a Tabela 4.12 fornece uma comparação quantitativa na métrica dos mínimos quadrados.

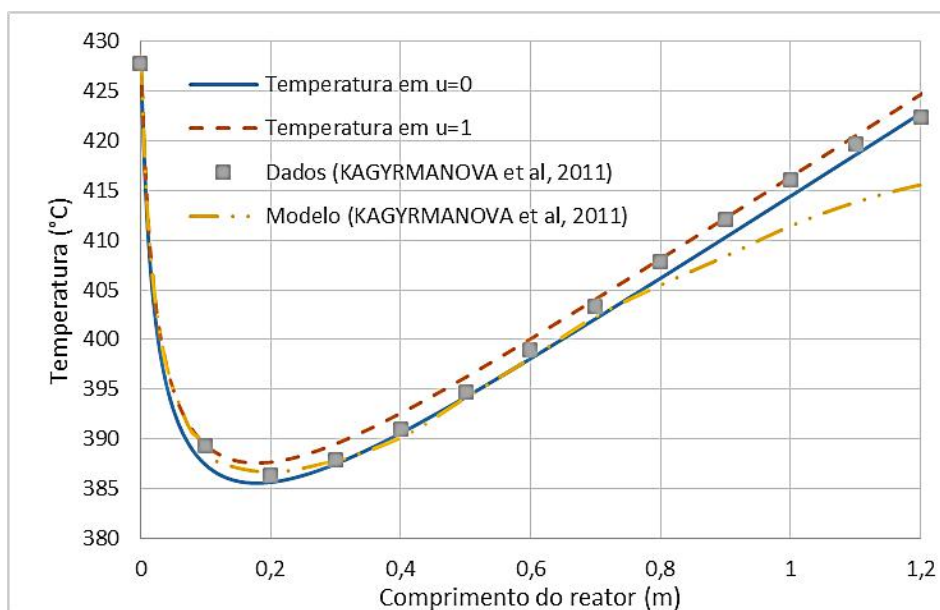


Figura 4.26 – Comparação com o perfil de temperatura de KAGYRMANOVA *et al.* (2011).

Tabela 4.12 – Resíduo da temperatura (KAGYRMANOVA *et al.*, 2011).

Variável	Experimento	Modelo em u=0	Modelo em u=1	Modelo (KAGYRMANOVA <i>et al.</i>)
T(0)	427,84	-0,10	-0,10	+0,69
T(0,1)	389,35	-1,91	-0,18	-2,10
T(0,2)	386,33	-0,70	+1,26	+0,37
T(0,3)	387,94	-0,41	+1,56	-0,09
T(0,4)	390,96	-0,29	+1,68	-0,80
T(0,5)	394,70	-0,36	+1,60	-0,54
T(0,6)	398,89	-0,62	+1,33	-0,73
T(0,7)	403,32	-1,01	+0,95	+0,97
T(0,8)	407,78	-1,35	+0,60	+2,45
T(0,9)	412,08	-1,49	+0,45	+3,76
T(1,0)	416,08	-1,31	+0,63	+3,42
T(1,1)	419,73	-0,77	+1,16	+6,07
T(1,2)	422,38	+0,77	+2,70	+6,77
$\sum_{k=1}^{13} (T_k^{Exp} - T_k^{Mod})^2$	0	12,88	21,71	121,98

Com os parâmetros estimados por KAGYRMANOVA *et al.* (2011), a modelagem bidimensional proposta neste trabalho apresentou melhor ajuste tanto para o perfil de temperatura axial no centro, quanto na parede do reator piloto, evidenciando que as hipóteses dos termos constantes de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) são simplificações inadequadas.

O modelo unidimensional de MAIA (2015) foi comparado com o modelo bidimensional deste trabalho e conforme a Figura 4.27, o perfil de temperatura do modelo unidimensional se encontra entre a região demarcada pelos gráficos da temperatura axial nos contornos da coordenada radial do modelo bidimensional. Embora todos os dados experimentais estejam incluídos na região demarcada pelas fronteiras da coordenada radial do modelo bidimensional, a modelagem de MAIA (2015) teve resultados mais eficientes, como apresentado pela função objetivo dos mínimos quadrados presente na Tabela 4.13.

