



MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE
DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL A ETILENO EM DIFERENTES
ESCALAS

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

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

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Fabio Souza Toniolo

Rio de Janeiro
Setembro de 2020

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE
DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL A ETILENO EM DIFERENTES
ESCALAS

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

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

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Fabio Souza Toniolo

Aprovada por: Prof. Argimiro Resende Secchi

Prof. Fabio Souza Toniolo

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto

Prof. Pedro Augusto Arroyo

Prof. Reinaldo Giudici

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2020

Maia, Jiveison Gobério Soares Santos

Modelagem, simulação e otimização do processo de desidratação catalítica do etanol a etileno em diferentes escalas / Jiveison Gobério Soares Santos Maia. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XXIX, 323 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Fábio Souza Toniolo

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 239 - 253.

1. Mecanismos reacionais. 2. Catalisadores de alumina. 3. Reatores industriais. 4. Tratamento de dados. 5. Sustentabilidade. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

As minhas mães, Regina e Solange, por serem as maiores e melhores referências da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Existem muitas pessoas que merecem meus mais sinceros agradecimentos. Talvez eu tenha cometido o absurdo de não mencionar o seu nome nesse singelo texto, isso é imperdoável, portanto, eu te devo uma cerveja.

Inicialmente, eu gostaria de expressar gratidão justa aos meus dois orientadores, *Argimiro* e *Fábio*, pela onipresença, esclarecendo minhas dúvidas, tendo paciência, competência, conhecimento e confiança no meu trabalho (mesmo com tanta crase faltando). Obrigado pelas inúmeras oportunidades concedidas, a qual serei eternamente grato e, sobretudo, pela amizade calorosa que preservarei por todo sempre. Um agradecimento em especial ao meu perpétuo mestre *Evaristo*, sua falta se faz sentir. Espero um dia poder pagar minha colossal dívida dando orgulho de ter sido vossa criatura.

Às minhas *Regina* e *Solange* e aos meus pais *Zito* e *Manoel*, que com muito esforço e dedicação puderam me proporcionar tudo que estava ao alcance da ponta dos seus dedos, além de formarem os fundamentos do meu caráter. Obrigado por serem a minha referência de tantas maneiras e estarem sempre presentes na minha vida de uma forma indispensável, mesmo separados por tantos quilômetros.

À toda minha família, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente. Em especial aos meus irmãos *Lu*, *Kethiling* e *Sandra*, ao meu sobrinho *Kevin*, ao meu *Tio Hildebrando* e à minha melhor amiga *Idia*, pelo amor, carinho e apoio principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos demais professores e funcionários do PEQ, não só por tudo que foi ensinado, mas por terem me feito aprender. A palavra mestre sempre fará jus a estes professores dedicados que se tornaram grandes amigos e terão meu eterno agradecimento. Em especial, agradeço aos professores *Zé Carlos*, *Fredão*, *Príamo* e *Tito* pelo infinito conhecimento a mim transmitido e por romperem as barreiras da relação formal aluno-professor (Bora “Bahêa”! Bora Nordeste!). Um salve forte para *Verinha*, que sempre faz minha inscrição, preservando meu vínculo com a instituição. Ao *Macarrão* e a *Dora* por toda a ajuda (leia: salvação) fornecida. Meu respeito e admiração por vocês só aumentam.

Aos amigos, minha segunda família, que de perto ou de longe demonstraram carinho e preocupação, vocês que aliviaram minhas horas difíceis, me alimentando de certezas, força e alegria. Em especial aos meus amigos *Thamiris, Guilherme, Rafael, Maurício, Netin, Tahyná, Henrique, Gisele...* toda a família do PEQ, são muitos nomes, que ao longo destes quase cinco anos tornaram-se meus queridos irmãos. A galera da G130/LMSCP e do NUCAT por dividirem um ambiente tão cheio de sapiência e idílio. Aos meus eternos amigos *Benedito, Danilo e Deivid*, por provarem que amizade não se acaba nem com tempo nem com a distância.

