



Controle do Processo de Desidratação do Etanol a Eteno

Rafael dos Santos Nascimento de Brito

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, Ph. D.

Prof. Jeiveison Gobério Soares Santos Maia, M. Sc.

Prof. Rafael Brandão Demuner, M. Sc.

Fevereiro de 2018

Controle do Processo de Desidratação do Etanol a Eteno

Rafael dos Santos Nascimento de Brito

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

Aprovado por:

Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

Maurício Melo Câmara, M.Sc.

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

Orientado por:

Príamo Albuquerque Melo Jr., Ph.D.

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia, M.Sc.

Rafael Brandão Demuner, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2018

Brito, Rafael dos Santos Nascimento.

Controle do Processo de Desidratação do Etanol a Eteno / Rafael dos Santos Nascimento de Brito. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

XV, 90 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Príamo Albuquerque Melo Jr., Jeiveison Gobério Soares Santos Maia e Rafael Brandão Demuner.

1. Controle. 2. Desidratação catalítica. 3. Eteno verde. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Príamo Albuquerque Melo Jr., Jeiveison Gobério Soares Santos Maia e Rafael Brandão Demuner. I. Controle do Processo de Desidratação do Etanol a Eteno.

Aos meus pais, Pedro Américo e Vilma, por toda
dedicação, carinho e apoio que sempre me deram.

Eternamente minha melhor parte!

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por possibilitar tantas vitórias e momentos em minha vida.

Aos meus pais, por todo incentivo, suporte e amor, por me proporcionarem tudo o que estava ao seu alcance para me fazer chegar até aqui. Serão sempre meu maior motivo de orgulho e inspiração, espero poder passar adiante tudo o que me ensinaram e que me fez ser o que sou.

À minha noiva e futura esposa, Yasmin, pela compreensão e carinho. Me aguentar não é fácil, me aguentar fazendo um TCC é digno de um rodízio de comida japonesa, parabéns! Obrigado pela paciência e por me fazer tão feliz.

Aos meus orientadores, Príamo e Rafael, pelas contribuições e diligência. Ao professor e orientador, Gobério, por todo o conhecimento transmitido, por fazer muito além do, nada simples, trabalho de ensinar. Por incansavelmente tirar todas as dúvidas, fosse fim de semana ou qualquer horário. O mundo precisa de mais educadores como você. Obrigado por ser um grande amigo além de mestre!

À Lorrana, minha parceira de TCC, por dividir, não só a parte técnica, mas também inúmeros fardos e desabafos, obrigado por fazer parte desse trabalho!

Aos meus amigos e companheiros de trabalho, Lúcia, Rafael, Klaire, Iris e Zuim, por me ouvir falar do TCC e do cansaço em toda a reta final, a companhia de vocês tornou a rotina mais fácil e muito mais agradável.

Aos amigos que fiz na graduação e levarei para a vida, Bruno, Stefan, Carol, Jorge e Arthur, por tornarem as noites na EQ mais divertidas e menos cansativas. Que nossa amizade dure muito mais do que os anos da graduação e ainda tenhamos muitos churrascos juntos!

A todos que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui, o meu muito obrigado!

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

CONTROLE DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL A ETENO

Rafael dos Santos Nascimento de Brito

Fevereiro, 2018

Orientadores: Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., Ph. D.

Prof. Jeiveison Gobério Soares Santos Maia, M. Sc.

Prof. Rafael Brandão Demuner, M. Sc.

A necessidade por processos mais limpos e a partir de matérias-primas renováveis é uma grande preocupação na atualidade. O uso de materiais plásticos verdes em detrimento aos provenientes de matéria-prima fóssil surge como uma possibilidade para a redução das emissões atmosféricas de CO₂ e uma alternativa à dependência do petróleo. Diante deste cenário, o eteno, que é hoje um dos compostos químicos mais produzidos no mundo, majoritariamente obtido através do craqueamento da nafta de petróleo, tem como processo de produção alternativo a desidratação catalítica do etanol proveniente da cana-de-açúcar. Este trabalho tem como objetivo principal a obtenção de modelos matemáticos para a simulação deste processo, de maneira que as respostas sejam obtidas em intervalos curtos viabilizando a aplicação de ferramentas de controle orientada à modelos na seção de reação. Como principal resultado alcançado, através de simulações realizadas com dados reais de operação de uma planta real, observa-se que a estratégia de controle implementada possibilita a manutenção das variáveis de interesse nos valores de *set point* desejados de maneira eficiente. Tornando assim viável a otimização do processo de forma a obter melhores rendimentos e possíveis reduções nos custos operacionais.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO E CENÁRIO ATUAL	1
1.2. OBJETIVOS	2
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. ETANOL	4
2.2. O PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL	5
2.3. REATORES CATALÍTICOS DE LEITO FIXO	6
2.3.1. MODELAGEM DOS REATORES CATALÍTICOS	6
2.4. ROTAS QUÍMICAS E MODELOS CINÉTICOS	11
2.4.1. DESVIOS DA IDEALIDADE E TAXA CINÉTICA REAL	14
2.4.2. MODELO CINÉTICO DA DESATIVAÇÃO CATALÍTICA	17
2.5. CONTROLE DE PROCESSOS	18
2.5.1. LINEARIZAÇÃO	21
2.5.2. FUNÇÕES DE TRANSFERÊNCIA – MODELO NO ESPAÇO TRANSFORMADO	22
2.5.3. CONTROLADORES FEEDBACK	22

2.5.4. ESCOLHA DAS VARIÁVEIS DE CONTROLE – CONTROLE MULTIMALHAS E MATRIZ DE GANHO RELATIVO DE BRISTOL	24
2.5.5. PERFORMANCE E ROBUSTEZ – MÉTODOS DE SINTONIA.....	26
METODOLOGIA	29
3.1. MODELAGEM DO REATOR CATALÍTICO.....	29
3.2. IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO EM MALHA FECHADA	35
RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1. RESULTADOS DO PROCESSO EM MALHA FECHADA.....	51
CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
APÊNDICE A – BALANÇOS FLUIDODINÂMICOS	64
APÊNDICE B – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS, CINÉTICOS E ADIMENSIONAIS	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema simplificado das substâncias químicas derivadas do etanol.	4
Figura 2.2. Esquema simplificado do processo de desidratação do etanol.	5
Figura 2.3. Efetividade catalítica do leito	15
Figura 2.4. Esquema representativo da estrutura de controle <i>feedback</i>	19
Figura 2.5. Esquema representativo da estrutura de controle <i>feedforward</i>	20
Figura 2.6. Diagrama representativo do método IMC em controlador <i>feedback</i>	28
Figura 3.1. Diagrama representativo das etapas propostas para obtenção de controlador adequado ao primeiro reator da seção de reação do processo de desidratação de etanol a eteno.	35
Figura 3.2. Diagrama representativo do processo de controle TITO, com controle diagonal.	41
Figura 4.1. Distúrbios projetados para as vazões de alimentação de etanol e vapor d'água.	45
Figura 4.2. Gráfico da conversão de etanol no processo em malha aberta.	46
Figura 4.3. Gráfico da seletividade de eteno no processo em malha aberta.	47
Figura 4.4. Gráfico da fração molar de etanol na alimentação e saída do processo em malha aberta.	48
Figura 4.5. Gráfico da fração molar de eteno na alimentação e saída do processo em malha aberta.	49
Figura 4.6. Gráfico do gradiente de temperatura na alimentação e saída do processo em malha aberta.	50
Figura 4.7. Gráfico da queda de pressão observada no processo em malha aberta.	50
Figura 4.8. Gráficos da conversão de etanol do processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> constante (<i>A</i> e <i>B</i> , respectivamente).	52

Figura 4.9. Gráficos da seletividade de eteno do processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> constante (<i>A</i> e <i>B</i> , respectivamente).	52
Figura 4.10. Gráficos da temperatura de alimentação adimensional do processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> constante (<i>A</i> e <i>B</i> , respectivamente).	53
Figura 4.11. Gráficos da razão vapor-etanol do processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> constante (<i>A</i> e <i>B</i> , respectivamente).	53
Figura 4.12. Gráfico do percentual de desativação do catalisador no processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> constante.	54
Figura 4.13. Gráfico da conversão de etanol do processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> dinâmico comparada ao comportamento em malha aberta.	55
Figura 4.14. Gráfico da seletividade de eteno do processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> dinâmico comparada ao comportamento em malha aberta.	56
Figura 4.15. Gráfico da temperatura de alimentação adimensional do processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> dinâmico.	56
Figura 4.16. Gráfico da razão vapor-etanol do processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> dinâmico.	57
Figura 4.17. Gráfico do percentual de desativação do catalisador no processo com controle servo-regulador <i>set-point</i> dinâmico.	58
Figura 4.18. Gráficos da conversão de etanol do processo com controle servo <i>set-point</i> constante por um período de 5 anos (<i>A</i> e <i>B</i> , respectivamente).	58
Figura 4.19. Gráficos da seletividade de eteno do processo com controle servo <i>set-point</i> constante por um período de 5 anos (<i>A</i> e <i>B</i> , respectivamente).	59
Figura 4.20. Gráficos da temperatura de alimentação adimensional do processo com controle servo <i>set-point</i> constante por um período de 5 anos (<i>A</i> e <i>B</i> , respectivamente).	59
Figura 4.21. Gráficos da razão vapor-etanol do processo com controle servo <i>set-point</i> constante por um período de 5 anos (<i>A</i> e <i>B</i> , respectivamente).	59

Figura 4.22. Gráfico do percentual de desativação do catalisador no processo com controle servo *set-point* constante por um período de 5 anos.....60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Rotas químicas propostas.....	12
Tabela 2.2. Parâmetros de controle para o método de Ziegler-Nichols.....	27
Tabela 3.1. Parâmetros obtidos após sintonia dos controladores.....	42
Tabela 3.2. Valores otimizados para os parâmetros dos controladores.	44
Tabela 4.1. Valores de conversão e seletividade no estado estacionário dos três períodos analisados.	51
Tabela 4.2. Custo computacional para os diferentes controladores.....	60
Tabela 8.1. Parâmetros cinéticos estimados (MAIA, 2017).	74
Tabela 8.2. Parâmetros termodinâmicos das espécies (MAIA, 2017).	75
Tabela 8.3. Parâmetros adimensionais de ajuste estimados (MAIA, 2017).	76

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Atividade catalítica	–
a_0	Perfil inicial da atividade catalítica	–
α_i	Primeira constante da capacidade calorífica da espécie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
α_{TM}	Primeiro parâmetro do fator f_{TM}	–
α_{TC}	Primeiro parâmetro do fator f_{TC}	–
β_i	Segunda constante da capacidade calorífica da espécie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$
β_{TM}	Segundo parâmetro do fator f_{TM}	–
β_{TC}	Segundo parâmetro do fator f_{TC}	–
C	Concentração molar total da mistura reacional	mol m^{-3}
C_i	Concentração molar da espécie	mol m^{-3}
C_p	Calor específico molar do fluido	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
\hat{C}_p	Calor específico mássico do fluido	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\hat{C}_{p,S}$	Calor específico mássico do sólido	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
C°	Concentração molar na referência	mol m^{-3}
γ_i	Terceira constante da capacidade calorífica da espécie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-3}$
D_{Mf}	Difusividade mássica do fluido na alimentação	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_p	Diâmetro equivalente da partícula catalítica	m
$\Delta C_{p,j}^\circ$	Varição da capacidade calorífica molar da reação	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ΔG_i°	Energia de Gibbs molar de formação padrão da	J mol^{-1}
ΔG_j°	Varição da energia de Gibbs molar padrão da reação	J mol^{-1}
$\Delta H_{des,w}$	Entalpia de adsorção para da água na desativação	J mol^{-1}
ΔH_i°	Entalpia molar de formação padrão da espécie	J mol^{-1}
ΔH_j°	Varição da entalpia molar padrão da reação	J mol^{-1}
Δv_j	Varição do número de mols na reação	–
δ_i	Quarta constante da capacidade caloríf. da espécie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-4}$
$Ea_{j,D}$	Energia de ativação da reação direta	J mol^{-1}
ef	Efetividade catalítica do leito	–
ef^f	Efetividade da camada final de inerte	–
ef^i	Efetividade da camada inicial de inerte	–
ε	Porosidade do leito catalítico	–
ε_i	Porosidade da camada de inerte	–
F_{RM}	Força resistiva do meio poroso	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$
f_{TC}	Fator de correção à transferência de calor	–
f_{TM}	Fator de correção à transferência de massa	–

f_{RM}^{cat}	F. de correção da força resistiva do meio catalítico	–
f_{RM}^i	Fator de correção da força resistiva do meio inerte	–
L	Comprimento do reator	m
L_{cat}	Comprimento leito catalítico	m
L_i	Comprimento da camada inicial de inerte	m
L_f	Comprimento da camada final de inerte	m
λ	Segundo parâmetro do perfil de desativação inicial	–
$K_{des, w}$	Constante de atenuação da água na desativação	–
K_j	Constante termodinâmica de equilíbrio químico	–
$K_{0des, w}$	Fator pré-exponencial para atenuação da água	$m^3 kg^{-1}$
$k_{des, j}$	Velocidade específica da desativação	s^{-1}
$k_{j,D}$	Velocidade específica da reação direta	$mol^{(1-\nu_{j,D})} m^{-3(1-\nu_{j,D})} s^{-1}$
$k_{j,R}$	Velocidade específica da reação reversa	$mol^{(1-\nu_{j,R})} m^{-3(1-\nu_{j,R})} s^{-1}$
$k_{0des, j}$	Fatores pré-exponencial das taxas de desativação	$m^3 kg^{-1} s^{-1} K^{-1}$
$k_{0j,D}$	Fator pré-exponencial da reação direta	$m^{3\nu_{j,D}} kg^{-1} s^{-1} K^{-1\nu_{j,D}}$
k_{Hf}	Condutividade térmica do fluido na alimentação	$W m^{-1} K^{-1}$
κ	Primeiro parâmetro do perfil de desativação inicial	–
M_i	Massa molar da espécie	$kg mol^{-1}$
\dot{m}	Vazão mássica	$kg s^{-1}$
m_{cat}	Massa total do leito	kg
μ	Viscosidade dinâmica do fluido	Pa s
μ_i	Viscosidade dinâmica da espécie	Pa s
n_D	Número de reagentes na reação	–
n_R	Número de produtos na reação	–
$\nu_{i, j}$	Coefficiente estequiométrico da espécie na reação	–
$\nu_{j, D}$	Ordem global da reação direta	–
$\nu_{j, R}$	Ordem global da reação reversa	–
P	Pressão total do sistema	Pa
Pr	Número de Prandtl na alimentação	–
P°	Pressão na referência	Pa
P_f	Pressão de alimentação no sistema	Pa
R	Constante Universal dos Gases Reais	$J mol^{-1} K^{-1}$
Re_f	Número de Reynolds da partícula na alimentação	–
R_j	Taxa cinética real para cada reação	$mol m^{-3} s^{-1}$
R_j^I	Taxa cinética ideal para cada reação	$mol m^{-3} s^{-1}$
$R_{des, j}$	Taxa real de desativação por cada precursor	s^{-1}
r_i	Taxa cinética para cada espécie	$mol m^{-3} s^{-1}$
r_{des}	Taxa total de desativação catalítica	s^{-1}

ρ	Massa específica da mistura reacional	kg m^{-3}
ρ_i	Massa específica da espécie	kg m^{-3}
ρ_{cat}	Massa específica do catalisador	kg m^{-3}
ρ_S	Massa específica do sólido	kg m^{-3}
Sc_f	Número de Schmidt na alimentação	—
T	Temperatura do sistema	K
T°	Temperatura na referência	
t	Tempo	s
$\tau_{C,f}$	Tempo adimensional combinado na alimentação	—
$\tau_{H,f}$	Tempo hidráulico de residência na alimentação	s
$\tau_{V,f}$	Tempo mássico de residência na alimentação	s
$\tau_{M,f}$	Tempo volumétrico de residência na alimentação	s
V_{cat}	Volume do catalisador	m^3
v	Velocidade intersticial média mássica do fluido	m s^{-1}
z	Posição axial do reator	m

INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO E CENÁRIO ATUAL

Frente à crescente preocupação com o meio ambiente devido ao impacto causado pelos processos industriais convencionais, a busca por processos cada vez mais limpos tornou-se ponto de interesse em diversos setores, principalmente os que apresentam como matéria prima o petróleo. Neste cenário tem-se o eteno, composto orgânico mais produzido na indústria química, cuja grande demanda global advém de suas inúmeras aplicações, como monômero do polietileno e precursor para a produção de óxido de etileno e etileno glicol (FAN, DAI e WU, 2013).

A rota convencional e mais utilizada para a produção de eteno é o craqueamento térmico de hidrocarbonetos derivados do petróleo, correspondendo a 98% da produção mundial. Este processo apresenta consumo elevado de energia, operando em temperaturas superiores a 850 °C, baixo rendimento, em torno de 55%, além de elevada emissão de CO₂ na atmosfera (MAIA, 2015).

Dada a alta demanda por este petroquímico básico, a perspectiva de escassez, a variabilidade nos preços do petróleo, os riscos geopolíticos derivados da instabilidade política em países grandes produtores e os efeitos ao meio ambiente, uma rota alternativa e viável é a produção de eteno a partir da desidratação catalítica do etanol (MORSCHBACKER, 2015). Este processo alternativo já é realizado pela Braskem no Polo Petroquímico de Triunfo, no Rio Grande do Sul, localizado na região sul do Brasil, em uma planta com capacidade para a produção de 200 mil toneladas anuais (BRASKEM, 2015).

O polietileno obtido através do etanol é comprovadamente de natureza renovável, recebendo então a denominação de “plástico verde”. Este fato é explicado pela composição isotópica dos átomos de carbono presentes no polietileno verde, indicando uma pequena concentração de carbono 14, idêntica à apresentada na atmosfera e diferente do polietileno derivado de combustível fóssil, em que após o confinamento no subsolo por tempo superior à meia-vida não se observa a presença deste isótopo. Através desta composição pode-se concluir que o carbono presente no plástico verde é proveniente do CO₂ atmosférico fixado durante o crescimento da cana-de-açúcar nos canaviais (CARMO, BELLOLI e MORSCHBACKER, 2012).

No aspecto econômico, o Brasil, segundo maior produtor de etanol no mundo em 2015, apresenta diversas vantagens competitivas, sendo referência internacional em tecnologia sucroalcooleira. Dentre as principais vantagens pode-se explicitar o clima favorável, baixo custo, elevada produtividade e possibilidade de utilização do bagaço e palha de cana-de-açúcar para a cogeração de energia elétrica (BRADESCO, 2017). A disponibilidade de matéria-prima e expansão da produção são também fatores que corroboram a viabilidade do processo alternativo.

Observa-se que as condições operacionais do processo de desidratação do etanol são extremamente importantes para otimização da produção de eteno. Atrelado a isto e buscando tornar este processo competitivo frente ao processo convencional diversos estudos vêm sendo realizados. Em sua grande maioria, os trabalhos publicados investigam diferentes catalisadores a fim de se obter maior rendimento de eteno e menores temperaturas de reação (FAN, DAI e WU, 2013). Além disso, encontra-se também trabalhos realizados na área de modelagem, simulação e otimização do processo, destacando-se os trabalhos de KAGYRMANOVA (2011), MAIA (2015) e DEMUNER (2016).

O campo que compreende o controle do processo ainda é uma área pouco estudada na tecnologia de desidratação catalítica do etanol, sendo esse cada vez mais importante no ramo industrial como consequência da concorrência global, condições econômicas dinâmicas, necessidade de produção e condições de segurança (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012). Associada à modelagem e simulação do processo esta é uma ferramenta extremamente útil na otimização da produção e redução de custos.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como propósito o desenvolvimento de modelos matemáticos para a simulação, monitoramento e controle do processo de desidratação do etanol a eteno. Nesta linha, definiram-se os seguintes objetivos específicos:

- Encontrar um modelo robusto e representativo usando a hipótese de sistema concentrado;
- Desenvolver um simulador capaz de monitorar e controlar o processo já realizado em escala industrial;

Alcançando-se os objetivos definidos, o modelo matemático fenomenológico proposto para o reator catalítico em leito fixo presente no processo de produção de eteno verde será implementado em um código eficiente e com menor custo computacional quando comparado ao modelo proposto por MAIA (2015). Além disso, o modelo deverá se mostrar capaz de simular plantas industriais ou em escala piloto, bem como realizar o controle das condições de operação para um *set point* – valor especificado para as variáveis controladas – de conversão do etanol e seletividade para eteno.

1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi dividido em cinco seções descritas abaixo:

A Introdução apresenta o cenário atual no qual está inserido o processo de desidratação de etanol a eteno, citando motivações para o estudo deste tema e apresentando os objetivos do presente trabalho.

Na Seção de Revisão Bibliográfica introduzem-se as aplicações da matéria-prima, as principais características do processo de desidratação do etanol e os principais estudos envolvidos no desenvolvimento da ferramenta de controle orientada a modelos.

A Seção seguinte expõe a metodologia científica utilizada, os procedimentos envolvidos no desenvolvimento do modelo matemático utilizado para descrever o processo e, em seguida, a forma como aplica-se o modelo de forma a obter o controlador para as variáveis desejadas.

Apresentam-se então os Resultados e Discussões que surgiram das simulações computacionais realizadas utilizando dados de três períodos de operação de uma planta real do processo de desidratação.

Por fim, na quinta e última seção são apresentadas as conclusões e comentários pertinentes frente aos resultados obtidos.

Em sequência, tem-se as Referências Bibliográficas utilizadas para este trabalho de conclusão de curso. Com posterior apresentação do Apêndice contendo os cálculos envolvidos na dedução dos modelos fenomenológicos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ETANOL

O álcool etílico, ou etanol, é um álcool obtido principalmente através da via fermentativa, tecnologia que o Brasil domina e é a mais utilizada no mundo. O setor sucroalcooleiro brasileiro é um dos mais competitivos do mundo, no ano de 2013 produziu 27,8 milhões de m³, impondo-se como o segundo maior produtor mundial de etanol (ZANARDI e JUNIOR, 2016).

A atual posição de destaque do Brasil na produção de etanol se dá devido aos importantes avanços tecnológicos advindos da cultura da cana-de-açúcar durante a sua história recente, envolvendo melhoramento genético, mecanização agrícola, gerenciamento e práticas agrícolas. Vale destacar que um fator importante para a rápida evolução neste setor foi o lançamento do programa Proálcool na década de 1970, que visando reduzir a importação de gasolina e petróleo, contemplava inicialmente o estabelecimento de uma mistura obrigatória de cerca de 20% de etanol à gasolina, fixação do preço da gasolina em nível que conferia vantagem competitiva ao etanol, propaganda oficial que estimulava o uso do etanol, tendo como resultado um aumento de mais de 500% da produção deste composto entre 1975 e 1979 (BASTOS, 2007).

Diversos são os produtos derivados do etanol, como ilustrado no esquema simplificado apresentado na Figura 2.1 (COMMISSION, 2015).

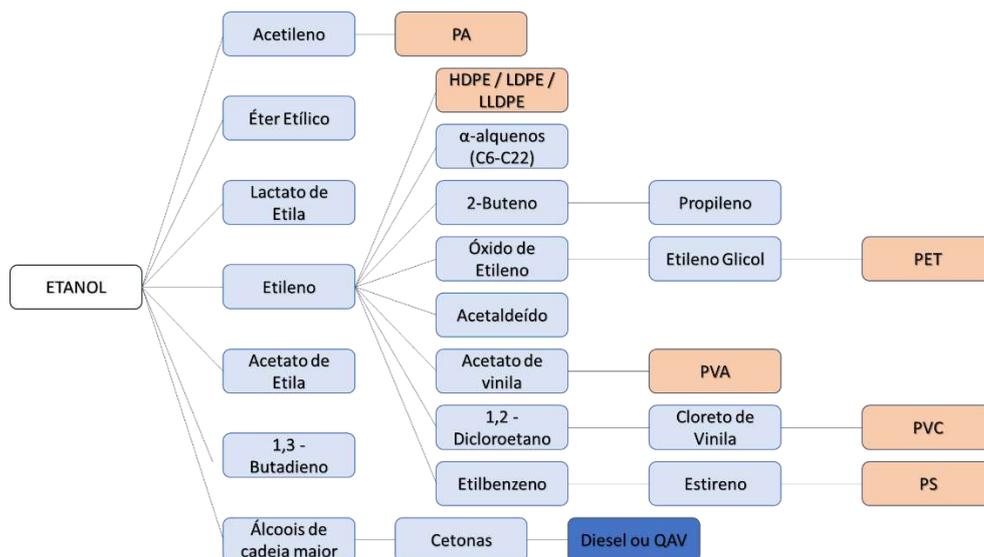


Figura 2.1. Esquema simplificado das substâncias químicas derivadas do etanol.