O modelo unidimensional adotou a hipótese de difusão axial, enquanto o modelo bidimensional desconsiderou o efeito de mistura axial. Dada as condições estruturais e operacionais do reator piloto, o fenômeno da dispersão possui efeitos consideráveis, justificando o melhor desempenho do modelo de MAIA (2015). Embora o modelo unidimensional represente bem os dados experimentais, essa abordagem não deixa de representar um perfil médio da temperatura axial, uma vez que há uma diferença de temperatura na coordenada radial.

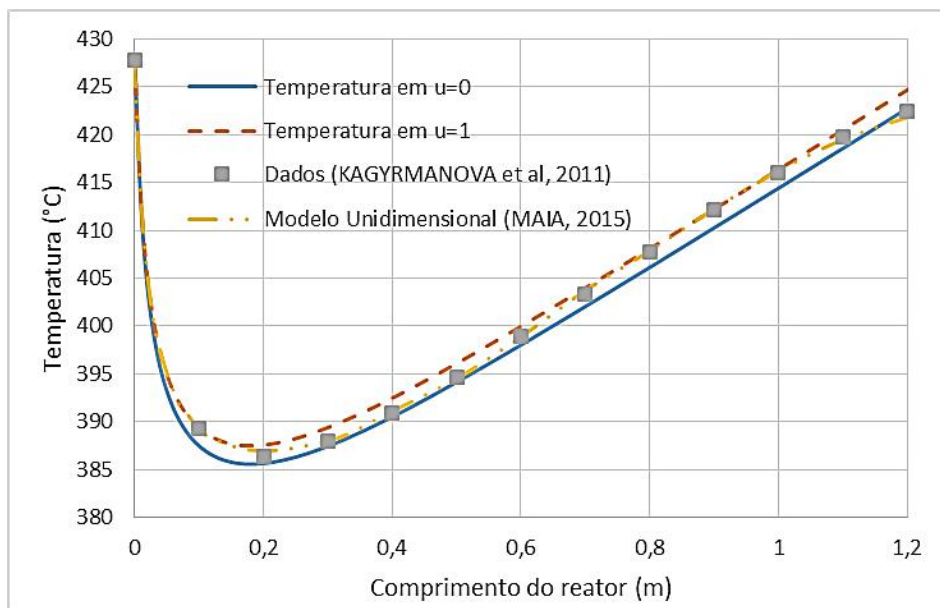


Figura 4.27 – Comparação com o perfil de temperatura de MAIA (2015).

Tabela 4.13 – Resíduo da temperatura (MAIA, 2015).

Variável	Experimento	Modelo em u=0	Modelo em u=1	Modelo (MAIA)
T(0)	427,84	-0,10	-0,10	-0,03
T(0,1)	389,35	-1,82	-0,01	-0,30
T(0,2)	386,33	-0,68	+1,28	+0,68
T(0,3)	387,94	-0,44	+1,53	+0,09
T(0,4)	390,96	-0,34	+1,62	+0,17
T(0,5)	394,70	-0,42	+1,55	-1,05
T(0,6)	398,89	-0,68	+1,28	+0,02
T(0,7)	403,32	-1,06	+0,90	+0,42
T(0,8)	407,78	-1,40	+0,56	+0,10
T(0,9)	412,08	-1,53	+0,41	+0,18
T(1,0)	416,08	-1,35	+0,59	+0,14
T(1,1)	419,73	-0,80	+1,13	-0,25
T(1,2)	422,38	+0,74	+2,67	-0,60
$\sum_{k=1}^{13} (T_k^{Exp} - T_k^{Mod})^2$	0	13,17	20,70	2,35

5. CONCLUSÕES

A modelagem bidimensional de reatores de leito fixo tem muita utilidade no projeto de reatores com transferência de calor, pois a distribuição de calor eficiente em reatores com altas taxas reacionais envolve a análise dos perfis transversais e das condições estruturais e operacionais do reator. Por essa razão, a simulação e modelagem estacionária bidimensional de reatores de leito fixo representam uma boa prática de projeto.