Um imenso obrigado a todos meus alunos da Escola de Química dos cursos de Engenharia Química e Química Industrial, meus futuros colegas de profissão, esses profissionais em formação que tive o prazer de conviver e de me dedicar às vossas construções. Espero ter feito um trabalho à altura da imensa capacidade humana e intelectual que tive contato. Em especial aos meus alunos de estágio, iniciação científica, projeto final... *Rafael, Lorrana, Filipe, Gustavo, José, Vivianne Borges, Pedro, Vivianne Rufino, Jardell e Raphael* (CETIQT).

À Família do Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras pela oportunidade de evoluímos juntos, construindo pontes para o desenvolvimento da ciência e indústria nacional. Em especial ao *João* e ao *Paulo* pela confiança nos desafios cada dia maiores e mais empolgantes. Sobretudo à toda equipe de Processos pela amizade e cumplicidade, vocês têm tornado todos os meus dias de trabalho em dias de realização profissional e pessoal. Um agradecimento *sui generis* à *Bia* por toda parceria.

À equipe do Projeto Eterno Verde, tanto da COPPE quanto da Braskem, os litígios científicos foram fundamentais para consumação deste trabalho.

Ao CNPq, CAPES e FAPERJ pela manutenção do suporte financeiro durante parte do desenvolvimento deste trabalho. Uma singular gratidão à sociedade brasileira que por meio dos seus impostos custeou toda a minha vida como estudante. Viva à Educação Pública!!! Viva à Universidade do Brasil!!!

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para o sucesso deste trabalho. Muito obrigado nunca será suficiente para demonstrar a grandeza que recebi de vocês. Por fim, quero agradecer a você que vai me cobrar e tomar uma cerveja comigo nestante...

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

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE
DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL A ETILENO EM DIFERENTES
ESCALAS

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

Setembro/2020

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Fábio Souza Toniolo

Programa: Engenharia Química

A desidratação catalítica do etanol é o passo-chave na produção sustentável da cadeia de valor do etileno renovável. Por sua vez, a obtenção de um modelo matemático para otimizar a configuração de uma seção de reação é de grande interesse para a indústria, permitindo o projeto ideal de plantas maiores e melhorias nos processos existentes. Somado a isso, uma condição imprescindível ao projeto de reatores é o conhecimento das taxas cinéticas relevantes que devem ser aplicadas no processo. Portanto, o presente trabalho propõe e desenvolve 13 modelos cinéticos mecanicistas que buscam a concordância com os dados experimentais em escala laboratorial para as principais reações. Para tal, foi utilizado como catalisador a alumina, tendo sua temperatura ótima de calcinação igual a 500 °C, além das características físico-químicas requeridas. Ademais, é apresentado um modelo fenomenológico de um reator de leito fixo, considerando-se 18 rotas reacionais e 20 espécies químicas, além de uma modelagem para a desativação catalítica, tendo o etanol, acetaldeído e olefinas leves identificados como principais precursores da formação de coque. Por sua vez, os parâmetros do modelo foram estimados a partir de dados de uma operação em escala industrial, após um procedimento de tratamento estatístico com filtragem e reconciliação. Em suma, a validação do modelo foi realizada para diferentes condições e campanhas, sendo obtido desvios médios inferiores a 5% para os perfis de temperatura dos reatores e 10% para os componentes principais. Por fim, o conceito do processo industrial proposto foi simulado e avaliado economicamente, sendo otimizado para diferentes capacidades, apresentando nas condições operacionais ótimas um aumento de receita em US\$ 2.064.625 por ano.

Abstract of Thesis presented at COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