É possível ao observar a Figura 2.1 que a partir dos petroquímicos básicos pode-se então sintetizar polímeros altamente consumidos como por exemplo os polietilenos de alta e baixa densidade (HDPE e LDPE), derivados do eteno, ou poliacetileno (PA), derivado do acetileno. Apesar de os produtos finais derivados do etanol serem majoritariamente polímeros, destacam-se também o diesel e a QAV (Querosene de Aviação), que não se enquadram como tal, porém, representam importantes combustíveis.

2.2. O PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL

A reação de desidratação do etanol dá-se caracteristicamente em reatores de leito fluidizado ou reatores de leito fixo, em fase vapor e na presença de catalisadores de alumina ou aluminossilicatos. Devido ao comportamento fortemente endotérmico da reação, os processos podem ser realizados com um fluido de aquecimento externo para manter a temperatura do reator constante, ou pode-se operar o reator de forma adiabática, sem troca térmica, porém nesta segunda opção a alimentação do reator deve ser previamente aquecida à uma temperatura adequada (MORSCHBACKER, 2015).

Na Figura 2.2 está representado um fluxograma simplificado do processo com base nos trabalhos de MAIA (2015) e DEMUNER (2016).

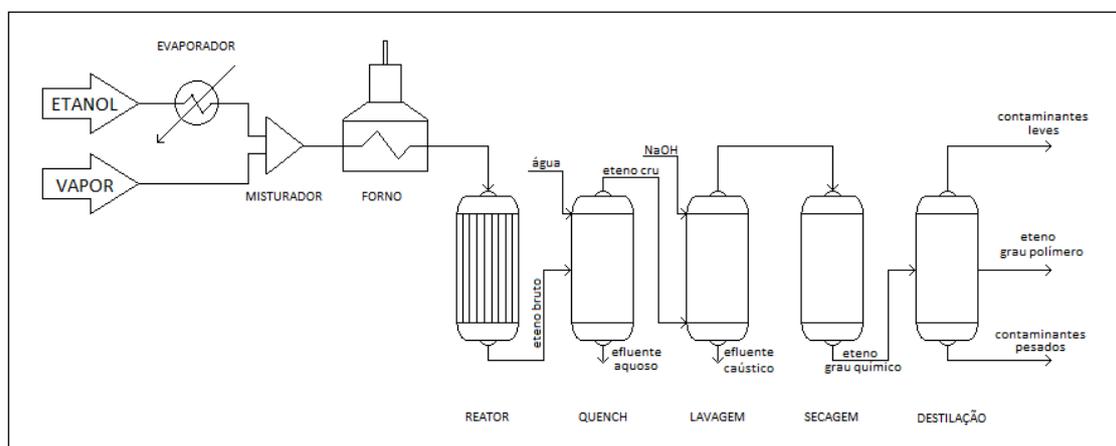


Figura 2.2. Esquema simplificado do processo de desidratação do etanol.

O esquema simplificado descreve uma corrente de vapor d'água adicionada em um misturador ideal juntamente à carga de etanol previamente vaporizado, tal mistura é aquecida em um forno e enviada à seção de reação.

A seção de reação é composta por um trem de reatores de leito fixo onde dar-se-á a conversão do etanol a eteno e aos produtos secundários. O efluente gerado é então resfriado para remoção da maior parte da água em uma torre de Quench, do topo desta torre sai o eteno bruto que é encaminhado para a seção de lavagem, onde ocorre a remoção de ácidos e outros componentes solúveis em água. Seguido de uma posterior etapa de secagem, tem-se o eteno grau químico com elevada pureza. Uma etapa de remoção das impurezas residuais é realizada em colunas de destilação gerando o eteno grau polímero utilizado em etapas de polimerização (MORSCHBACKER, 2015).

2.3. REATORES CATALÍTICOS DE LEITO FIXO

Os reatores catalíticos são o cerne da maior parte dos processos químicos. No interior destes reatores ocorrem múltiplos processos físicos e químicos em diferentes escalas e fases, para um projeto adequado é necessário o conhecimento das taxas de reação e seletividade como função das condições de operação. Reatores catalíticos de leito fixo são os principais reatores utilizados para reações em fase gasosa catalisadas heterogeneamente e em larga escala (SCHUURMAN, 2008), como as descritas neste trabalho.

Um reator de leito fixo consiste, geralmente, em um tubo cilíndrico preenchido por pellets de catalisador, desta forma os reagentes fluem pelo leito catalítico sendo convertidos nos produtos. Estes reatores podem ser dispostos em diversas configurações, seja como um grande único leito catalítico ou como um trem de reatores de menor dimensão dispostos paralelamente. Tal configuração é definida de forma a atender especificações de projeto como manter temperaturas adequadas, quedas de pressão definidas e distribuição adequada do fluido no interior do reator, sendo esta configuração também importante para o adequado ajuste das ferramentas de controle (HILL e ROOT, 1937).

2.3.1. MODELAGEM DOS REATORES CATALÍTICOS

A modelagem de reatores químicos concentra-se exclusivamente nos fenômenos que ocorrem no interior do reator, reações, transferência de massa, energia, quantidade de movimento e equação de estado, e no meio onde as reações estão ocorrendo – homogêneo ou heterogêneo.

Como ponto de partida, utiliza-se a lei da conservação das massas em um elemento de volume do reator fixo no espaço para um componente ou somatório dos componentes do meio reacional, representada matematicamente através da Equação da Continuidade (FROMENT, DEWILDE e BISCHOFF, 2011). A equação que representa o balanço energético de um sistema é obtida através da lei de conservação de energia, sendo esta uma extensão da primeira lei da termodinâmica clássica, relacionando a diferença de energia de dois estados de equilíbrio de um sistema fechado devido à adição de calor (Q) e trabalho (W) feito sobre este sistema (MAIA, 2015). O balanço de quantidade de movimento pode ser obtido aplicando-se a segunda lei de Newton em um elemento de fluido em movimento; na maioria dos casos, em reatores químicos apenas a queda de pressão e forças de atrito são consideradas (FROMENT, DEWILDE e BISCHOFF, 2011).

De maneira geral, as equações de balanço para o sistema, ou para um elemento de volume definido (volume de controle), podem ser descritas em palavras da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de acúmulo de} \\ \text{massa, energia} \\ \text{e momentum} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa líquida de massa,} \\ \text{energia e momentum} \\ \text{fluindo através do sistema} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de geração/consumo de} \\ \text{massa, calor e somatório das} \\ \text{forças atuantes no sistema} \end{array} \right\}$$

Para obter as equações de conservação apropriadas na descrição do processo de desidratação catalítica do etanol, que ocorrem em reatores tubulares operando em modo adiabático MAIA (2017) considerou algumas hipóteses simplificadoras, sendo as mais relevantes destacadas abaixo:

- ✓ Modelo unidimensional, variações apenas na direção axial (z);
- ✓ Modelo pseudo-homogêneo, não considerando explicitamente a presença do catalisador nas equações de conservação;
- ✓ Operação adiabática;
- ✓ Fluxo de difusão mássica, condução térmica e viscoso de momentum desprezíveis;
- ✓ Geração de calor pelas forças viscosas desprezível, esse fenômeno só é significativo em casos com elevado gradiente de velocidade;
- ✓ Geração de calor pela difusão mássica desprezível;
- ✓ Força resistiva do meio poroso dado pela equação de Ergun;
- ✓ Fase gasosa se comporta como gás ideal;

- ✓ Solução ideal;
- ✓ Fluido newtoniano;
- ✓ Perfil da velocidade mássica média na direção axial empistonado;
- ✓ Fração volumétrica de vazios do leito catalítico e de inerte é uniforme.

Dadas as hipóteses simplificadoras o modelo para o reator catalítico de leito fixo utilizado por MAIA (2017) é definido por:

❖ Balanço de Massa Global

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(vC)}{\partial z} = \sum_{i=1}^{NC} r_i \quad (2.1)$$

❖ Balanço de Massa por Componente

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(vC_i)}{\partial z} = r_i \quad (2.2)$$

❖ Balanço de Energia

$$\left[\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \hat{C}_{p,s} + \rho \hat{C}_p \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v \hat{C}_p = \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) R_j \quad (2.3)$$

❖ Balanço de Momentum

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial z} - F_{RM} + \rho g \quad (2.4)$$

❖ Equação de Estado

$$P = CRT \quad (2.5)$$

tal que C é a concentração molar total, C_i é a concentração molar de cada espécie ($i = 1, \dots, NC$, em que NC é o número de componentes), v é a velocidade intersticial média mássica do fluido, r_i é a taxa cinética para cada espécie, ε é a fração volumétrica de vazios no leito catalítico, ρ_s é a massa específica do leito catalítico e ρ a massa específica do fluido, $\hat{C}_{p,s}$ é o calor específico mássico do leito catalítico e \hat{C}_p o calor específico mássico do fluido, T é a temperatura do sistema, P é a pressão do sistema, ΔH_j é a variação da entalpia molar de formação da reação j ($j = 1, \dots, NR$, em que NR é o número de reações), R_j é a taxa cinética real para cada reação, F_{RM} é a força resistiva do meio poroso, g é a aceleração da gravidade, R é a constante universal dos gases, t é o tempo e z a posição axial no reator.

Adicionou-se ainda uma hipótese simplificadora de aproximação de estado quase estacionário, conhecida como QSS (*quasi-stationary state*), para as variáveis massa específica do fluido (ρ) e velocidade intersticial média mássica do fluido (v). Como consequência, os termos transientes das Equações (2.1) e (2.4) são retirados do modelo. Cabe ressaltar que esta operação não ocorre devido às derivadas temporais serem nulas, mas sim porque estas se tornam muito menores do que os outros termos de acúmulo do sistema de equações após um tempo inicial muito curto. Em outras palavras, estas variáveis apresentam respostas instantâneas quando comparado com as outras variáveis de estado e suas derivadas temporais tendem ao infinito. Como a concentração molar total é obtida através do somatório da divisão das massas específicas de cada espécie presente no sistema pela massa molar das respectivas espécies, tem-se que a mesma aproximação de QSS é válida também para a concentração molar total.

O modelo supracitado constitui um sistema algébrico diferencial parcial não linear, além de equações constitutivas. Para a solução deste é necessário que se forneça as condições iniciais adequadas, sendo estas iguais à $NC+1$ devido ao grau de liberdade dinâmico do sistema. Além disso, o sistema apresenta ordem diferencial para a coordenada espacial igual a um, sendo necessário especificar também condições de contorno para cada uma das equações diferenciais.

No que concerne a etapa reacional do processo, um dos parâmetros de grande impacto é a atividade do catalisador utilizado, já que frequentemente uma parcela importante desta atividade é perdida durante a operação, desta forma este também é um dos possíveis fenômenos a ser considerado na modelagem de reatores.

Tal efeito pode ser justificado por três principais causas, sinterização do catalisador, envenenamento do catalisador ou formação de coque na superfície do catalisador (FROMENT, DEWILDE e BISCHOFF, 2011). Com a premissa de que o principal causador da desativação catalítica no processo de desidratação do etanol é a formação de coque, DEMUNER (2016) concentrou-se nesse fenômeno, desenvolvendo um modelo baseado nas evidências experimentais obtidas por meio da análise dos dados de uma planta industrial.

A evidência da desativação se baseia na observação do aumento da temperatura ao longo do eixo axial do reator com o tempo, atingindo a temperatura de alimentação. Como a reação é globalmente endotérmica, esperar-se-ia uma menor temperatura no interior do reator ao longo de todo o processo. Porém conforme ocorre a desativação do catalisador, a reação deixa de ocorrer localmente, observando-se o aumento na temperatura. Além disso, outro efeito visualizado é que a desativação ocorre em camadas, sendo mais acentuada no início do leito catalítico e evoluindo no eixo axial atingindo camadas posteriores (DEMUNER, 2016).

Estas evidências foram importantes para suportar a fundamentação do modelo de desativação apresentado por DEMUNER (2016), tal que se propõe como grande precursor da formação de coque o etanol, já que este apresenta elevada concentração no início do leito catalítico favorecendo a desativação, e em segundo plano de contribuição à desativação estão os compostos insaturados (olefinas) formados durante o processo de desidratação. Adicionou-se também ao modelo a influência da água, que apresenta efeito atenuante nas taxas de formação de coque, efeito verificado na unidade industrial.

O modelo proposto por DEMUNER (2016) é então descrito pela expressão abaixo:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = - f_{des} r_{des} a \quad (2.6)$$

em que, a é a atividade do catalisador, f_{des} é o fator de correção para a desativação obtido por estimativa e r_{des} é a taxa cinética da desativação catalítica.

Matematicamente a atividade catalítica é definida como a razão entre a taxa de reação em um dado instante de tempo ($r(t)$) e a taxa de reação com o catalisador totalmente ativo (r_0), como apresentado na equação a seguir:

$$a(t) \equiv \frac{r(t)}{r_0} \quad (2.7)$$

A equação acima traz que a atividade é uma variável que apresenta valores entre 0 e 1, no tempo inicial esta variável apresenta valor máximo, reduzindo ao longo do tempo.

Assim como nos modelos citados anteriormente, o modelo da desativação catalítica é dado por uma equação diferencial parcial e para sua solução é necessário que se apresente uma condição inicial da atividade catalítica, apresentada a seguir:

$$t = 0; \forall z;$$

$$a(z, t) = a_0(z) \quad (2.8)$$

Segundo DEMUNER (2015), assumir uma condição inicial unitária (catalisador com atividade plena) seria uma aproximação tal que estar-se-ia sobre-estimando a atividade catalítica, salvo quando em casos de análise de períodos muito próximos à data de partida da planta, na qual a desativação catalítica ainda não ocorreu de forma considerável. Desta forma, propôs-se um modelo para o perfil da atividade catalítica inicial apresentado abaixo:

$$a(z, 0) = a_0(z) = \frac{1 + \tanh \left[\kappa \left(\frac{z/L}{\sqrt{(z/L)^2 + 1}} - \left(\frac{L_i}{L} + \lambda \right) \right) \right]}{2} \quad (2.9)$$

Sendo κ e λ parâmetros de ajuste para o leito catalítico. Observa-se um perfil para a atividade catalítica inicial semelhante à uma “onda” que se aproxima de um degrau, compreendida no intervalo entre 0 e 1. O parâmetro λ tem a propriedade de deslocar axialmente o perfil de atividade inicial e o parâmetro κ influencia na velocidade de crescimento modificando a inclinação do perfil. Outro resultado importante obtido é o de $a_0(L_i)$, que indica a atividade inicial na entrada do leito catalítico.

2.4. ROTAS QUÍMICAS E MODELOS CINÉTICOS

Quando combinada com os balanços de massa, energia e quantidade de movimento do reator, a expressão da taxa de reação fornece um meio de se determinar a taxa de produção e a composição da corrente de produto em função do tempo (HILL e ROOT, 1937).

A taxa de reação é determinada pela composição do meio reacional, pela temperatura e pela pressão (FROMENT, DEWILDE e BISCHOFF, 2011). Sendo assim, é imprescindível que se saiba as reações que estão ocorrendo no interior do reator e os componentes envolvidos nessas. As reações e componentes envolvidos no processo de desidratação do etanol dependem dos catalisadores utilizados e das condições operacionais (vazão, temperatura e pressão). No trabalho de MAIA (2017) foram propostas as rotas químicas presentes na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Rotas químicas propostas.

Reação	Rota Química Proposta	Equação
Desidratação Intramolecular do Etanol	$C_{2H_5OH} \rightleftharpoons C_{2H_4} + H_2O$ (1) (2) (3)	(2.10)
Desidratação Intermolecular do Etanol	$2C_{2H_5OH} \rightleftharpoons (C_{2H_5})_2O + H_2O$ (1) (4) (3)	(2.11)
Desidrogenação do Etanol	$C_{2H_5OH} \rightleftharpoons C_{2H_4O} + H_2$ (1) (5) (6)	(2.12)
Desidratação do Etoxietano	$(C_{2H_5})_2O \rightleftharpoons 2C_{2H_4} + H_2O$ (4) (2) (3)	(2.13)
Dimerização do Eteno	$2C_{2H_4} \rightleftharpoons C_4H_8$ (2) (7)	(2.14)
Hidrogenação do Eteno	$C_{2H_4} + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$ (2) (6) (8)	(2.15)
Desidratação do Propanol	$C_3H_7OH \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2O$ (9) (10) (3)	(2.16)
Metátese entre Eteno e Buteno	$C_4H_8 + C_2H_4 \rightleftharpoons 2C_3H_6$ (2) (7) (10)	(2.17)

Propuseram-se oito rotas químicas envolvendo dez componentes (enumerados de acordo com os índices presentes na Tabela 2.1). A modelagem cinética para as taxas de cada uma das reações definidas pelas Equações de (2.10) a (2.17) foi proposta considerando-se um modelo cinético elementar, de acordo com a Lei da Ação das Massas e considerando-se a reversibilidade das reações. Os parâmetros cinéticos foram determinados por um processo de estimação utilizando-se os dados experimentais de uma planta em escala industrial. Para uma dada reação j a expressão a seguir é definida:

$$R_j^I = k_{j,D} \left(\prod_{i=1}^{n_D} C_i^{|v_{i,j}|} - \frac{1}{K_j C^{\Delta v_j}} \prod_{i=1}^{n_R} C_i^{|v_{i,j}|} \right) \quad (2.18)$$

em que R_j^1 é a taxa cinética ideal para cada reação ($j = 1, \dots, 8$), $k_{j,D}$ é a velocidade específica da reação direta, n_D é o número de componentes na reação direta j , n_R é o número componentes na reação reversa j , C_i é a concentração molar de cada espécie ($i = 1, \dots, 10$), $v_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j , K_j é a constante termodinâmica de equilíbrio químico, C° é a concentração molar de referência para o cálculo da constante cinética de equilíbrio (concentração do gás ideal na pressão de referência, $P^\circ - 1 \text{ bar}$ - e temperatura de referência, $T^\circ - 298,15 \text{ K}$), e Δv_j representa a variação do número de mols na reação j , ou seja, é a diferença entre a ordem global da reação reversa e a ordem global da reação direta, matematicamente dado pela seguinte expressão:

$$\Delta v_j = v_{j,R} - v_{j,D} = \sum_{i=1}^{n_R} v_{i,j} - \sum_{i=1}^{n_D} |v_{i,j}| = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \quad (2.19)$$

É através da velocidade específica da reação direta ($k_{j,D}$), também definida como constante da taxa de reação, que se correlaciona a dependência da taxa de reação com a temperatura. Este parâmetro é descrito pela Lei de Arrhenius, apresentada a seguir:

$$k_{j,D} = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_{\text{cat}} k_{0j,D} T^{v_{j,D}} e^{-\frac{E_{a,j,D}}{RT}} \quad (2.20)$$

tal que ρ_{cat} é a massa específica do catalisador, $k_{0j,D}$ é o fator pré-exponencial e $v_{j,D}$ é a ordem global da reação j direta.

A constante termodinâmica de equilíbrio químico é definida por:

$$\ln K_j = \frac{\Delta H_j^\circ - \Delta G_j^\circ}{RT^\circ} - \frac{\Delta H_j^\circ}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p,j}^\circ dT + \frac{1}{R} \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p,j}^\circ \frac{dT}{T} \quad (2.21)$$

em que, ΔH_j° é a variação da entalpia molar de formação padrão da reação j , ΔG_j° é a variação da energia de Gibbs molar de formação padrão da reação j e $\Delta C_{p,j}^\circ$ é a variação da capacidade calorífica molar da reação j .

Definindo-se ΔH_j° , ΔG_j° e $\Delta C_{p,j}^\circ$ pelas equações a seguir, respectivamente:

$$\Delta H_j^\circ = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \Delta H_i^\circ \quad (2.22)$$

$$\Delta G_j^o = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \Delta G_i^o \quad (2.23)$$

$$\Delta C_{P,j}^o = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \alpha_i + T \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \delta_i \quad (2.24)$$

Sendo, ΔH_i^o a entalpia molar de formação padrão de cada componente i , ΔG_i^o a energia livre de Gibbs molar de formação padrão de cada componente i , e α_i , β_i , γ_i e δ_i os coeficientes da capacidade calorífica molar de cada componente i (MAIA, 2015).

2.4.1. DESVIOS DA IDEALIDADE E TAXA CINÉTICA REAL

A taxa cinética R_j^I , definida pela Equação (2.18), é adequada para representar sistemas ideais, porém para uma representação mais próxima a realidade do processo de desidratação do etanol ao eteno MAIA (2015) e DEMUNER (2016) propuseram três aspectos adicionais a serem considerados:

- a) Efetividade catalítica do leito (ef);
- b) Resistência externa à transferência de massa entre as fases fluida e sólida (f_{TM});
- c) Atividade do catalisador (a);

Como o leito catalítico usualmente não é preenchido apenas por partículas de catalisador, havendo também no início e final deste uma região constituída de partículas de material inerte, visando uma melhor operação do reator, a efetividade catalítica do leito (ef) é utilizada para indicar se em uma determinada posição do reator tem-se a presença de catalisador ou inerte.

Portanto definiu-se uma função de efetividade catalítica do leito, sendo esta uma combinação de funções unidimensionais do tipo tangente hiperbólica (função de regularização), dada por (MAIA, 2017):

$$ef(z) = \underbrace{\left(\frac{1 + \tanh \left[250 \left(\frac{z - L_i}{L} \right) \right]}{2} \right)}_{ef^i} \underbrace{\left(1 - \frac{1 + \tanh \left[250 \left(\frac{z - L_f}{L} \right) \right]}{2} \right)}_{ef^f} \quad (2.25)$$

A primeira parcela (ef^i) e a segunda parcela (ef^f) representam respectivamente a efetividade catalítica do leito no início e no final do reator; tal que, L_i indica a posição final da camada de inerte no início do reator, L_f indica a posição final da camada de leito catalítico e L indica a posição final de inerte no fim do reator (comprimento total do reator), desta forma, o comprimento do leito catalítico é definido por:

$$L_{cat} = L_f - L_i \quad (2.26)$$

Para um determinado reator de comprimento adimensional a efetividade catalítica pode ser exemplificada pelo gráfico presente na Figura 2.3, extraído de MAIA (2017).

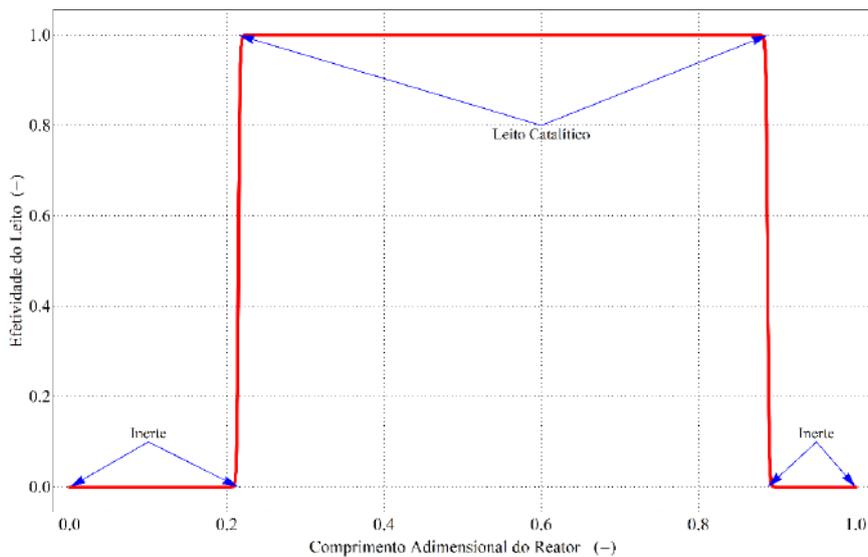


Figura 2.3. Efetividade catalítica do leito

O modelo desenvolvido para o reator de leito fixo apresenta como uma das hipóteses simplificadoras que o meio reacional pode ser tratado como um sistema pseudo-homogêneo, o que implica que as propriedades da fase gás e sólida são as mesmas (incluindo concentrações e temperatura). Claramente esta hipótese não poderia ser considerada devido às características do sistema, entretanto buscando evitar o uso de um modelo heterogêneo de maior complexidade, introduziu-se um fator de correção (f_{TM}), relacionado à resistência externa ao transporte de massa entre a fase fluida e a fase sólida. Para este fator de correção DEMUNER (2016) desenvolveu uma correlação empírica dada por:

$$f_{TM} = \alpha_{TM} \left(\frac{Re_f Sc_f^{2/3}}{\tau_{C,f}} \right)^{\beta_{TM}} \quad (2.27)$$

O subscrito f implica que o valor da propriedade é relacionado à corrente de alimentação (*feed*), Re_f é o número de Reynolds da partícula, Sc_f é o número de Schmidt, $\tau_{C,f}$ é o tempo de residência adimensional combinado, α_{TM} e β_{TM} são parâmetros de ajuste estimados e específicos para cada reator. Os termos supracitados são descritos por:

$$Re_f = \frac{\rho_f v_f d_p}{\mu_f} \quad (2.28)$$

$$Sc_f = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{Mf}} \quad (2.29)$$

$$\tau_{C,f} = \frac{\tau_{M,f} \tau_{V,f}}{\tau_{H,f}^2} \quad (2.30)$$

tal que ρ_f é a massa específica do fluido na alimentação, v_f é a velocidade intersticial média mássica do fluido na alimentação, d_p é o diâmetro equivalente da partícula de catalisador, μ_f é a viscosidade dinâmica do fluido, D_{Mf} é o coeficiente de difusividade mássica do fluido, $\tau_{M,f}$, $\tau_{V,f}$ e $\tau_{H,f}$ são os tempos de residência mássico, volumétrico e hidráulico, respectivamente, dados por:

$$\tau_{M,f} = \frac{m_{cat}}{\dot{m}} \quad (2.31)$$

$$\tau_{V,f} = \frac{L_{cat}}{v_f} \quad (2.32)$$

$$\tau_{H,f} = \frac{D_R}{v_f} \quad (2.33)$$

tal que m_{cat} a massa total de catalisador no leito, \dot{m} a taxa mássica total de fluido e D_R é o diâmetro interno do reator. Define-se m_{cat} como:

$$m_{cat} = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \frac{\pi D_R^2}{4} L_{cat} \quad (2.34)$$

O coeficiente de difusividade mássica do fluido (D_{Mf}) apresenta de forma geral a seguinte correlação semi-empírica:

$$D_{Mf} = D_{0M} \frac{T_f^{2/3}}{P_f} \quad (2.35)$$

em que D_{0M} é o fator do coeficiente de difusão mássica na camada limite laminar entre as fases.