Na convergência das malhas axiais e radiais, os erros relativos diminuíram enquanto as malhas foram refinadas. O modelo estacionário não apresenta esforço computacional excessivo, porém os cálculos da dinâmica do processo bidimensional inviabilizam a utilização desse modelo em problemas de otimização e controle de processos.

A condição de contorno radial de segundo tipo, para o balanço de energia, representa de forma mais coerente o fenômeno físico da troca térmica com resistência elétrica, principalmente para reatores com grandes variações de temperatura no seu interior. A utilização da condição de contorno de Dirichlet, especificando a temperatura na parede de reatores de leito fixo não-adiabáticos implica num sistema complexo de troca térmica.

Com a utilização do método dos mínimos quadrados ponderados, foi possível avaliar a função objetivo minimizada através do teste χ^2 , cujo valor está inserido dentro do intervalo aceitável. Os parâmetros não estão correlacionados e apresentaram índices significativos, pois em seus intervalos de confiança, os limites superiores e inferiores apresentaram mesmo sinal. Além disso, todos os valores preditos pelo modelo estão dentro da faixa aceitável dos dados experimentais do reator piloto.

Considerar o fenômeno da dispersão axial em reatores de leito fixo com altas taxas reacionais no início, mesmo com número de Peclet significativo, pode evitar erros causados pela difusão na entrada do reator, visto que os gradientes de concentração e de temperatura desses reatores interferem diretamente na carga reacional e modificam as variáveis no contorno.

Nas condições operacionais do experimento, o reator tem queda de temperatura equivalente a um reator adiabático, diminuindo a conversão do etanol. Para aumentar a eficiência do processo de desidratação catalítica do etanol no reator piloto em questão, a carga térmica fornecida deve ser 938 W.m^{-3} , reduzindo a diferença de temperatura do reator e aumentando a conversão de etanol para 99%.

A distribuição radial das variáveis não foi pronunciada no reator em estudo, porém avaliar o perfil radial também auxilia na verificação das melhores condições para que a transferência de calor ocorra de forma efetiva, em toda a região transversal.

O modelo dinâmico bidimensional tem uma forte dependência das condições iniciais, dificultando o processo de convergência. Mesmo com a utilização do modelo estacionário sem difusão axial para calcular o ponto inicial, as diferenças entre os modelos foram suficientes para implicar na oscilação inicial do resultado dinâmico.

5.1.1. Sugestões para trabalhos futuros

Um dos trabalhos interessantes é a modelagem heterogênea do processo de desidratação catalítica do etanol, visto que essa abordagem traz a distinção entre as partículas sólidas e o fluido, cujas interações são feitas através dos fenômenos de transferência de calor e massa entre as fases e da adsorção no catalisador.

Avaliar diferentes tipos de resolução numérica para a modelagem bidimensional em busca do método numérico mais eficiente que traga estabilidade e custo computacional inferior.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, A. D., 1989, *Desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno em alumina*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas.

ARAI, H., 1967, “Ethanol dehydration on alumina catalysts I. The thermal desorption of surface compounds”. *Journal Of Catalysis*, v. 9, n. 2, pp. 146 – 153.

ÁVILA NETO, C. N., 2009, *Análise termodinâmica das reformas do metano (oxidativa e autotérmica), do etanol e da nafta*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia.

BASTOS, V. D., 2007, *Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias*. BNDES/Setorial, São Paulo.

BEDIA, J. *et al.*, 2011, “Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 103, n. 3-4, pp. 302 – 310.

BREY, W. S.; KRIEGER, K. A., 1949, “The Surface Area and Catalytic Activity of Aluminum Oxide”. *Journal Of The American Chemical Society*, v. 71, n. 11, pp. 3637 – 3641.

