



SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETILENO A PARTIR DO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO

Filippe Machado de Jesus

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof^a. Ana Mehl. D. Sc

Prof. Andre Ferreira Young, D. Sc.

Fevereiro de 2020

PRODUÇÃO DE ETILENO A PARTIR DO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO

Filippe Machado de Jesus

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Fabio Pedro do Nascimento, D. Sc.

Orientado por:

Ana Mehl, D. Sc.

Andre Ferreira Young, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2020

Machado, Filippe.

Simulação da produção de etileno a partir do acoplamento oxidativo de metano. / Filippe Machado de Jesus. -- Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

Orientadora: Ana Mehl.

Coorientador: André Ferreira Young.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2020.

1. etileno. 2. simulação de processos. 3. acoplamento oxidativo de metano. I. Mehl, Ana, orient. II. Young, André Ferreira, coorient. III. Simulação da produção de etileno a partir do acoplamento oxidativo de metano.

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha mãe, avó, meu irmão e Dani, pelo apoio incondicional nos momentos felizes, por abençoadas conquistas, mas também nos momentos de dificuldade.

AGRADECIMENTOS

Ao corpo docente da Escola de Química por me ensinar a competência técnica, teórica, prática e o senso crítico para formação acadêmica e profissional. Além disso, o apoio e conversas nos corredores, motivando a seguir em frente.

Aos meus orientadores, Ana Mehl e André Young, pelo apoio na escolha do tema do trabalho e auxílio nas dificuldades que encontrei pelo caminho.

Ao meus orientadores da Iniciação Científica, Fábio Toniolo e Carlos Ortiz, além do pessoal do NUCAT, por me introduzir ao tema e possibilitar um desenvolvimento além da graduação, possibilitando uma experiência como pesquisador.

À minha família, pelos abraços reconfortantes nas horas difíceis e por compartilhar a alegria de cada pequena vitória (seja uma nota alta ou reconhecimento dos professores).

À Luísa, minha namorada, por todos os dias ter tolerado meus comentários sobre o TCC. Além dos momentos incríveis, cada abraço, cada conversa, cada dia, sempre esteve me apoiando e me fazendo rir.

À Marcela, Helena, Fernanda, Clara, Marina, Marcelo, Gabriel e Renato, amigas que eu conquisei ao longo desses anos de graduação e que me ajudaram no dia a dia de estudante da Escola de Química, seja nos estudos, risos e nos momentos delicados

À panelinha das caronas, Mayra, Sarah, Ana Elisa, Walter, Rafael e Paula, por todos os risos, karaokês, McDonalds e conversas agradáveis que me faziam esquecer do trânsito caótico diário entre a minha casa e o Fundão.

Ao Gustavo, Júlio, Juju, Naná e Ana, que me tiravam da rotina de estudos para relaxar aos finais de semana com um vôlei, cinema ou até mesmo ficar em casa jogando video game, assistindo Netflix ou fazendo nada.

Aos colegas de trabalho, Dilson, Yuri, Bruno(s), Gabi e Andréa, pelo ambiente de trabalho saudável e bastante acolhedor. Ajudou-me a enxergar meu potencial como profissional e a perceber a influência que minha profissão tem no mercado.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

PRODUÇÃO DE ETILENO A PARTIR DO ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO

Filippe Machado de Jesus

Fevereiro, 2020

Orientadores: Prof^a. Ana Mehl, D. Sc.

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

A produção de gás natural para o uso tanto no setor energético quanto na Indústria Petroquímica aumentou nos últimos anos, resultando em diversas pesquisas no ramo da prospecção e processamento dessa mistura de hidrocarbonetos. No caso do Brasil, o advento do pré-sal intensificou a exploração de gás natural em 28%. Nesse contexto, destaca-se o etileno, um dos principais blocos de construção da cadeia petroquímica, que é tradicionalmente obtido pelo craqueamento a vapor. No entanto, vários estudos têm sido realizados para a elaboração de rotas alternativas que possam reduzir a demanda energética, emissão de CO₂ ou aprimorar o rendimento de etileno. Assim, o objetivo deste trabalho é realizar a avaliação técnica da produção de etileno a partir do Acoplamento Oxidativo de Metano (AOM) proveniente do gás natural, rota alternativa bastante estudada nas últimas décadas. Além disso, compara-se também este processo com as rotas consagradas pela Indústria Petroquímica de 1^a Geração. Com o auxílio do *software* Aspen Plus[®], junto com informações disponíveis na literatura, foram projetados e simulados os equipamentos dos processos de produção e purificação do etileno. Pode-se concluir que o processo de produção de etileno por AOM é favorecido em altas pressões e temperaturas, além do excesso de metano.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	10
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	12
II.1. Mercado de Olefinas	12
II.1.1. Âmbito Internacional	12
II.1.2. Âmbito Nacional	15
II.2. Tratamento do Gás Natural	15
II.3. Produção de Olefinas por Rotas Convencionais	17
II.3.1. Craqueamento a Vapor	17
II.3.2. Reforma a Vapor	20
<i>II.3.2.1. Metanol para Olefinas</i>	<i>21</i>
<i>II.3.2.2. Síntese de Fischer-Tropsch</i>	<i>23</i>
II.4. Acoplamento Oxidativo de Metano (AOM)	24
Capítulo III – Preparação do Ambiente de Simulação	29
III.1. Modelos Termodinâmicos	30
III.2. Modelos Cinéticos	31
III.2.1. Reação de Acoplamento Oxidativo de Metano	31
III.2.2. Reação de Absorção de CO ₂ por MEA	35
Capítulo IV – Simulação	38
IV.1. U200 – Unidade da Reação de Acoplamento Oxidativo de Metano	38
IV.2. U300 – Unidade de Resfriamento	40
IV.3. U400 – Unidade de Captura de CO₂ por MEA	41
IV.4. U500 – Unidade de Purificação de Etileno	43
Capítulo V – Resultados e Discussão	45
V.1. Dificuldades na Simulação e Simplificação do Processo	45
V.2. Influência da Pressão	47
V.3. Influência da Temperatura	50
V.4. Efeito da Razão [CH₄]/[O₂]	52
Capítulo VI – Conclusão	56
Capítulo VII – Referências Bibliográficas	57
Apêndice I – Valores da Simulação Base	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Evolução do Preço de Etileno em 2018	13
Figura II.2 – Esquema da Unidade de Remoção de Enxofre.....	17
Figura II.3 – Esquema de um Forno de Pirólise	19
Figura II.4 – Unidade de síntese de Fischer-Tropsch.....	24
Figura II.5 – Planta de AOM desenvolvida em Aspen Plus	26
Figura IV.1 – Fluxograma da Planta de AOM.....	38
Figura IV.2 – Fluxograma da Seção U200 (Etapa da Reação).....	38
Figura IV.3 – Fluxograma da Seção U300 (Unidade de Resfriamento)	40
Figura IV.4 – Fluxograma da Seção U400 (Remoção de CO ₂).....	42
Figura IV.5 – Fluxograma da Seção U500 (Purificação do Etileno)	43
Figura V.1 – Efeito da Pressão no Rendimento.....	47
Figura V.2 – Efeito da Pressão no Rendimento de CO ₂ e Conversão de CH ₄	48
Figura V.3 – Efeito da Pressão na Recuperação Global	49
Figura V.4 – Efeito da Temperatura no Rendimento	51
Figura V.5 – Efeito da Temperatura no Rendimento de CO ₂ e Conversão de CH ₄	51
Figura V.6 – Efeito da Temperatura na Recuperação Global	52
Figura V.7 – Efeito da Alimentação no Rendimento	53
Figura V.8 – Efeito da Alimentação no Rendimento de CO ₂ e Conversão de CH ₄	54
Figura V.9 – Efeito da Alimentação na Recuperação Global	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 – Mercado Mundial de Etileno.....	13
Tabela II.2 – Plantas europeias de produção de olefinas leves (t/ano)	14
Tabela III.1 – Parâmetros Cinéticos do AOM.....	33
Tabela III.2 – Faixa de Confiabilidade do Modelo	34
Tabela III.3 – Parâmetros Cinéticos do Chemistry Set.....	36
Tabela III.4 – Parâmetros Cinéticos da Reaction Set	36
Tabela IV.1 – Características do Reator	39
Tabela IV.2 – Características da Torre de Resfriamento	41
Tabela IV.3 – Características dos Absorvedores e dos Strippers	42
Tabela IV.4 – Características das Colunas de Destilação	44

Capítulo I – Introdução

Desde o início do século XXI é evidenciada uma mudança na matriz energética mundial. Segundo a Agência Internacional de Energia (do inglês, IEA), a parcela de gás natural na matriz energética cresceu cerca de 2% entre 2000 e 2017, representando 22% nesse último ano. Nesse ritmo, espera-se que até o final da próxima década o gás natural ultrapasse o carvão, que atualmente representa 27%, e se torne a segunda maior fonte energética do mundo, atrás apenas do petróleo. Assim, independente da origem, seja convencional (associada ou não ao petróleo) ou alternativa, como o *shale gas* e o biogás, é fato que o investimento em novas tecnologias de exploração e refino será intensificado como resposta ao comportamento do mercado nos últimos anos e suas projeções futuras (IEA, 2020).

Além do setor de energia, o alto valor energético e o caráter de fonte não renovável tanto do petróleo quanto do gás natural, tornam essas matérias-primas estratégicas para o desenvolvimento da Indústria Química de um país. Portanto, há bastante incentivo pela busca de melhores tecnologias para processamento de hidrocarbonetos, resultando em uma distribuição de produtos condizente com a demanda de cada nação.

As olefinas são consideradas componentes-chaves da Indústria Química, sendo provenientes da primeira etapa da cadeia petroquímica e destinadas à produção de polímeros industriais como polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) e borracha de etileno-propileno (EPR). Tradicionalmente, sua produção está associada ao processamento de gás natural ou ao fracionamento do petróleo (LEITE, 2013).

A principal rota tecnológica para produção de olefinas é o craqueamento a vapor, que consiste na decomposição de hidrocarbonetos saturados ($C_6 - C_{10}$) sob severas condições de temperatura (850 °C) em reatores tubulares com tempo de residência na fração de segundos. Nas últimas décadas, após diversos trabalhos que visavam a otimização do processo e expansão da capacidade produtiva, esta rota se consagrou como uma tecnologia vencedora, correspondendo a 97% da produção total de etileno no mundo (LEITE, 2013).

No entanto, sob algumas condições, como oferta limitada de matéria-prima e políticas de incentivo fiscal, há rotas alternativas potencialmente viáveis econômica e tecnologicamente a partir do gás natural, que impõem um viés mais sustentável às Indústrias Petroquímicas de 1ª Geração.

Assim, as rotas alternativas mais promissoras apresentadas na literatura são (MUNIZ, 2007):

- Reforma a vapor, produzindo o gás de síntese, seguido pela reação de Fischer-Tropsch;
- Oxidação direta do metano a metanol, seguida pela rota de metanol para olefinas (do inglês, MTO);
- Acoplamento Oxidativo do Metano (do inglês, OCM).

Este trabalho visa estudar o Acoplamento Oxidativo de Metano como diferencial, uma vez que este consiste num método de conversão direta do metano a olefinas leves, ou seja, não há etapas intermediárias no processo. Desse modo, é natural uma economia no espaço físico de plantas industriais a partir da redução do número de etapas reacionais e operações de separação.

Neste contexto, este trabalho propõe simular a produção de olefinas leves (em particular o etileno) segundo a tecnologia de Acoplamento Oxidativo de Metano por meio do *software* Aspen Plus® v8.8 de modo a elucidar o comportamento do processo em escala industrial. Em seguida, serão conduzidas análises de sensibilidade nas condições da reação para melhor se compreender os efeitos do comportamento da reação nas unidades subsequentes e no rendimento global do processo.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

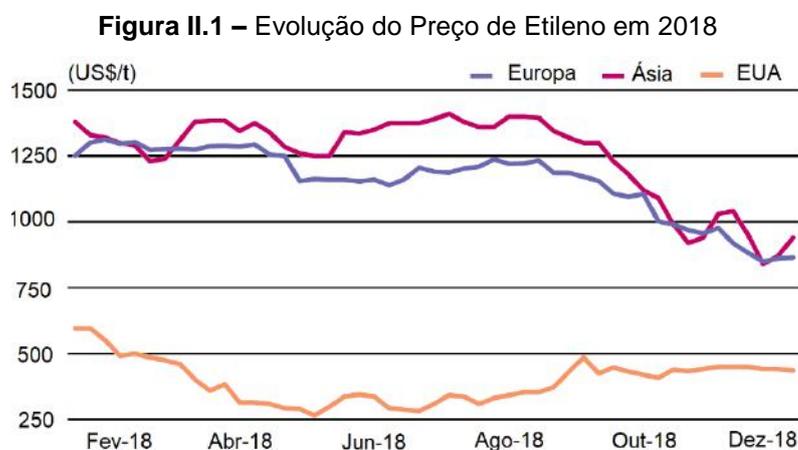
II.1. Mercado de Olefinas

II.1.1. Âmbito Internacional

Etileno e propileno se classificam como dois dos principais blocos de construção da Indústria Petroquímica. Estas olefinas atuam como insumos na produção de polímeros e resinas termoplásticas. Além disso, propileno está intimamente associada a produção de etileno uma vez que é subproduto do processo. Nesse sentido, é importante avaliar o mercado de ambas olefinas simultaneamente (AMGHIZAR *et al.*, 2017).

A tendência mundial do mercado é a expansão da capacidade produtiva de etileno ao passo que a produção do propileno deve apresentar uma ligeira queda nos próximos anos, visto que sua principal forma de obtenção é como subproduto da síntese de etileno e os processos estão cada vez mais seletivos. Nesse contexto, é possível observar o papel da Europa como o principal importador de petroquímicos básicos, enquanto Índia, Canadá e Brasil atuam como os principais produtores. Além disso, gradativamente os Estados Unidos tem assumido o papel de protagonista na produção de olefinas a partir de gás natural não-convencional (AMGHIZAR *et al.*, 2017).

Segundo os últimos relatórios da S&P Global, o preço do etileno em 2014 oscilou entre US\$ 1.560 e 1.570 / t no mercado asiático. Curiosamente, em 2018, a oferta de etileno não acompanhou a demanda pela produção de polímeros, uma vez que os preços sofreram queda acentuada no segundo semestre em que diversas plantas europeias e asiáticas entraram em manutenção. No mercado europeu, observou-se uma queda de US\$ 1.500 / t para US\$ 800 / t entre julho e dezembro de 2018. No mercado asiático, o valor do etileno fechou o ano em US\$ 930 / t. Uma evolução temporal dos preços é apresentada na Figura II.1. A produção mundial de propileno para 2019 é estimada em $12,28 \times 10^6$ toneladas, representando uma queda de 1% em relação ao ano anterior. Em maio de 2018, o preço do propileno atingiu US\$ 1.270 / t (BERTON *et al.*, 2019).