O último desvio considerado diz respeito à atividade (a), sendo essa uma variável de estado definida pela equação diferencial apresentada na Seção 2.3.1, Equação (2.6), e obtida através da solução do sistema algébrico diferencial parcial.

A taxa cinética real da reação química j , R_j , é definida como o produto dos três desvios considerados (ef , f_{TM} e a) e da taxa cinética ideal R_j^I . Portanto:

$$R_j = ef(z) f_{TM} a(z, t) R_j^I \quad (2.36)$$

Ainda, a taxa cinética para um componente i qualquer (r_i) pode ser definida por:

$$r_i = \sum_{j=1}^{NR} v_{i,j} R_j \quad (2.37)$$

2.4.2. MODELO CINÉTICO DA DESATIVAÇÃO CATALÍTICA

Como mencionado na Seção 2.3.1, DEMUNER (2016) atribuiu a desativação catalítica à presença do etanol e olefinas, além de um efeito atenuante devido à água. Da mesma forma que as taxas cinéticas propostas para as rotas químicas sugeridas, a taxa cinética da desativação catalítica (r_{des}) é influenciada pelas condições do meio reacional (composição, temperatura e pressão). Para o caso específico da desidratação catalítica do etanol, DEMUNER (2016) propôs que esta taxa é definida da seguinte forma:

$$r_{des} = ef(z) f_{TM} (R_{des,1} + R_{des,2}) \quad (2.38)$$

tal que $R_{des,1}$ e $R_{des,2}$ são a taxa de desativação devido ao etanol e a taxa de desativação devido às olefinas, respectivamente, ambas considerando a concentração de água como atenuante da desativação. Essas taxas foram definidas da seguinte forma:

$$R_{des,1} = \frac{k_{des,1} y_1}{1 + K_{des,w} y_3} \quad (2.39)$$

$$R_{des,2} = \frac{k_{des,2}(y_2 + y_7 + y_{10})}{1 + K_{des,w} y_3} \quad (2.40)$$

tem-se que $k_{des,1}$ é a velocidade específica da desativação por etanol, $k_{des,2}$ é a velocidade específica da desativação por olefinas, $K_{des,w}$ é a constante de atenuação da água na desativação e y_i é a fração molar da espécie i . Essas velocidades específicas e a constante de atenuação são descritas por:

$$k_{des,j} = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} k_{0des,j} T e^{-\frac{Ea_{des,j}}{RT}} \quad (2.41)$$

$$K_{des,w} = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} k_{0des,w} e^{-\frac{\Delta H_{des,w}}{RT}} \quad (2.42)$$

tal que $k_{0des,j}$ são os fatores pré-exponenciais das taxas de desativação, $Ea_{des,j}$ são as energias de ativação para as taxas de desativação catalítica, $k_{0des,w}$ é o fator pré-exponencial para as taxas de atenuação da água e $\Delta H_{des,w}$ a entalpia de adsorção para a atenuação da água na desativação do catalisador (MAIA, 2017).

2.5. CONTROLE DE PROCESSOS

As exigências por constantes melhorias nos processos de produção estão cada vez mais difíceis de serem atendidas. Elevada concorrência, regulações ambientais e de segurança mais severas, alterações econômicas contínuas são alguns dos fatores cruciais para a permanente melhora nas especificações de qualidade do produto. Com plantas de operação cada vez mais complexas, o controle de processos tem se tornado cada vez mais importante. Sem uma ferramenta de controle adequada seria impossível operar plantas modernas com segurança e gerando lucro enquanto se mantém a qualidade do produto e as exigências ambientais.

O principal objetivo em controle de processos é manter as condições de operação de maneira segura e eficiente satisfazendo as exigências ambientais e de qualidade do produto, sendo o principal questionamento a maneira como serão atingidos tais objetivos (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012).

O desenvolvimento do controlador passa por algumas etapas iniciais imprescindíveis, dentre elas a definição do objetivo de controle. Em uma planta tem-se diversas unidades operacionais em que o controle é usualmente aplicado à cada uma separadamente; determinação de quais variáveis de entrada serão tratadas como variáveis manipuladas - variável ajustável em função da atuação do controlador - ou variáveis distúrbio - variável que afeta a saída do processo porém não é ajustada pelo controlador; definição das variáveis controladas, variáveis de saída a serem avaliadas, bem como o *set point* (SP) no qual se deseja operar; determinação da atuação do controlador frente a operação do sistema, se este irá atuar nas variáveis manipuladas, buscando controlar variações no SP (controle servo), ou se este irá atuar na variáveis manipuladas buscando compensar os efeitos das perturbações para manutenção do SP (controle regulatório); e também a estrutura do controlador, se este será um controlador *feedback* ou *feedforward* (BEQUETTE, 2003).

Com relação a estrutura do controlador, tradicionalmente, o controle do processo é realizado medindo-se a variável controlada. Compara-se o valor desta com o valor do SP e, com esse erro observado, o controlador *feedback* altera a variável manipulada de forma a direcionar a variável controlada ao valor do SP. Um esquema representativo desta estrutura de controle está ilustrado na Figura 2.4. Uma importante vantagem desta estrutura é que as ações de correção são tomadas independentemente dos distúrbios aplicados ao sistema e de sua origem. A desvantagem, porém, é que nenhuma ação de controle é realizada até que hajam alterações no valor da variável controlada devido a distúrbios no sistema.

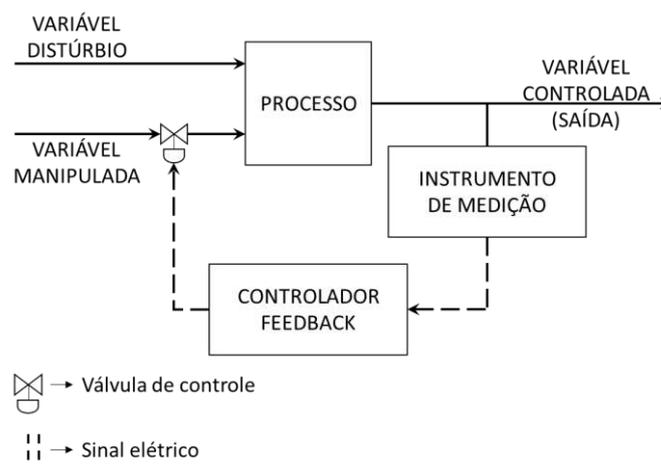


Figura 2.4. Esquema representativo da estrutura de controle *feedback*.

Em outra direção, tem-se a estrutura de controle *feedforward*, tal que os distúrbios são medidos e suas variações acarretam na atuação do controlador na variável manipulada de forma a contrapor os possíveis efeitos na variável controlada, como ilustrado no esquema representado na Figura 2.5. A grande vantagem desta estrutura é que a ação de correção ocorre antes que as variáveis controladas sofram qualquer desvio, porém, para isso, é necessário que todos os distúrbios sejam medidos ou devidamente estimados, sendo a grande desvantagem do controlador *feedforward* (LUYBEN, 1996) (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012).

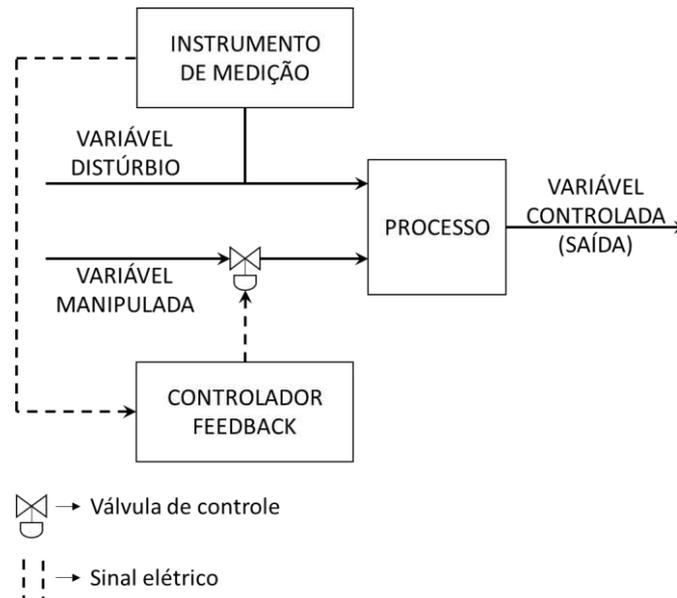


Figura 2.5. Esquema representativo da estrutura de controle *feedforward*.

A melhor abordagem para o desenvolvimento do sistema de controle implica ainda no amplo conhecimento do processo que se deseja controlar. De maneira mais adequada, principalmente para processos complexos, um modelo dinâmico deve ser desenvolvido tornando assim possível a utilização de métodos tradicionais de projeto que só podem ser aplicados em estruturas deste tipo (controle orientado a modelos). Além disso, o modelo dinâmico pode ser incorporado diretamente na lei de controle, há ainda a possibilidade de o modelo ser utilizado em simuladores computacionais para se avaliar alternativas de controle ou determinar valores preliminares para as configurações do controlador (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012).

2.5.1. LINEARIZAÇÃO

Os processos químicos, devido à sua complexidade, são majoritariamente descritos por modelos não lineares. Em contrapartida, praticamente todas as técnicas analíticas matemáticas são aplicadas apenas aos modelos lineares. Como subterfúgio, utilizam-se técnicas que linearizam o modelo em torno de uma condição de operação estacionária, tal que as equações linearizadas resultantes descrevem adequadamente a resposta dinâmica do processo em torno desta condição. O modelo linearizado pode ser utilizado para estudar a dinâmica do processo e, ainda mais importante, para desenvolver o controle do processo (LUYBEN, 1996).

O método utilizado para linearização das funções do modelo é baseado na expansão dessas por séries de Taylor, truncando a série após os termos de primeira ordem. O ponto de referência para a linearização é, usualmente, o estado estacionário do processo, desta forma, supondo um modelo não linear genérico, tal que y é a variável de estado, u é a variável de entrada, \bar{y} a variável de estado no estado estacionário e \bar{u} a variável de entrada no estado estacionário, a série expandida fica na forma (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012):

$$f(y, u) \cong f(\bar{y}, \bar{u}) + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{\bar{y}, \bar{u}} (y - \bar{y}) + \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{\bar{y}, \bar{u}} (u - \bar{u}) \quad (2.43)$$

Definindo-se y' e u' as variáveis desvio representadas por:

$$y' = y - \bar{y} \text{ e } u' = u - \bar{u}$$

Conseqüentemente, a equação diferencial linearizada em termos das variáveis desvio fica:

$$\frac{dy'}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{\bar{y}, \bar{u}} y' + \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{\bar{y}, \bar{u}} u' \quad (2.44)$$

Uma das formas de se avaliar a estabilidade do sistema em malha aberta (quando o sistema não está sob ação de controle) é avaliar a matriz de autovalores obtida da matriz Jacobiana, que é a matriz das derivadas parciais das funções de estado em relação as variáveis de estado; para um sistema ser considerado estável todos os autovalores devem ter sua parte real menor ou igual a zero, bastando apenas um único valor não atender à este critério que será definido uma condição de instabilidade em torno do ponto de linearização escolhido.

2.5.2. FUNÇÕES DE TRANSFERÊNCIA – MODELO NO ESPAÇO TRANSFORMADO

Uma das formas de representação dos modelos propostos para um processo, além do domínio temporal mencionado até o momento, são as funções de transferência obtidas através da transformada de Laplace. Essa representação possibilita simplificações úteis em termos de notação e implementação computacional, adicionado à esta vantagem, tem-se também o fato de a grande maioria das técnicas de controle serem realizadas utilizando-se funções de transferência do processo.

Cabe salientar que o modelo de funções de transferência é diretamente aplicado apenas aos processos que apresentam comportamento dinâmico linear. Aplicar a transformada de Laplace nas equações diferenciais ordinárias lineares em termos da variável independente t implica na conversão em equações algébricas em termos da variável transformada s , fornecendo uma representação conveniente da dinâmica do sistema (LUYBEN, 1996).

A função de transferência caracteriza a relação dinâmica entre a variável dependente (variável de saída) e a variável independente (variável de entrada). De maneira simplificada pode-se exemplificar da seguinte forma, tal que $y(t)$ é a variável de saída e $u(t)$ a variável de entrada, correlacionadas pela equação algébrica abaixo:

$$y(t) = K u(t) \quad (2.45)$$

Aplicando-se a transformada de Laplace em ambos os lados, e apresentando na forma de função de transferência, tem-se:

$$\frac{Y(s)}{U(s)} = K \Leftrightarrow G(s) = K \quad (2.46)$$

tal que $G(s)$ é a terminologia utilizada para a função de transferência e K é o ganho estacionário, que é a própria relação da variação da variável de saída em função de alterações na variável de entrada.

2.5.3. CONTROLADORES FEEDBACK

No que diz respeito às ferramentas de controle clássico, e dada a complexidade dos processos e distúrbios envolvidos, utiliza-se predominantemente controladores *feedback*, sendo três os modos de controle: proporcional, integral e derivativo.

Controladores *feedback* objetivam reduzir o erro, expresso matematicamente por:

$$e(t) = y_{sp}(t) - y_m(t) \quad (2.47)$$

tal que e é o erro da variável controlada em relação ao valor de referência em função do tempo (t), y_{sp} é o *set point* da variável controlada em função do tempo e y_m é o valor medido da variável controlada em função do tempo.

Devido às características de cada modo de controle, normalmente, utilizam-se combinações destes, a fim de obter um melhor comportamento da variável controlada em malha fechada (quando o sistema está sob ação de controle).

O controle proporcional (P) apresenta como desvantagem o fato de independentemente do valor do ganho (K_c) – única constante de ajuste presente neste controlador – sempre apresentar-se-á *offset* (erro diferente de zero), assim como constante alteração da variável manipulada até saturação do controlador.

Já o controle integral (I) considera a integral do erro com o tempo, adicionado de um parâmetro de ajuste τ_I (tempo integral). Devido à estrutura desse modo de controle, a variável manipulada varia até atingir a condição na qual não há *offset*, porém como sua atuação ocorre de forma lenta, normalmente, combina-se com controle proporcional (controle proporcional-integral - PI) em razão da ação imediata de correção deste modo; a principal desvantagem da ação integral é a presença de oscilações no valor da variável controlada, o que prejudica a estabilidade do sistema.

O terceiro modo de controle é o controle derivativo (D), cuja função é antecipar o comportamento do erro através da sua taxa de variação, ou seja, a derivada temporal do erro, adicionado também de um parâmetro de ajuste τ_D (tempo derivativo); devido a estrutura desse controlador, caso o erro medido seja constante, não há ação de controle, logo, esse modo de controle sempre deve ser combinado a outros modos, como em controladores PID (Proporcional-Integral-Derivativo). Em função da antecipação ao comportamento do erro, esse modo de controle tende a estabilizar o sistema, otimizando a ação do controle puramente integral, além de acelerar a resposta dinâmica da variável controlada. Porém, para sistemas com distúrbios severos, a ação do controlador poderá aumentar a perturbação.

De maneira ideal, utiliza-se o controle PID, tal que a combinação dos três modos de controle torna a ação mais eficiente, descrito por:

$$u(t) = \bar{u} + K_c \left[e(t) + \frac{I}{\tau_I} \int_0^t e(t^*) dt^* + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (2.48)$$

Essa combinação pode ainda ocorrer de forma paralela, com as três ações ocorrendo de maneira simultânea, ou em série, com as ações ocorrendo de maneira sequencial; desta forma, duas equações de controle distintas são observadas. Como função de transferência tem-se, respectivamente, o controle PID em paralelo e em série (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012):

$$G_{C,P}(s) = K_c \left[1 + \frac{I}{\tau_I s} + \tau_D s \right] \quad (2.49)$$

$$G_{C,S}(s) = K_c \left(\frac{\tau_I s + I}{\tau_I s} \right) (\tau_D s + I) \quad (2.50)$$

2.5.4. ESCOLHA DAS VARIÁVEIS DE CONTROLE – CONTROLE MULTIMALHAS E MATRIZ DE GANHO RELATIVO DE BRISTOL

No tópico anterior foi apresentada a estrutura das equações de controle para os controladores feedback clássicos, tal que se relaciona uma variável de entrada com uma variável de saída, em outras palavras, uma variável manipulada com uma variável controlada. Este tipo de abordagem refere-se a um problema de controle do tipo “*single-input, single-output*” (SISO), ou *single-loop* (malha simples). Entretanto, na maior parte dos processos tem-se mais variáveis envolvidas e deseja-se igualmente aplicar controladores em mais de uma variável. Neste caso, tem-se uma abordagem do tipo “*multiple-input, multiple-output*” (MIMO).

Em grande parte dos processos, incluindo o processo de desidratação catalítica, tem-se no mínimo duas variáveis cuja aplicação de controle seria interessante. Em situações desse tipo, uma possibilidade é a aplicação de duas malhas de controle distintas ambas SISO. Este tipo de abordagem é conhecido como um sistema de controle multi-malha, com uma estrutura de controle diagonal tal que se considera apenas o *offset* de uma variável controlada em cada malha. Porém, a possibilidade de interações entre as variáveis torna nada trivial a escolha da configuração de controle mais efetiva, sendo necessário aplicar técnicas que auxiliam nessa etapa. Para processos em que as interações entre as variáveis são muito significativas, pode ser impossível atingir um controle adequado do processo, por meio de um sistema de controle multi-malha, devido à instabilidade resultante das ações combinadas. Nesse caso deve-se considerar estratégias de controle multivariáveis (não abordado neste trabalho) (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012).

Para uma análise prévia da estabilidade, o índice de Niederlinski é uma ferramenta útil, possibilitando a eliminação de pareamentos inadequados das variáveis. Não é necessário que se saiba os parâmetros do controlador, porém esta ferramenta é aplicável somente aos casos em que há ação integral em todas as malhas, apenas os ganhos estacionários da matriz de funções de transferência são necessários. Caso o índice apresente valor negativo o sistema será instável para qualquer configuração do controlador (instabilidade integral), caso o valor seja positivo o sistema pode ou não ser estável, sendo necessárias análises complementares (LUYBEN, 1996). O índice de Niederlinski (NI) é obtido da seguinte forma:

$$NI = \frac{\text{Det}[\underline{K}_p]}{\prod_{j=1}^N K_{p_{jj}}} \quad (2.51)$$

tal que $\underline{K}_p(\underline{G}_M)$ é a matriz de ganho estacionário das funções de transferência do processo em malha aberta, e $K_{p_{jj}}$ são os elementos da diagonal desta matriz.

Notavelmente, um dos métodos mais discutidos no estudo das interações é o método da matriz de ganho relativo proposto por Bristol (*Relative gain array* - RGA) e assim como na metodologia anterior apenas informações do ganho estacionário são necessárias. Duas informações importantes podem ser retiradas da interpretação dos dados. Primeiro, uma noção do nível de interação das variáveis do processo; segundo, uma recomendação do caminho a ser seguido, baseada na combinação mais interessante entre variável controlada e variável manipulada.

Este método é baseado no conceito de ganho relativo, que consiste na razão entre o ganho estacionário em malha aberta e o ganho estacionário em malha fechada, para cada combinação de variáveis controlada e manipulada. Matematicamente cada termo da matriz ganho relativo pode ser obtido da seguinte forma:

$$\beta_{ij} = (\text{Elemento } ij \text{ da matriz } \underline{K}_p) \left(\text{Elemento } ij \text{ da matriz } [\underline{K}_p^{-1}]^T \right) \quad (2.52)$$

Os termos da matriz estão relacionados entre si, podendo ser obtidos a partir do primeiro termo β_{12} , desta forma a RGA, normalmente representada por Λ , fica:

$$\beta_{12} = \beta$$

$$A = \begin{bmatrix} \beta & 1-\beta \\ 1-\beta & \beta \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

O valor β da RGA pode ser negativo ou positivo, porém, quanto mais próximo este número for de 1, menor será o efeito de interação entre as malhas e mais adequado será o pareamento escolhido. Caso este valor seja igual a zero deve-se optar pelo outro pareamento possível. Valores negativos ou muito grandes (tendendo ao infinito) indicam interação entre as malhas, dificultando o controle do processo.

A interpretação anterior deve ser entendida como uma forma de se evitar pareamentos inadequados, porém não significa que com valores altos ou negativos não será possível o controle, apenas que o sistema poderá apresentar-se altamente sensível às variações nos valores dos parâmetros de controle. Além disso, vale salientar que este método não é o mais adequado para sistemas maiores do que “duas entradas, duas saídas”, podendo levar a conclusões erradas (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012) (LUYBEN, 1996).

2.5.5. PERFORMANCE E ROBUSTEZ – MÉTODOS DE SINTONIA

O ajuste dos parâmetros do controlador tem um grande impacto na qualidade da resposta de controle e estabilidade do sistema em malha fechada. Para a maioria dos problemas de controle, o sistema em malha fechada apresenta-se estável para uma larga faixa de valores destes parâmetros, desta forma pode-se buscar o ajuste que apresente a melhor performance desejada. A ação de ajuste para se obter tal performance é chamada de *tuning* ou sintonia.

Espera-se, minimamente, que o controlador projetado atenda a dois principais objetivos: performance e robustez. Um controlador apresenta uma performance adequada caso este seja capaz de promover respostas rápidas e suaves aos distúrbios do sistema e variações no *set-point*, com nenhuma ou pouca oscilação; um controlador é robusto caso este apresente uma performance satisfatória para uma ampla faixa de condições do processo e para uma imprecisão aceitável do modelo proposto. Para que estes objetivos sejam alcançados, dentre outras etapas já mencionadas, um *tuning* realizado de forma adequada é imprescindível (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012).

Existem inúmeros métodos de sintonia propostos para controladores PID, dentre eles o clássico método desenvolvido por Ziegler e Nichols pode ser utilizado para se obter uma estimativa inicial razoável para a malha avaliada, não sendo esse um método baseado em modelos. Esse método consiste em definir, para um controlador proporcional, um K_c limite em que o sistema ainda é considerado estável, denominado ganho final (K_U); define-se então o período de oscilação nesta condição, denominado período final (P_U), e a partir destes valores os parâmetros para o controlador PI e PID são calculados através das fórmulas apresentadas na Tabela 2.2 (LUYBEN, 1996):

Tabela 2.2. Parâmetros de controle para o método de Ziegler-Nichols.

	P	PI	PID
K_c	$\frac{K_U}{2}$	$\frac{K_U}{2.2}$	$\frac{K_U}{1.7}$
τ_I (minutos)	$\frac{P_U}{1.2}$	$\frac{P_U}{2}$
τ_D (minutos)	$\frac{P_U}{8}$

Para sistemas de ordem superior ou com atraso dominante o método de Ziegler-Nichols costuma apresentar uma performance inadequada. Para estes sistemas, métodos de controle baseados em modelos possibilitam uma melhor resposta. Nesta direção, um dos métodos mais comumente utilizado é o *Internal Model Control* (IMC), no qual o modelo do controlador contém em sua equação uma parcela referente à função de transferência do modelo, em associação com a aproximação proposta por SKOGESTAD (2001), tal que sistemas de ordem superior com ou sem atraso são simplificados para sistemas de primeira ou segunda ordem (SKOGESTAD, 2001).