BYRD, R. H.; HRIBAR, M. E.; NOCEDAL, J., 1999, “An Interior Point Algorithm for Large-Scale Nonlinear Programming”. *Siam Journal On Optimization*, v. 9, n. 4, pp.877 - 900.

CABALLERO, D. Y.; BIEGLER, L. T.; GUIRARDELLO, R., 2015, “Simulation and Optimization of the Ethane Cracking Process to Produce Ethylene”, *12th International Symposium On Process Systems Engineering And 25th European Symposium On Computer Aided Process Engineering*, pp. 917 - 922.

CARBERRY, J. J.; WENDEL, M. M., 1963. “A computer model of the fixed bed catalytic reactor: The adiabatic and quasi-adiabatic cases”. *Aiche Journal*, v. 9, n. 1, p.129-133.

CHAPMAN, S.; COWLING, T. G., 1961. *The mathematical theory of non-uniform gases*. Nova York: Cambridge University Press.

- CHEN, G., *et al.*, 2007, “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors”. *Catalysis Today*, v. 125, n. 1-2, pp. 111 – 119.
- CHEN, Y., *et al.*, 2010 “Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts”. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, v. 16, n. 5, pp. 717 – 722.
- CHIMENTÃO, R. J., *et al.*, 2007, “Oxidation of ethanol to acetaldehyde over Na-promoted vanadium oxide catalysts”. *Applied Catalysis A: General*, v. 332, n. 2, pp. 263 - 272.
- COBO, A. J. G., 1985, *Desidratação catalítica do etanol a éter etílico em alumina*, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- COLEMAN, T. F., LI, Y., 1996, “An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds”. *Siam Journal On Optimization*, v. 6, n. 2, pp. 418 - 445.
- ÇENGEL, Y. A., CIMBALA, J. M., 2007, *Mecânica dos Fluidos – Fundamentos e Aplicações*, 1ª Edição, Editora McGrawHill.
- DA COSTA, A. C. A., PEREIRA JUNIOR, N., ARANDA, D. A. G., 2010, “The situation of biofuels in Brazil: New generation Technologies”, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 9, pp. 3041 - 3049.
- DEMUNER, R. B., 2016, *Modelagem da Desativação Catalítica no Processo de Desidratação do Bioetanol*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K.B., 1990, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- GILL, P. E., MURRAY, W., WRIGHT, M. H., 1981, *Practical Optimization*, London, Academic Press.
- GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; NASTARI, P. M.; LUCON. O., 2004, “Ethanol learning curve – the Brazilian experience”, *Biomass and Bioenergy*, v. 26, p. 301 – 304.
- HAGHIGHI, S. S., *et al.*, 2013, “Investigation of ethylene production in naphtha thermal

cracking plant in presence of steam and carbon dioxide”, *Chemical Engineering Journal*, v. 228, pp. 1158 - 1167.

HERMAN, R. G., 1984. Catalytic Conversions of Synthesis Gas and Alcohols to Chemicals. *New York: Plenum Press*, 475 p.

HILL, C. G. Jr., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York, 1977.

HIRA, A.; DE OLIVEIRA, L. G., 2009 “No substitute for oil? How Brazil developed its ethanol industry”. *Energy Policy*, v. 37, n. 6, pp. 2450 - 2456.

JAMBO, S. A., *et al.*, 2016 ,“A review on third generation bioethanol feedstock”, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, v. 65, pp. 756 - 769.

KAGYRMANOVA, A., CHUMACHENKO, V., KOROTKIKH, V., *et al.*, 2011, “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation”, *Chemical Engineering Journal*, v. 176-177 (dez.), pp. 188-194.

KNOZINGER, H., 1985, “Acidic And Basic Properties Of Aluminas In Relation To Their Properties As Catalysts And Supports”. *Catalysis By Acids And Bases*, pp. 111 – 125.

KNOZINGER, H., KOHNE, R., 1966, “The dehydration of alcohols over aluminaI. The reaction scheme”. *Journal Of Catalysis*, v. 5, n. 2, pp. 264 - 270.