(Fonte: Berton et al., 2019)

Outros trabalhos a respeito do mercado de etileno evidenciam um crescimento superior a 120% na capacidade produtiva mundial em comparação com a década de 90, ao passo que a demanda pela olefina dobrou, evidenciando uma taxa de ocupação da indústria em torno de 85%. Os valores estão explicitados na Tabela II.1 (AMGHIZAR et al., 2017; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2003).

Tabela II.1 – Mercado Mundial de Etileno

Ano	Capacidade Produtiva (10^8 t/ano)	Demanda (10^8 t/ano)
1990	0,79	0,71
2017	1,76	1,50
2022	2,18	--

(Fonte: AMGHIZAR et al., 2017; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2003)

Enquanto a expansão da capacidade produtiva nas refinarias e nas unidades de craqueamento a vapor eram as principais responsáveis pelo crescimento da oferta de propileno nos últimos anos, é esperado que unidades com tecnologia à base de carvão para olefinas (do inglês, CTO), metanol para olefinas (do inglês, MTO) e desidrogenação do propano (do inglês, PDH) tornem-se novas fontes de oferta para os próximos anos. Em particular, deve-se destacar o caso chinês, cuja produção de propileno baseada em CTO, estimada em 40×10^6 t/ano até o final de 2020, deve ser suficiente para atender o crescimento da demanda global pela olefina (SAMRUK-KAZYNA, 2017).

Como produtos intermediários na cadeia petroquímica, a produção e os preços das olefinas podem ser diretamente correlacionados com a demanda das Indústrias de Polímeros. Nesse contexto, para o polietileno, os Estados Unidos serão responsáveis por um aumento de 6,8 milhões t/ano provenientes do *shale gas* até o final de 2019. Outro grande competidor será a planta de Zapsib (Tyumen, Rússia), responsável por 1,5 milhão de t/ano de vários *grades* do mesmo polímero. Nota-se que, para o polipropileno, o alto custo de produção do monômero e os preços estáveis do polímero reduziram as margens de lucro dos produtores (BERTON *et al.*, 2019).

Outro aspecto que é possível constatar no mercado internacional se refere à consolidação da rota de craqueamento a vapor como rota tecnológica vencedora para produção de olefinas leves, visto que a maioria das unidades industriais utiliza esta tecnologia, conforme apresentado na Tabela II.2.

Tabela II.2 – Plantas europeias de produção de olefinas leves (t/ano)

Produtor	Tecnologia	Localização	Etileno	Propileno
Shell	FCC	Pernis (Holanda)	X	160
PCK	FCC	Schwedt (Alemanha)	X	285
Petrohemija	CRK	Pancevo (Sérvia)	200	85
Dow	CRK	Böhlen (Alemanha)	560	310
Versalis	CRK	Priolo Gargallo (Itália)	490	250
Shell	CRK	Moerdijk (Holanda)	910	510
BASF	CRK	Antuérpia (Bélgica)	1080	650
BP	CRK	Gelsenkirchen (Alemanha)	484	310
Dow	CRK	Terneuzen (Holanda)	1830	805
Repsol	CRK	Tarragona (Espanha)	700	345
BASF	CRK	Ludwigshafen (Alemanha)	620	345

Legenda: CRK – Craqueamento a Vapor FCC – Craqueamento Catalítico

(Fonte: BERTON *et al.*, 2019).

II.1.2. Âmbito Nacional

No âmbito nacional, a produção de etileno e propileno se restringe apenas à Petrobras e à Braskem. Segundo o último relatório anual da ABIQUIM (2018), a produção de etileno cresceu aproximadamente 10% entre os anos de 2012 e 2016, atingindo o patamar de $3,46 \times 10^6$ t/ano. Na mesma pesquisa é informado um crescimento de 700% nas exportações. No caso do propileno, a produção permaneceu constante durante o período, representando uma taxa de ocupação média de 80% para uma capacidade produtiva de $2,5 \times 10^6$ t/ano. No entanto, em 2016, foi identificada uma queda acentuada na produção, representando uma taxa de ocupação de 55% no mesmo ano (ABIQUIM, 2018).

Como as olefinas são insumos petroquímicos básicos, encontram-se no início da cadeia produtiva e distantes do consumidor final, é interessante ratificar sua relevância a partir da análise das Indústrias Petroquímicas de Segunda e Terceira Geração. No caso da Braskem, além de produzir o monômero, também é a única empresa responsável pela produção de diversos *grades* de polietileno, bem como do copolímero de etileno e acetado de vinila (ABIQUIM, 2018).

A visão para o futuro do mercado nacional mantém-se otimista com vista às expectativas quanto à disponibilidade de matérias-primas para produção de petroquímicos, especialmente com as descobertas do pré-sal e a possibilidade de exploração do gás natural não convencional (*shale gas*). No entanto, é importante ressaltar uma mudança, ainda que pouco expressiva, nas intenções de investimento devida aos cenários adversos provenientes da economia e da política brasileira (ABIQUIM, 2018).

II.2. Tratamento do Gás Natural

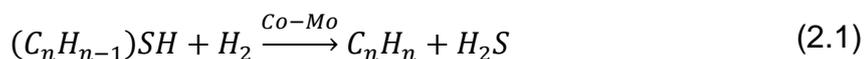
Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o gás natural é definido como uma mistura de hidrocarbonetos leves, essencialmente composto por metano (CH_4), com teores acima de 70%, seguido de etano (C_2H_6) e, em menores proporções, o propano (C_3H_8), usualmente com teores abaixo de 2%. No entanto, semelhante ao petróleo, não está isento da presença de impurezas como CO_2 , substâncias sulfuradas (H_2S e mercaptanas) e nitrogenados. No Brasil, o gás natural é predominantemente de origem associada ao petróleo (ALAEI KADIJANI; NARIMANI, 2016; ANP, 2020)

Nesse sentido, em diversos processos da indústria petroquímica, essencialmente aqueles com intermédio de catalisadores, é imprescindível uma etapa de tratamento para ajustar a carga às condições de processo, especialmente a partir da remoção de compostos sulfonados e nitrogenados. Para a remoção de H₂S, é possível seguir por duas rotas distintas: absorção por aminas (dietanolamina ou metildietanolamina) ou via reator catalítico de dessulfurização (MATTOS, 2012).

Na rota de absorção por aminas é necessária uma coluna para absorção de H₂S e outra para regeneração do solvente. No entanto, é importante ressaltar que CO₂ também é absorvido, podendo comprometer a eficiência de remoção do gás sulfídrico. Uma solução seria o emprego da metildietanolamina (MDEA), que apresenta maior seletividade a H₂S, além de apresentar baixa pressão de vapor e entalpia de reação, reduzindo a demanda energética na coluna regeneradora (MATTOS, 2012).

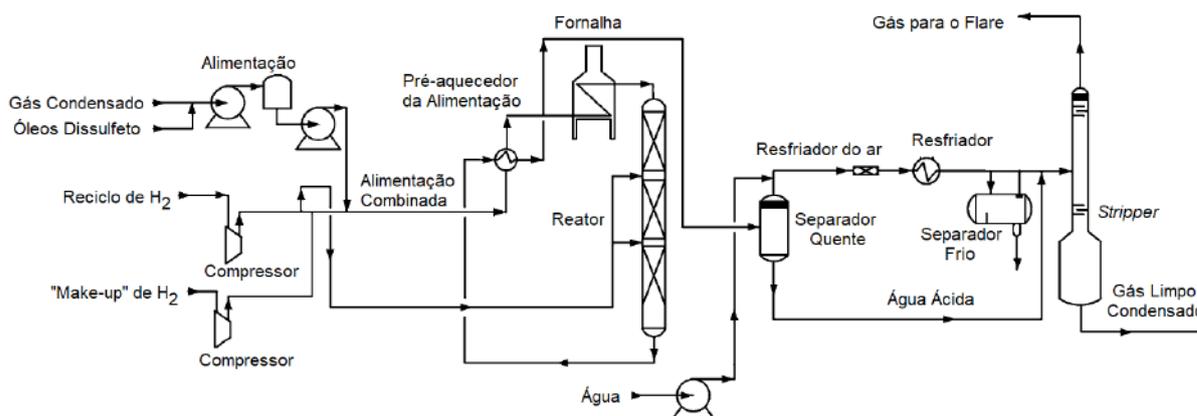
A rota de dessulfurização consiste em uma forma mais eficiente de remoção, em que o gás sulfídrico é adsorvido em leito fixo de óxido de zinco numa reação de dupla troca. O custo de operação específico é estimado em € 3,85 / kg de H₂S (PENTEADO *et al.*, 2018). Caso seja verificada a presença de mercaptanas, a corrente de processo é submetida a hidrogenação catalisada por Co-MoS₂/Al₂O₃. Neste caso, acrescenta-se um reator de leito gotejante em que, conforme empregado pela Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados – FAFEN-SE, a primeira seção (30% do reator) é responsável pela hidrodessulfurização, enquanto a segunda seção é responsável pela adsorção do H₂S.

Este processo é operado a aproximados 40 bar e 330 °C e é recomendado para cargas cuja concentração de compostos sulfonados seja inferior a 10 ppm. As reações que descrevem o processo estão representadas nas Equações 2.1 e 2.2 (ALAEI KADIJANI; NARIMANI, 2016).



Um desenho esquemático de uma unidade de remoção de enxofre (URE) é apresentado na Figura II.2 (ALAEI KADIJANI; NARIMANI, 2016). É possível perceber o reator de leito fixo segmentado em três compartimentos, em que os dois primeiros estão recheados com catalisadores à base de cobalto e molibdênio para remoção de mercaptanas, enquanto que o último compartimento é preenchido com óxido de zinco para dessulfurização.

Figura II.2 – Esquema da Unidade de Remoção de Enxofre



(Fonte: ALAEI KADIJANI; NARIMANI, 2016)

II.3. Produção de Olefinas por Rotas Convencionais

II.3.1. Craqueamento a Vapor

O Craqueamento à Vapor é o principal processo petroquímico para produção de olefinas leves a partir da alimentação de uma corrente de hidrocarbonetos (geralmente nafta) diluída com vapor d'água na ausência de gás oxigênio. Tradicionalmente, opera-se um reator tubular com temperatura aproximada de 850 °C, pressão entre 1,50 e 2,75 bar, tempo de residência na ordem dos milissegundos, conversão por passe na faixa de 70% e percentual de vapor d'água próximo a 40%, de modo a controlar a transferência de calor e diminuir a pressão parcial de hidrocarbonetos no reator (LEITE, 2013; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2003; ZHANG *et al.*, 2016).

A composição da corrente de produtos está diretamente relacionada à composição da corrente de reagentes, à temperatura de craqueamento e ao tempo de residência. Por exemplo, quanto maior a temperatura do processo, maior será a seletividade para produção de etileno. Outros parâmetros importantes para o processo são a pressão de operação do reator e a razão vapor : hidrocarboneto (LEITE, 2013).

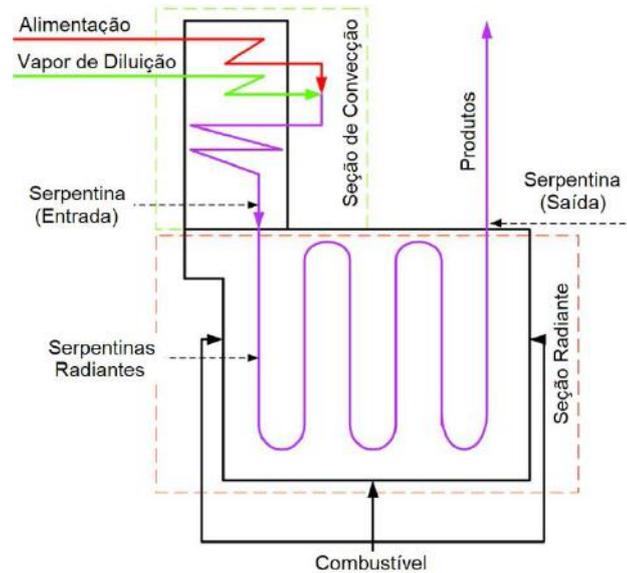
O craqueamento a vapor é a maior fonte de petroquímicos básicos no mundo, com um rendimento aproximado de 15% em massa de propeno e 30% em massa de eteno, mas essa proporção pode ser alterada de acordo com a alimentação. Por outro lado, consiste em um processo com altíssima demanda energética (cerca de 60% da energia da planta é gasta no craqueador) e é responsável por elevadas emissões de CO₂: 2 a 3 toneladas de CO₂ por tonelada de C₂H₄ (SPALLINA *et al.*, 2017).

Uma Unidade de Craqueamento a Vapor pode ser segmentada em duas seções: área quente, que compreende os fornos de craqueamento (ou pirólise) e os trocadores de calor em linha (do inglês, TLE), e área fria (*downstream*), responsável pela purificação da corrente de produtos em colunas de fracionamento (LEITE, 2013).

A carga de hidrocarbonetos é misturada com vapor d'água, pré-aquecida até 500-680 °C e enviada para a seção radiante do forno, em que o combustível é responsável por aquecer a fornalha a temperaturas na faixa de 1100 °C. Na fornalha, as serpentinas atuam como reatores tubulares em que os hidrocarbonetos são submetidos à condição de craqueamento por um curto intervalo de tempo, de 0,1 a 0,5 segundos. Neste ponto, deve-se ressaltar que apesar do baixo tempo de residência, a reação é responsável pela absorção de 30% do calor fornecido à câmara de radiação, fato justificado pelo caráter extremamente endotérmico do craqueamento – 1,6-2,8 MJ/kg de HC convertido (MOREIRA, 2015).

As dimensões mais comuns para os reatores (serpentinas) de craqueamento são 40-90 m de comprimento e 30-200mm de diâmetro interno, enquanto o número de serpentinas varia entre 16 e 128, dependendo da capacidade e do *design* de cada forno. Um desenho esquemático da área quente, em particular o forno de pirólise, é apresentado na Figura II.3. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2003).

Figura II.3 – Esquema de um Forno de Pirólise



(Fonte: MOREIRA, 2015)

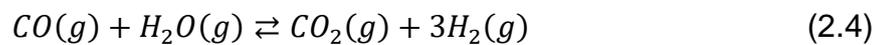
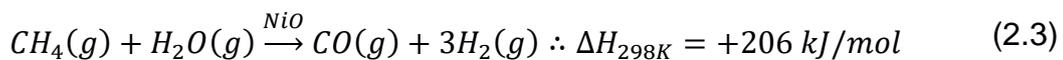
Em seguida, o gás craqueado deixa o reator a 800-850 °C e é resfriado dentro de 0,02-0,1 s para 500-650 °C, de modo a impedir o progresso da reação, que poderia ocasionar a formação de mais subprodutos ou, dependendo da carga, a formação de coque. Nessa etapa, o equipamento responsável pelo resfriamento da corrente de processo é denominado trocador de calor em linha (do inglês, *TLE* ou *TLX*). Em geral, é um trocador de calor que opera por vaporização de água a alta pressão (6-12 MPa) (MOREIRA, 2015).