O IMC pode ser representado no diagrama representativo de um controlador *feedback* convencional ilustrado na Figura 2.6, tal que \tilde{G} é o modelo interno que considera possíveis variações do modelo proposto para o processo, no caso de um modelo considerado perfeito tem-se que $\tilde{G}=G$. A relação em malha fechada para o IMC apresentado na Figura 2.6 é dada pela equação a seguir:

$$Y = \frac{G_c^* G}{1 + G_c^* (G - \tilde{G})} Y_{SP} + \frac{1 - G_c^* \tilde{G}}{1 + G_c^* (G - \tilde{G})} D \quad (2.54)$$

tal que Y é a variável controlada, Y_{SP} é o *set-point* desejado, \tilde{Y} é a saída do modelo interno, E é o erro, P é a saída do controlador e D é a variável distúrbio do sistema (SEBORG, EDGAR, *et al.*, 2012).

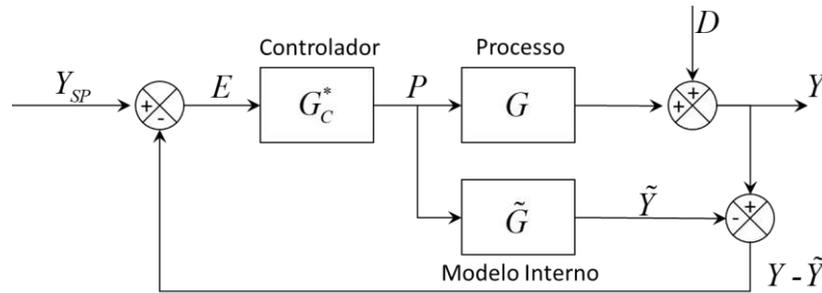


Figura 2.6. Diagrama representativo do método IMC em controlador *feedback*.

Como mencionado no Tópico 2.5.3, o objetivo do controlador *feedback* é reduzir ou eliminar a função erro definida pela Equação (2.47), porém a função objetivo que descreve o erro observado da variável controlada em relação ao *set-point* determinado pode ser escrita de diversas formas. Mais comumente, utiliza-se as funções de critério de desempenho do erro integral no domínio temporal, estas funções podem ser de quatro tipos: IAE (*Integral of absolute error*), ISE (*Integral of square error*), ITAE (*Integral of time multiplied by absolute error*), ITSE (*Integral of time multiplied by square error*), descritos pelas equações abaixo.

$$\text{IAE} = \int_0^t |e(t)| dt \quad (2.55)$$

$$\text{ISE} = \int_0^t e^2(t) dt \quad (2.56)$$

$$\text{ITAE} = \int_0^t t |e(t)| dt \quad (2.57)$$

$$\text{ITSE} = \int_0^t t e^2(t) dt \quad (2.58)$$

Otimizar o sistema de controle com as funções IAE e ISE tende a necessitar de um tempo longo para atingir o *set-point*, zerando o *offset*, tal problema pode ser contornado utilizando-se funções objetivo como ITAE e ITSE, em que o erro quadrático ainda apresenta a vantagem de reduzir mais rapidamente o *offset*, porém de maneira mais “agressiva” (SAHIB e AHMED, 2015).

METODOLOGIA

3.1. MODELAGEM DO REATOR CATALÍTICO

O grau de sofisticação com o qual se define os fenômenos a serem considerados ao representar um processo químico está associado ao problema que se deseja resolver. Dependendo das respostas que se deseja alcançar, o grau de complexidade pode ser maior ou menor (FROMENT, DEWILDE e BISCHOFF, 2011). O modelo proposto por MAIA (2015) e aperfeiçoado por DEMUNER (2016) apresenta um grau de complexidade relativamente elevado, sendo um modelo distribuído, pseudo-homogêneo e unidimensional, eficiente em representar fenomenologicamente o processo, porém com elevado custo computacional.

Busca-se então um modelo que possa ser utilizado pela lei de controle, visando a otimização do processo com baixo custo computacional, entendendo-se a necessidade de um modelo simplificado em relação ao que consta nas referências bibliográficas, além de representar de maneira adequada o processo. Corroborado ainda pelo princípio que a explicação de qualquer fenômeno deve assumir apenas as premissas estritamente necessárias à explicação deste (Navalha de Ockham), propôs-se um modelo baseado nos modelos de MAIA (2015) e DEMUNER (2016) sendo a principal hipótese simplificadora adicionada a consideração de sistema concentrado.

Neste trabalho, considerou-se apenas a seção de alimentação e o primeiro reator da seção de reação do processo industrial, apresentado na Seção 2.2. As rotas químicas consideradas para a modelagem cinética são as representadas pelas Equações (2.10) a (2.17), portanto as mesmas utilizadas para o desenvolvimento do modelo proposto por MAIA (2017), possibilitando uma comparação mais razoável do ganho em termos computacionais. Desta forma, o meio reacional é então composto por 10 componentes envolvidos em 8 reações químicas.

O modelo final utilizado para caracterizar um reator tubular de leito fixo foi então baseado em um modelo dinâmico, pseudo-homogêneo e concentrado, sendo constituído por um sistema algébrico-diferencial, com equações diferenciais ordinárias de primeira ordem não lineares, resultantes dos balanços de massa, energia e momentum e equações constitutivas.

Após o desenvolvimento dos balanços para os fenômenos de transporte, da desativação catalítica e equação constitutiva, com adição das devidas hipóteses simplificadoras, o modelo para o reator catalítico de leito fixo é representado por:

❖ Balanço de Massa Global

$$L \frac{dC}{dt} = v_f C_f - v C + L \sum_{i=1}^{NC} r_i \quad (3.1)$$

❖ Balanço de Massa por Componente

$$L \frac{dC_i}{dt} = v_f C_{if} - v C + L r_i \quad (3.2)$$

❖ Balanço de Energia

$$L \left[\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \hat{C}_{p,s} + \rho \hat{C}_p \right] \frac{dT}{dt} = \rho_f v_f (\hat{H}_f - \hat{H}) + L \frac{dP}{dt} + L \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) R_j \quad (3.3)$$

❖ Balanço de Momentum

$$L \rho \frac{dv}{dt} = \rho_f v_f (v_f - v) - (P - P_f) - L F_{RM} + L \rho g \quad (3.4)$$

❖ Equação de Estado

$$P = C R T \quad (3.5)$$

Cabe enfatizar neste momento que, inicialmente, as simulações foram realizadas considerando-se as parcelas das derivadas temporais da velocidade intersticial e concentração global, diferente da hipótese de QSS proposta por MAIA (2015), porém observou-se uma dinâmica muito rápida para essas variáveis, o que levava a uma dificuldade de convergência numérica, impossibilitando a simulação quando eram aplicados distúrbios nas variáveis de alimentação. Desta forma, optou-se por utilizar a hipótese mencionada, como forma de contornar o problema, haja visto que a consideração é razoável e o fenômeno mencionado para a dinâmica é de fato observado.

Com a hipótese de QSS, tem-se que o grau de liberdade dinâmico do sistema é $NC + 1$, ou seja, tratando-se de um sistema de primeira ordem, sendo necessárias $NC + 1$ condições iniciais para satisfazer o sistema. Dessa maneira, tem-se então dez condições iniciais relacionadas ao número de componentes e uma em relação à temperatura. As condições iniciais são dadas por:

$$t = 0;$$

$$C_i(t) = C_{i0} \quad (3.6)$$

$$T(t) = T_0 \quad (3.7)$$

Optou-se por desconsiderar a dinâmica existente entre o período de partida da planta e o momento em que se atinge o estado estacionário do processo. Desta forma, foram utilizadas como condição inicial um determinado estado estacionário.

Os procedimentos utilizados para cálculos dos parâmetros das equações presentes no modelo estão presentes a seguir.

Da mesma forma como observado para a taxa de reação corrigida com o fator f_{TM} , em que a resistência externa à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida era negligenciada devido à hipótese de sistema pseudo-homogêneo utilizada, espera-se também que haja um gradiente de temperatura entre as fases. Analogamente, utiliza-se então um fator de correção para a resistência à transferência de calor entre a fase fluida e sólida (f_{TC}). Deste modo, o calor de reação real é calculado por:

$$\Delta H_j = f_{TC} \Delta H_j^I \quad (3.8)$$

tal que ΔH_j^I é o calor de formação ideal para a reação j , dada pela relação termodinâmica:

$$\Delta H_j^I = \Delta H_j^o + \int_{T^o}^T \Delta C_{P,j}^o dT \quad (3.9)$$

Como dito, de maneira análoga ao proposto para o fator de correção f_{TM} , tem-se uma correlação empírica para f_{TC} proposta por DEMUNER (2016), dada por:

$$f_{TC} = \alpha_{TC} \left(\frac{Re_f Pr_f^{2/3}}{\tau_{c,f}} \right)^{\beta_{TC}} \quad (3.10)$$

tal que Pr é o número adimensional de Prandtl, α_{TC} e β_{TC} são parâmetros de ajuste específicos do reator. Estes termos são definidos por:

$$Pr_f = \frac{\mu_f \hat{C}_{P,f}}{k_{Hf}} \quad (3.11)$$

$$\hat{C}_p = \frac{C_p}{M} \quad (3.12)$$

$$k_{Hf} = k_{0H} T_f^{1/2} \quad (3.13)$$

$$C_p = \sum_{i=1}^{NC} y_i \alpha_i + T \sum_{i=1}^{NC} y_i \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^{NC} y_i \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^{NC} y_i \delta_i \quad (3.14)$$

em que, k_{Hf} é o coeficiente de condutividade térmica do fluido, C_p é o calor molar do fluido, $\hat{C}_{p,f}$ é o calor mássico calculado para a fração de alimentação e k_{0H} é o fator do coeficiente de condutividade térmica do fluido na camada limite laminar.

Além disso, algumas equações constitutivas foram utilizadas:

❖ Massa específica do fluido (ρ):

$$\rho = CM \quad (3.15)$$

❖ Massa molar do fluido (M):

$$M = \sum_{i=1}^{NC} y_i M_i \quad (3.16)$$

❖ Velocidade superficial na alimentação (u_f):

$$u_f = \frac{4\dot{m}_f}{\rho_f \pi D_R^2} \quad (3.17)$$

❖ Velocidade intersticial na alimentação (v_f):

$$v_f = \frac{u_f}{\varepsilon_i} \quad (3.18)$$

sendo ε_i a fração de vazios volumétricos na camada de inerte.

A força resistiva do meio poroso (F_{RM}) considera a contribuição tanto por parte da fração de inerte quanto pela fração de leito catalítico no interior do reator, sendo a força resistiva total descrita pela Equação (3.19):

$$F_{RM} = f_{RM}^i F_{RM}^i \left\{ \left[1 - ef^i \right] \left(\frac{L_i}{L} \right) + \left[1 - ef^f \right] \left(\frac{L - L_f}{L} \right) \right\} + f_{RM}^{cat} F_{RM}^{cat} ef \left(\frac{L_{cat}}{L} \right) \quad (3.19)$$

Em que f_{RM}^i e f_{RM}^{cat} são parâmetros de ajuste para a força resistiva do meio poroso na camada de inerte e de catalisador, respectivamente. Adicionou-se também para cada uma das contribuições uma parcela que leva em consideração a efetividade de cada camada, em que ef^i é a efetividade da camada inicial de inerte, ef^f é a efetividade da camada final de inerte e ef é a efetividade do leito catalítico – ambas multiplicadas por suas respectivas porções de contribuição no comprimento total do leito catalítico. Para este último parâmetro foi considerada a aproximação na qual o volume de vazios, tanto no leito catalítico quanto de inerte, é constante e uniforme, sendo assim tem-se que:

$$ef^i = \frac{L - L_i}{L} \quad (3.20)$$

$$ef^f = \frac{L_f}{L} \quad (3.21)$$

$$ef = \frac{L_{cat}}{L} \quad (3.22)$$

Por fim, a força resistiva do meio poroso na camada de inerte (F_{RM}^i) e a força resistiva do meio poroso na camada de catalisador (F_{RM}^{cat}), são descritas pelas Equações (3.23) e (3.24) na forma quadrática de *Forchheimer* e os parâmetros de permeabilidade (150 e 7/4) dados por *Ergun*:

$$F_{RM}^i = 150 \frac{(1 - \varepsilon_i)^2}{\varepsilon_i^2} \left(\frac{\mu_f v}{d_p^2} \right) + \frac{7}{4} \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \left(\frac{\rho v^2}{d_p} \right) \quad (3.23)$$

$$F_{RM}^{cat} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{\mu_f v}{d_p^2} \right) + \frac{7}{4} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \left(\frac{\rho v^2}{d_p} \right) \quad (3.24)$$

A parcela referente à diferença da entalpia global na alimentação frente a entalpia global da composição no interior do reator dada por $(\hat{H}_f - \hat{H})$, presente no balanço de energia, tem seus parâmetros calculados da seguinte forma:

$$\hat{H}_f = \frac{\Delta H_f^o}{M_f} + \int_{T^o}^{T_f} \hat{C}_{p,f} dT \quad (3.25)$$

$$\hat{H} = \frac{\Delta H^o}{M} + \int_{T^o}^T \hat{C}_p dT \quad (3.26)$$

sendo:

$$\Delta H_f^o = \sum_{i=1}^{NC} y_{i,f} \Delta H_i^o \quad (3.27)$$

$$\Delta H^o = \sum_{i=1}^{NC} y_i \Delta H_i^o \quad (3.28)$$

Mais detalhes do desenvolvimento das equações propostas para os balanços de massa, energia e momentum estão apresentados no APÊNDICE A.

Com relação a desativação catalítica, foi necessário aplicar, da mesma forma utilizada para as equações de conservação, a hipótese de sistema concentrado. Esta hipótese simplificadora implica na alteração da condição inicial da atividade, sendo esta anteriormente representada por um perfil axial e agora apresentando um valor médio constante. Este valor médio pode ser obtido integrando-se a Equação (2.9) na componente espacial, sendo igual a:

$$t = 0;$$

$$a_0(t) = 0,8981 \quad (3.29)$$

Tem-se então um modelo fenomenológico para um sistema pseudo-homogêneo e concentrado, sendo possível a análise do mesmo em malha aberta e implementação da ferramenta de controle.

Os parâmetros termodinâmicos e cinéticos, além dos parâmetros adimensionais obtidos por estimação, utilizados para a implementação computacional foram os mesmos utilizados por MAIA (2017), e estão apresentados no APÊNDICE B – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS, CINÉTICOS E ADIMENSIONAIS. Por questões de sigilo, no que diz respeito ao processo realizado pela BRASKEM, as dimensões geométricas do reator, condições operacionais como parâmetros da carga alimentada e características do catalisador não estão disponíveis.

A implementação computacional numérica, bem como as simulações apresentadas neste trabalho, foi realizada no pacote computacional *Mathematica* 11[©]. Este software conta com rotinas numéricas internas para solução do sistema algébrico-diferencial não linear, o que possibilitou os resultados apresentados na próxima seção.

3.2. IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO EM MALHA FECHADA

De posse do modelo fenomenológico apresentado no tópico anterior, tornou-se possível realizar a implementação da ferramenta de controle orientada a modelos.

O procedimento realizado para obtenção do controlador sintonizado e otimizado para o primeiro reator do processo de desidratação do etanol a eteno pode ser dividido nas etapas apresentadas no diagrama ilustrado na Figura 3.1:

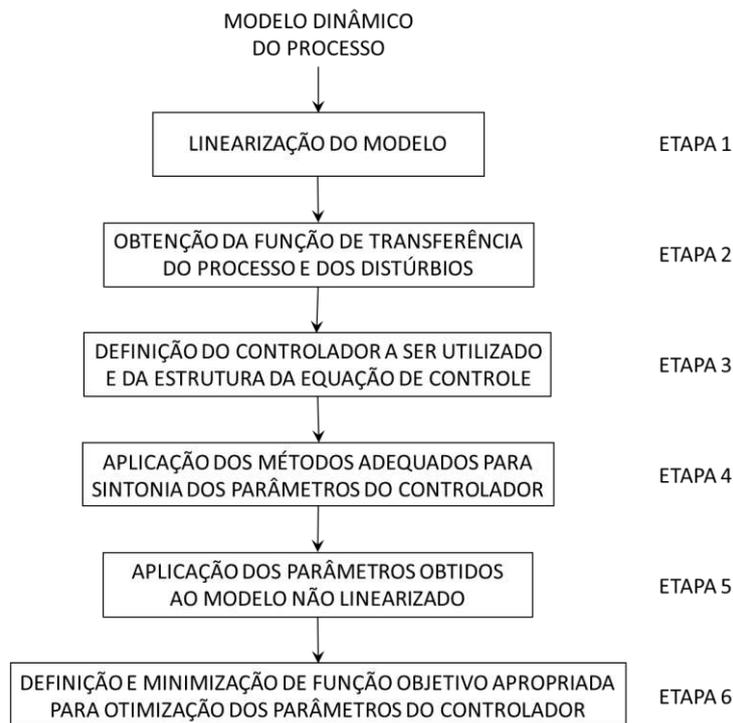


Figura 3.1. Diagrama representativo das etapas propostas para obtenção de controlador adequado ao primeiro reator da seção de reação do processo de desidratação de etanol a eteno.

A proposta seguida neste procedimento tinha como objetivo principal encontrar uma estimativa inicial através do modelo linearizado que se adequasse ao modelo não linear, atendendo aos critérios de performance e robustez do controlador. As etapas de sintonia foram realizadas utilizando-se as funções de transferência do processo para um controlador servo e para o modelo não linear no domínio temporal foi considerado um controlador regulador, com interesse em manter uma condição de operação considerada ideal frente a perturbações na carga do processo.

ETAPA 1:

Com o requisito primário de linearidade do sistema de equações do modelo utilizado para que fosse possível utilizar ferramentas clássicas de controle, aplicou-se a expansão em séries de Taylor a este sistema.

Como mencionado no Tópico 2.5.1, a linearização é realizada em torno de um ponto de interesse, usualmente utiliza-se um estado estacionário do processo. As condições do processo no estado estacionário foram obtidas de duas maneiras distintas.

Primeiramente, através da solução numérica do sistema algébrico-diferencial no domínio temporal e com um tempo de avaliação suficiente, foi possível obter o valor de cada uma das variáveis do processo no estado estacionário. A segunda maneira consistiu em anular as derivadas temporais das equações diferenciais, retornando um sistema não linear de equações algébricas, cuja solução numérica foi obtida utilizando-se como estimativa inicial os valores encontrados na metodologia anterior. Como esperado os valores obtidos apresentavam variação mínima decorrente do erro numérico proveniente de cada uma das metodologias.

Expandindo-se em séries de Taylor o modelo estacionário, foi possível obter as matrizes do modelo linearizado. A análise dos autovalores da matriz Jacobiana confirmou a estabilidade esperada do modelo proposto. Em uma avaliação prévia a fim de garantir a realização da ETAPA 2, realizou-se o cálculo da matriz Jacobiana inversa, parâmetro necessário na etapa posterior. Neste momento, deparou-se com significativa dificuldade numérica, já que como a matriz Jacobiana apresenta muitos elementos nulos ou próximos de zero (matriz esparsa) sua inversão não é trivial. O motivo para tal foram as baixas concentrações de parte dos componentes envolvidos no processo,

Frente a este problema, optou-se por realizar o processo de sintonia do controlador, etapas 1-4, com um modelo mais simplificado do processo. Para isso considerou-se apenas as equações de balanço de massa por componente do Etanol (1), Eteno (2) e Água (3), e balanço de energia; considerando-se os valores estacionários para as outras variáveis de estado

A matriz Jacobina do modelo linearizado apresentou autovalores que indicavam a estabilidade do sistema, assim como no modelo completo. Com esta alteração foi possível realizar a inversão necessária na próxima etapa.

Cabe neste momento, antes da explanação acerca da metodologia realizada na ETAPA 2, a discussão em torno da definição das variáveis de controle, variáveis manipuladas e variável distúrbio do processo.

Com base nas informações apresentadas no Tópico 2.2, pode-se definir as seguintes variáveis do sistema:

- ✓ Variáveis de entrada: temperatura de alimentação (T_f), razão de diluição do etanol com vapor d'água (R_D) e vazão de alimentação de etanol (F_{ET});
- ✓ Variáveis de saída: todas as variáveis de estado apresentada no modelo não linearizado são possíveis variáveis de saída, assim como as que possam ser obtidas a partir de cálculos envolvendo tais variáveis de estado;

A escolha das variáveis de controle é baseada nas condições do processo e principalmente nos parâmetros que se desejam controlar. As variáveis de entrada citadas acima são possíveis variáveis manipuladas ou variáveis distúrbio, e as variáveis de saída são possíveis variáveis controladas. Com base nos conhecimentos acerca do processo de desidratação do etanol, optou-se por definir as variáveis do sistema controlado da seguinte forma:

- ✓ Variáveis manipuladas: T_f e R_D ;
- ✓ Variável distúrbio: F_{ET} ;
- ✓ Variáveis controladas: conversão de etanol (X_{ET}) e seletividade de eteno em relação ao etanol (S_{ET});

sendo X_{ET} e S_{ET} definidos da seguinte forma (1 – Etanol, 2 – Eteno):

$$X_{ET} \equiv \left\{ \frac{\text{Fluxo advectivo na alimentação de Etanol} - \text{Fluxo advectivo na saída de Eteno}}{\text{Fluxo advectivo na alimentação de Etanol}} \right\}$$

$$X_{ET} = \frac{v_f C_{f,1} - v C_1}{v_f C_{f,1}} \quad (3.30)$$

$$S_{ET} \equiv \left\{ \frac{\text{Incremento no fluxo advectivo de eteno}}{\text{Diferença no fluxo advectivo de etanol}} \right\}$$

$$S_{ET} = \frac{v C_2}{v_f C_{f,1} - v C_1} \quad (3.31)$$

ETAPA 2:

De posse das equações de estado linearizadas, o processo pôde ser descrito no formato vetorial no seguinte formato:

$$\frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{A}\underline{x} + \underline{B}\underline{u} + \underline{\Gamma}\underline{d} \quad (3.32)$$

tal que \underline{x} é o vetor das variáveis de estado – concentração molar de etanol, concentração molar de eteno, concentração molar de água e a temperatura, \underline{u} é o vetor das variáveis manipuladas – temperatura de alimentação e razão de alimentação de vapor, \underline{d} é o vetor unitário da variável distúrbio – vazão de alimentação de etanol, \underline{A} é a matriz Jacobiana, \underline{B} é a matriz das derivadas das equações de estado em relação as variáveis manipuladas, $\underline{\Gamma}$ é a matriz das derivadas das equações de estado em relação as variáveis distúrbio (todas as matrizes no estado estacionário).

O mesmo procedimento de linearização foi realizado para as variáveis de saída (y), desta forma:

$$\underline{y} = \underline{C}\underline{x} + \underline{D}\underline{u} + \underline{\Delta}\underline{d} \quad (3.33)$$

em que \underline{y} é o vetor das variáveis de saída - X_{ET} e S_{ET} , \underline{C} é a matriz das derivadas das equações das variáveis de saída em relação as variáveis de estado, \underline{D} é a matriz das derivadas das equações das variáveis de saída em relação as variáveis manipuladas e $\underline{\Delta}$ é a matriz das derivadas das equações das variáveis de saída em relação a variável distúrbio (todas as matrizes no estado estacionário).

Aplicando-se a transformada de Laplace às Equações (3.32) e (3.33), com as devidas manipulações, obtém-se as funções de transferência do processo (G_p) e do distúrbio (G_d):

$$G_p = \frac{\underline{y}_s}{\underline{u}_s} = \underline{C}(s\underline{I} - \underline{A})^{-1} \underline{B} + \underline{D} \quad (3.34)$$

$$G_d = \frac{\underline{y}_s}{\underline{L}_s} = \underline{C}(s\underline{I} - \underline{A})^{-1} \underline{\Gamma} + \underline{\Delta} \quad (3.35)$$

Com as funções de estado acima foi possível o cálculo do índice de Niederlinski para avaliação da estabilidade, a fim de corroborar a resposta observada no domínio temporal por meio dos autovalores da matriz Jacobiana. A resposta obtida foi aproximadamente 0,5, o que reforçava a existência da condição de estabilidade.

ETAPA 3:

A estratégia de controle pela qual se optou por seguir consiste no controle diagonal multi-malha. Nesta etapa foram definidos os acoplamentos realizados entre as variáveis controladas e manipuladas e a equação de controle a ser utilizada.