MODELING, SIMULATION AND OPTIMIZATION OF THE CATALYTIC
DEHYDRATION PROCESS OF ETHANOL TO ETHYLENE IN DIFFERENT SCALES

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

September/2020

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Fábio Souza Toniolo

Department: Chemical Engineering

Catalytic dehydration of ethanol is the key step in the sustainable production of the renewable ethylene value chain. In turn, obtaining a mathematical model to optimize the configuration of a reaction section is of great interest to the industry, allowing for the ideal design of larger plants and improvements in existing processes. In addition, an essential condition for reactor design is the knowledge of the relevant kinetic rates that must be applied in the process. Therefore, the present work proposes and develops 13 mechanistic kinetic models that seek agreement with experimental data on a laboratory scale for the main reactions. For this purpose, alumina was used as a catalyst, with its optimal calcination temperature equal to 500 °C, in addition to the required physical-chemical characteristics. In addition, a phenomenological model of a fixed bed reactor is presented, considering 18 reaction routes and 20 chemical species, as well as a model for catalytic deactivation, with ethanol, acetaldehyde and light olefins identified as the main precursors of coke formation. In turn, the model parameters were estimated from data from an industrial scale operation, after a statistical treatment procedure with filtering and reconciliation. In short, model validation was performed for different conditions and campaigns, with average deviations of less than 5% for the reactor temperature profiles and 10% for the main components. Finally, the concept of the proposed industrial process was simulated and evaluated economically, being optimized for different capacities, presenting an increase in revenue of US \$ 2,064,625 per year under optimal operating conditions.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xxii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxv
LISTA DE ABREVIATURAS	xxix
Capítulo I	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS.....	7
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	8
Capítulo II	10
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 CATALISADORES.....	10
2.1.1 CATALISADORES À BASE DE ÁCIDO FOSFÓRICO	10
2.1.2 CATALISADORES HETEROPOLIÁCIDO	11
2.1.3 CATALISADORES DO TIPO PENEIRAS MOLECULARES	12
2.1.4 CATALISADORES ÓXIDOS	15
2.2 MECANISMOS DE REAÇÃO	18
2.3.1 DESIDRATAÇÃO INTRAMOLECULAR DO ETANOL	19
2.3.2 DESIDRATAÇÃO INTERMOLECULAR DO ETANOL.....	20
2.3.3 DESIDRATAÇÃO DO ÉTER ETÍLICO	21

2.3.4	DIMERIZAÇÃO DO ETILENO.....	22
2.3	ROTAS QUÍMICAS E MODELOS CINÉTICOS	23
2.4	PROCESSO INDUSTRIAL DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL	29
2.4.1	REATOR DE LEITO FIXO ISOTÉRMICO.....	30
2.4.2	REATOR DE LEITO FIXO ADIABÁTICO	31
2.4.3	REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	34
2.4.4	PURIFICAÇÃO DO PRODUTO REACIONAL	35
2.5	MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO	38
2.6	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	41
2.6.1	MONITORAMENTO DE PROCESSO	41
2.6.2	ENGENHARIA ECONÔMICA	42
2.7	RELEVÂNCIA E ORIGINALIDADE	42
Capítulo III.....		45
METODOLOGIA EXPERIMENTAL		45
3.1	MATERIAIS	45
3.1.1	GASES.....	45
3.1.2	REAGENTES	45
3.2	SÍNTESE DO CATALISADOR DE ALUMINA.....	45
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO CATALISADOR.....	46
3.3.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	46
3.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	46

3.3.3	FISSORÇÃO DE N ₂	47
3.3.4	DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA.....	48
3.4	UNIDADE EXPERIMENTAL LABORATORIAL.....	49
3.5	PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL.....	51
3.6	CONDICIONAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	54
3.6.1	VARIÁVEIS ESPECIFICADAS E A DETERMINAR	54
3.6.2	TESTE DE ESTABILIDADE OPERACIONAL	57
3.6.3	TESTE DE ESTABILIDADE CATALÍTICA	58
3.6.4	TESTE DE ESTABILIDADE CINÉTICA.....	58
3.6.5	AVALIAÇÃO CATALÍTICA E PROCEDIMENTO DE ANÁLISE .	62
3.7	CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE BANCADA	65
Capítulo IV		67
MODELAGEM MATEMÁTICA		67
4.1	MECANISMOS PROPOSTOS	67
4.2	MODELAGEM CINÉTICA	72
4.2.1	EQUAÇÃO DE TAXA CINÉTICA A PARTIR DO MECANISMO .	72
4.2.2	MODELAGEM CINÉTICA SIMPLIFICADA.....	78
4.3	DESVIOS DA IDEALIDADE PARA A TAXA CINÉTICA	81
4.3.1	EFETIVIDADE CATALÍTICA DO LEITO.....	82
4.3.2	RESISTÊNCIA EXTERNA À TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	83
4.3.3	ATIVIDADE DO CATALISADOR	90