Após sair da unidade de reação, a corrente de processo é submetida a uma série de 4 a 6 compressores intercalados com resfriadores de modo a manter a temperatura inferior a 100 °C, evitando a polimerização de diolefinas e consequente obstrução do equipamento. Além disso, há etapas intermediárias para remoção de gases ácidos (H₂S e CO₂) a concentrações inferiores a 0,2 ppm através de lavagem básica com soda cáustica (4-12% NaOH) (MOREIRA, 2015).

Por fim, a corrente de processo é submetida a uma série de colunas de destilação criogênica para separação sequencial de gás hidrogênio e hidrocarbonetos saturados e insaturados leves (C₁ a C₄). Para isso, o gás craqueado é resfriado a temperaturas de -140 a -160 °C.

II.3.2. Reforma a Vapor

A Reforma a vapor consiste na produção de gás de síntese a partir da alimentação de uma corrente de hidrocarbonetos leves (gás natural) e vapor d'água na ausência de gás oxigênio. Tradicionalmente, opera-se um reator catalítico de leito fixo com temperatura na faixa de 700 a 1000 °C e pressão entre 3 e 25 bar. Esta operação consiste na principal forma de obtenção de gás hidrogênio (H₂), amônia (NH₃) e metanol (CH₃OH) industrialmente. As reações que descrevem o processo estão representadas nas Equações 2.3 e 2.4.



(Fonte: NOURELDIN; ELBASHIR; EL-HALWAGI, 2014)

Devido à natureza endotérmica da primeira reação, é necessário o fornecimento de calor. O processo requer um tratamento prévio da carga para remoção de gases ácidos e nitrogênio.

Segundo JULIÁN-DURÁN *et al.* (2014), *shale gas* e vapor d'água são previamente misturados e aquecidos até 400 °C e enviados para o reator de reforma a vapor (do inglês, SMR), que opera a 1200 °C e 20 bar. O gás de síntese é separado nas fases líquida e vapor. A fase líquida é caracterizada como água residual e destinada à ETE, enquanto o vapor é enviado a um separador para remoção de 98% de CO₂. A razão H₂/CO no reator é de aproximadamente 3. Para ajustar a composição no reator, parte do CO₂ é retornada enquanto parte do H₂ é removido da linha. Após a etapa reacional, a corrente é pressurizada de 20 bar a 83 bar e destinada ao tratamento por soluções de aminas (como MEA ou MDEA) para remoção de CO₂, que retorna ao reator, ajustando a razão H₂/CO.

Os reatores tubulares da reforma apresentam cerca de 100 mm de diâmetro interno, 15 mm de espessura e 12 m de altura. Além disso, trabalham com uma queda de pressão de 0,15 a 0,5 MPa (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2003).

II.3.2.1. Metanol para Olefinas

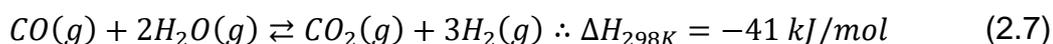
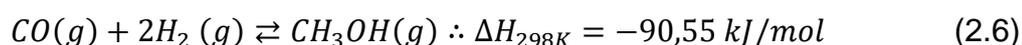
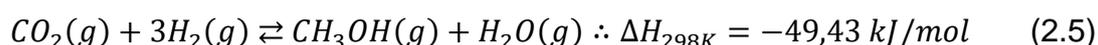
Este processo requer duas etapas: a conversão de gás de síntese em metanol e, posteriormente, a produção de olefinas leves.

Historicamente, o primeiro processo em escala industrial para a produção de metanol foi desenvolvido pela empresa BASF na década de 1920. Nesta rota, a reação era catalisada por ZnO/Cr₂O₃ em pressões na faixa de 250 a 350 bar e temperaturas entre 320 °C a 450 °C (JULIÁN-DURÁN *et al.*, 2014)

No caso específico da rota de Metanol para Olefinas (do inglês, MTO), a produção do gás de síntese requer uma etapa de desulfurização para remoção de H₂S. Além disso, a síntese ocorre em reatores tubulares de reforma a vapor em condições de 850-900 °C e 2-3 MPa. Comumente, a razão vapor d'água : hidrocarboneto oscila entre 2,5 a 2,8 em base molar (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2003).

Em seguida, a corrente do processo é submetida à remoção de CO₂, que retorna à unidade de reforma a vapor, e a remoção de H₂ para o ajuste da composição para produção de metanol.

Obtém-se metanol a partir do gás de síntese em um reator de leito fluidizado com temperatura de operação e pressão de aproximadamente 260 °C e 83 bar, obedecendo ao esquema reacional apresentado nas Equações 2.5 a 2.7.

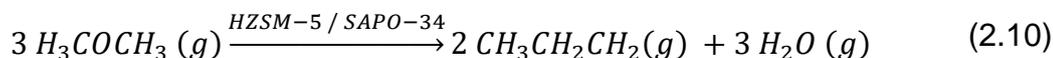


(Fonte: JULIÁN-DURÁN *et al.*, 2014)

A corrente de saída do reator é resfriada e o gás de síntese não reagido é separado em uma unidade *flash* e retorna para o reator numa razão de reciclo de 0,5. Além disso, o calor produzido na síntese do metanol pode ser usado para convertê-lo em dimetil-eter DME e, posteriormente, em olefinas na próxima e última etapa do processo.

Neste contexto, diversos estudos sobre a rota de MTO convergem para uma conversão em duas etapas. Em particular, segundo REN *et al.* (2008), primeiramente o metanol é desidratado, resultando numa mistura contendo metanol, dimetiléter e água em equilíbrio, sob catalisador ácido HZSM-5 (zeólita) e/ou SAPO (aluminofosfosilicato). Em sequência, evidencia-se uma nova desidratação resultando numa mistura de olefinas em pressões entre 2,2 e 3,5 bar e aproximadamente 500 °C para o processo Mobil's MTO. O rendimento de olefinas em estado estacionário é superior a 60%.

Os catalisadores utilizados nessa rota atuam favorecendo a desidratação do metanol, mas se diferenciam quanto à acidez e o tamanho dos poros. Desse modo, enquanto SAPO é seletivo para formação de etileno, ZSM favorece a formação de propileno, além de reduzir a formação de coque e óxidos de carbono (COx). As reações catalisadas são descritas pelas Equações 2.8 a 2.10 (REN; PATEL; BLOK, 2008).



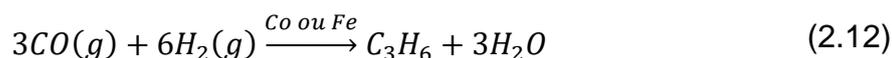
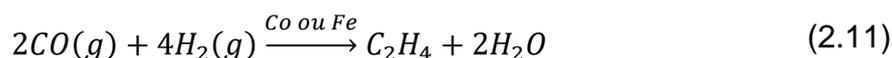
No *downstream*, a corrente de saída do reator é submetida a uma torre de resfriamento e destinada a uma etapa de remoção de CO₂ e água em um absorvedor e secador a partir de lavagem com soda cáustica procedida por uma série de colunas de destilação para purificação dos produtos, obtendo etano, etileno, propano, propileno e outros compostos.

A Seletividade da reação pode ser deslocada para aumentar a formação de olefinas leves através da redução da pressão parcial do metano, do aumento da temperatura e/ou da redução nos tempos de contato.

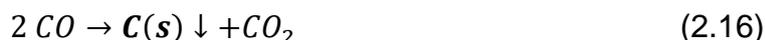
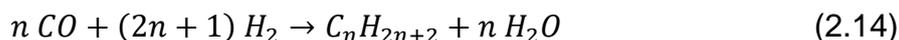
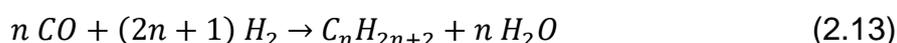
Este processo apresenta duas tecnologias em escala industrial: ExxonMobil MTO (apresentando um rendimento de 14% para etileno e 18% de propileno com HZSM-35) e UOP MTO (apresentando um rendimento de 26% para etileno e 33% de propileno com SAPO-34) (REN; PATEL; BLOK, 2008).

II.3.2.2. Síntese de Fischer-Tropsch

Consiste numa reação catalisada responsável por converter o gás de síntese numa mistura de oligômeros parafínicos, oleofínicos e oxigenados. Em particular, para produção de etileno e propileno, o processo pode ser descrito pelas Equações 2.11 e 2.12.

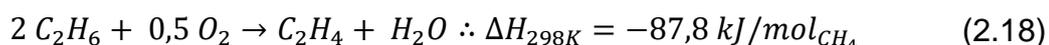
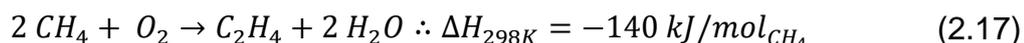


No entanto, é importante ratificar a síntese de parafinas e oxigenados como subprodutos ou co-produtos de acordo com as condições operacionais. Desse modo, a composição dos produtos depende diretamente da temperatura do reator, pressão, composição do gás de alimentação (razão H_2/CO) e dos tipos de catalisador usados. Há também reações laterais indesejadas como *shift* da água e produção de coque, que pode depositar na superfície do catalisador e comprometer sua atividade. Um esquema mais genérico das reações é apresentado nas Equações 2.13 a 2.16 (LEE, 2010).



Para obtenção de frações de hidrocarbonetos pesados, a rota tecnológica empregada consiste num reator de leito fixo operando em temperaturas e pressões na faixa de 220-260 °C e 20-30 bar, respectivamente, com auxílio de catalisadores à base de cobalto. Esta rota é denominada de Fischer-Tropsch a Baixa Temperatura e pode-se citar como exemplo a unidade da Shell localizada na Malásia (*Gas-to-Liquids*). Por outro lado, para obtenção de frações de hidrocarbonetos leves, emprega-se um reator de leito fluidizado a 350 °C e 25 bar aproximadamente, com auxílio de catalisadores à base de ferro. Esta rota é denominada Fischer-Tropsch a Alta Temperatura, sendo utilizada na planta da Sasol localizada na África do Sul (LEE, 2010).

A reação de AOM consiste na alimentação de CH₄ e um agente oxidante (gás oxigênio, O₂) em leito catalítico a temperaturas entre 750 e 850 °C. Assim, objetiva-se formar principalmente hidrocarbonetos C₂ (etano e etileno), impedindo a combustão completa, e CO_x (CO e CO₂), conforme descrito pelas Equações (2.17) e (2.18). Entre os diversos catalisadores estudados, os mais promissores são Mn-Na₂WO₄/SiO₂ e La₂O₃/CaO (ARNDT *et al.*, 2012; PENTEADO *et al.*, 2018; SPALLINA *et al.*, 2017).



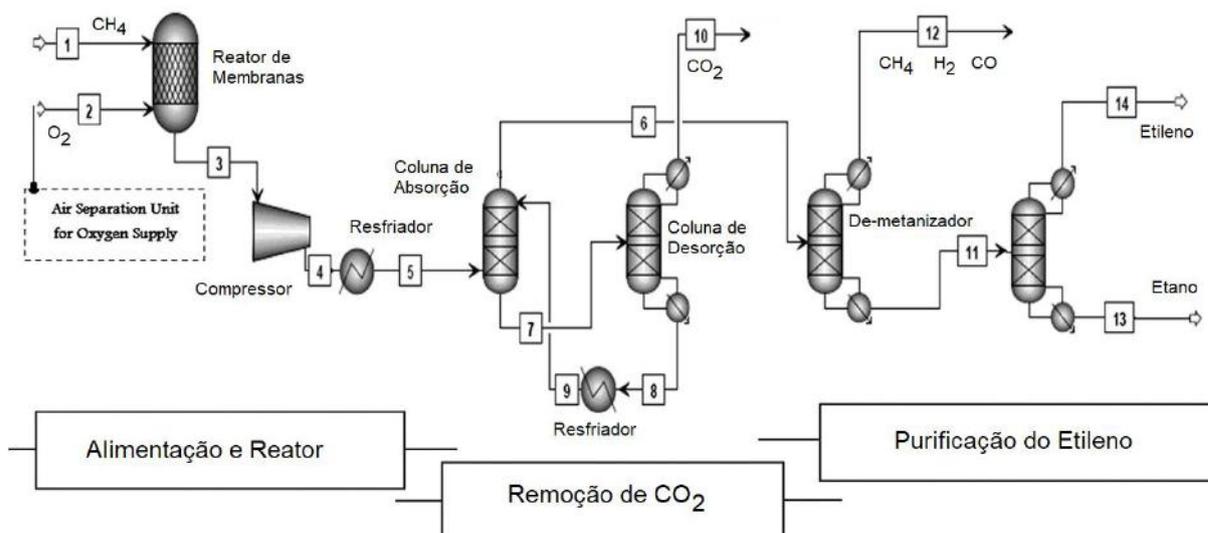
(Fonte: SPALLINA *et al.*, 2017)

A reação é direta e exotérmica, como qualquer outra reação de combustão, e apresenta como intermediário o radical metila, que confere a principal barreira cinética: a quebra da ligação C–H. Essa etapa é favorecida somente em temperaturas superiores a 700 °C, que também comprometem a seletividade e levam à desativação de alguns catalisadores devido à ocorrência de reações paralelas e/ou consecutivas e limitações à transferência de massa (MUNIZ, 2007).

A dificuldade em se obter alta seletividade a etileno e, por consequência, sua realização em escala industrial consiste no fato de que, nas condições reacionais, os produtos C₂ e C₃ são mais reativos que o reagente, sendo suscetíveis à oxidação a monóxido ou dióxido de carbono. Desse modo, outro fator fundamental consiste em obter uma taxa de liberação de oxigênio pelo suporte que direcione a reação para oxidação parcial do metano (MUNIZ, 2007).

Segundo GODINI *et al.* (2013), uma planta de OCM contém uma unidade de separação de ar para obtenção de O₂ puro, o reator e a seção de purificação do produto, como mostrado na Figura II.5.