Como mencionado no Tópico 2.5.4, uma das formas de avaliação do correto acoplamento entre as variáveis manipuladas e controladas é utilizando a RGA. Realizado o procedimento como apresentado no tópico supracitado, observou-se que o acoplamento $T_f - X_{ET}/R_D - S_{ET}$ apresentou valor próximo do ideal (2,15), enquanto o acoplamento $T_f - S_{ET}/R_D - X_{ET}$ apresentou valor negativo (-1,15). Desta forma, seguiu-se com o primeiro acoplamento citado, resultando em:

$$\begin{aligned}u_1 &= T_f \\y_1 &= X_{ET} \\u_2 &= R_D \\y_2 &= S_{ET}\end{aligned}$$

Em relação a estrutura de controle utilizada, baseada nas características do processo industrial, optou-se por um controlador *feedback* PI.

Tendo em vista que o modelo proposto considera como distúrbio atuante no sistema apenas a F_{ET} e considerando que uma planta real está sujeita a outras variáveis que não apenas as consideradas, sendo um processo com complexidade elevada, não seria interessante utilizar um controlador *feedforward* dada a dificuldade de cobertura das possíveis perturbações.

Os modos de controle clássico mais aplicados à indústria são PI e PID, entretanto, variações no processo que possam levar ao aumento repentino do erro tornam o termo derivativo da equação de controle muito grande, promovendo um “*kick*” derivativo ao elemento final de controle.

Apesar de existirem técnicas para contornar tais problemas, outro aspecto negativo foi considerado, ao se utilizar um controlador PID acrescenta-se significativa dificuldade numérica aos cálculos realizados. Optou-se assim por utilizar o modo de controle PI.

Com relação ao tipo de equação de controle (paralelo ou série), optou-se por utilizar a estrutura em paralelo (ou ideal). Em controladores em série os ganhos integral e derivativo apresentam maior relação com o ganho proporcional do que nos controladores em paralelo, tornando a sintonia deste tipo de controlador mais difícil. Por conveniência optou-se pelo controle em paralelo.

Desta forma a equação de controle utilizada para cada uma das malhas de controle (elementos da matriz $G_{C,P}$), no domínio temporal e transformado, respectivamente, foi expressa da seguinte forma:

$$u(t) = \bar{u} + K_c \left[e(t) + \frac{I}{\tau_I} \int_0^t e(t^*) dt^* \right] \quad (3.36)$$

$$G_{C,P}(s) = K_c \left[I + \frac{I}{\tau_I s} \right] \quad (3.37)$$

$$G_{C,P} = \begin{bmatrix} G_{C(1,1)} & 0 \\ 0 & G_{C(2,2)} \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

ETAPA 4:

Para a sintonia do controlador contou-se com rotinas internas do ambiente computacional utilizado ao longo das simulações, *Mathematica* 11[©], para realização dos cálculos envolvidos nos métodos.

A sintonia do problema multi-malha do tipo duas entradas e duas saídas (TITO) utilizando controle diagonal (denominado desta forma devido às interações entre as variáveis controladas e manipuladas que originam a matriz $G_{C,P}$) é realizada de maneira sequencial, tal que se considera a interferência de uma malha sobre a outra.

As funções de transferência do processo, representadas pelo vetor G_p (Equação (3.34)), e as funções de transferência dos controladores, representadas pelo vetor $G_{C,P}$ (Equação (3.37)), bem como suas aplicações estão representadas no diagrama do processo em malha fechada na Figura 3.2:

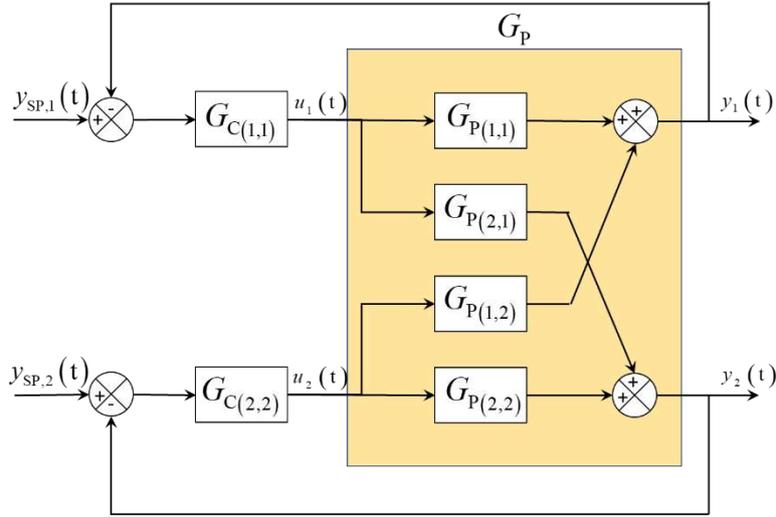


Figura 3.2. Diagrama representativo do processo de controle TITO, com controle diagonal.

Inicialmente, realizou-se a sintonia utilizando a função de transferência $G_{P(1,1)}$ através da aplicação de técnicas de sintonia para controlador PI e processo SISO, ou seja, apenas considerando a malha (1) que relaciona as variáveis $u_1 \rightarrow y_1$. Os valores dos parâmetros obtidos através desta primeira sintonia serviram como estimativa para o cálculo seguinte.

Buscando a melhor condição possível, foram utilizados em um primeiro momento 3 dos métodos disponibilizados no *Mathematica 11*[®], sendo estes: ZieglerNichols, ErrorIntegral (IAE), SkogestadIMC. Todas as respostas seguiram sendo utilizadas nos passos seguintes.

Ao fechar a malha (1) a relação entre $u_2 \rightarrow y_2$ não mais é representada por $G_{P(2,2)}$, mas pela relação abaixo:

$$Q_{(2,2)} = G_{P(2,2)} - \frac{G_{P(2,1)} G_{C(1,1)} G_{P(1,2)}}{1 + G_{P(1,1)} G_{C(1,1)}} \quad (3.39)$$

Em que, $Q_{(2,2)}$ é a relação resultante da malha (2), que consiste na função de transferência $G_{P(2,2)}$ reduzida de um fator que leva em consideração o efeito das funções de transferência cruzadas $G_{P(1,2)}$ e $G_{P(2,1)}$, e da interação entre as malhas, através das funções de transferência $G_{C(1,1)}$ e $G_{P(1,1)}$.

Incluindo a estimativa inicial obtida para a malha (1), todas as funções de transferência presentes na Equação (3.39) são conhecidas. Assim, utilizando a função de transferência $Q_{(2,2)}$ realizou-se o procedimento aplicado a malha (1) com a função de transferência $G_{P(1,1)}$.

Analogamente, ao fechar a malha (2) a relação entre $u_1 \rightarrow y_1$ não mais é representada por $G_{P(1,1)}$, mas por $Q_{(1,1)}$:

$$Q_{(1,1)} = G_{P(1,1)} - \frac{G_{P(1,2)} G_{C(2,2)} G_{P(2,1)}}{1 + G_{P(2,2)} G_{C(2,2)}} \quad (3.40)$$

O controlador $G_{C(1,1)}$ é então novamente sintonizado.

Este método sequencial deve ser empregado até que os respectivos parâmetros dos controladores $G_{C(1,1)}$ e $G_{C(2,2)}$ convirjam (EUZÉBIO e BARROS, 2013). Porém, através da metodologia utilizada neste trabalho, era necessário apenas uma estimativa inicial adequada, desta forma, o procedimento apresentado acima foi realizado apenas uma vez. Os parâmetros obtidos foram utilizados na etapa seguinte.

ETAPAS 5 e 6:

As duas etapas finais consistiram em aplicar os parâmetros obtidos através do modelo linearizado simplificado no modelo não linear, com posterior utilização de uma nova função objetivo adequada que possibilitasse a otimização destes parâmetros buscando minimizar o *offset* do processo.

Para obtenção da resposta em malha fechada incluiu-se ao sistema de equações do modelo em malha aberta a equação de controle (Equação (3.36)) com os parâmetros provenientes da ETAPA 4, para os dois controladores SISO e os três métodos de sintonia utilizados, apresentados na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1. Parâmetros obtidos após sintonia dos controladores.

	$K_{c(1,1)}$	$\tau_{I(1,1)}$	$K_{c(2,2)}$	$\tau_{I(2,2)}$
Ziegler-Nichols	625,89	86,99	781,24	27,28
Erro Integral (IAE)	1399,58	46,55	1057,76	26,41
Skogestad-IMC	1176,26	42,51	25145,03	6,06

Adicionou-se também ao sistema de equações, para obtenção da resposta da malha fechada, restrições às variáveis manipuladas. Desta forma, garantir-se-ia que a temperatura e a vazão do material no interior do reator não ultrapassassem limites operacionais e de segurança.

De antemão, optou-se por realizar uma alteração na Equação (3.36) devido à parcela do erro integral. Caso contrário o modelo seria composto por um sistema de equações algébrico integro-diferenciais, o que acrescentaria significativa complexidade matemática a este e dificultando sua solução. Aplicou-se então a derivada em relação ao tempo a esta equação, originando a seguinte nova equação de controle:

$$\frac{du}{dt} = K_c \left(\frac{de}{dt} + \frac{1}{\tau_I} e \right) \quad (3.41)$$

Enfatiza-se, novamente, o fato dos parâmetros obtidos anteriormente serem apenas “boas” estimativas iniciais para um posterior problema de otimização. Além desta estimativa inicial ser obtida através de um modelo linearizado, o que já levaria a esperar um controle não tão adequado do modelo não linearizado, foram necessárias novas simplificações que poderiam impactar na solução final. Tal risco foi confirmado ao não ser possível obter a solução do sistema em malha fechada com os parâmetros provenientes de todos os métodos. Apenas os parâmetros provenientes do método Skogestad-IMC foram capazes de satisfazer o sistema quando se empregava os distúrbios projetados para a vazão de etanol na alimentação, assim apenas estes seguiram sendo utilizados.

Para o problema de otimização optou-se por utilizar o critério de performance definido pelo ITSE como função objetivo, já que segundo a literatura esta estrutura permite que se alcance condições que reduzem o erro mais rapidamente, sendo posteriormente avaliado o *overshoot* ocasionado por esta. Com a minimização desta função foram obtidos os parâmetros que se considerou os que apresentavam melhor performance do controlador.

Na minimização da função objetivo buscou tornar seu valor o mais próximo de zero, o que só seria possível em uma condição de *offset* inexistente, sendo os novos valores dos parâmetros os seguintes:

Tabela 3.2. Valores otimizados para os parâmetros dos controladores.

	$K_{c(1,1)}$	$\tau_{I(1,1)}$	$K_{c(2,2)}$	$\tau_{I(2,2)}$
Ótimos	88,87	42,51	86,02	6,06

Observa-se que a otimização apresentou alteração apenas para os ganhos proporcionais em ambas as malhas. Os valores otimizados sugerem uma ação menos “agressiva”, com menor *overshoot*, por parte do controlador em relação ao que seria observado com os valores não otimizados. Esta característica é evidenciada devido à redução na ordem de grandeza dos ganhos proporcionais. Pode-se esperar também um tempo menor para redução do *offset* na malha (1) em relação a malha (2), devido a ordem de grandeza das constantes de tempo.

Concluiu-se assim o procedimento realizado para obtenção de uma equação de controle orientada a modelos para o processo. Os resultados obtidos das simulações em malha aberta e malha fechada serão apresentados na próxima Seção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para obtenção dos resultados das simulações foram utilizados dados provenientes da planta de desidratação do etanol a eteno em operação no polo petroquímico de Triunfo. Os dados são referentes à três períodos distintos de operação nos quais alteraram-se as vazões de alimentação de etanol, no caso em particular considerou-se uma razão de diluição média constante para a carga de vapor d'água. Os distúrbios projetados são graficamente representados na Figura 4.1, tal que o primeiro patamar (PER1), entre 0 e 5 horas, é relativo à um período de alta vazão na carga alimentada; o segundo patamar (PER2), entre 5 e 10 horas, é relativo à um período de baixa vazão na carga alimentada; e o terceiro e último patamar (PER3), entre 10 e 15 horas, é relativo à um período de vazão intermediária na carga alimentada.

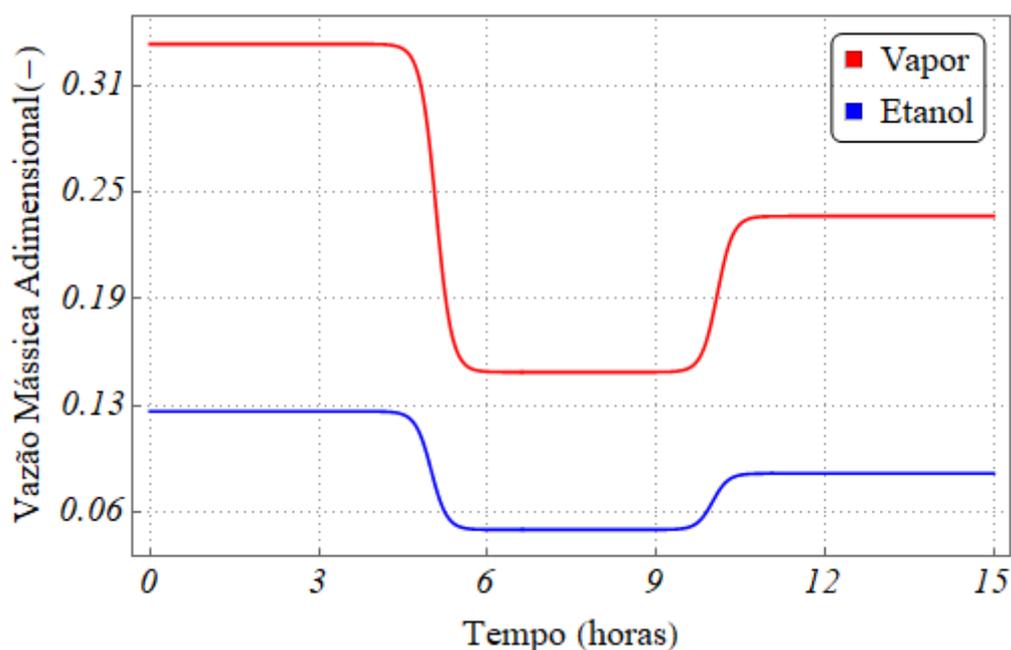


Figura 4.1. Distúrbios projetados para as vazões de alimentação de etanol e vapor d'água.

Foi considerado um efeito de suavização na mudança de patamar entre um período e o outro, isto foi necessário para evitar problemas rígidos (*stiff*) durante a integração numérica do sistema de equações diferenciais. Além disso, sabe-se também que, em uma planta real, os distúrbios projetados não devem ser instantâneos a fim da perturbação não levar o sistema para uma condição de instabilidade. Buscando tal efeito, aplicou-se uma função do tipo tangente hiperbólica análoga à utilizada na Equação (2.25).

Em um primeiro momento, mesmo utilizando-se um modelo validado com dados reais de planta (MAIA (2015)) para obtenção do modelo proposto, foi realizada uma análise da consistência física dos resultados simulados. Para isso considerou-se o sistema em malha aberta e os distúrbios acima mencionados. Desta forma, foi possível observar e avaliar o comportamento das principais variáveis de estado, das variáveis de saída de interesse e da atividade catalítica, frente a variações no processo.

Analisando previamente e unicamente a forma como foram projetados os distúrbios, esperar-se-ia principalmente alterações na taxa de conversão do etanol a eteno. Tal efeito ocorre em função da alteração no tempo de residência no reator, tal que vazões maiores implicam em menores tempos de residência no reator e conseqüentemente menor tempo de contato com o catalisador, ocasionando menores rendimentos. O gráfico apresentado a seguir (Figura 4.2) corroborou o comportamento esperado, observando-se maior conversão nos períodos com menor vazão.

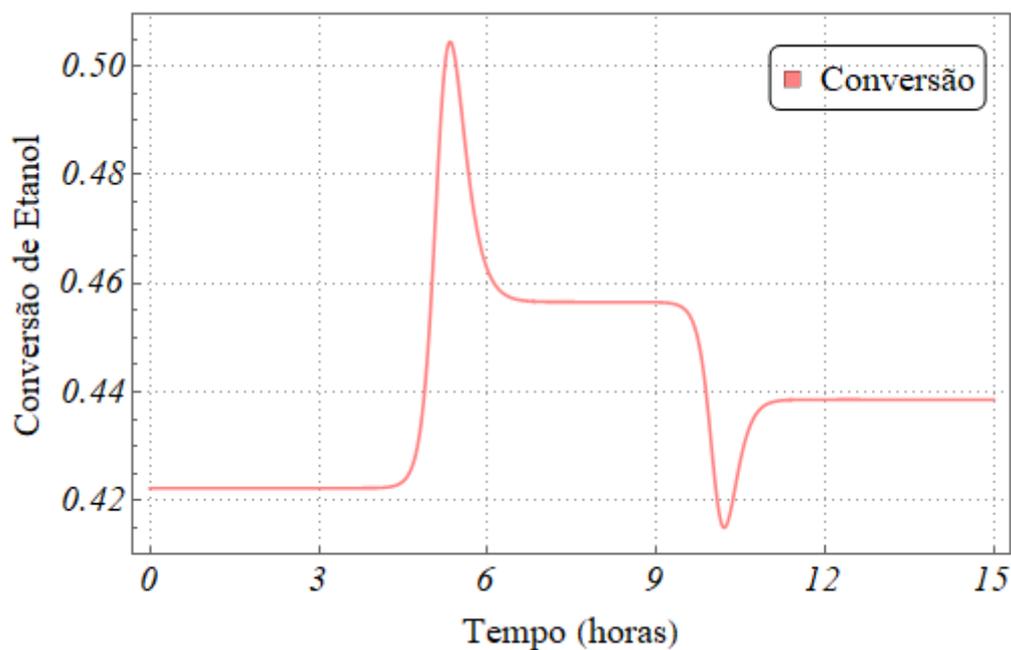


Figura 4.2. Gráfico da conversão de etanol no processo em malha aberta.

Além disso, o *overshoot* observado durante a alteração na vazão também é um comportamento dentro do esperado, haja visto que a forma na qual aplicou-se a função de suavização à vazão de etanol e o cálculo da vazão de vapor através da razão de diluição geraram duas perturbações na fração molar de alimentação de etanol, como observado na Figura 4.4. Durante a primeira alteração de vazão tem-se um momento de queda da concentração de etanol – tornado o catalisador proporcionalmente mais disponível - associada à um aumento do tempo de residência no reator, aumentando significativamente a taxa de reação e consequentemente a conversão do reagente.

Analogamente, observa-se que a seletividade ao eteno é reduzida com o aumento do tempo de residência no reator, graficamente ilustrado na Figura 4.3. Este fato é ocasionado devido ao aumento na taxa das reações secundárias do etanol e de consumo de eteno. Novamente o *overshoot* ocorre devido às perturbações na fração molar de etanol; em um primeiro momento com a redução da concentração e da vazão total alimentada ao reator a reação principal é favorecida dada a disponibilidade de reagente; porém, em um segundo momento com aumento da concentração de etanol associado ao aumento da vazão total alimentada ao reator as reações secundárias ocorrem em maior intensidade, reduzindo a seletividade ao eteno.

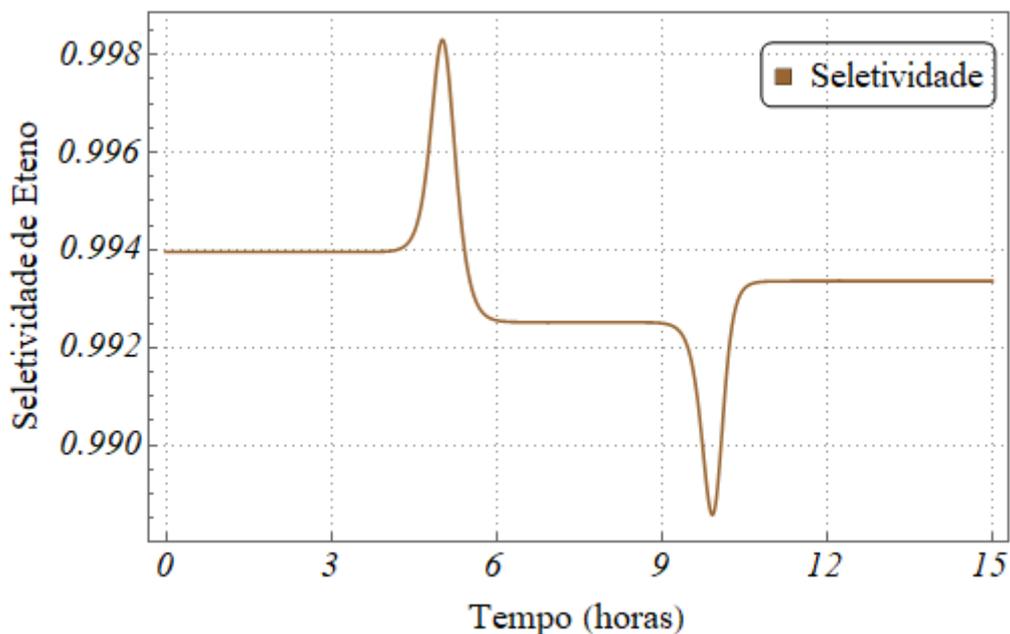


Figura 4.3. Gráfico da seletividade de eteno no processo em malha aberta.

Outra análise possível diz respeito ao comportamento das concentrações de etanol e eteno. Observa-se primeiramente que a fração molar de etanol na saída do reator acompanha proporcionalmente a vazão mássica de alimentação, menores vazões apresentam menores frações molares na saída do reator, com comportamento análogo para maiores vazões. Adiciona-se ao fato de alimentar uma maior ou menor quantidade de etanol ao reator, menores e maiores conversões deste reagente nestas condições, respectivamente.

Cabe ressaltar que, por se manter constante a razão de diluição com vapor, a fração molar de etanol na alimentação é constante, salvo os instantes nos quais a diferença entre as rampas de redução ou aumento da vazão ocasionaram em perturbações nessa variável. Com relação à esta diferença optou-se por seguir desta forma, haja visto que na planta industrial os distúrbios raramente são empregados simultaneamente, assumindo-se a possibilidade de um estágio em que a razão de diluição não seria constante. A dinâmica acima discutida acerca do etanol está representada na Figura 4.4 a seguir.

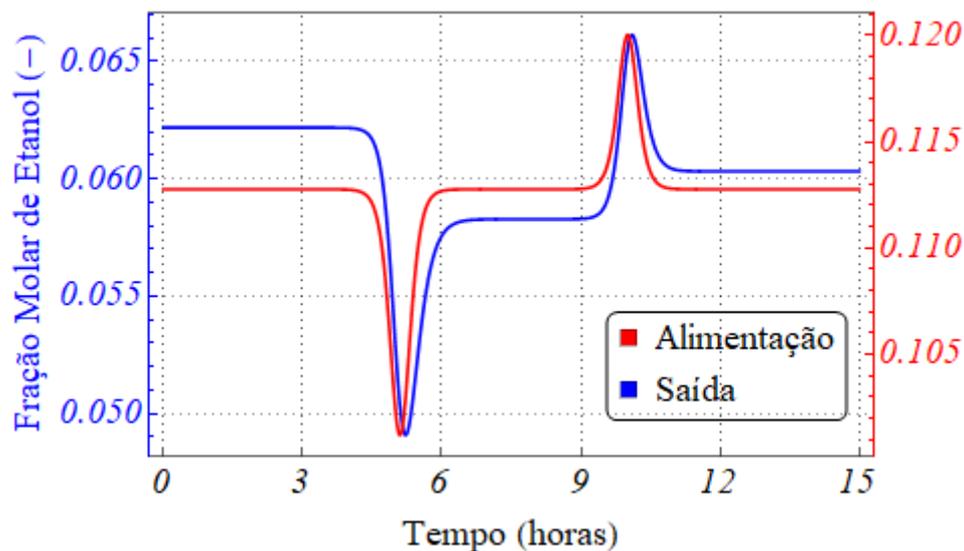


Figura 4.4. Gráfico da fração molar de etanol na alimentação e saída do processo em malha aberta.

O comportamento observado para a concentração de eteno segue de forma análoga o comportamento observado para a conversão, tal que maiores conversões de etanol proporcionam maiores concentrações de eteno, e vice-versa. Sendo este comportamento apresentado na Figura 4.5.