4.4	MODELAGEM DO REATOR DE LEITO FIXO	97
4.4.1	REATOR EM ESCALA INDUSTRIAL	97
4.4.2	REATOR EM ESCALA LABORATORIAL	102
4.5	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	105
4.5.1	FILTRAGEM DE DADOS	109
4.5.2	RECONCILIAÇÃO DE DADOS	112
4.5.3	RETIFICAÇÃO DOS DADOS INDUSTRIAIS	116
4.6	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	117
4.6.1	FUNDAMENTOS DO PROCEDIMENTO	117
4.6.2	REPARAMETIZAÇÃO	122
4.6.3	CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A ESTIMAÇÃO	123
4.7	AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO	125
4.7.1	CONCEITO DO PROCESSO	126
4.7.2	ESTRATÉGIAS DE SIMULAÇÃO	132
4.7.3	ANÁLISE ECONÔMICA	133
	Capítulo V	136
	RESULTADOS E DISCUSSÕES	136
5.1	PROPRIEDADES CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR.....	136
5.1.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	136
5.1.2	ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA.....	137
5.1.3	ANÁLISE TEXTURAL	138

5.1.4	NATUREZA DOS SÍTIOS	139
5.2	ESTABILIDADE À DESATIVAÇÃO POR COQUEAMENTO	143
5.2.1	ESTABILIDADE DO CATALISADOR.....	144
5.2.2	PRECURSORES DA INSTABILIDADE CATALÍTICA	148
5.3	PARÂMETROS DO PROCESSO INDUSTRIAL	153
5.3.1	CONFORMAÇÃO DA FREQUÊNCIA DE MEDIÇÃO	156
5.3.2	FILTRAGEM DOS DADOS.....	159
5.3.3	RECONCILIAÇÃO DE DADOS.....	161
5.3.4	PARÂMETROS ESTIMADOS NO PROCESSO ESTACIONÁRIO	164
5.3.5	PARÂMETROS ESTIMADOS NO PROCESSO DINÂMICO	195
5.4	VALIDAÇÃO DO MODELO INDUSTRIAL	202
5.4.1	REGIME ESTACIONÁRIO.....	202
5.4.2	REGIME DINÂMICO.....	206
5.5	SIMULAÇÃO DO PROCESSO	216
5.6	AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA	217
5.6.1	ANÁLISE TÉCNICA	217
5.6.2	CUSTO DE INVESTIMENTO (CAPEX)	218
5.6.3	CUSTO DE OPERAÇÃO (OPEX)	220
5.6.4	RENTABILIDADE MÍNIMA DE VENDA	222
5.7	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO.....	224
5.7.1	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	224

5.7.2	OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA	227
Capítulo VI	232
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	232
6.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	232
6.2	CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO.....	235
6.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	237
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	239
APÊNDICE A – MECANISMOS PROPOSTOS	254
APÊNDICE B – MODELOS CINÉTICOS OBTIDOS	265
APÊNDICE C – RESISTÊNCIAS EXTERNAS	274
APÊNDICE D – PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO	278
APÊNDICE E – VARIÁVEIS DE INTERESSE	283
APÊNDICE F – DESCRITIVO DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO	291
APÊNDICE G – DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS	304
APÊNDICE H – CUSTOS DE AQUISIÇÃO	307
APÊNDICE I – DESATIVAÇÃO NOS DEMAIS COMPONENTES	309
APÊNDICE J – MONITORAMENTO DO PROCESSO	311
APÊNDICE K – ENGENHARIA ECONÔMICA	318