Figura II.5 – Planta de AOM desenvolvida em Aspen Plus



(Fonte: Godini *et al.*, 2013)

A Unidade de Separação do ar atmosférico consiste geralmente em uma Unidade de Destilação Criogênica, destinada à obtenção de O₂ puro para a reação de AOM. A coluna de destilação dessa etapa opera a pressão aproximada de 6 bar e baixíssimas temperaturas (-185 °C). É necessário empregar O₂ puro no reator, pois há reciclo de CH₄, H₂ e CO após a separação dos produtos. Caso se usasse ar atmosférico, o N₂ também seria recirculado, comprometendo o *design* do reator, que passaria a requerer tamanho bem maior. Além disso, é recomendado manter a razão molar CH₄ : O₂ em 2,5 : 1, de modo a reduzir o risco de explosão e atingir a seletividade desejada para etileno (SALERNO-PAREDES, 2013).

A etapa de destilação criogênica para separação do ar e purificação do etileno ainda é uma tecnologia bastante empregada atualmente, porém, devido à necessidade de grande quantidade de energia, compõem uma parte expressiva dos gastos de uma planta industrial (SALERNO-PAREDES, 2013).

Para a etapa de reação não há nenhuma planta em escala comercial para obtenção de dados operacionais. No entanto, há destaque para o projeto MEMERE (do inglês, *MEthane activation via integrated MEmbrane REactors*), que consiste num consórcio de organizações públicas e privadas da União Europeia cujo objetivo é o projeto, dimensionamento e validação de um modelo de planta em escala piloto. Este exemplo demonstra o interesse da comunidade científica em desenvolver, pesquisar e estudar o processo em escalas além do laboratório para obter resultados mais precisos quanto a viabilidade do processo em escala comercial (MEMERE, 2020).

Os parâmetros de processo compreendem a faixa de confiabilidade do modelo cinético mais aceito pela comunidade científica e primeiramente proposto por Stansch et. al (1997):

- temperatura de 700 °C a 955 °C;
- pressão de 100 kPa a 130 kPa;
- razão CH₄/O₂ de 2 a 25.

O *downstream* se inicia com a corrente de processo submetida a torres de resfriamento, visto que os produtos etileno e propileno são mais suscetíveis a oxidação total nas condições do processo e a redução de temperatura é o parâmetro imprescindível para se interromper o progresso das reações indesejadas. Após o resfriamento, uma etapa com vários compressores em série atua para remoção de água e, em seguida, colunas absorvedoras contendo monoetanolamina (MEA) são empregadas para remoção de CO₂ (SALERNO-PAREDES, 2013).

Por fim, o etileno é recuperado a partir de uma série de colunas de destilação. A primeira coluna, denominada demetanizadora, é responsável por separar CH₄, CO e H₂ da corrente de etileno/etano. Em seguida, uma segunda coluna é responsável por separar o etileno do etano. Ambas as colunas operam em condições criogênicas e pressões elevadas. Estas condições requerem um cuidado especial com a corrente de processo, que deve estar isenta de CO₂ para evitar a formação de hidratos (SALERNO-PAREDES, 2013).

É possível encontrar na literatura diversas configurações de reatores escolhidas para o melhor controle e desempenho da reação de Acoplamento Oxidativo de Metano. Tao Ren (2008) comparou a tecnologia de reforma a vapor com o AOM em leito fluidizado quanto ao uso de energia, custos de produção e emissão de CO₂. Alberto Penteado (2017) realizou um estudo preliminar de viabilidade econômica da produção de etileno verde a partir do biogás em reatores adiabáticos de leito fixo. Ambos concordam que as elevadas temperaturas conferem uma certa redução na seletividade a etileno e quanto à necessidade catalisadores com prolongada estabilidade térmica. Por outro lado, outros autores, como Hamid Godini (2013), buscam o desenvolvimento de reatores de membranas para controlar o fornecimento de gás oxigênio à reação, aumentando o rendimento em etileno.

Nesse contexto, este trabalho optou por simular um reator de leito fixo convencional ao invés de um reator de membranas, pois a há bastante dados disponíveis na literatura como fluxogramas do processo, condições operacionais e desempenho da reação. Desse modo, conforme será discutido no próximo capítulo, o ambiente de simulação será baseada na simulação proposta por Daniel Salerno Paredes (2013), que utiliza um reator de leito catalítico.

Capítulo III – Preparação do Ambiente de Simulação

Este capítulo objetiva descrever a proposta inicial da planta de AOM, seja na definição dos componentes químicos e de suas propriedades relevantes, na escolha dos modelos termodinâmicos adequados para as fases líquida e gasosa e na declaração da cinética das reações envolvidas. Conforme apresentado no Capítulo I, para a simulação do processo foi empregado o simulador comercial Aspen Plus® v8.8.

Todas as substâncias químicas, suas propriedades e os modelos termodinâmicos necessários para a simulação estão disponíveis no ambiente de simulação na seção “*Properties*”.

Para a simulação base da obtenção do etileno a partir do gás natural, selecionou-se como referência a tese de doutorado SALERNO-PAREDES (2013) que propõe um fluxograma bem detalhado em etapas, além do dimensionamento dos equipamentos. Em seu trabalho, foram feitas modificações no *downstream* do processo de modo a obter também a produção de formaldeído e a geração de energia elétrica. Além disso, uma avaliação econômica foi desenvolvida para cada cenário.

Na simulação presente neste trabalho, será utilizado os mesmos valores do caso base (composição da corrente de alimentação e dimensionamento dos equipamentos) proposto por SALERNO-PAREDES (2013), porém será feita a análise de sensibilidade das variáveis do reator, como pressão, temperatura e razão de alimentação, de modo verificar o impacto dessas variáveis na própria reação e no *downstream* do processo. Os valores das correntes são apresentados no Apêndice I.

De modo a facilitar a compreensão da simulação, o processo foi dividido em cinco unidades/seções com objetivos específicos:

- **U100 – Unidade de Purificação do Ar**

Esta seção objetiva a obtenção de gás oxigênio (O_2) com alto grau de pureza (99,9%, em base mássica) a partir da tecnologia de destilação criogênica.

Por se tratar de um processo complicado e, lembrando que o objetivo geral do trabalho em questão é a produção de etileno, esta unidade não será simulada. Neste caso, será admitida na simulação a vazão de O_2 puro necessário para satisfazer as condições propostas na simulação base das próximas unidades.

- **U200 – Unidade da Reação de Acoplamento Oxidativo**

Esta seção objetiva a conversão de metano em etano e etileno a partir da reação de acoplamento em um reator catalítico tubular. As variáveis de processo relevantes nessa etapa são a temperatura e pressão da reação, além da razão entre os reagentes: gás oxigênio e metano. Nesta unidade, é necessário especificar as reações cineticamente relevantes para o processo.

- **U300 – Unidade de Resfriamento**

O *downstream* do processo se inicia com dois objetivos bem claros: interromper a continuidade da reação, que pode ocasionar a degradação dos produtos formados, a partir do resfriamento, e a remoção de água para facilitar a purificação do etileno.

- **U400 – Unidade de Captura de CO₂ por MEA**

Esta etapa consiste na absorção de CO₂ por monoetanolamina (MEA) em uma série de três colunas de extração.

- **U500 – Unidade de Purificação**

Por fim, na última etapa do processo, há a purificação do produto, resultando em duas correntes com alto teor de pureza em etano e etileno, respectivamente, e uma corrente de reciclo contendo majoritariamente o metano não reagido, que retorna ao reator.

Todas essas seções serão discutidas com mais detalhes no próximo capítulo, em que serão descritos a simulação propriamente dita e o dimensionamento dos equipamentos.

III.1. Modelos Termodinâmicos

A escolha de um modelo termodinâmico é crucial para que a simulação corresponda ao evidenciado em um processo industrial. Para isso, deve-se considerar as condições de temperatura e pressão (brandas ou severas) e as espécies químicas que compõem a corrente de processo (interação entre as espécies) para a seleção de pacotes termodinâmicos condizentes.

O modelo de Peng-Robinson é bastante indicado para sistemas apolares (hidrocarbonetos). Além disso, é um modelo bem completo com funções alfas e parâmetros binários de misturas, que aumentam a precisão de cálculos de equilíbrio de fases. Desse modo, definiu-se esse pacote termodinâmico como padrão para simulação (PENTEADO *et al.*, 2018).

No entanto, a absorção de CO₂ por MEA é um fenômeno químico relevante e sua descrição requer uma abordagem que contemple reações de equilíbrio com eletrólitos. Neste sentido, o modelo e-NRTL descreve a não-idealidade de soluções aquosas e sistemas contendo mistura de solventes eletrolíticos como MEA e H₂O. Desse modo, usou-se esse pacote termodinâmico exclusivamente para a seção U400 (CHEN; SONG, 2004).

III.2. Modelos Cinéticos

A planta consiste de duas etapas que podem ser descritas por mecanismos reacionais bastante discutidos na literatura. Apesar de os modelos usados neste trabalho serem os mais simples para ambas as etapas, ambos apresentam bons resultados e são reconhecidos pela comunidade científica.

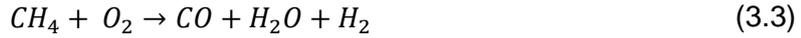
III.2.1. Reação de Acoplamento Oxidativo de Metano

Para o dimensionamento preciso do reator é necessário definir o mecanismo reacional para a reação principal, assim como outras possíveis reações relevantes nas condições do processo. Ghiasi (2011) realizou uma pesquisa acerca de alguns modelos na literatura, representando abordagens distintas com respeito às reações que descrevem o ambiente químico em que ocorre o Acoplamento Oxidativo de Metano.

Entre os vários modelos propostos, este trabalho utilizará as equações de taxa obtidas por Stansch *et al.* (1997) cujo esquema reacional consiste em três etapas principais e sete etapas secundárias (consecutivas). As reações em que o gás oxigênio (O₂) atua como reagente são descritas pela Cinética de Hougen-Watson, enquanto as demais reações são descritas por equações tipo lei de potências.

As reações contempladas pelo modelo são apresentadas nas Equações 3.1 a 3.10.





(Fonte: Stansch *et al.*,1997)

As expressões de taxa das reações proveniente das Equações 3.1 a 3.10 são dadas pelas Equações 3.11 a 3.16. Os parâmetros cinéticos usados são apresentados na Tabela III.1.

$$r_j = \frac{k_{0j} e^{-\frac{E_{aj}}{RT}} P_C^{m_j} P_{O_2}^{n_j}}{\left(1 + K_j e^{-\frac{\Delta H_{adj}}{RT}} P_{CO_2}\right)^2}; j = 1, 3 - 6 \quad (3.11)$$

$$r_2 = \frac{k_{02} e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \left(K_{O_2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2}}{RT}} P_{O_2}\right)^{n_2} P_C^{m_2}}{\left[1 + \left(K_{O_2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2}}{RT}} P_{O_2}\right)^{n_2} + K_2 e^{-\frac{\Delta H_{ad_2}}{RT}} P_{CO_2}\right]^2} \quad (3.12)$$

$$r_7 = k_{07} e^{-\frac{E_{a7}}{RT}} P_{C_2H_6} \quad (3.13)$$

$$r_8 = k_{08} e^{-\frac{E_8}{RT}} P_{C_2H_4} \quad (3.14)$$

$$r_9 = k_{09} e^{-\frac{E_{a7}}{RT}} P_{C_2H_6} \quad (3.15)$$

$$r_{10} = k_{010} e^{-\frac{E_{a7}}{RT}} P_{C_2H_6} \quad (3.16)$$

(Fonte: Stansch *et al.*,1997)

Tabela III.1 – Parâmetros Cinéticos do AOM

Reação	k_{0j}	E_{aj}	K_j	ΔH_{adj}	m_j	n_j
3.1	$2,00 \times 10^{-6}$	48	$2,50 \times 10^{-13}$	-175	0,24	0,76
3.2	$2,32 \times 10^1$	182	$8,30 \times 10^{-14}$	-186	1,00	0,40
3.3	$5,20 \times 10^{-7}$	68	$3,60 \times 10^{-14}$	-187	0,57	0,85
3.4	$1,10 \times 10^{-4}$	104	$4,00 \times 10^{-13}$	-168	1,00	0,55
3.5	$1,70 \times 10^{-1}$	157	$4,50 \times 10^{-13}$	-166	0,95	0,37
3.6	$6,00 \times 10^{-2}$	166	$1,60 \times 10^{-13}$	-211	1,00	0,96
3.7	$1,20 \times 10^7$	226	-	-	1,00	1,00
3.8	$9,30 \times 10^3$	300	-	-	0,97	0,00
3.9	$1,90 \times 10^{-4}$	173	-	-	1,00	1,00
3.10	$2,60 \times 10^{-2}$	220	-	-	1,00	1,00

$$k_{0j} [=] \text{kgmol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-(m_j+n_j)}$$

$$E_{aj} [=] \Delta H_{adj} [=] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad K_j [=] \text{Pa}^{-1}$$

$$\Delta H_{ad_{O_2}} = -124 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_j = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$$

(Fonte: Stansch *et al.*, 1997)

As equações e parâmetros cinéticos foram devidamente empregadas no simulador Aspen Plus® conforme apresentado pela Equação 3.17 que descreve uma cinética de Langmuir-Hinshewood-Hougen-Watson (LHHW).

$$r_{ASPEN} = \frac{\left(k \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \right) * (k_d * \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_r * \prod_{j=1}^M C_j^{\beta_j})}{\left[\prod_{l=1}^P K_l * (\sum_{r=1}^S C_r^{\gamma_r}) \right]^n} \quad (3.17)$$

Nessa expressão, destaca-se o fator cinético apresentado no primeiro parêntese do numerador, a expressão da força motriz da reação direta e reversa no segundo parênteses e o termo de adsorção no denominador. Além disso, é importante ressaltar que a dimensão das taxas é expressa em kg-mol/s.kg_{catalisador}, exceto para a Equação (3.13), cuja taxa é expressa em kg-mol/s.m³.

- **Validação do Modelo**

Diversos trabalhos disponíveis na literatura utilizam o modelo primeiramente proposto por Stansch *et al.* (1997) para simular a reação de Acoplamento Oxidativo, tornando-se um modelo bastante reconhecido pela comunidade científica. Além disso, os limites amplos de confiabilidade permitem simulações em várias condições operacionais distintas quanto a pressão, temperatura e razão entre a alimentação dos reagentes, conforme apresentado na Tabela III.2.

Alguns autores realizaram pequenas adaptações no modelo de acordo com a natureza física e química do catalisador empregado, isto é, a porosidade do material e sua afinidade pelos reagentes (SPALLINA *et al.*, 2017), enquanto outros propuseram novos valores para os parâmetros cinéticos a partir de simulações em fluidodinâmica computacional (NAKISA; REZA, 2009)

Neste trabalho foram adotados os parâmetros estimados por Stansch *et al.* (1997), assim como assumido em outras simulações recentes (GODINI *et al.*, 2013; PENTEADO *et al.*, 2018), pois, conforme ratificado por FARSI *et al.* (2010), o modelo de Stansch ainda é mais preciso do que outros propostos na literatura.