LEITE, R. C. C., *et al.*, 2009 “Can Brazil replace 5% of the 2025 gasoline world demand with ethanol?”, *Energy*, v. 34, n. 5, pp. 655 - 661.

LIMA, A. M., SILVA, L. C.; ASSIS, A. J., 2008, “Otimização da produção de hidrogênio pela reforma do metano em reatores com membrana”. *Horizonte Científico*, v. 1, n. 8.

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.

MAIA, J. G. S. S., *et al.*, 2016, “Modeling and simulation of the process of dehydration of bioethanol”. *Brazilian Journal Of Chemical Engineering*, v. 33, n. 3, pp. 479 – 490.

MATACHOWSKI, L; ZIMOWSKA, M; D. MUCHA, MACHEJ, T., 2012, “Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over Ag-3PW12O40 salt in nitrogen and air atmospheres”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 123-124, pp. 448 – 456.

- MEARS, D. E., 1971, "Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development*, v. 10, n. 4, pp.541-547.
- MOORE, P. H.; BOTHA, F. C. Sugarcane: physiology, biochemistry & functional biology. Wiley, cap. 6, 2014.
- MORSCHBACKER, A. Bio-ethanol based ethylene. *Pol. Rev.*, v. 49, n. 2, p. 79-84, 2009.
- NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. J., 2006, *Numerical Optimization*, 2nd ed. Springer Series in Operations Research, Springer Verlag.
- OSMARI, T. A., 2015, *Cinética da reação de desidratação de etanol em alumina*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P., 2000, *The Properties of Gases and Liquids*. 5th ed. New York, McGraw-Hill.
- PORTUGAL JUNIOR, U. L., 1989, *Contribuição ao estudo cinético da desidratação catalítica do etanol sobre alumina comercial*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos.
- RASE, H. F., *Fixed-Bed reactor design and diagnostics: gas-phase reactions*. Butterworths, 1990.
- SHAMPINE, L. F., 2002, "Solving $0 = F(t, y(t), y'(t))$ in Matlab". *Journal Of Numerical Mathematics*, v. 10, n. 4, pp. 291 - 310.
- SILVA, A. L.; MALFATTI, C. F.; MÜLLER, I. L., 2009, "Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition". *International Journal Of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 10, pp. 4321 – 4330.
- SILVÉRIO, C. A. N.; OLIVEIRA, C. A. N.; JOÃO, R. R.; HASHIZUME, T.K.C., 2008, *Obtenção de produtos petroquímicos a partir do etanol*. Monografia de Engenharia de Processamento de Petróleo, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SOH, J. C., *et al.*, 2017, "Catalytic ethylene production from ethanol dehydration over non-modified and phosphoric acid modified Zeolite H-Y (80) catalysts". *Fuel Processing*

Technology, v. 158, pp. 85 – 95.

SOLOMON, H. J.; BLISS, H.; BUTT, J. B., 1967 “Catalysis of Alcohol and Ether Dehydration on Gamma-Alumina”. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 6, n. 3, pp. 325 – 333.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I - Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. E-Papers, Rio de Janeiro.

VARISLI, D., *et al.*, 2007, “Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts”. *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 18-20, pp. 5349 – 5352.

WANG, W.; WANG, Y., 2008, “Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol”. *International Journal Of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 19, pp. 5035 – 5044.

YOUNG, L. C.; FINLAYSON, B. A., 1973. “Axial Dispersion in Nonisothermal Packed Bed Chemical Reactors”. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 12, n. 4, p.412-422.

ZAKI, T., 2005, “Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts”. *Journal Of Colloid And Interface Science*, v. 284, n. 2, pp. 606 – 613.

ZHAN, N., *et al.*, 2010, “Lanthanum–phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis”. *Catalysis Communications*, v. 11, n. 7, pp. 633 – 637.

ZHANG, D; WANG, R; YANG, X., 2008, “Effect of P Content on the Catalytic Performance of P-modified HZSM-5 Catalysts in Dehydration of Ethanol to Ethylene”. *Catalysis Letters*, v. 124, pp. 384 - 391.