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema simplificado do processo de desidratação catalítica do etanol.	4
Figura 1.2 – Artigos selecionados no banco de dados do portal “ <i>Web of Science</i> ” contendo no “ <i>Title</i> ” ou “ <i>Abstract</i> ” ou “ <i>Keywords</i> ” as palavras “ <i>dehydration</i> ” e “ <i>ethanol</i> ” e “ <i>ethylene</i> ”.	6
Figura 2.1 – As principais rotas de reação no processo de desidratação do etanol.	18
Figura 2.2 – Mecanismo da desidratação intramolecular do etanol.	19
Figura 2.3 – Mecanismo da reação desidratação do etanol a éter etílico do tipo S _N 1.	21
Figura 2.4 – Mecanismo da reação desidratação do etanol a éter etílico do tipo S _N 2. ...	21
Figura 2.5 – Mecanismo da reação desidratação do éter etílico a etileno.	22
Figura 2.6 – Mecanismo da reação passo a passo de dimerização do etileno.	22
Figura 2.7 – Mecanismo da reação combinada de dimerização do etileno.	23
Figura 2.8 – Fluxograma da seção de reação do processo da companhia Chematur.	32
Figura 2.9 – Fluxograma do reator adiabático de camadas múltiplas com camadas de diferentes tamanhos dispostas em uma unidade (a) e unidades separadas (b).	34
Figura 2.10 – Fluxograma do reator de leito fluidizado circulante.	35
Figura 2.12 – Fluxograma da seção de recuperação do processo da Chematur.	37
Figura 2.13 – Fluxograma da seção de purificação do processo da Chematur.	38
Figura 3.1 – Fluxograma da unidade em escala laboratorial.	50
Figura 3.2 – Experimentos para detecção de limitações por difusão externa.	60
Figura 3.3 – Experimentos para detecção de limitações por difusão interna.	62
Figura 4.1 – Efetividade catalítica do Leito.	83

Figura 4.2 – Evolução da temperatura medida nos diferentes de termopares.	90
Figura 4.3 – Perfis para a atividade catalítica inicial.....	94
Figura 4.4 – Evolução da temperatura adimensional média de desativação.	96
Figura 4.5 – Diagrama de blocos do processo ratificado.	107
Figura 4.6 – Fluxograma do processo de resfriamento rápido e sistema de compressão.	108
Figura 4.7 – Diagrama simplificado do procedimento de filtragem de dados.	109
Figura 4.8 – Aplicação do procedimento de filtragem de dados.	111
Figura 4.9 – Comparação entre diferentes variáveis padrão da filtragem.	112
Figura 4.10 – Esquema simplificado da seção de reação.	116
Figura 4.11 – Fluxograma da seção de reação (Área 100).	127
Figura 4.12 – Fluxograma da seção de recuperação (Área 200).	129
Figura 4.13 – Fluxograma da seção de purificação (Área 300).....	131
Figura 5.1 – Difratogramas do catalisador calcinado em diferentes temperaturas.....	137
Figura 5.2 – Perfil de dessorção da amônia em relação à temperatura.	140
Figura 5.3 – Perfil de dessorção da amônia em relação ao tempo.....	140
Figura 5.4 – Perfil de dessorção do dióxido de carbono em relação a temperatura.	142
Figura 5.5 – Efeito da temperatura na desativação do catalisador com 50% de etanol e 18 ml/min de vazão.	145
Figura 5.6 – Efeito da concentração de etanol na desativação do catalisador a 575 °C de temperatura e 18 ml/min de vazão.....	146

Figura 5.7 – Efeito do tempo de residência na desativação do catalisador a 575 °C de temperatura e com 40% de etanol.....	147
Figura 5.8 – Distribuição de produtos a 575 °C com 18 ml/min de vazão e concentração de etanol na alimentação de 50%.	148
Figura 5.9 – Fração do acetaldeído ao longo do tempo de reação.....	150
Figura 5.10 – Fração do etileno ao longo do tempo de reação.	151
Figura 5.11 – Fração do éter dietílico ao longo do tempo de reação.....	152
Figura 5.13 – Fração de hidrogênio no topo predita versus observada.	157
Figura 5.14 – Predição do hidrogênio no topo ao longo do tempo.	157
Figura 5.15 – Fração de etileno no fundo predita versus observada.	158
Figura 5.16 – Predição do etileno no fundo ao longo do tempo.....	159
Figura 5.17 – Comparação entre os dados brutos e filtrados para a vazão total de etanol, a) em todo o tempo de campanha; b) em um intervalo arbitrário.....	160
Figura 5.18 – Comparação entre os dados brutos e filtrados para a vazão de vapor de diluição, a) em todo o tempo de campanha; b) em um intervalo arbitrário.....	160
Figura 5.19 – Comparação entre os patamares da vazão de etanol e da vazão de vapor.	161
Figura 5.20 – Comparação entre os dados brutos, filtrados e reconciliados para a vazão total de etanol, a) em todo o tempo de campanha; b) em um intervalo arbitrário.....	162
Figura 5.21 – Comparação entre a vazão total de etanol e a soma de cada vazão de etanol para as variáveis filtradas e reconciliadas.....	163
Figura 5.22 – Comparação entre as vazões que entram e saem da torre <i>quench</i> para as variáveis filtradas e reconciliadas.....	163
Figura 5.23 – Matriz de correlação dos parâmetros estimados.	167