Tabela III.2 – Faixa de Confiabilidade do Modelo

Temperatura	[700; 955] °C
V_{STP} (Vazão Volumétrica)	[4; 13] x 10 ⁻⁶ m ³ /s
m_{cat}/V_{STP}	[0,76; 250] kg _{cat} .s/m ³
Pressão Parcial (O ₂)	[1; 20] kPa
Pressão Parcial (CH ₄)	[10; 95] kPa
Pressão Total	[100; 130] kPa

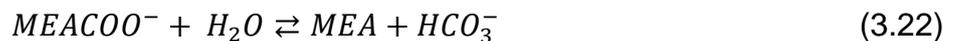
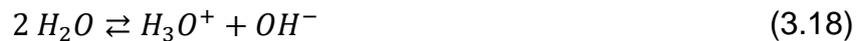
(Fonte: Stansch, 1997)

III.2.2. Reação de Absorção de CO₂ por MEA

A unidade U400 requisitou uma atenção especial devido à necessidade de um pacote termodinâmico diferenciado, conforme apresentado acima, e a adoção de um modelo cinético que descreva a taxa de captura de gás carbônico pela amina.

Para tornar isto possível no Aspen Plus[®], foi efetuada a declaração de um pacote químico (*chemistry set*) e de um conjunto de reações (*reaction set*) para descrever o comportamento da solução eletrolítica presente na unidade. Em resumo, o pacote químico é uma opção para o simulador calcular a distribuição global das espécies químicas presentes em todo o fluxograma enquanto as reações descrevem o comportamento restrito aos equipamentos de extração, isto é, as colunas de absorção e regeneração.

Desse modo, as reações declaradas no *chemistry set* são apresentadas nas Equações 3.18 a 3.24.



(Fonte: Austgen *et al.*, 1989)

Os parâmetros cinéticos foram retirados do trabalho de Austgen *et al.* (1989) e já estão expressos no formato aceito pelo Aspen Plus[®]. No caso de reações cujas constante de equilíbrio estejam bem definidas, o simulador apresenta a seguinte relação disposta na Equação (3.25):

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + D * T \quad (3.25)$$

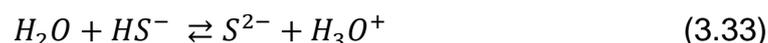
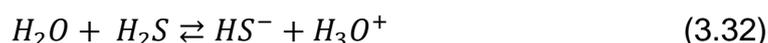
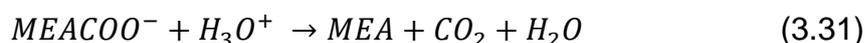
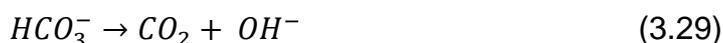
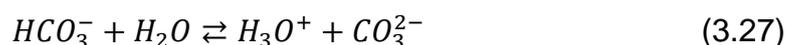
cujos parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela III.3:

Tabela III.3 – Parâmetros Cinéticos do Chemistry Set

Reação	A	B	C	D
3.18	132,8990	-13445,90	-22,4773	0
3.19	231,4650	-12092,10	-36,7816	0
3.20	216,0490	-12431,70	-35,4819	0
3.21	2,1211	-8189,38	0	-0,007484
3.22	2,8898	-3635,09	0	0
3.23	214,5820	-12995,40	-33,5471	0
3.24	-32,0000	-3338,00	0	0

(Fonte: Austgen *et al.*, 1989)

As reações declaradas no *reaction set* estão descritas nas Equações 3.25 a 3.33.



Neste caso, as reações reversíveis contêm os mesmos parâmetros cinéticos apresentados no trabalho de Austgen *et al.* (1989), enquanto que as reações irreversíveis são definidas como elementares e dispõem dos parâmetros cinéticos apresentados na Tabela III.4.

Tabela III.4 – Parâmetros Cinéticos da Reaction Set

Reação	k_{0j}	E_{aj} (cal/mol)
3.28	$4,32 \times 10^{13}$	13249
3.29	$2,38 \times 10^{17}$	29451
3.30	$9,77 \times 10^{10}$	9855,8
3.31	$2,18 \times 10^{18}$	14138,4

(Fonte: Aspen Tech, 2008).

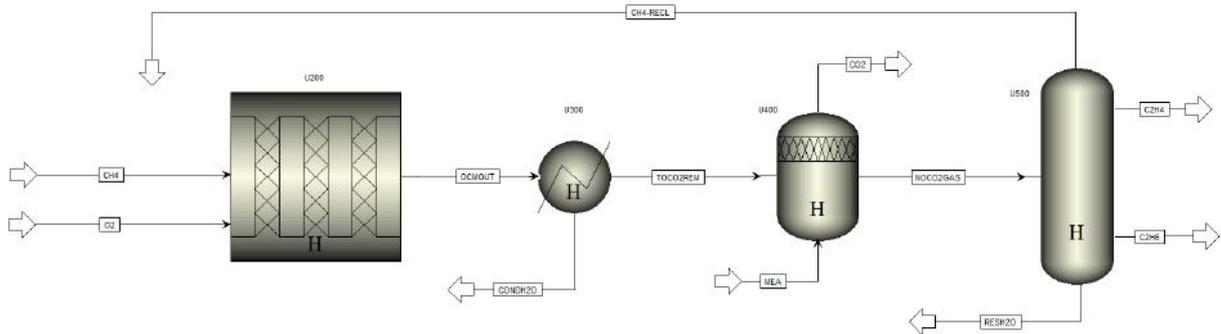
Os parâmetros das Equações 3.30 e 3.31 foram obtidos a partir de estudos cinéticos a respeito da absorção de dióxido de carbono com diferentes soluções de aminas e em diversas temperaturas, validando uma taxa de reação de primeira ordem referente ao CO₂ e ao MEA. A hipótese admitida é a de “mistura rápida” (HIKITA *et al.*, 1977; PINSENT; PEARSON; ROUGHTON, 1956). Por outro lado, os parâmetros das Equações (3.28) e (3.29) provém de estudos cinéticos sobre a combinação de CO₂ e a hidroxila em uma ampla faixa de pH e força iônica proveniente de outros íons em solução. A reação também é admitida como elementar e de primeira ordem com relação a cada reagente. (PINSENT; PEARSON; ROUGHTON, 1956).

Todo o procedimento é descrito com mais detalhes no modelo de captura de CO₂ por MEA desenvolvido e disponibilizado pela Aspen Tech (2008).

Capítulo IV – Simulação

Este capítulo visa descrever o passo-a-passo da simulação de cada unidade. Conforme mencionado no capítulo anterior, a planta é composta por cinco unidades distintas com objetivos específicos. Um fluxograma simplificado do processo é apresentado na Figura IV.1 (excetuando-se a Unidade de Separação do ar atmosférico). Além disso, os valores das correntes são apresentados no Apêndice I.

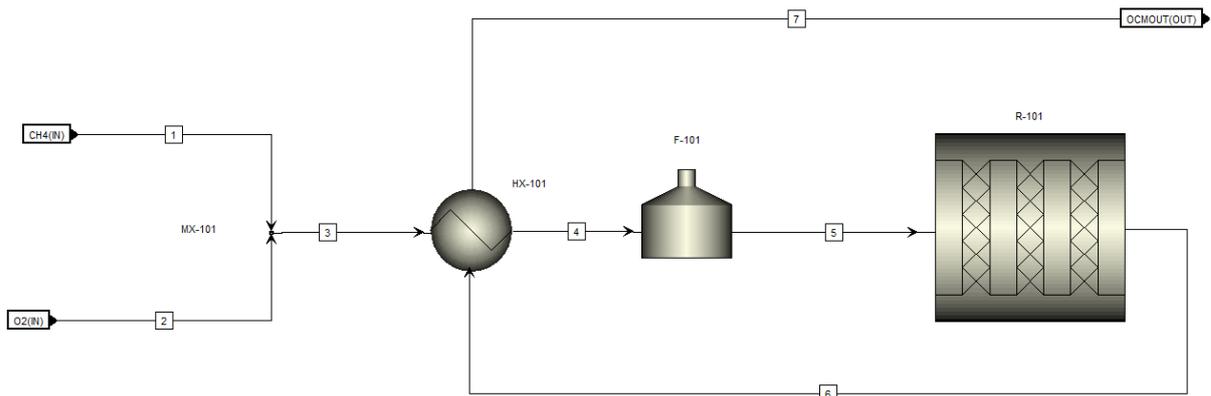
Figura IV.1 – Fluxograma da Planta de AOM



IV.1. U200 – Unidade da Reação de Acoplamento Oxidativo de Metano

Um fluxograma dessa unidade é apresentado na Figura IV.2.

Figura IV.2 – Fluxograma da Seção U200 (Etapa da Reação)



Nesta simulação, o reator de leito fixo foi selecionado devido ao maior controle da seletividade a etileno. Assim, as reações de conversão do metano provenientes do modelo cinético proposto por Stansch *et al.* (1997), discutido no capítulo anterior, foram estudadas em um reator PFR (fluxo pistonado). Inicialmente, buscou-se dimensionar o reator de modo a se obter a conversão total do oxigênio, facilitando a simulação das unidades posteriores. De fato, a separação de oxigênio não é um processo trivial e sua presença na linha de processo pode provocar combustão indesejada e, em último caso, explosão. Além disso, é recomendável uma razão de alimentação de metano para oxigênio de aproximadamente 2:1 para se atingir uma boa seletividade em etileno (JAŠO *et al.*, 2012). As características do reator são apresentadas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Características do Reator

Comprimento	10,0 m	Porosidade (Leito)	0,3
Diâmetro	1,5 m	Densidade do Catalisador	3,6 g/cm ³

(Fonte: SALERNO-PAREDES, 2013)

Em um reator de fluxo pistonado ideal, o fluido é perfeitamente misturado na direção radial e os efeitos de transporte de massa por difusão e convecção são desprezíveis. Para facilitar a interpretação dos fenômenos que ocorrem no reator, admite-se que a reação ocorre em várias seções cilíndricas de volume infinitesimal (dV) em que as hipóteses supracitadas são válidas. Assim, a composição de cada espécie é alterada entre cada seção devido à reação química e pode ser calculada integrando-se as taxas de reação ao longo do reator a partir da seguinte lógica expressa nas Equações 4.1 e 4.2.

$$\{Acúmulo\} = \{Entrada\} - \{Saída\} + \{Geração\} \quad (4.1)$$

$$\left\{ \frac{dN_i}{dt} \right\} = \{F_{0i}\} - \{F_i + dF_i\} + \{r_i * dV\} \quad (4.2)$$

Como a operação é contínua, não há acúmulo de qualquer espécie no reator. Assim, conhecidas as equações das taxas, a equação de trabalho empregada pelo Aspen Plus® é descrita pela Equação 4.3:

$$V = \int_{F_{0i}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i} \quad (4.3)$$

em que r_i representa a combinação de cada taxa de reação cuja espécie i participa como reagente ou produto.

Analogamente, para o balanço de energia, admitindo que as energias potencial e cinética são desprezíveis quando comparadas com a energia interna de cada espécie i , obtém-se a seguinte Equação (4.4):

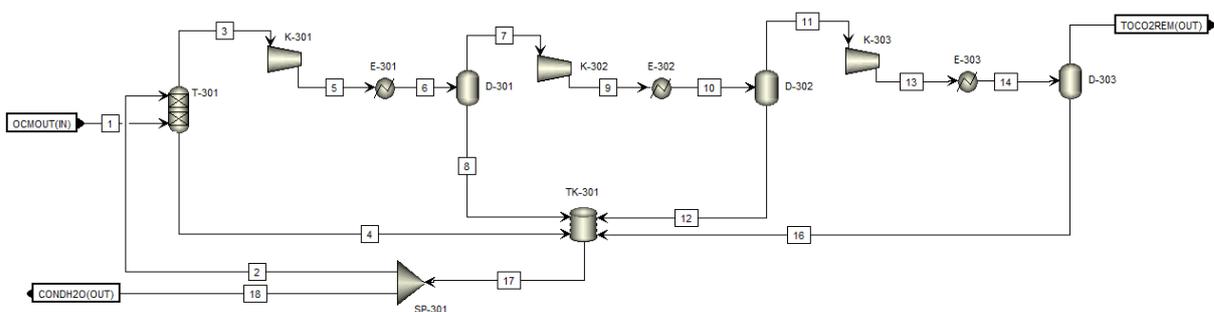
$$\left\{ \frac{dE}{dt} \right\} = \left\{ \sum_{i=1}^N H_{0i} * F_{0i} \right\} - \left\{ \sum_{i=1}^N H_i * F_i \right\} + \{ Q_{externo} + W_{eixo} \} \quad (4.4)$$

Desse modo, há $(i-1)$ equações provenientes dos balanços de massa por componente e uma equação do balanço de energia que são calculadas pelo *software*. Deve-se ressaltar que a reação procede de forma isotérmica a 820 °C na simulação base.

IV.2. U300 – Unidade de Resfriamento

Para interromper o progresso da reação e, conseqüentemente, reações indesejadas que por ventura possam degradar o etileno produzido, a corrente de saída do reator é usada para pré-aquecer a alimentação, o que constitui um exemplo de integração energética. No entanto, é necessário resfriar a corrente a temperaturas abaixo de 100 °C de modo a remover água. O fluxograma dessa unidade é apresentado na Figura IV.3.

Figura IV.3 – Fluxograma da Seção U300 (Unidade de Resfriamento)



Nesse sentido, a U300 é composta por uma torre de resfriamento e três estágios de compressores, resfriadores e tanques de flash que visam remover quase a totalidade da água.

A torre de resfriamento foi dimensionada segundo os dados da Tabela IV.2. Conforme apresentado na Figura IV.3, verifica-se um reciclo interno nessa unidade em que parte da água removida e resfriada é utilizada para pré-resfriar a corrente de processo na torre de resfriamento. É importante ressaltar que nesse momento foi necessário aumentar a tolerância em uma ordem de grandeza dos métodos de convergência de modo a facilitar os cálculos, mas que a precisão obtida ainda é bastante aceitável. Outra peculiaridade é a alimentação das correntes que provém do reator e do reciclo interno no último e no primeiro estágio, respectivamente, visto que não há condensadores nem refeedores no processo.

Tabela IV.2 – Características da Torre de Resfriamento

Número de Estágios	10
Diâmetro	6,5 m
Altura	5,0 m
Tipo de Recheio	Sulzer Mellapack-plus 252Y

(Fonte: SALERNO-PAREDES, 2013)

A saída da torre de resfriamento consiste em uma corrente com água saturada a 79 °C, que é comprimida por três estágios de compressores a 10,1 bar. No final da unidade, a corrente de processo e da água encontram-se a 40 °C.