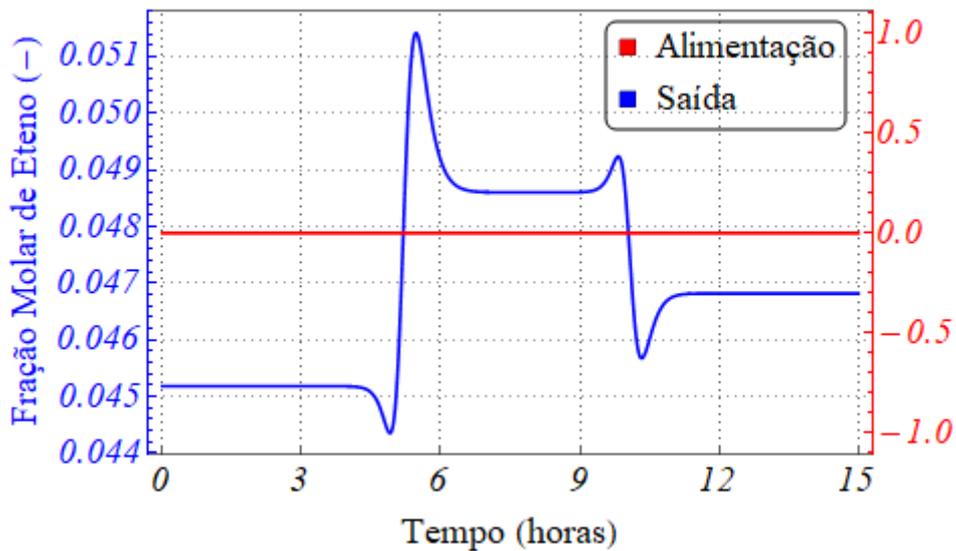


Figura 4.5. Gráfico da fração molar de eteno na alimentação e saída do processo em malha aberta.

O comportamento inverso observado para a concentração de eteno pode ser explicado pela diferença entre a dinâmica da velocidade espacial e a cinética da reação de desidratação. De maneira que, por ter dinâmica quase que instantânea a fração molar do etanol é alterada muito rapidamente no interior do reator, diferente da taxa de formação de eteno, ocasionando em uma diluição do produto. Assim, a redução na concentração do etanol em função da perturbação na razão de diluição, acarreta em uma redução instantânea na fração molar do eteno, porém com o aumento do tempo de residência e da taxa reacional ocorre o aumento subsequente da conversão e conseqüentemente produção de eteno, até que se obtenha o patamar estacionário. Sendo o comportamento inverso observado na perturbação seguinte.

A temperatura e a pressão do sistema apresentam correlação direta com as vazões, como esperado. Como o sistema reacional é globalmente endotérmico, espera-se que maiores taxas de conversão proporcionem maiores reduções/gradientes de temperatura em relação a temperatura na alimentação. Este fato é confirmado com a análise do gráfico presente na Figura 4.6.

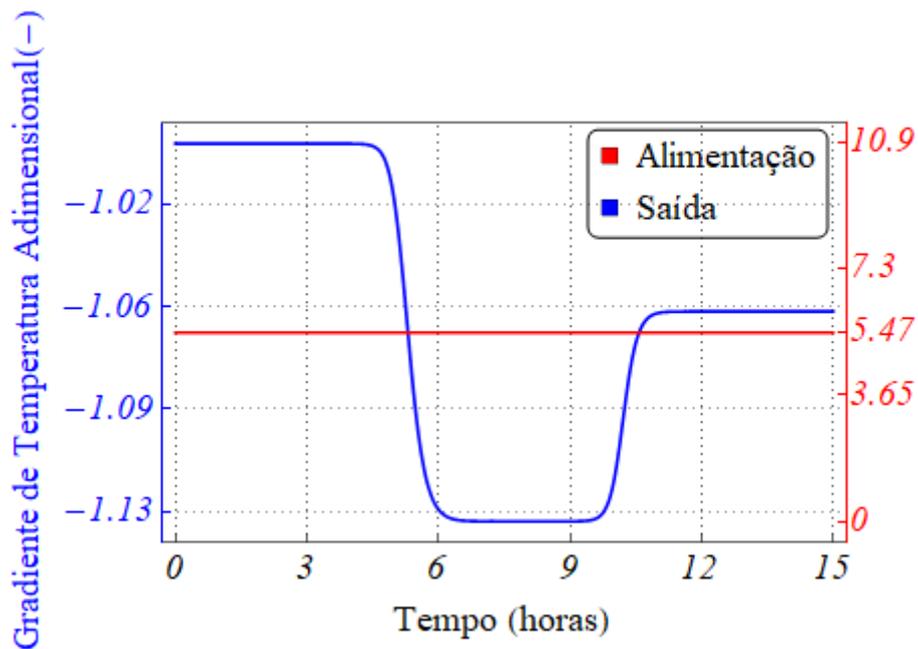


Figura 4.6. Gráfico do gradiente de temperatura na alimentação e saída do processo em malha aberta.

Enquanto para a pressão observa-se o comportamento proporcional, tal que maiores vazões acarretam em maiores perdas de carga, como previsto através da equação de *momentum*.

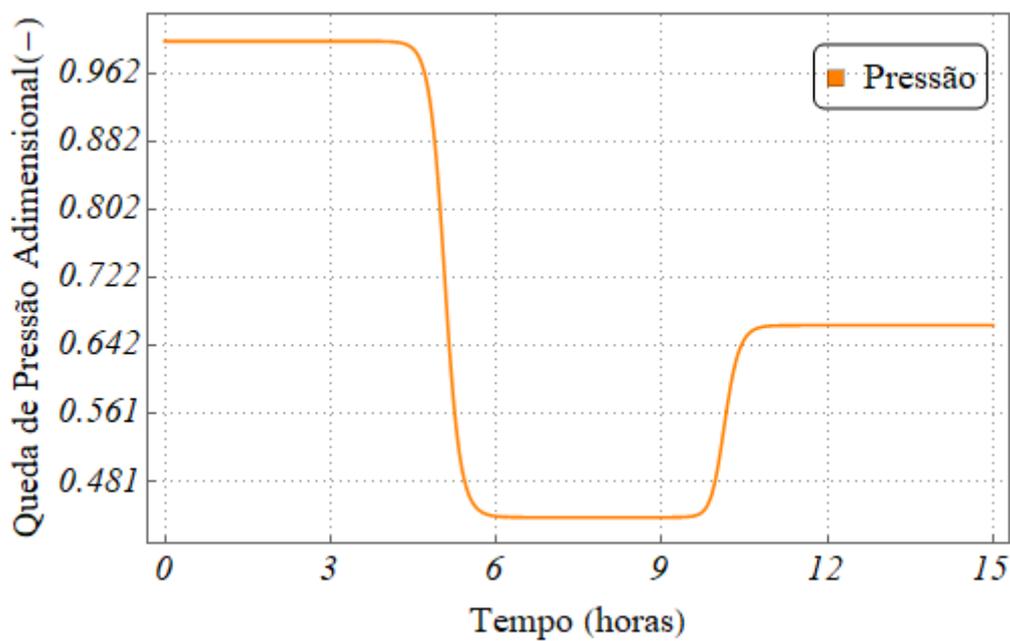


Figura 4.7. Gráfico da queda de pressão observada no processo em malha aberta.

Apesar de apresentarem influência no comportamento das concentrações do eteno como produtos minoritários no interior do reator, optou-se por não apresentar os resultados relativos às concentrações dos componentes minoritários, como: etoxietano, etanal, hidrogênio, buteno, etano, propanol e propeno. Com relação ao vapor de diluição, sua presença é fundamental para a atenuação da desativação catalítica e para aumento da carga térmica do reator, que opera em modo adiabático, porém não se observa variação significativa na concentração desta variável no processo em malha aberta estudado acima. O vapor de diluição será melhor representado nos resultados obtidos para o processo em malha fechada, implicitamente na razão de diluição vapor-etanol.

4.1. RESULTADOS DO PROCESSO EM MALHA FECHADA

Após sintonia do controlador nas condições que foram julgadas as mais adequadas para o processo, realizaram-se simulações variando possibilidades de controle a fim de avaliar a performance e robustez da ferramenta obtida. As avaliações realizadas contemplaram as seguintes situações:

- 1) Controle servo-regulador com *set-point* constante (SRC);
- 2) Controle servo-regulador com *set-point* dinâmico (SRD);
- 3) Controle servo avaliado por um período de 5 anos (S5A);

Para o problema regulador seguiu-se utilizando os distúrbios apresentados durante a análise do modelo em malha aberta. As soluções obtidas para as variáveis de saída do processo no estado estacionário estão apresentadas na Tabela 4.1 abaixo:

Tabela 4.1. Valores de conversão e seletividade no estado estacionário dos três períodos analisados.

	Conversão	Seletividade
PER1	0,4223	0,9940
PER2	0,4566	0,9925
PER3	0,4386	0,9934

A maior conversão é observada em PER3, com a menor vazão, e a maior seletividade em PER1, com a maior vazão. Devido as características do processo não é possível que se alcance conversões muito elevadas com apenas um reator, então para a avaliação da robustez do controlador optou-se por utilizar um set-point de 0,46 para a conversão e 0,994 para a seletividade, assumindo-se assim as melhores condições dentre os períodos avaliados. Estas condições foram empregadas no problema SRC (1), apresentando os seguintes resultados para as variáveis controladas e manipuladas. Explicitou-se para cada uma das variáveis o comportamento dinâmico desta no início da ação de controle, em outras palavras, o tempo necessário para que se atingisse a estabilidade da variável controlada e manipulada. Identificar-se-á o gráfico com o tempo total de avaliação por *A* e o gráfico que explicita o comportamento inicial da variável por *B*.

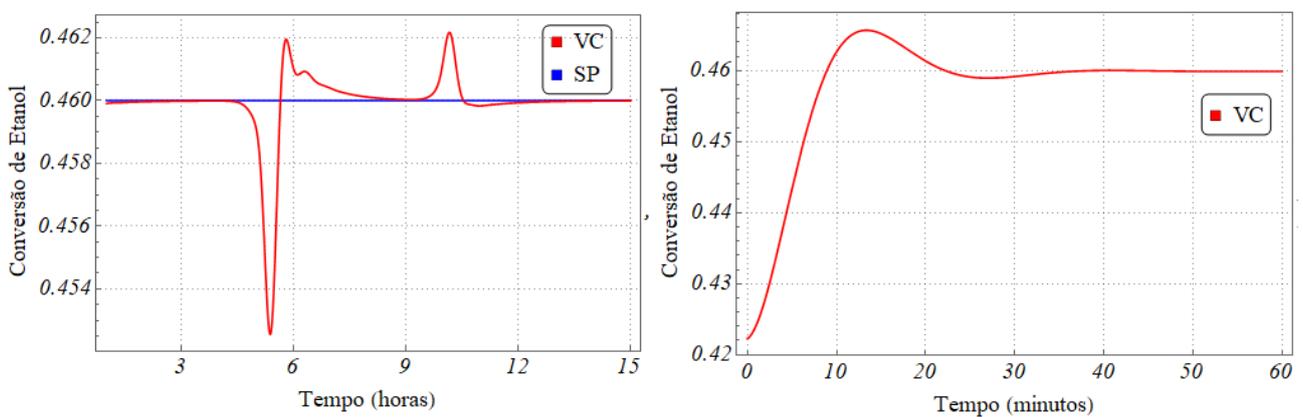


Figura 4.8. Gráficos da conversão de etanol do processo com controle servo-regulador *set-point* constante (*A* e *B*, respectivamente).

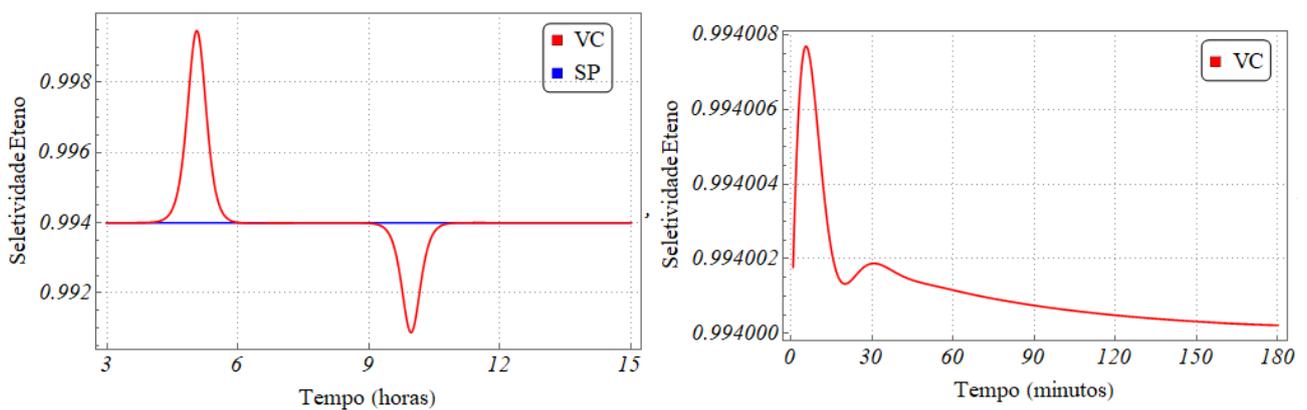


Figura 4.9. Gráficos da seletividade de eteno do processo com controle servo-regulador *set-point* constante (*A* e *B*, respectivamente).

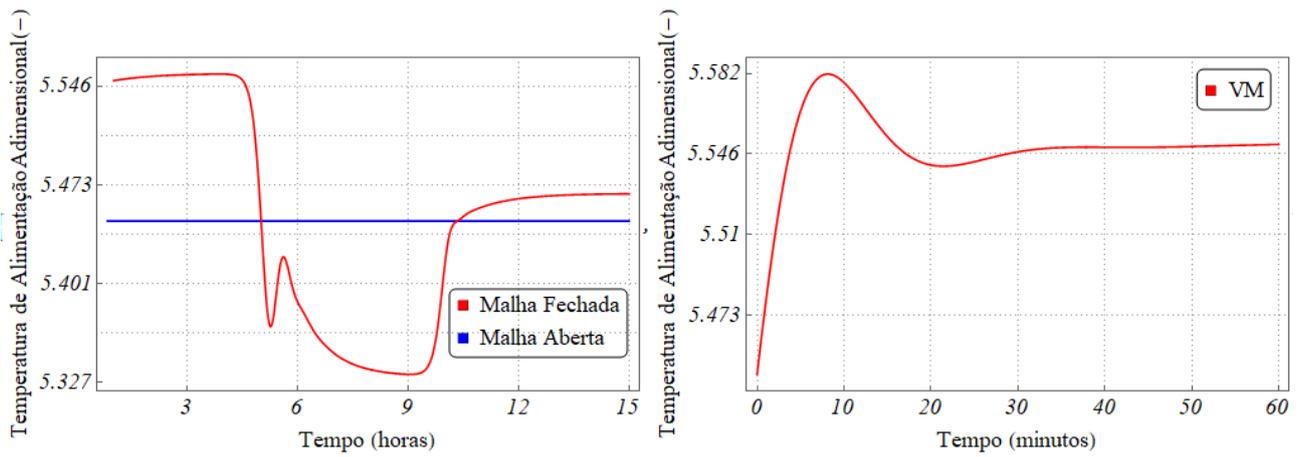


Figura 4.10. Gráficos da temperatura de alimentação adimensional do processo com controle servo-regulador *set-point* constante (A e B, respectivamente).

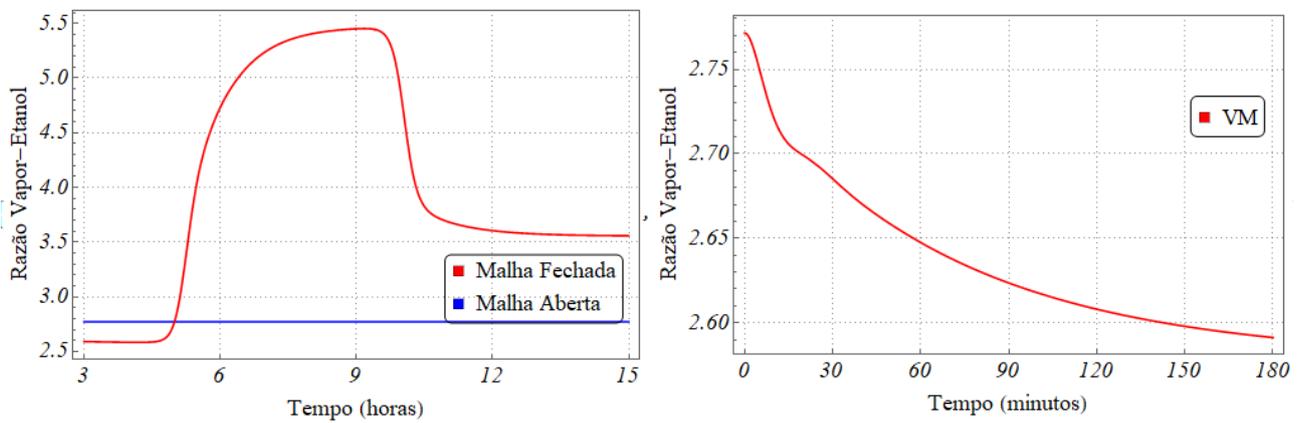


Figura 4.11. Gráficos da razão vapor-etanol do processo com controle servo-regulador *set-point* constante (A e B, respectivamente).

Graficamente observa-se que com o ajuste da temperatura de alimentação e da razão da vazão mássica entre vapor e etanol (razão de diluição) é possível elevar a conversão do processo cerca de 10% para o caso com menor conversão, por exemplo, e com a condição de seletividade praticamente inalterada. É possível notar também o efeito anteriormente mencionado da ordem de grandeza das constantes de tempo integral em cada uma das malhas utilizadas, tornando o tempo necessário para redução do offset maior na malha 2 (cerca de três vezes maior – 60 e 180 minutos).

Nota-se que o segundo período (PER2) necessitou de uma ação maior por parte do controlador para manter o *set-point* definido, apesar de apresentar um valor calculado para o estado estacionário próximo a este. A análise da conversão indica que com as condições anteriores de temperatura de alimentação e razão de diluição e com a menor vazão de alimentação de etanol essa variável controlada apresentaria um valor relativamente diferente do *set-point*, sendo necessária uma alteração brusca nos valores das variáveis manipuladas.

Avaliou-se também o comportamento da atividade do catalisador através do percentual de desativação deste ao longo dos períodos analisados apresentados na Figura 4.12.

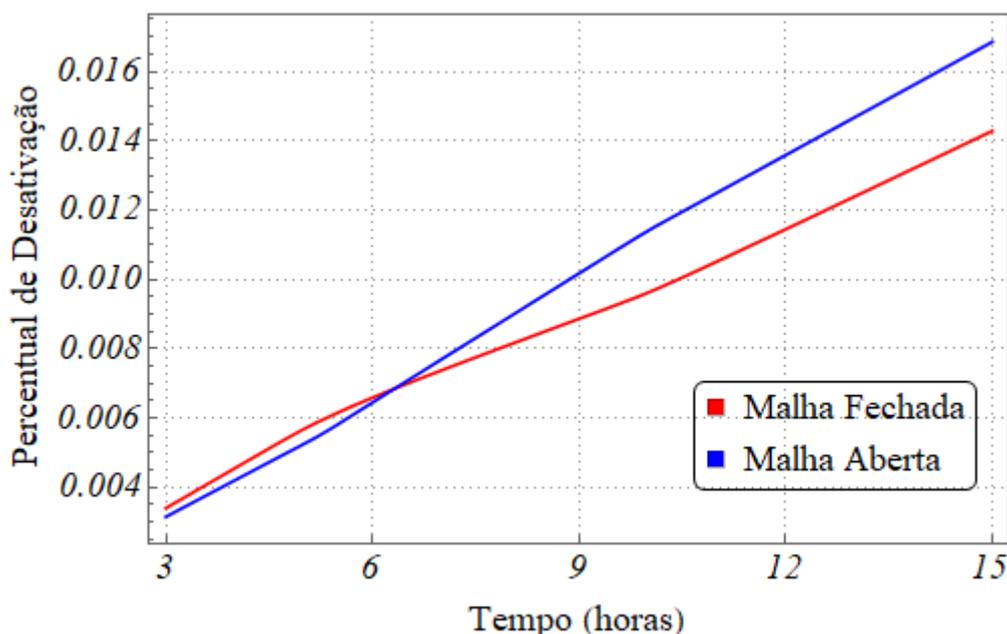


Figura 4.12. Gráfico do percentual de desativação do catalisador no processo com controle servo-regulador *set-point* constante.

Como as condições de operação do primeiro período (PER1) foram modificadas de forma a aumentar a conversão em relação ao processo em malha aberta, a taxa de desativação do catalisador foi acelerada como custo destas modificações. Porém nos períodos seguintes, apesar do *set-point* definido ser maior do que os valores observados em malha aberta, a desativação foi mais lenta no processo em malha fechada. Indicando que o processo em malha fechada “levou” o processo para uma condição de operação mais apropriada do que a utilizada como referência no processo em malha aberta.

Para o problema seguinte, SRD (2), foram utilizados os valores de conversão e seletividade apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** como valores de *set-point* das malhas 1 e 2. Para que fosse possível a solução numérica adicionou-se em ambos os parâmetros a condição dinâmica suavizada pela função tangente hiperbólica com parâmetros idênticos aos utilizados para a vazão de etanol. Os resultados obtidos para as variáveis controladas e manipuladas estão apresentados a seguir nas Figura 4.13 a Figura 4.16:

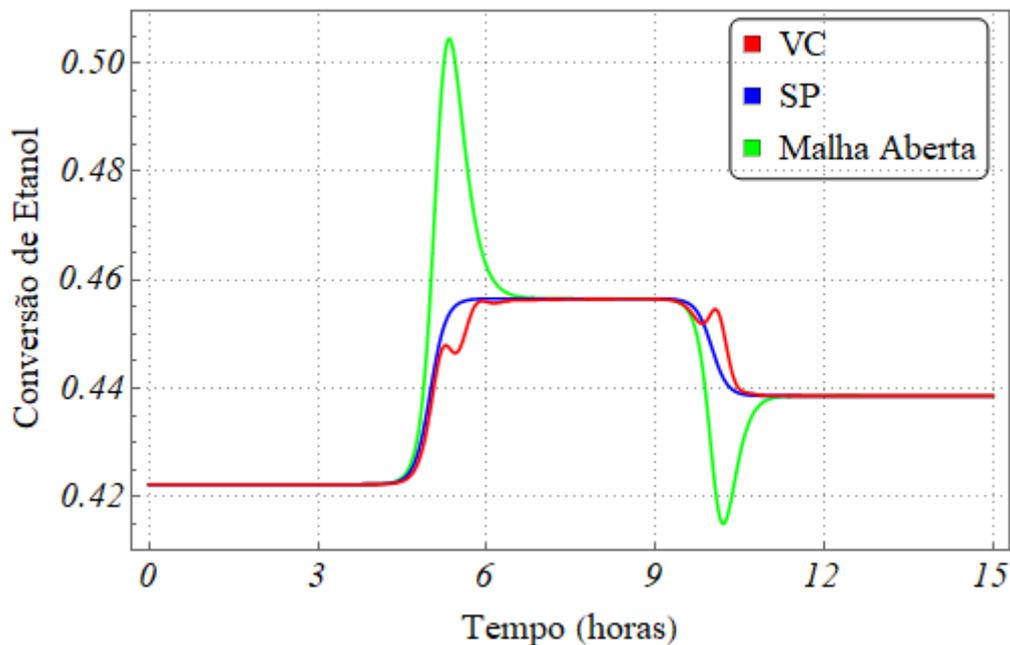


Figura 4.13. Gráfico da conversão de etanol do processo com controle servo-regulador *set-point* dinâmico comparada ao comportamento em malha aberta.

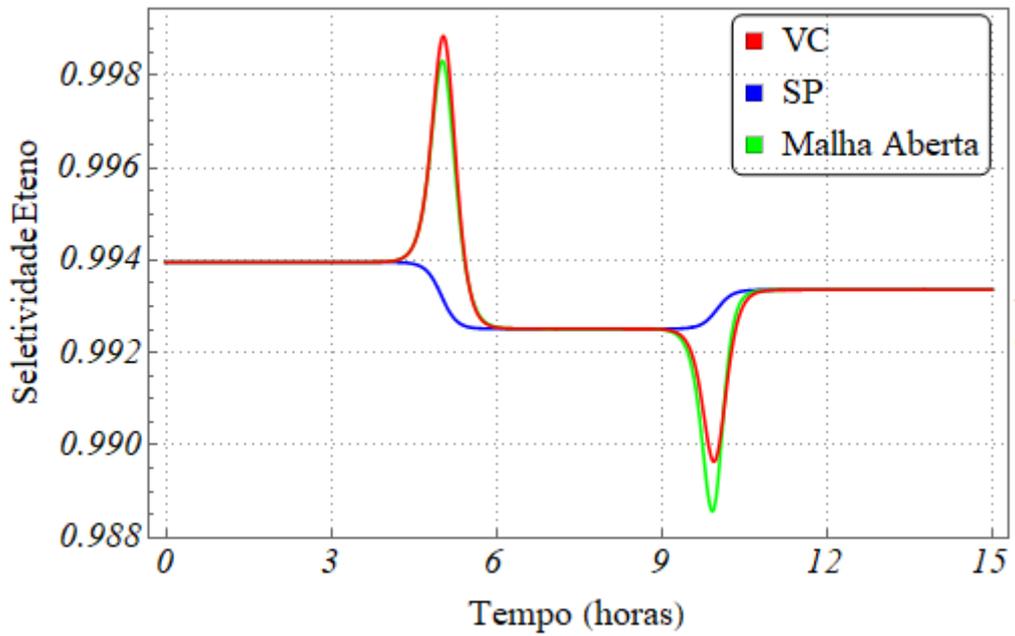


Figura 4.14. Gráfico da seletividade de eteno do processo com controle servo-regulador *set-point* dinâmico comparada ao comportamento em malha aberta.