Figura 5.24 – Perfil axial de temperatura do Reator 1 no Período 1.	170
Figura 5.25 – Perfil axial de temperatura do Reator 2 no Período 1.	170
Figura 5.26 – Perfil axial de temperatura do Reator 3 no Período 1.	171
Figura 5.27 – Perfil axial de temperatura do Reator 4 no Período 1.	171
Figura 5.28 – Perfil axial de temperatura do Reator 1 no Período 2.	172
Figura 5.29 – Perfil axial de temperatura do Reator 2 no Período 2.	172
Figura 5.30 – Perfil axial de temperatura do Reator 3 no Período 2.	173
Figura 5.31 – Perfil axial de temperatura do Reator 4 no Período 2.	173
Figura 5.32 – Perfil axial de temperatura do Reator 1 no Período 3.	174
Figura 5.33 – Perfil axial de temperatura do Reator 2 no Período 3.	174
Figura 5.34 – Perfil axial de temperatura do Reator 3 no Período 3.	175
Figura 5.35 – Perfil axial de temperatura do Reator 4 no Período 3.	175
Figura 5.36 – Comparação entre a temperatura observada e predita no Reator 1.	180
Figura 5.37 – Comparação entre a temperatura observada e predita no Reator 2.	180
Figura 5.38 – Comparação entre a temperatura observada e predita no Reator 3.	181
Figura 5.39 – Comparação entre a temperatura observada e predita no Reator 4.	181
Figura 5.40 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para a vazão de etanol.	183
Figura 5.41 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para a vazão de etileno.	183
Figura 5.42 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para 3, 4, 5 e 6.	184
Figura 5.43 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para 7, 8 e 10.	185

Figura 5.44 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para 11, 12, 13 e 14. ...	186
Figura 5.45 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para as demais espécies.	187
Figura 5.46 – Temperatura adimensional em função do tempo de campanha.	188
Figura 5.47 – Evolução temporal da atividade catalítica ao longo do reator.	190
Figura 5.48 – Evolução temporal do perfil de temperatura ao longo do reator.....	191
Figura 5.49 – Temperatura nos termopares do Reator 1 ao longo da campanha. (modelo: –, dados experimentais: •).	192
Figura 5.50 – Temperatura nos termopares do Reator 2 ao longo da campanha. (modelo: –, dados experimentais: •).	192
Figura 5.51 – Temperatura nos termopares do Reator 3 ao longo da campanha. (modelo: –, dados experimentais: •).	193
Figura 5.52 – Temperatura nos termopares do Reator 4 ao longo da campanha. (modelo: –, dados experimentais: •).	193
Figura 5.53 – Matriz de correlação dos parâmetros estimados.	196
Figura 5.54 – Evolução temporal da temperatura nos termopares do Reator 1 (modelo: –, dados experimentais: •).	198
Figura 5.55 – Evolução temporal da temperatura nos termopares do Reator 2 (modelo: –, dados experimentais: •).	198
Figura 5.56 – Evolução temporal da temperatura nos termopares do Reator 3 (modelo: –, dados experimentais: •).	199
Figura 5.57 – Evolução temporal da temperatura nos termopares do Reator 4 (modelo: –, dados experimentais: •).	199
Figura 5.57 – Efeito das perturbações operacionais nos fatores de correção.	201