IV.3. U400 – Unidade de Captura de CO₂ por MEA

A corrente de processo resfriada na U200 é introduzida no último estágio de uma série de três colunas de absorção consecutivas usando uma solução contendo MEA 15% (em base mássica) a 40 °C como solução extratora. Em seguida, MEA é regenerada em duas colunas de stripping em paralelo. O dimensionamento do equipamento é descrito na Tabela IV.3.

Entretanto, após dificuldades encontradas na simulação, optou-se por simplificar ainda mais a modelagem desta unidade pela adoção de separadores matemáticos (identificados no *software* como *Sep*), em que as correntes de extrato e refinado apresentam composições definidas. Neste caso, conforme observado na simulação de SALERNO-PAREDES (2013), a remoção de CO₂ nos absorvedores foi assumida com eficiência de 100%. No entanto, a regeneração de MEA nos *strippers* resulta na liberação de 80% de CO₂. Esta constatação permite inferir a necessidade de uma corrente de make-up que não está apresentada no fluxograma dessa seção, como demonstrado na Figura IV.4. A interferência dessa manipulação algébrica será discutida detalhadamente no próximo capítulo.

Figura IV.4 – Fluxograma da Seção U400 (Remoção de CO₂)

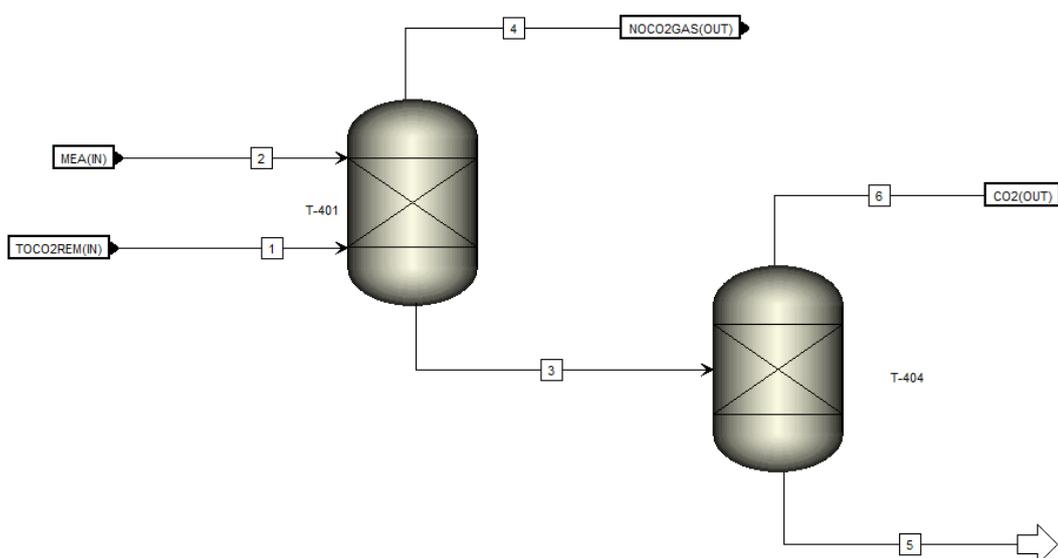


Tabela IV.3 – Características dos Absorvedores e dos Strippers

	T-401	T-402	T-403	T-404 e T-405
D _{COLUNA}	5,3 m	4,3 m	3,6 m	6,5 m
h _{RECHEIO}	4,75 m	4,75 m	2,70 m	10,45 m
Tipo	Sulzer MellapackPlus	Sulzer MellapackPlus	Sulzer MellapackPlus	Sulzer MellapackPlus
\overline{HETP}	0,1227 m	0,1404 m	0,3000 m	0,1969 m
ΔP	0,3524 kPa	0,4537 kPa	0,3807 kPa	1,2029 kPa
Q _{CONDENSADOR}	-	-	-	-37046,8 kW
Q _{REFERVEDOR}	-	-	-	67699,2 kW

(Fonte: SALERNO-PAREDES, 2013)

Semelhante ao observado na seção anterior, esta seção resultou em algumas dificuldades, sobretudo concernentes à segunda coluna de destilação. Desse modo, o equipamento foi simplificado com outro separador matemático, definindo-se a razão de etileno e etano no produto de topo e no produto de fundo.

O detalhamento de cada coluna é descrito na Tabela IV.4.

Tabela IV.4 – Características das Colunas de Destilação

	T-501	T-502
$n_{\text{ESTÁGIOS}}$	36	74
D_{COLUNA}	5,5 m	3,4 m
h_{RECHEIO}	10,00 m	10,65 m
Tipo	Sulzer MellapackPlus	Sulzer MellapackPlus
$T_{1^{\circ} \text{ ESTÁGIO}}$	106,9 °C	-8,5 °C
$P_{1^{\circ} \text{ ESTÁGIO}}$	35,0 bar	33,8 bar
$T_{\text{ÚLTIMO ESTÁGIO}}$	-5,9 °C	14,8 °C
$Q_{\text{CONDENSADOR}}$	-7556,93 kW	-10369,49 kW
$Q_{\text{REFERVEDOR}}$	3235,22 kW	11420,34 kW

(Fonte: SALERNO-PAREDES, 2013)

Capítulo V – Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os estudos de caso (ou análise de sensibilidade) da planta descrita no capítulo anterior, em função das condições operacionais do reator de AOM.

Como transcrito no modelo cinético empregado, explicitado pelas Equações 3.11 a 3.16, variáveis como pressão e temperatura influenciam diretamente nas taxas de reação. Em outras palavras, o estudo dessas equações sobre uma certa faixa dessas variáveis pode elucidar alguns aspectos sobre a dinâmica deste processo. Além disso, outra variável relevante é a razão entre os reagentes, que interfere nas pressões parciais, parâmetro base para a construção do modelo cinético.

Neste trabalho, foram avaliados os efeitos dessas variáveis na saída do reator e no final do processo, resultando em uma análise em cascata. As variáveis de resposta são a conversão de metano (X_{CH_4}), rendimento de etileno ($Y_{C_2H_4}$), rendimento de etano ($Y_{C_2H_6}$), rendimento de CO_2 (Y_{CO_2}), recuperação global de etileno ($R_{C_2H_4}$) e de etano ($R_{C_2H_6}$). Os resultados serão apresentados em três gráficos distintos de modo a facilitar a interpretação de cada variável.

Outro aspecto importante que deve ser ressaltado é a que a análise de sensibilidade foi limitada à faixa de confiabilidade do modelo cinético empregado. Inicialmente, foram respeitados os valores apresentados no artigo original de Stansch *et al.* (1997). Porém, na simulação de Salerno-Paredes (2013) foram propostas faixas de confiabilidade diferentes. A partir dessa constatação, a análise de sensibilidade foi realizada de modo a obedecer pelo menos uma das faixas de confiabilidade.

V.1. Dificuldades na Simulação e Simplificação do Processo

Conforme a simulação se procedeu, foram constados alguns problemas de convergência ou graus de liberdade no sistema devido à falta de especificações provenientes do artigo base de Sarleno-Paredes (2013).

Na unidade de resfriamento (U300), assumiu-se que o aumento na pressão foi igual nos três compressores e obteve-se valores próximos aos encontrados no artigo base. No entanto, o reciclo de água condensada para a torre de resfriamento (T-301) apresentou dificuldade na convergência de balanço material. Por padrão, a tolerância nos métodos de convergência no *software* é de 0,1%, porém, devido à ordem de grandeza da alimentação e de modo a facilitar eximir os cálculos de maiores problemas, a tolerância neste reciclo foi admitida como 1%. Com exceção desse fato, esta seção foi simulada sem demais problemas.

A unidade de captura de CO₂ (U400) apresentou o maior número de graus de liberdade, pois havia diversas formas de entrada da corrente de solução com MEA. Conforme apresentado no artigo base, a vazão da corrente de entrada de solvente é desconhecida e, além disso, é dividida como alimentação de todos os absorvedores. Inicialmente, por balanço de massa das correntes de entrada e saída conhecidas dessa seção, foi possível estimar uma composição de MEA. No entanto, ainda assim, muitas variáveis de estado ao longo do processo são desconhecidas o que impossibilitou a simulação nas condições do artigo. A segunda tentativa foi a elaboração de uma coluna única de absorção com a vazão de alimentação conhecida e sem dimensões definidas, porém o resultado não foi coerente com os dados obtidos por outros trabalhos (ORTIZ-ESPINOZA *et al.*, 2017; PENTEADO *et al.*, 2018; SALERNO-PAREDES, 2013; SPALLINA *et al.*, 2017).

A solução para esta unidade foi empregar os separadores matemáticos, assumindo a divisão das correntes de saída do absorvedor e do *stripper* de acordo com a média dos valores encontrados nos artigos de simulação disponíveis na literatura. Apesar disso, o modelo termodinâmico e-NRTL e o pacote químico (*chemistry set*) foram mantidos para quaisquer outros cálculos necessários ao simulador. De fato, é importante ressaltar que essa hipótese pode dissimular em certo grau os resultados da análise de sensibilidade, em particular quanto à capacidade de remoção de CO₂.

Por fim, na unidade de purificação do etileno (U500), todos os equipamentos operaram conforme as configurações explicitadas no artigo base, exceto a segunda coluna de destilação criogênica (T-502), que não atingiu a convergência prevista. Assim, usou-se novamente um separador matemático para definir a razão entre o produto de fundo, rico em etano, e o produto de topo, rico em etileno.

V.2. Influência da Pressão

Segundo os dados experimentais de Stansch *et al.* (1997), o modelo é confiável na faixa de 100 a 130 kPa de pressão absoluta. A alimentação é composta majoritariamente de metano e gás oxigênio com uma concentração considerável de vapor d'água e concentrações inexpressivas de etano e gás carbônico. Por outro lado, SALERNO-PAREDES (2013) admite que o modelo é confiável na faixa de 100 a 410 kPa, haja visto o resultado de testes realizados em trabalhos anteriores (BAERNS; MLECZKO; ZANTHOFF, 1992). Por essa razão, a análise foi feita para a maior faixa de confiabilidade.

Ao avaliar em termos de rendimento, etano e etileno respondem ao aumento da pressão de formas opostas, visto que o rendimento a etano decai ao passo que o rendimento a etileno aumenta com o aumento da pressão. Quando se considera apenas as reações heterogêneas, descritas pelas Equações (3.1) a (3.6) com expressões de taxa das Equações (3.11) e (3.12), percebe-se que a produção do etileno é consecutiva à produção do etano e, como a constante cinética $k_{0,2}$ é maior que $k_{0,6}$, haveria o aumento, a priori, da concentração de etano no reator. No entanto, o aumento da pressão afeta também os termos de adsorção que interferem nas taxas de reação de formas diferentes. Como a produção de etano apresenta duas parcelas de adsorção (provenientes do O_2 e CO_2), a taxa acaba sendo mais sensível à variação de pressão, conforme observado na Figura V.1.

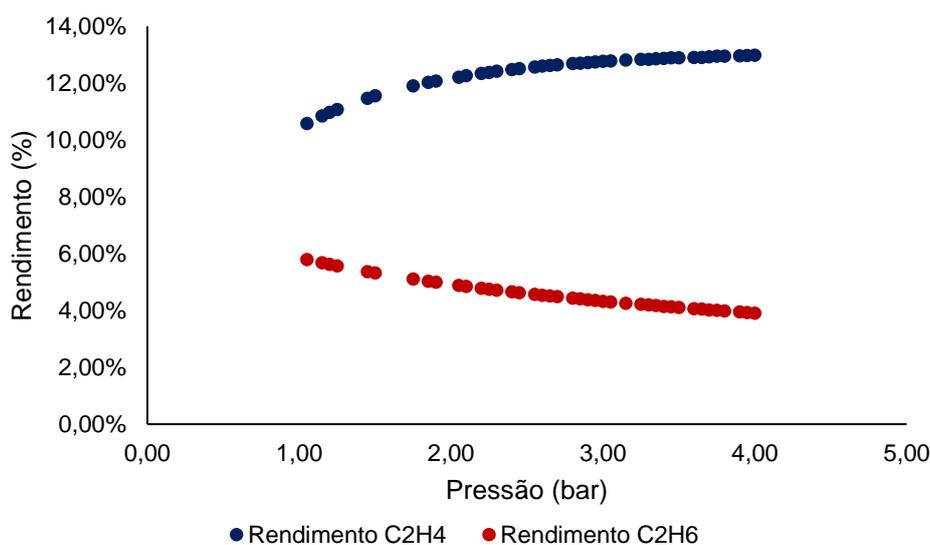


Figura V.1 – Efeito da Pressão no Rendimento

Com isso, na expressão de taxa em base de pressão parcial, é evidente a competição entre o termo cinético e a expressão de adsorção na taxa de cada reação. Além disso, é importante ressaltar que essa interpretação é possível pois as constantes cinéticas $k_{0,7}$ e $k_{0,8}$ das reações homogêneas são bastante elevadas, ao ponto que se torna plausível assumir que as reações heterogêneas possam ser vistas como as etapas lentas do processo. Desse modo, pode-se concluir que a adsorção é a etapa crítica no que concerne à influência da pressão.