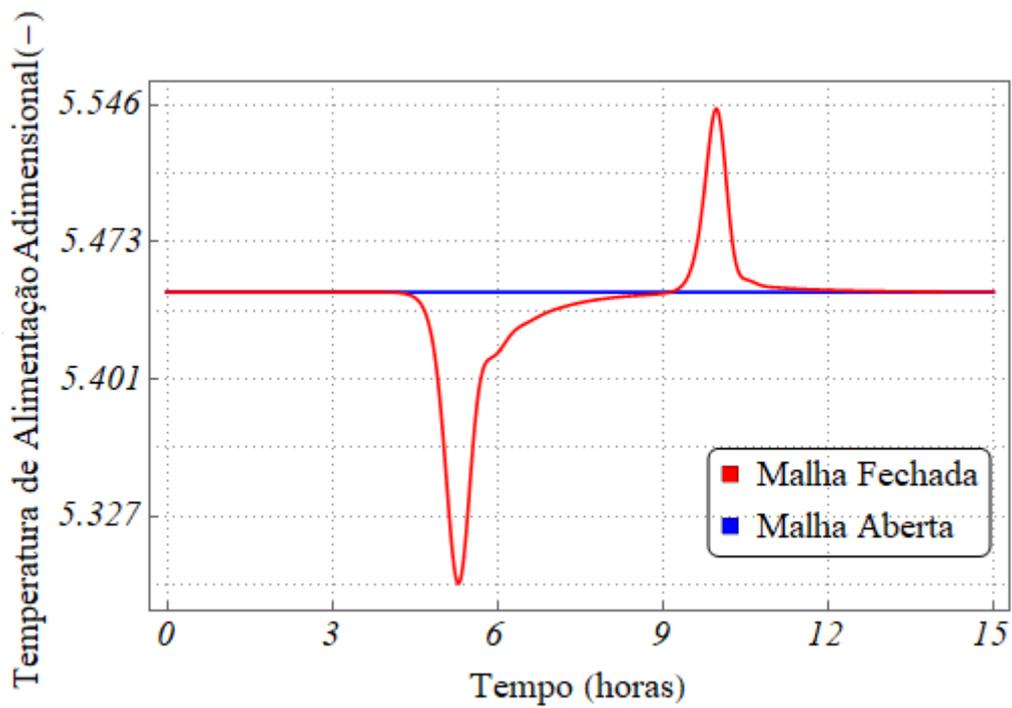


Figura 4.15. Gráfico da temperatura de alimentação adimensional do processo com controle servo-regulador *set-point* dinâmico.

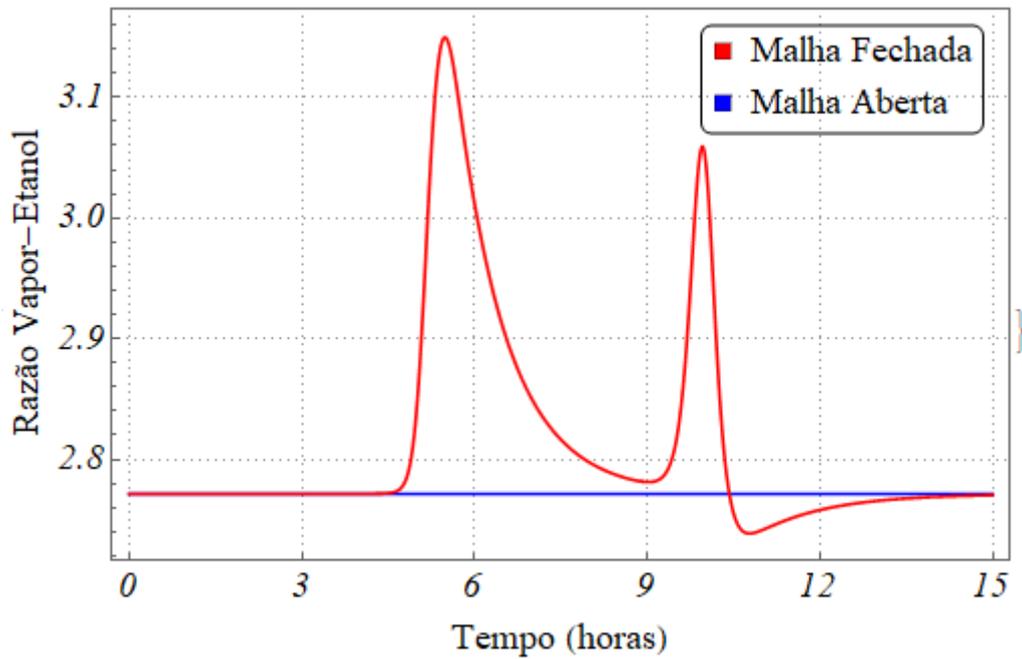


Figura 4.16. Gráfico da razão vapor-etanol do processo com controle servo-regulador *set-point* dinâmico.

Observa-se que ao utilizar os valores de *set-point* das variáveis controladas iguais aos valores obtidos no estado estacionário em malha aberta, o controlador é capaz de regular as variáveis manipuladas de forma a não apresentar o *overshoot* observado no processo em malha aberta para a conversão. Novamente avaliando-se o percentual da desativação do processo em malha fechada em relação ao processo em malha aberta, evidenciou-se a melhora devido a ação do controlador, como observado na Figura 4.17.

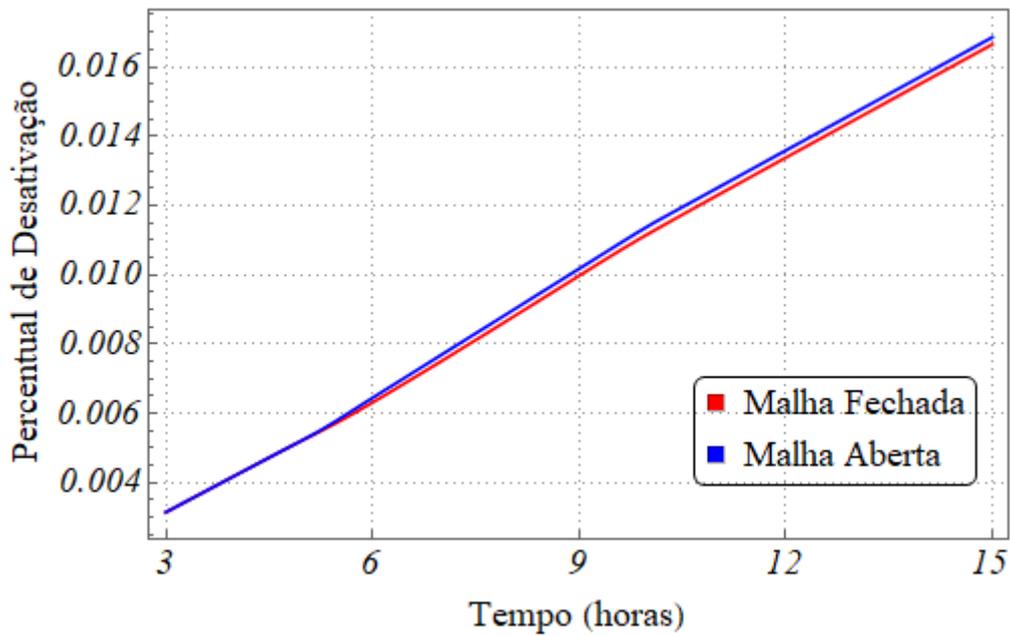


Figura 4.17. Gráfico do percentual de desativação do catalisador no processo com controle servo-regulador *set-point* dinâmico.

Buscando avaliar um período maior de campanha da planta e o efeito da ação de controle sobre as variáveis de processo, realizou-se a simulação do controle servo para um período equivalente a 5 anos, e considerando o cenário com conversão e seletividade iguais aos utilizados no controle SRC (*set-point* constante). Segue apresentados nas Figura 4.18 a Figura 4.21 os resultados obtidos.

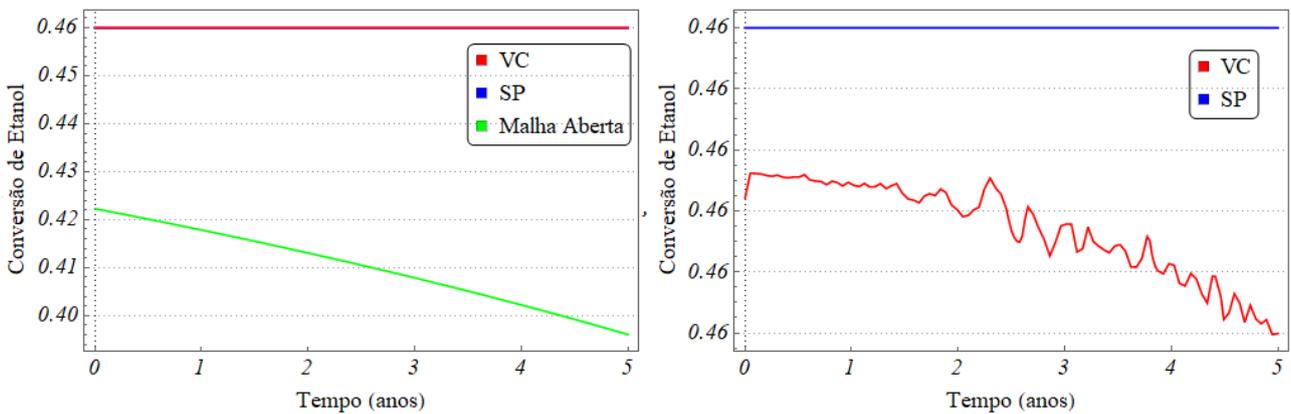


Figura 4.18. Gráficos da conversão de etanol do processo com controle servo *set-point* constante por um período de 5 anos (A e B, respectivamente).

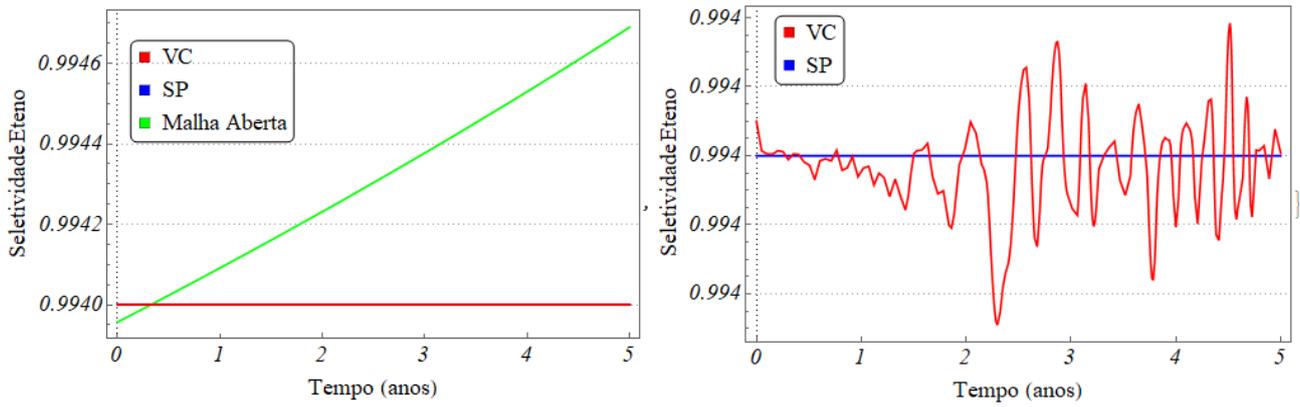


Figura 4.19. Gráficos da seletividade de eteno do processo com controle servo *set-point* constante por um período de 5 anos (A e B, respectivamente).

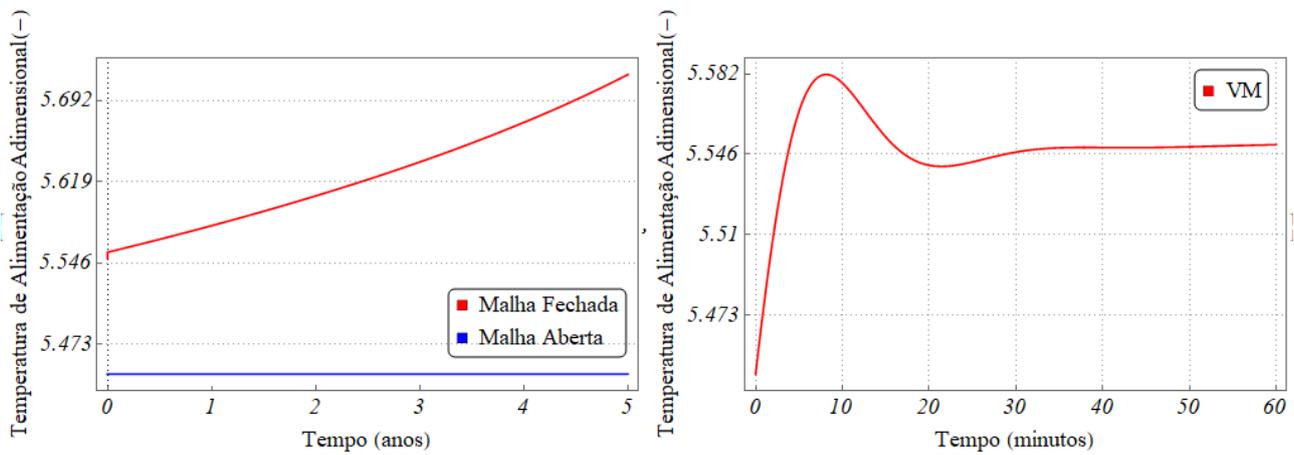


Figura 4.20. Gráficos da temperatura de alimentação adimensional do processo com controle servo *set-point* constante por um período de 5 anos (A e B, respectivamente).

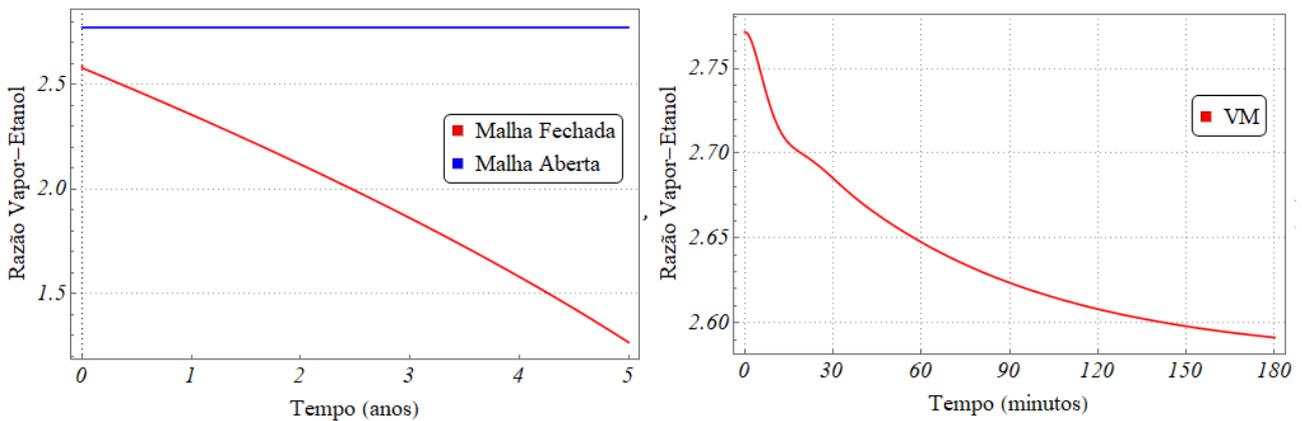


Figura 4.21. Gráficos da razão vapor-etanol do processo com controle servo *set-point* constante por um período de 5 anos (A e B, respectivamente).

Observa-se que para manutenção da conversão e seletividade nos valores definidos, reduz-se a razão de diluição de forma a aumentar a vazão de etanol alimentada no reator, e aumenta-se a temperatura de forma a deslocar o equilíbrio das reações endotérmicas, dentre elas a de desidratação do etanol a eteno.

Claramente, para um tempo grande de campanha e buscando manter o processo em uma condição de produção adequada, a exigência sobre o catalisador seria maior, espera-se então que a taxa de desativação seja maior no processo em malha fechada. Este fato é corroborado pela Figura 4.22.

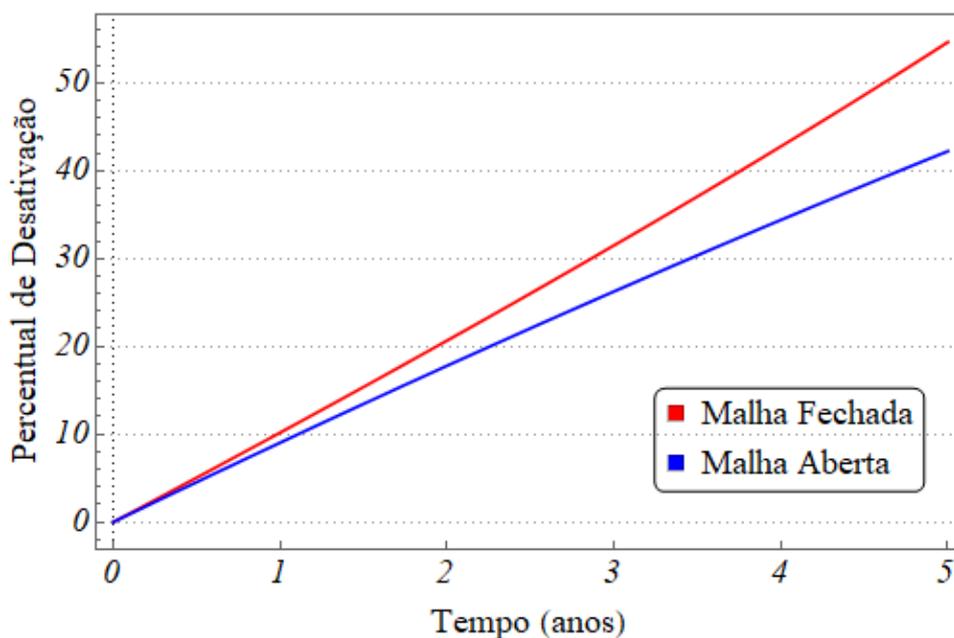


Figura 4.22. Gráfico do percentual de desativação do catalisador no processo com controle servo *set-point* constante por um período de 5 anos.

A ferramenta computacional na qual os resultados foram obtidos possui um processador Intel Core i7-5500 2,4 GHz, memória RAM 8 Gb e SO W8 64 bits. A Tabela 4.2 abaixo apresenta o custo computacional como tempo de cálculo necessário para solução das três condições apresentadas.

Tabela 4.2. Custo computacional para os diferentes controladores.

	SRC	SRD	S5A
Tempo (s)	2,95	2,80	3,16

CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos das simulações indica que foi possível, a partir de um modelo mais complexo, obter um modelo fenomenológico robusto que representasse o processo de desidratação. O modelo consegue prever, com base nas respostas esperadas, o comportamento das variáveis de estado quando aplicados distúrbios ao meio reacional.

Com relação ao custo computacional envolvido nos cálculos do processo em malha fechada, não foi possível realizar uma comparação direta com o modelo proposto por MAIA (2015), haja visto que para tal comparação seria necessário aplicar o controlador a este modelo e analisar ambos em um sistema computacional equivalente. Porém uma consideração cabível é assumir que, como o modelo distribuído foi desenvolvido a partir de uma discretização do espaço por diferenças finitas com 100 pontos, a simulação com o modelo de MAIA (2015) realizaria cálculos semelhantes aos do modelo apresentado neste trabalho para estes 100 pontos discretos no interior do reator. Considerando aproximação linear entre estes cálculos, o modelo distribuído necessitaria de um tempo cerca de 100 vezes maior para resposta.

De posse do modelo concentrado, a ferramenta de controle apresentou performance e robustez frente aos distúrbios e períodos avaliados. Sendo capaz de manter, sem ultrapassar os limites operacionais, as variáveis de saída interessantes ao processo no *set-point* estipulado.

Além disso, o emprego de uma ferramenta de controle na etapa reacional do processo indicou ganho no percentual de desativação do catalisador. Um dos maiores custos, senão o maior, deste processo diz respeito ao catalisador utilizado, logo, a otimização das condições de forma a possibilitar maior eficiência do processo com possível aumento da vida útil do catalisador seria de extremo interesse por parte da indústria.

Acredita-se com base nos resultados obtidos que o modelo proposto atrelado à ferramenta de controle seja capaz de descrever e otimizar o processo em escala industrial.

Em trabalhos futuros espera-se conduzir testes de performance com dados obtidos diretamente do processo, sendo possível assim, com um número maior de entradas, um melhor ajuste dos parâmetros do controlador e validação do modelo concentrado. Com isso, outras formas de controle orientado a modelos também podem ser avaliadas buscando adequar a ferramenta da melhor forma possível ao processo, como por exemplo um controle preditivo baseado em modelo (*Model Predictive Control*).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASTOS, V. D. Etanol, alcoolquímica e biorefinarias. **BNDES Setorial**, v. 25, p. 5-38, Março 2007.

BEQUETTE, B. W. **Process Control - Modeling, Design, and Simulation**. [S.l.]: Prendice Hall, 2003.

BRDESCO. **Açúcar e Etanol**. Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos. [S.l.], 2017.

BRASKEM, 2015. Disponível em: <<http://www.braskem-ri.com.br/>>. Acesso em: 28 nov. 2017.

CARMO, R. W.; BELLOLI, R.; MORSCHBACKER, A. Polietileno verde. **Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 24, n. 1, 2012.

COMMISSION, E. **From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals**. E4TECH; RE-CORD; WUR. [S.l.], 2015.

DEMUNER, R. B. Modelagem da Desativação Catalítica no Processo de Desidratação do Bioetanol. **Dissertação de Mestrado**, UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

EUZÉBIO, T. A. M.; BARROS, P. R. Sintonia ótima de controlador PID em sistema TITO: aplicação em modelo de compressor. **XI Simpósio Brasileiro de Automação Inteligente (SBAI)**, Fortaleza, 2013.

FAN, D.; DAI, D.; WU, H. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. **Materials**, 2013.

FROMENT, G.; DEWILDE, J.; BISCHOFF, K. **Chemical reactor analysis and design**. 3rd Edition. ed. [S.l.]: Wiley, 2011.

HILL, C. G.; ROOT, T. W. **Introduction to chemical engineering kinetics and reactor design**. University of Wisconsin - Madison: Wiley, 1937.

KAGYRMANOVA, A.; CHUMACHENKO, V.; KOROTKIKH, V. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

LIMA, A. M. Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio. **Dissertação de Mestrado**, Uberlândia, 2010.

LUYBEN, W. L. **Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers**. [S.l.]: McGraw-Hill International Editions, 1996.

MAIA, J. G. S. S. Modelagem e Simulação do Processo de Desidratação do etanol a eteno. **Dissertação de Mestrado**, UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

MAIA, J. G. S. S. MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL A ETENO. **Exame de Qualificação de Doutorado**, UFRJ, Rio de Janeiro, 2017.

MORSCHBACKER, A. Bio-ethanol based ethylene. **Polymer Reviews**, 49, Março 2015. 79-84.

SAHIB, M. A.; AHMED, B. S. A new multiobjective performance criteria user in PID tuning optimization algorithms. **Journal of Advanced Research**, p. 125-134, 2015.

SCHUURMAN, Y. Aspects of kinetic modeling of fixed bed reactors. **Elsevier**, p. 15-20, 2008.

SEBORG, D. et al. **Process Dynamics and Control**. [S.l.]: Wiley, v. Third Edition, 2012.

SKOGESTAD, S. Probably the best simple PID tuning rules in the world. **Journal of Process Control**, 2001.

ZANARDI, M. S.; JUNIOR, E. F. C. Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil. **Revista Liberato**, v. 17, n. 27, p. 1-118, 2016.