Ao se avaliar a reação em termos de conversão de metano, observa-se que não há uma variação expressiva ao longo da faixa de confiabilidade do modelo, aumentando em apenas 1% com relação à simulação base. No entanto, é expressivo o aumento no rendimento de CO_2 , correspondendo ao favorecimento da oxidação total do metano. Conforme a similaridade entre as equações de taxa de produção de etileno e CO_2 , é esperado um aumento no rendimento de acordo com a pressão. Os dados estão apresentados na Figura V.2

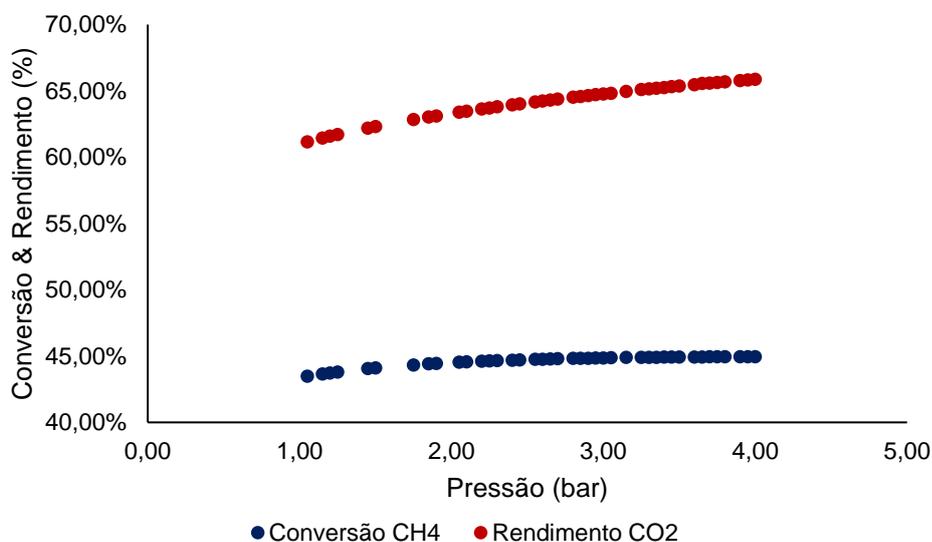


Figura V.2 – Efeito da Pressão no Rendimento de CO_2 e Conversão de CH_4

A última análise do efeito da pressão no reator é na recuperação global do processo. De fato, após as simplificações realizadas pelos separadores matemáticos empregados nas seções de captura de CO₂ por MEA (U400) e a purificação do etileno (U500), os resultados podem distorcer a realidade em certo grau, mas ainda assim são uma estimativa plausível para o processo. Nesse sentido, a recuperação global do etano é inalterada, enquanto que a recuperação do etileno é bastante reduzida. No entanto, como o estudo de caso é feito a partir do mesmo dimensionamento dos equipamentos para a simulação base, é possível que uma alteração em parâmetros, como prato de carga e razão de refluxo, seja necessária na coluna de destilação (T-502). Os resultados são apresentados na Figura V.3.

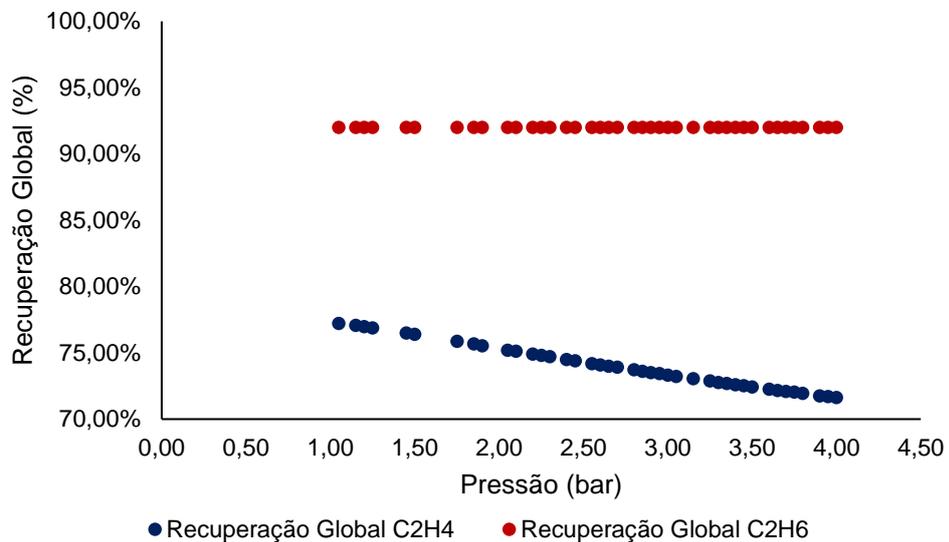


Figura V.3 – Efeito da Pressão na Recuperação Global

V.3. Influência da Temperatura

Segundo os dados experimentais de Stansch *et al.* (1997), o modelo é confiável na faixa de 700 a 955 °C, enquanto que Daniel (2013) admite que o modelo é confiável na faixa de 576 a 826 °C, haja visto o resultado de testes em trabalhos anteriores (BAERNS; MLECZKO; ZANTHOFF, 1992). No entanto, durante o estudo de casos, verificou-se que para temperaturas inferiores a 800 °C o *software* retornava erros na simulação. Provavelmente, as condições de processo tornaram-se incompatíveis com o dimensionamento dos equipamentos, inviabilizando os cálculos. Desse modo, a análise se procedeu entre 800 e 850 °C.

Ao avaliar em termos de rendimento, etano e etileno respondem ao aumento da temperatura de formas opostas àquelas observadas com a pressão. Novamente, considerando apenas as reações heterogêneas como cineticamente relevantes, descritas pelas Equações 3.1 a 3.6 com expressões de taxa das Equações 3.11 e 3.12, a temperatura está presente no fator cinético e na expressão de adsorção, ambas regidas por uma equação do tipo Arrhenius. A adsorção é um processo endotérmico, o que, algebricamente, é observado no modelo a partir do aumento do valor da taxa de adsorção. Por outro lado, a energia de ativação da produção de C_2H_4 é menor que a energia de ativação da produção do C_2H_6 , logo o fator cinético da síntese de etileno é menos sensível à temperatura do que o fator cinético da síntese de etano. Neste caso, evidencia-se a mesma disputa entre o termo cinético e a expressão de adsorção. Para o etileno, o efeito do fator cinético é inferior ao efeito da expressão de adsorção. Para o etano, apesar de ter dois termos na expressão de adsorção, a contribuição do oxigênio no fator cinético permite que a taxa de produção dessa espécie cresça ligeiramente com o aumento da temperatura, conforme demonstrado na Figura V.4

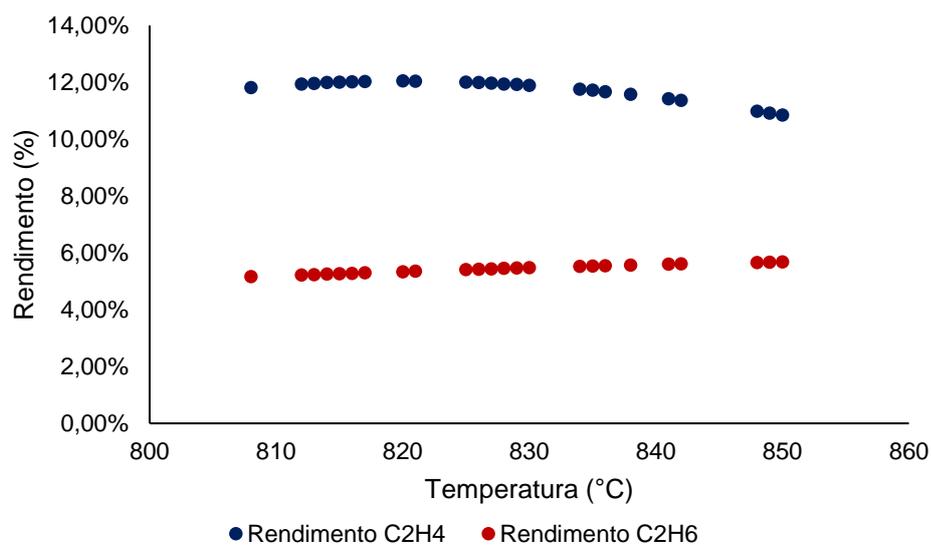


Figura V.4 – Efeito da Temperatura no Rendimento

Ao avaliar em termos de conversão de metano e rendimento de CO₂, observa-se que a conversão de metano permanece aproximadamente constante enquanto o rendimento em CO₂ reduz. Assim, pode-se inferir que o aumento da temperatura também favorece o acoplamento oxidativo do metano, conforme apresentado na Figura V.5.

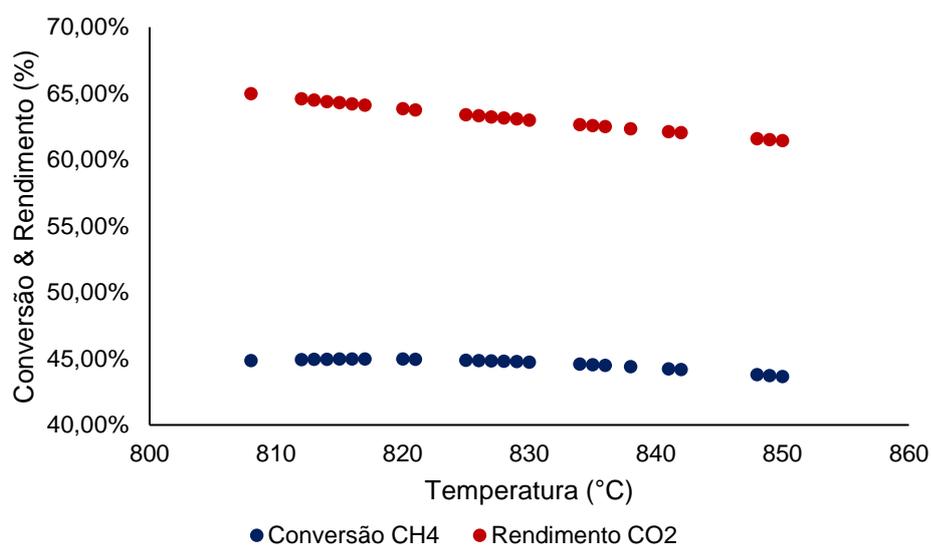


Figura V.5 – Efeito da Temperatura no Rendimento de CO₂ e Conversão de CH₄

A última análise é o efeito da temperatura no reator na recuperação global do processo. Nesse sentido, a recuperação global do etano é inalterada enquanto que a recuperação do etileno é aumentada. Desse modo, como etileno é o produto principal da planta, com dimensionamento dos equipamentos para a simulação base o aumento da temperatura de reação favorece sua recuperação global. Os resultados são apresentados na Figura V.6.

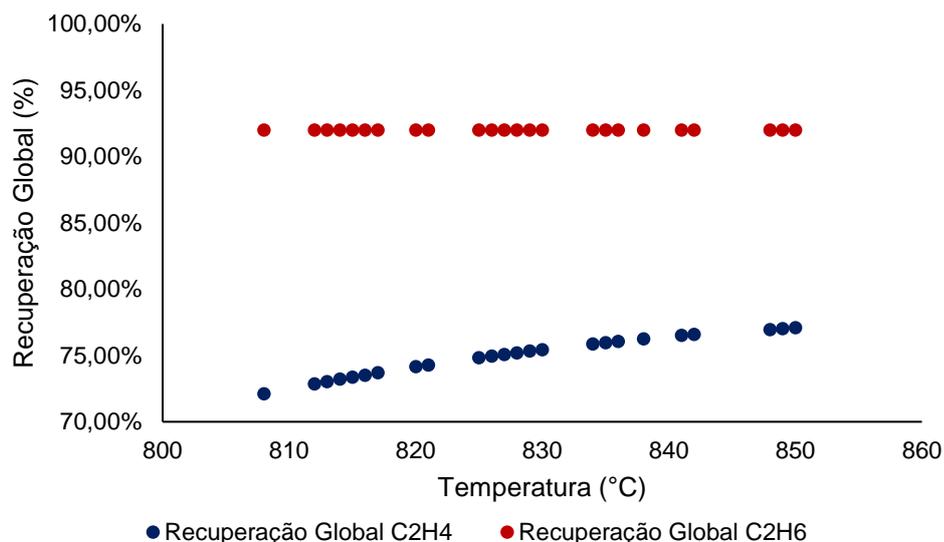
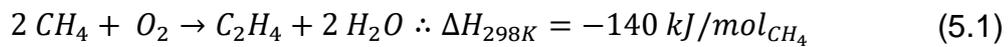


Figura V.6 – Efeito da Temperatura na Recuperação Global

V.4. Efeito da Razão $[CH_4]/[O_2]$

Nos experimentos de Stansch *et al.* (1997), as composições dos reagentes são expressas implicitamente pela pressão parcial e pressão total do sistema em uma ampla faixa de confiabilidade, enquanto que Daniel (2013) admite que o modelo é confiável na faixa de 2 a 25 em razão molar metano : oxigênio. Para esse estudo de caso, a alimentação global em base molar foi mantida constante, variando apenas as vazões molares do metano e do gás oxigênio. Como valores muito acima de 2 levaram invariavelmente a erros de convergência, a análise foi restrita a uma pequena faixa compreendida pelo modelo entre 1,1 e 2,3. Entretanto, mesmo com essa pequena faixa já é possível reconhecer os efeitos dessa variável sobre os resultados do processo.

Ao analisar os rendimentos, conforme esperado, o excesso de metano favorece o acoplamento oxidativo e, por consequência, a produção de etileno, cuja reação é reapresentada pela Equação 5.1. Assim, é possível verificar que a proporção estequiométrica entre os reagentes é de 4:1 (metano : oxigênio) enquanto a oxidação total de metano apresenta uma razão de 1:2. Além disso, a equação da taxa da produção de etileno é diretamente proporcional à concentração de metano (presente no termo da força motriz) e indiretamente proporcional à concentração de oxigênio (presente na expressão da adsorção). Os resultados da análise são apresentados na Figura V.7.



(Fonte: SPALLINA *et al.*, 2017)

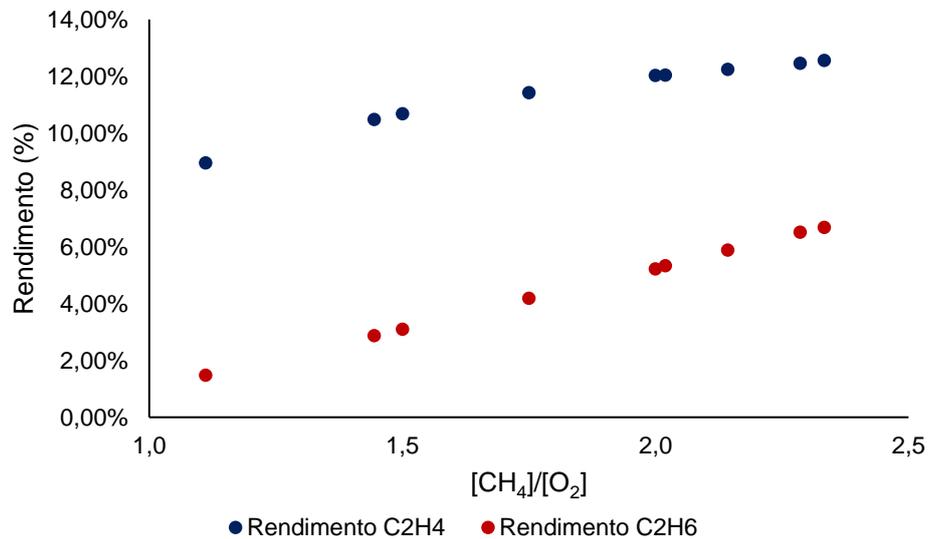


Figura V.7 – Efeito da Alimentação no Rendimento

Ao verificar a conversão de metano e o rendimento de CO₂, é possível ratificar que o caminho reacional do acoplamento oxidativo é favorecido em detrimento da oxidação total. Além disso, é evidente que a conversão de metano é bastante sensível à razão de alimentação. No entanto, deve-se pontuar que esta variável de desempenho não segrega as frações de metano destinadas ao caminho reacional, isto é, a variação da conversão global de metano (ou qualquer reagente) não pode ser correlacionada diretamente com a produção de etileno (ou qualquer outro produto). Em um mecanismo com várias reações paralelas e consecutivas, variáveis como seletividade e rendimento tornam-se relevantes para caracterizar um caminho reacional como bom ou ruim. Os resultados são apresentados na Figura V.8.

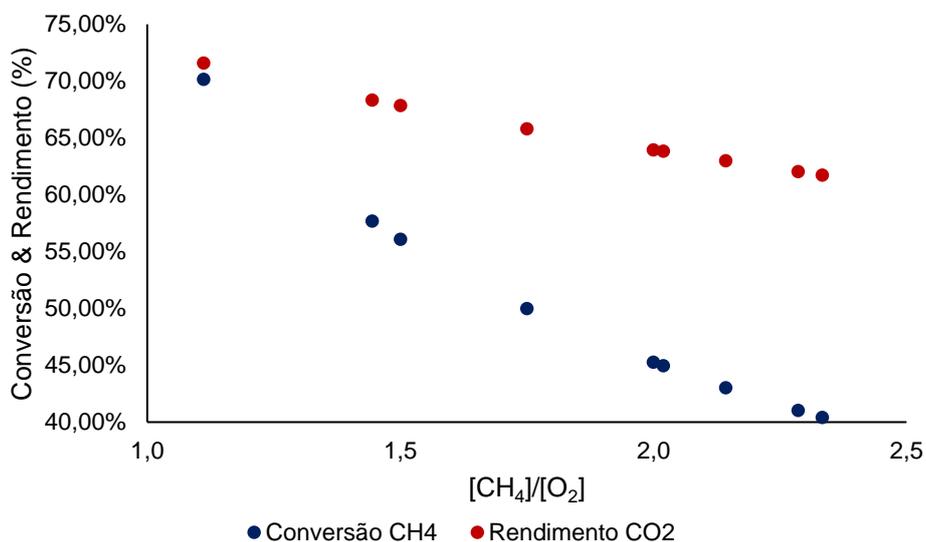


Figura V.8 – Efeito da Alimentação no Rendimento de CO₂ e Conversão de CH₄

A última análise é o efeito da razão de alimentação no reator na recuperação global do processo e, especificamente para esse caso, foram encontrados resultados inesperados quando comparados os rendimentos de etileno e etano. Conforme observado nos estudos com a variação da temperatura e pressão, o rendimento de etileno é inversamente proporcional à sua recuperação global. No entanto, o resultado desse estudo demonstrou que, mesmo com o aumento gradativo no rendimento, a recuperação global apresentou valores oscilatórios. Provavelmente, como o rendimento de etano também aumentou expressivamente nesse caso, pode haver uma interferência na recuperação global do produto de topo da segunda coluna de destilação (T-502). Nesse caso, novas configurações devem ser testadas na coluna para garantir a recuperação do etileno em níveis aceitáveis. Os resultados são apresentados na Figura V.9.

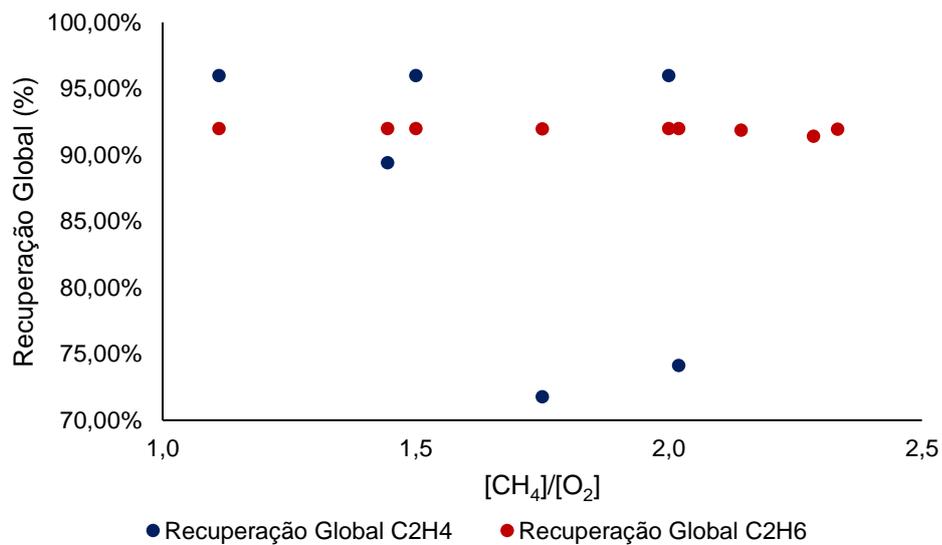


Figura V.9 – Efeito da Alimentação na Recuperação Global

Capítulo VI – Conclusão

O Gás Natural é uma fonte de energia e insumo da cadeia petroquímica com um futuro bastante promissor, visto pesquisas de mercado recentes. No entanto, como a maior fração da sua exploração está associada ao petróleo, que apresenta tecnologias mais consolidadas no mercado, o potencial para produção de insumos da Indústria de 1ª Geração ainda é baixo. Ainda assim, há pesquisas que visam alterar esse paradigma, como o projeto MEMERE da União Europeia.

Um caminho bastante discutido na literatura consiste no Acoplamento Oxidativo do Metano, cuja maior vantagem está na obtenção de olefinas leves sem etapas reacionais intermediárias. É possível encontrar com certa facilidade alguns modelos cinéticos com variados graus de complexidade e parâmetros, diversas tecnologias de reatores que possibilitem um controle assíduo das condições operacionais e o desenvolvimento de catalisadores que sejam seletivos para a produção de olefinas.

A partir de uma simulações pré-existentes, este trabalho buscou avaliar a influência de alguns parâmetros como temperatura, pressão e razão de alimentação, no desempenho da produção de etileno em larga escala pelo acoplamento oxidativo. De fato, o modelo disponível na literatura foi capaz de descrever um fenômeno que não é trivial, vista a quantidade de reações químicas e parâmetros cinéticos necessários para a simulação de um reator de leito fixo. Os resultados demonstraram que, dentro da faixa compreendida pelos estudos de caso, a produção de etileno é favorecida a temperatura próxima aos 820 °C e elevadas pressões, além do excesso de metano para desfavorecer a oxidação total. Além disso, é possível inferir que as condições do reator interferem no dimensionamento dos equipamentos do *downstream* uma vez que o rendimento global do processo sofreu alterações.

Eventualmente, alguns problemas durante a etapa de simulação do trabalho podem ter comprometido uma análise mais completa não apenas da reação, mas de toda a planta industrial em certo grau. A seção mais delicada consistiu na absorção de CO₂ por MEA, que consistia originalmente de várias colunas de absorção e *strippers* devido à vazão elevada de alimentação, além de um modelo termodinâmico (e-NRTL) mais complexo devido ao mecanismo contemplar espécies iônicas. Desse modo, o melhor desenvolvimento dessa etapa é uma boa recomendação para trabalhos futuros.

Capítulo VII – Referências Bibliográficas

ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira 2018**. [s.l: s.n.].

ALAEI KADIJANI, J.; NARIMANI, E. Simulation of hydrodesulfurization unit for natural gas condensate with high sulfur content. **Applied Petrochemical Research**, v. 6, n. 1, p. 25–34, 2016.

AMGHIZAR, I. et al. New Trends in Olefin Production. **Engineering**, v. 3, n. 2, p. 171–178, 2017.

ANP. **Gás natural**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/gas-natural>>. Acesso em: 28 jan. 2020.

ARNDT, S. et al. Mn-Na 2WO₄/SiO₂ as catalyst for the oxidative coupling of methane. What is really known? **Applied Catalysis A: General**, v. 425–426, p. 53–61, 2012.

ASPEN TECHNOLOGY. Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus. 2008.

AUSTGEN, D. M. et al. Model of Vapor—Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas—Alkanolamine Systems Using the Electrolyte—NRTL Equation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 7, p. 1060–1073, 1989.

BAERNS, M.; MLECZKO, L.; ZANTHOFF, H. Oxidative Coupling of Methane to C₂ + Hydrocarbons Basis of Catalyst Mode of Operation and Process Optimization. **Optimization of the Production and Utilization of Hydrocarbons**, p. 449–461, 1992.

BERTON, L. et al. EMEA petrochemical outlook. n. Janeiro, p. 1–18, 2019.

CHEN, C.-C.; SONG, Y. Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems. **AIChE Journal**, v. 50, n. 8, p. 1928–1941, ago. 2004.

FARSI, A. et al. Kinetics investigation of direct natural gas conversion by oxidative coupling of methane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 2, n. 5, p. 270–274, 2010.

GHIASI, M. et al. Kinetic study of oxidative coupling of methane over Mn and/or W promoted Na₂SO₄/SiO₂ catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 428–434, 2011.

GODINI, H. R. et al. Techno-economic analysis of integrating the methane oxidative coupling and methane reforming processes. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 684–694, 2013.

HIKITA, H. et al. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. **The Chemical Engineering Journal**, v. 13, n. 1, p. 7–12, 1977.

IEA. **Data & Statistics - IEA**. Disponível em: <[https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy supply&indicator=Total primary energy supply \(TPES\) by source](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20(TPES)%20by%20source)>. Acesso em: 28 jan. 2020.

JAŠO, S. et al. Modeling and Design of the Fluidized Bed Reactor for the Oxidative Coupling of Methane. p. 1–162, 2012.

JULIÁN-DURÁN, L. M. et al. Techno-economic assessment and environmental impact of shale gas alternatives to methanol. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 10, p. 2338–2344, 2014.

LEE, H. Optimization of Fischer-Tropsch Plant. **The University of Manchester**, p. 1–267, 2010.

LEITE, L. F. **Olefinas Leves: Tecnologia, Mercado e Aspectos Econômicos**. 1^a ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

MATTOS, M. **Processos Inorgânicos**. 1^a ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2012.

MEMERE. **MEthane activation via integrated MEmbrane REactors | SPIRE**. Disponível em: <<https://www.spire2030.eu/memere>>. Acesso em: 28 jan. 2020.

MOREIRA, J. P. Steam Cracking: Kinetics and Feed Characterisation Chemical Engineering. n. November, 2015.

MUNIZ, F. **Acoplamento Oxidativo de Metano**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

NAKISA, Y.; REZA, G. M. H. Modeling the oxidative coupling of methane: Heterogeneous chemistry coupled with 3D flow field simulation. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 39–44, 2009.

NOURELDIN, M. M. B.; ELBASHIR, N. O.; EL-HALWAGI, M. M. Optimization and selection of reforming approaches for syngas generation from natural/shale gas. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 5, p. 1841–1855, 2014.

ORTIZ-ESPINOZA, A. P. et al. Design, simulation and techno-economic analysis of two processes for the conversion of shale gas to ethylene. **Computers and Chemical Engineering**, v. 107, p. 237–246, 2017.

PENTEADO, A. T. et al. Biogas as a renewable feedstock for green ethylene production via oxidative coupling of methane: Preliminary feasibility study. **Chemical Engineering Transactions**, v. 61, p. 589–594, 2017.

PENTEADO, A. T. et al. Techno-economic evaluation of a biogas-based oxidative coupling of methane process for ethylene production. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 12, n. 4, p. 598–618, 2018.

PINSENT, B. R. W.; PEARSON, L.; ROUGHTON, F. J. W. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 52, n. 9, p. 1512, 1956.

REN, T.; PATEL, M. K.; BLOK, K. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. **Energy**, v. 33, n. 5, p. 817–833, 2008.

SALERNO-PAREDES, D. Optimal Synthesis of Downstream Processes using the Oxidative Coupling of Methane Reaction. 2013.

SAMRUK-KAZYNA. Global Polypropylene Market Outlook. n. Janeiro, p. 1–10, 2017.

SPALLINA, V. et al. Techno-economic assessment of different routes for olefins production through the oxidative coupling of methane (OCM): Advances in benchmark technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 154, n. September, p. 244–261, 2017.

STANSCH, Z.; MLECZKO M, L.; BAERNS. Comprehensive Kinetics of Oxidative Coupling of Methane over the La₂O₃/CaO Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 7, p. 2568–2579, 1997.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6^a ed. [s.l.] Wiley-Vch, 2003.

ZHANG, Y. et al. Steam Cracking and EDC Furnace Simulation. **Advances in marine biology**. Volume 35, v. 49, p. 199–272, 2016.

Apêndice I – Valores da Simulação Base

Variável	C2H4	C2H6	CH4	CH4-RECL	CONDH2O	MEA
Temperatura (° C)	-0,01	-0,01	25,00	-40,00	82,47	40,00
Pressão (bar)	34,99	34,99	1,2	34,99	1,15	10,0935
Vazão Molar (kmol/h)	354,90	188,36	6735,00	5179,88	3272,71	7273,58
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	143,15	13,80	138772,96	2580,87	72,53	146,78
Vazão Mássica (kg/h)	9986,80	5634,74	108047,99	70052,97	58959,13	146533,00
Ar	0,00	0,00	0,00	88,90	0,00	0,00
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	0,00	0,78	0,00	0,00	58958,35	124528,81
CH ₄	0,00	0,03	108047,99	59473,17	0,07	0,00
C ₂ H ₆	455,37	5236,78	0,00	0,60	0,01	0,00
C ₂ H ₄	9531,43	397,14	0,00	2926,93	0,03	0,00
CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	0,00
CO	0,00	0,00	0,00	5182,38	0,00	0,00
H ₂	0,00	0,00	0,00	2381,00	0,00	0,00
MEA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21897,98

Variável	NOCO2GAS	O2	OCMOUT	RESH2O	TOCO2REM
Temperatura (° C)	69,06	14,60	486,50	-40,00	40,00
Pressão (bar)	10,09	1,1	1,14819718	35,129	10,09
Vazão Molar (kmol/h)	5768,10	3336,82	10660,86	44,96	7322,20
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	16143,79	72497,42	586413,56	0,92	18530,36
Vazão Mássica (kg/h)	86484,57	106791,77	214860,23	810,05	154712,81
Ar	88,90	88,90	88,90	0,00	88,90
O ₂	0,00	106702,87	0,00	0,00	0,00
N ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	810,81	0,00	61073,28	810,03	926,72
CH ₄	59473,20	0,00	59473,28	0,00	59473,20
C ₂ H ₆	5692,76	0,00	5692,77	0,00	5692,76
C ₂ H ₄	12855,50	0,00	12855,53	0,00	12855,50
CO ₂	0,00	0,00	68113,09	0,00	68112,36
CO	5182,38	0,00	5182,38	0,00	5182,38
H ₂	2381,00	0,00	2381,00	0,00	2381,00
MEA	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00