APÊNDICE A – BALANÇOS FLUIDODINÂMICOS

No trabalho de MAIA (2015) é realizada a dedução dos balanços fluidodinâmicos com a assunção inicial genérica apresentada no Tópico 2.3.1. A partir desta premissa são adicionadas hipóteses simplificadoras de forma a obter o modelo mais simples possível e que represente de maneira adequada os fenômenos presentes no processo.

Buscando um modelo para sistema concentrado, a proposta de se utilizar um modelo distribuído validado com dados reais do processo industrial, acrescentando a este apenas a hipótese de sistema concentrado, é uma forma ideal de se considerar os efeitos que de fato apresentam impacto sobre o sistema reacional sem que seja considerada a dinâmica espacial dos fenômenos envolvidos.

Nesta linha, acrescentar a hipótese de sistema concentrado aos balanços de massa global e por componente, balanço de *momentum* e balanço de energia, propostos para um sistema distribuído, significa realizar a soma das parcelas infinitesimais que compõem a contribuição espacial das variáveis de estado. Em outras palavras, realiza-se a integração na componente espacial.

Adicionar desta forma a hipótese de sistema concentrado exige alguns cuidados devido à dependência das variáveis de estado em relação à componente espacial, não sendo possível em alguns casos apenas a manipulação matemática direta. As hipóteses consideradas no balanço de energia para que este seja expresso em função da temperatura, que é a variável operacional de interesse, e não em função da entalpia, que de fato é a variável mensurada no balanço de energia, não permitem que a equação final apresentada por MAIA (2015) - Equação (2.3) - seja manipulada de maneira semelhante ao que será realizado para os balanços de massa e de *momentum*. Desta forma, foi necessária uma dedução completa para este balanço.

As manipulações realizadas nas equações de referência e a dedução do balanço de energia estão apresentadas a seguir.

A.1. BALANÇO DE MASSA GLOBAL, BALANÇO DE MASSA POR COMPONENTE E BALANÇO DE *MOMENTUM*

Partindo-se do balanço de massa global do modelo distribuído, Equação (2.1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(vC)}{\partial z} = \sum_{i=1}^{NC} r_i$$

Integrou-se a equação acima na componente espacial, de forma que:

$$\int_0^L \frac{\partial C}{\partial t} dz + \int_0^L \frac{\partial(vC)}{\partial z} dz = \int_0^L \sum_{i=1}^{NC} r_i dz \quad (7.1)$$

Tendo em vista que a concentração é uma função contínua tanto nas componentes temporal e espacial, com base no teorema fundamental do cálculo, ou teorema de Leibniz, e reorganizando matematicamente, tem-se:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \int_0^L C dz}_* + \underbrace{\int_0^L \frac{\partial(vC)}{\partial z} dz}_{**} = \underbrace{\sum_{i=1}^{NC} \int_0^L r_i dz}_{***} \quad (7.2)$$

Pelo teorema do valor médio temos que a concentração, função de t e z , pode ser representada da seguinte forma:

$$\bar{C}(t) = \frac{\int_0^L C(z, t) dz}{\int_0^L dz} \quad (7.3)$$

Realizando a substituição adequada na primeira parcela (*) da Equação (7.2), tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^L C dz = L \frac{d\bar{C}}{dt} \quad (7.4)$$

O teorema das integrais de linha aplicadas a funções vetoriais nos traz que, “seja uma função f diferenciável de duas ou três variáveis cujo vetor gradiente ∇f é contínuo em C , uma curva suave dada pela função vetorial $r(t)$, $a \leq t \leq b$ ”, então:

$$\int_C \nabla f \cdot dr = f(r(b)) - f(r(a)) \quad (7.5)$$

Sendo o produto vC , a parcela referente ao fluxo advectivo no sistema avaliado apenas na direção z da componente espacial, aplicando-se o teorema supracitado à (**), tem-se:

$$\int_0^L \frac{\partial(vC)}{\partial z} dz = v_s C_s - v_f C_f \quad (7.6)$$

Em que o sub-índice S indica a resposta na saída do sistema. Assumindo-se ainda a hipótese de mistura perfeita e sistema concentrado, tem-se pelo teorema do valor médio:

$$\int_0^L \frac{\partial(vC)}{\partial z} dz = \bar{v} \bar{C} - v_f C_f \quad (7.7)$$

Por fim, aplica-se à taxa da reação dos componentes o teorema do valor médio, assim, por esta ser apenas função das concentrações dos componentes no meio reacional, passa a ser função das concentrações médias ($\bar{C}(t)$). Assim:

$$\sum_{i=1}^{NC} r_i \int_0^L dz = L \sum_{i=1}^{NC} r_i \quad (7.8)$$

Desta forma a Equação (2.1), modificada para atender a hipótese de sistema concentrado, passa a ser descrita pela Equação (3.1), descartada a notação de valor médio desnecessárias frente à definição de variável de estado em sistemas concentrados:

$$L \frac{dC}{dt} = v_f C_f - vC + L \sum_{i=1}^{NC} r_i$$

De maneira análoga, o procedimento acima descrito foi realizado para o balanço de massa por componentes. Tendo em vista que a estrutura deste balanço é muito semelhante ao do balanço de massa global, descarta-se a necessidade de demonstração, enfatizando-se apenas como resultado final a Equação (3.2).

A.2. BALANÇO DE *MOMENTUM*

Ao balanço de *momentum* do modelo distribuído, Equação (2.4) abaixo, aplicaram-se os mesmos teoremas apresentados acima, sendo o procedimento empregado em cada parcela melhor descrito a seguir:

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial z} - F_{RM} + \rho g$$

Inicialmente desconsiderar-se-á momentaneamente a hipótese de massa específica do fluido constante, um “passo” para trás para tornar possível seguir com procedimento análogo ao anterior. Com a devida alteração e aplicando a integral na componente espacial:

$$\int_0^L \frac{\partial \rho v}{\partial t} dz + \int_0^L \frac{\partial \rho v v}{\partial z} dz = -\int_0^L \frac{\partial P}{\partial z} dz - \int_0^L F_{RM} dz + \int_0^L \rho g dz \quad (7.9)$$

Aplicando o teorema do valor médio, tem-se:

$$L \frac{d\rho v}{dt} + \int_0^L \frac{\partial \rho v v}{\partial z} dz = -\int_0^L \frac{\partial P}{\partial z} dz - L F_{RM} + L \rho g \quad (7.10)$$

E o teorema das integrais de linha:

$$L \frac{d\rho v}{dt} + \rho v v - \rho_f v_f v_f = -(P - P_f) - L F_{RM} + L \rho g \quad (7.11)$$

Da Equação da Continuidade tem-se que:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho v) = 0 \quad (7.12)$$

Considerando fluxo unidimensional e aplicando os teoremas do valor médio e das integrais de linha, obtém-se:

$$L \frac{d\rho}{dt} + \rho v - \rho_f v_f = 0 \quad (7.13)$$

Multiplica-se ambos os lados da Equação (7.13):

$$L v \frac{d\rho}{dt} + v \rho v - v \rho_f v_f = 0 \quad (7.14)$$

Aplicando a regra da cadeia à Equação (7.11), tem-se:

$$L\rho \frac{dv}{dt} + L v \frac{d\rho}{dt} + \rho v v - \rho_f v_f v_f = -(P - P_f) - L F_{RM} + L \rho g \quad (7.15)$$

Substituindo a Equação (7.14) na Equação (7.15), com as devidas simplificações, chega-se ao balanço de momentum para sistemas concentrados, Equação (3.4), apresentado abaixo:

$$L\rho \frac{dv}{dt} = -\rho_f v_f (v - v_f) - (P - P_f) - L F_{RM} + L \rho g$$

A.3. BALANÇO DE ENERGIA

A energia total presente em um elemento de volume pode ser descrita da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Energia} \\ \text{Total} \end{array} \right\} = \underbrace{\left\{ \begin{array}{c} \text{Energia} \\ \text{Interna} \end{array} \right\}}_{\text{Energia Térmica}} + \underbrace{\left\{ \begin{array}{c} \text{Energia} \\ \text{Potencial} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Energia} \\ \text{Cinética} \end{array} \right\}}_{\text{Energia Mecânica}}$$

Na qual a energia total do sistema é definida por:

$$\hat{E}_{Total} = \hat{U} + \hat{\phi} + \frac{1}{2} v^2 \quad (7.16)$$

Desta forma, o balanço de energia neste elemento de volume pode ser matematicamente representado pela Equação (7.17):

$$\rho \frac{D\hat{E}_{Total}}{Dt} = \underbrace{-\nabla \cdot q}_{\text{Taxa por condução de calor}} - \underbrace{\nabla \cdot (Pv)}_{\text{Trabalho sobre o fluido a partir das forças normais}} - \underbrace{\nabla \cdot [\tau v]}_{\text{Trabalho sobre o fluido a partir das forças viscosas}} + \underbrace{q'}_{\text{Calor das fontes volumétricas}} \quad (7.17)$$

Substituindo-se a definição da derivada substancial:

$$\rho \frac{\partial \hat{E}_{Total}}{\partial t} + \rho v \nabla \cdot \hat{E}_{Total} = -\nabla \cdot (q) - \nabla \cdot (Pv) - \nabla \cdot [\tau v] + q' \quad (7.18)$$

Com a mesma consideração realizada anteriormente, considerar-se-á novamente que a massa específica não é constante em todo o meio reacional. Assim:

$$\rho \frac{\partial \hat{E}_{Total}}{\partial t} + \rho v \nabla \cdot \hat{E}_{Total} = -\nabla \cdot (q) - \nabla \cdot (Pv) - \nabla \cdot [\tau v] + q' \quad (7.19)$$

Para um elemento de volume considera-se os teoremas enunciados abaixo:

$$\text{Teorema do Valor Médio} \rightarrow \bar{\Psi} V \equiv \iiint_V \Psi V$$

$$\text{Teorema da Divergência (Gauss)} \rightarrow \iiint_V \nabla \cdot (\Psi) dV = \oiint_A \Psi \cdot n dA$$

$$\text{Teorema de Leibniz} \rightarrow \iiint \frac{\partial \Psi}{\partial t} dV = \frac{\partial}{\partial t} \iiint \Psi dV$$

Integrando a Equação (7.19), com as seguintes manipulações, tem-se:

$$\iiint \left[\frac{\partial \rho \hat{E}_{Total}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v \hat{E}_{Total}) + \nabla \cdot q + \nabla \cdot (Pv) + \nabla \cdot [\tau v] - q' \right] dV = 0 \quad (7.20)$$

$$\frac{dV \rho \hat{E}_{Total}}{dt} + \underbrace{\iint \rho v \hat{E}_{Total} \cdot n dA + \iint Pv \cdot n dA + \iint q \cdot n dA - q' V}_{\text{Calor}} + \underbrace{\iint \tau v \cdot n dA}_{\text{Trabalho}} = 0 \quad (7.21)$$

Em que:

$$\dot{Q} = -\iint q \cdot n dA - q' V$$

$$\dot{W} = -\iint \tau v \cdot n dA$$

Sabendo-se que $V \rho = m$, e com o teorema das integrais de linha:

$$\frac{dV \rho \hat{E}_{Total}}{dt} = \frac{d(m \hat{E}_{Total})}{dt} \quad (7.22)$$

$$\iint \rho v \hat{E}_{Total} \cdot n dA = \rho v \hat{E}_{Total} A - \rho_f v_f \hat{E}_{Total,f} A = \dot{m} \hat{E}_{Total} - \dot{m}_f \hat{E}_{Total,f} \quad (7.23)$$

$$\iint Pv \cdot n dA = vPA - v_f P_f A \quad (7.24)$$

Substituindo as Equações (7.22), (7.23) e (7.24) na Equação (7.21), tem-se:

$$\frac{d(m \hat{E}_{Total})}{dt} + \dot{m} \hat{E}_{Total} - \dot{m}_f \hat{E}_{Total,f} = v_f P_f A - vPA + \dot{Q} + \dot{W} \quad (7.25)$$

Do Balanço de Massa Global:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_f - \dot{m}$$

Com isso:

$$m \frac{d \hat{E}_{Total}}{dt} + \hat{E}_{Total} \frac{dm}{dt} + \dot{m} \hat{E}_{Total} - \dot{m}_f \hat{E}_{Total,f} = v_f P_f A - vPA + \dot{Q} + \dot{W}$$

$$m \frac{d \hat{E}_{Total}}{dt} + \dot{m}_f \hat{E}_{Total} - \dot{m} \hat{E}_{Total} + \dot{m} \hat{E}_{Total} - \dot{m}_f \hat{E}_{Total,f} = v_f P_f A - vPA + \dot{Q} + \dot{W}$$

$$m \frac{d \hat{E}_{Total}}{dt} = \dot{m}_f (\hat{E}_{Total,f} - \hat{E}_{Total}) + v_f P_f A - v P A + \dot{Q} + \dot{W} \quad (7.26)$$

Da definição de Energia Total tem-se que:

$$\hat{E}_{Total} = \hat{U} + \hat{\phi} + \frac{1}{2} v^2 \equiv \hat{H} - \frac{P}{\rho} + g L + \frac{1}{2} v^2 \quad (7.27)$$

Substituindo a Equação (7.27) na Equação (7.26), dadas as devidas manipulações tem-se:

$$m \frac{d \hat{H}}{dt} - m \frac{d \left(\frac{P}{\rho} \right)}{dt} + m \frac{d \left(g L \right)}{dt} + m \frac{d \left(\frac{1}{2} v^2 \right)}{dt} = \dot{m}_f \left[\hat{H}_f - \frac{P_f}{\rho_f} + g L_f + \frac{1}{2} v_f^2 \right] - \quad (7.28)$$

$$- \dot{m}_f \left[\hat{H} - \frac{P}{\rho} + g L + \frac{1}{2} v^2 \right] + v_f P_f A - v P A + \dot{Q} + \dot{W}$$

$$m \frac{d \hat{H}}{dt} - \frac{m}{\rho} \frac{d P}{dt} + \frac{m P}{\rho^2} \frac{d \rho}{dt} + m v \frac{d v}{dt} = \dot{m}_f (\hat{H}_f - \hat{H}) + \dot{m}_f \left(\frac{P}{\rho} - \frac{P_f}{\rho_f} \right) + \quad (7.29)$$

$$+ \dot{m}_f g (L_f - L) + \frac{\dot{m}_f}{2} (v_f^2 - v^2) + v_f P_f A - v P A + \dot{Q} + \dot{W}$$

A parcela $\left[\frac{m P}{\rho^2} \frac{d \rho}{dt} \right]$ pode ser simplificada da seguinte forma:

$$\frac{d(m)}{dt} = \dot{m}_f - \dot{m} \Rightarrow \frac{d(V \rho)}{dt} = \dot{m}_f - \dot{m} \Rightarrow \rho \frac{dV}{dt} + V \frac{d\rho}{dt} = \dot{m}_f - \dot{m} ; \text{multiplicando por } \left(\frac{m P}{\rho^2} \right):$$

$$\frac{m P}{\rho} \frac{dV}{dt} + \frac{m V P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = (\dot{m}_f - \dot{m}) \frac{m P}{\rho^2}$$

$$V P \frac{dV}{dt} + \frac{m}{\rho^2} V P \frac{d\rho}{dt} = (\dot{m}_f - \dot{m}) \frac{m P}{\rho^2} \Rightarrow P \frac{dV}{dt} + \frac{m P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{\dot{m}_f - \dot{m}}{V} \right) \frac{m P}{\rho^2}$$

$$\frac{m P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{\dot{m}_f - \dot{m}}{V} \right) \frac{m P}{\rho^2} - P \frac{dV}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{m P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{\dot{m}_f - \dot{m}}{\rho} \right) P - P \frac{dV}{dt}$$

Assim:

$$\begin{aligned}
m \frac{d\hat{H}}{dt} - V \frac{dP}{dt} - P \frac{dV}{dt} + \left(\frac{\dot{m}_f - \dot{m}}{\rho} \right) P + m v \frac{dv}{dt} &= \dot{m}_f (\hat{H}_f - \hat{H}) + \dot{m}_e \left(\frac{P}{\rho} - \frac{P_f}{\rho_f} \right) + \\
+ \dot{m}_f g (L_f - L) + \frac{\dot{m}_f}{2} (v_f^2 - v^2) + v_f P_f A - v P A + \dot{Q} + \dot{W} \\
m \frac{d\hat{H}}{dt} - \frac{dVP}{dt} + m v \frac{dv}{dt} &= \dot{m}_f (\hat{H}_f - \hat{H}) - \dot{m}_f \frac{P}{\rho} + \dot{m} \frac{P}{\rho} + \dot{m}_f \frac{P}{\rho} - \dot{m}_f \frac{P_f}{\rho_f} + \\
+ \dot{m}_f g (L_f - L) + \frac{\dot{m}_f}{2} (v_f^2 - v^2) + v_f P_f A - v P A + \dot{Q} + \dot{W} \\
m \frac{d\hat{H}}{dt} - \frac{dVP}{dt} + m v \frac{dv}{dt} &= \dot{m}_f (\hat{H}_f - \hat{H}) + \dot{m} \frac{P}{\rho} - \dot{m}_f \frac{P_f}{\rho_f} + \dot{m}_f g (L_f - L) + \\
+ \frac{\dot{m}_f}{2} (v_f^2 - v^2) + v_f P_f A - v P A + \dot{Q} + \dot{W}
\end{aligned} \tag{7.30}$$

Como: $\dot{m} = \rho v A$; $\dot{m}_f = \rho_f v_f A$

$$m \frac{d\hat{H}}{dt} - \frac{dVP}{dt} + m v \frac{dv}{dt} = \dot{m}_f (\hat{H}_f - \hat{H}) + \dot{m}_f g (L_f - L) + \frac{\dot{m}_f}{2} (v_f^2 - v^2) + \dot{Q} + \dot{W} \tag{7.31}$$

Das relações de Maxwell, temos que:

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{H}}{dt} &= \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P \frac{dT}{dt} + \left[\frac{1}{\rho} - T \left(\frac{\partial 1/\rho}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{dt} \\
\hat{C}_p &\equiv \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P ; -T \left(\frac{\partial (1/\rho)}{\partial T} \right)_P \equiv + \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \\
m \frac{d\hat{H}}{dt} &= m \hat{C}_p \frac{dT}{dt} + \left[V + \frac{VT}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{dt}
\end{aligned}$$

Substituindo-se as relações de Maxwell na Equação (7.31), com as devidas manipulações algébricas:

$$L \rho \hat{C}_p \frac{dT}{dt} + L \rho v \frac{dv}{dt} = v_f \rho_f (\hat{H}_f - \hat{H}) + v_f \rho_f g (L_f - L) + \frac{v_f \rho_f}{2} (v_f^2 - v^2) + L \frac{dP}{dt} + Q' + W' \quad (7.32)$$

Realizando-se a consideração de que o efeito cinético do gradiente de velocidade é desprezível e sabendo-se que não há variação no comprimento do reator:

$$L \rho \hat{C}_p \frac{dT}{dt} + L \rho v \frac{dv}{dt} = v_f \rho_f (\hat{H}_f - \hat{H}) + v_f \rho_f g (L_f - L) + \frac{v_f \rho_f}{2} (v_f^2 - v^2) + L \frac{dP}{dt} + Q' + W' \quad (7.33)$$

Assumindo-se a hipótese de reator adiabático, ou seja, as únicas fontes de geração e consumo de calor são as reações, e desconsiderando-se o efeito de trabalho devido à contração e expansão volumétrica, tem-se:

$$L \rho \hat{C}_p \frac{dT}{dt} = v_f \rho_f (\hat{H}_f - \hat{H}) + L \frac{dP}{dt} \left[\frac{+Q'}{+L \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) R_j} \right] \frac{+W'}{=0} \quad (7.34)$$

A equação do balanço de energia para sistemas concentrados fica então:

$$L \rho \hat{C}_p \frac{dT}{dt} = v_e \rho_e (\hat{H}_e - \hat{H}) + L \frac{dP}{dt} + L \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) R_j \quad (7.35)$$

APÊNDICE B – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS, CINÉTICOS E ADIMENSIONAIS

Nesta Seção são apresentados os parâmetros extraídos do trabalho de MAIA (2017), utilizados como referência para as simulações realizadas neste presente trabalho.

Tabela 8.1. Parâmetros cinéticos estimados (MAIA, 2017).

Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio	Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio
$k_{01,D} - [m^3 / (kg \ s \ K)]$	$1,03245 \times 10^6$	$Ea_{1,D} - [J/mol]$	132521
$k_{02,D} - [m^6 / (kg \ mol \ s \ K^2)]$	$2,55278 \times 10^{-3}$	$Ea_{2,D} - [J/mol]$	135631
$k_{03,D} - [m^3 / (kg \ s \ K)]$	1,70723	$Ea_{3,D} - [J/mol]$	94681,0
$k_{04,D} - [m^3 / (kg \ s \ K)]$	$2,01468 \times 10^{-2}$	$Ea_{4,D} - [J/mol]$	97071,0
$k_{05,D} - [m^6 / (kg \ mol \ s \ K^2)]$	$1,70491 \times 10^{-4}$	$Ea_{5,D} - [J/mol]$	106098
$k_{06,D} - [m^6 / (kg \ mol \ s \ K^2)]$	$5,43213 \times 10^{-1}$	$Ea_{6,D} - [J/mol]$	40240,8
$k_{07,D} - [m^3 / (kg \ s \ K)]$	$1,35491 \times 10^3$	$Ea_{7,D} - [J/mol]$	89345,9
$k_{08,D} - m^6 / (kg \ mol \ s \ K^2)$	$1,45371 \times 10^{-2}$	$Ea_{8,D} - [J/mol]$	105293

Tabela 8.2. Parâmetros termodinâmicos das espécies (MAIA, 2017).

	Etanol	Eteno	Água	Etoxietano	Etanal	Hidrogênio	Butenos*	Etano	Propanol	Propenos**
M_i – (g/mol)	46,068	28,053	18,015	74,122	44,052	2,016	56,106	30,069	60,095	42,096
μ_i° 10^5 – (Pa/s)	2,013	2,601	2,539	1,665	1,900	1,593	1,823	2,035	2,001	1,988
α_i – (J/mol/K)	9,014	3,806	$3,224 \cdot 10^{-1}$	$2,142 \cdot 10^1$	7,710	$3,474 \cdot 10^1$	5,224	5,409	2,470	3,668
β_i – (J/mol/K ²)	$2,141 \cdot 10^{-1}$	$1,566 \cdot 10^{-1}$	$1,924 \cdot 10^{-3}$	$3,359 \cdot 10^{-1}$	$1,820 \cdot 10^{-1}$	$3,067 \cdot 10^{-2}$	$3,046 \cdot 10^{-1}$	$1,781 \cdot 10^{-1}$	$3,325 \cdot 10^{-1}$	$2,360 \cdot 10^{-1}$
γ_i – (J/mol/K ³)	$-8,390 \cdot 10^{-5}$	$-8,348 \cdot 10^{-5}$	$1,055 \cdot 10^{-5}$	$-1,035 \cdot 10^{-4}$	$-1,000 \cdot 10^{-4}$	$-6,418 \cdot 10^{-5}$	$-1,270 \cdot 10^{-4}$	$-6,938 \cdot 10^{-5}$	$-1,855 \cdot 10^{-4}$	$-1,178 \cdot 10^{-4}$
δ_i – (J/mol/K ⁴)	$1,373 \cdot 10^{-9}$	$1,755 \cdot 10^{-8}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$	$-9,357 \cdot 10^{-9}$	$2,380 \cdot 10^{-8}$	$5,753 \cdot 10^{-8}$	$1,310 \cdot 10^{-8}$	$8,713 \cdot 10^{-9}$	$4,2960 \cdot 10^{-8}$	$2,275 \cdot 10^{-8}$
ΔH_i° – (J/mol)	-234812	52403	-241765	-252088	-166244	0	-6449	-83820	-255200	20767
ΔG_i° – (J/mol)	-167910	68000	-228600	-120700	-129000	0	66853	-31860	-159810	63188

*Propriedades obtidas assumindo-se a média aritmética ponderada das espécies isoméricas: 1-buteno, 2-cis-butenos, 2-trans-buteno, isobuteno e ciclobutano.

**Propriedades obtidas assumindo-se a média aritmética ponderada das espécies isoméricas: propeno e ciclopropano.

As respectivas ponderações molares são sigilosas.

Tabela 8.3. Parâmetros adimensionais de ajuste estimados (MAIA, 2017).

Parâmetros	Reator
α_{TM}	0,030063
β_{TM}	-0,528558
α_{TC}	0,312025
β_{TC}	-0,051521
f_{RM}^i	8,549
f_{RM}^{cat}	1,303