Figura 5.58 – Fatores de correção de transferência de calor e massa em cada intervalo de tempo, como uma função de números adimensionais nas condições de alimentação..	201
Figura 5.59 – Comparação para a pressão total na saída da seção de reação.....	202
Figura 5.60 – Condições operacionais para estimação e validação.....	203
Figura 5.61 – Comparação entre o modelo proposto, os resultados experimentais e teóricos da literatura para o perfil axial de temperatura no estado estacionário.....	206
Figura 5.62 – Comparação entre o predito e observado para o perfil de temperatura em todo o tempo de campanha para o Reator 1.....	208
Figura 5.63 – Comparação entre o predito e observado para o perfil de temperatura em todo o tempo de campanha para o Reator 2.....	208
Figura 5.64 – Comparação entre o predito e observado para o perfil de temperatura em todo o tempo de campanha para o Reator 3.....	209
Figura 5.65 – Comparação entre o predito e observado para o perfil de temperatura em todo o tempo de campanha para o Reator 4.....	209
Figura 5.66 – Desvio absoluto entre as temperaturas observadas e preditas em todo o tempo de campanha para o Reator 1.....	210
Figura 5.67 – Desvio absoluto entre as temperaturas observadas e preditas em todo o tempo de campanha para o Reator 2.....	210
Figura 5.68 – Desvio absoluto entre as temperaturas observadas e preditas em todo o tempo de campanha para o Reator 3.....	211
Figura 5.69 – Desvio absoluto entre as temperaturas observadas e preditas em todo o tempo de campanha para o Reator 4.....	211
Figura 5.70 – Relação entre o desvio absoluto e o relativo para a vazão do etileno observados e preditos.	213

Figura 5.71 – Relação entre o desvio absoluto e o relativo para as vazões dos componentes observados e preditos.	215
Figura 5.72 – Distribuição dos custos do ISBL e OSBL.....	219
Figura 5.73 – Contribuição percentual das parcelas que compõem o PV.	222

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Resumo das características dos catalisadores mais utilizados	17
Tabela 2.2 – Possíveis reações no processo de desidratação do etanol.....	24
Tabela 2.3 – Parâmetros estimados por BUTT; BLISS e WALKER (1962).....	26
Tabela 2.4 – Parâmetros estimados por KAGYRMANOVA <i>et al.</i> (2011).....	27
Tabela 2.5 – Características dos maiores produtores industriais de etileno renovável ..	29
Tabela 3.1 – Planejamento fatorial de experimentos.....	53
Tabela 3.2 – Fator de resposta para o FID.....	63
Tabela 3.3 – Condições operacionais para os experimentos de bancada	66
Tabela 4.1 – Principais diferenças entre as premissas de cada mecanismo proposto	71
Tabela 4.2 – Constantes das premissas adotadas nos mecanismos propostos.....	75
Tabela 4.3 – Índice numérico das espécies.....	79
Tabela 4.4 – Parâmetros da integral de colisão para binários	86
Tabela 4.5 – Parâmetros da integral de colisão para puros.	89
Tabela 4.6 – Variáveis reconciliadas a partir do BMG	113
Tabela 4.7 – Variáveis reconciliadas a partir do BMC	115
Tabela 4.8 – Parâmetros estimados e suas etapas.....	124
Tabela 4.10 – Índice numérico das novas espécies consideradas.....	132
Tabela 4.11 – Reações adicionais para a torre de lavagem cáustica	132
Tabela 4.12 – Premissas adotadas para a análise das áreas do CAPEX.....	134
Tabela 4.13 – Valores típicos para as parcelas do OPEX	135

Tabela 5.1 – Composição química da alumina.....	136
Tabela 5.2 – Propriedades dos difratogramas para o pico de maior intensidade.....	138
Tabela 5.3 – Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.....	138
Tabela 5.4 – Propriedades ácidas dos catalisadores calcinados	141
Tabela 5.5 – Propriedades básicas dos catalisadores calcinados.....	142
Tabela 5.7 – Variáveis avaliadas no estudo de estabilidade do catalisador	144
Tabela 5.8 – Parâmetros termodinâmicos das espécies.....	154
Tabela 5.9 – Parâmetros cinéticos estimados	166
Tabela 5.10 – Parâmetros adimensionais de ajuste estimados	166
Tabela 5.11 – Intervalo de confiança dos parâmetros cinéticos estimados.....	168
Tabela 5.12 – Intervalo de confiança dos parâmetros adimensionais estimados	168
Tabela 5.13 – Comparação do perfil de temperatura axial.....	176
Tabela 5.14 – Comparação da composição na saída da seção de reação no Período 1	177
Tabela 5.15 – Comparação da composição na saída da seção de reação no Período 2	177
Tabela 5.16 – Comparação da composição na saída da seção de reação no Período 3	177
Tabela 5.16 – Parâmetros cinéticos adicionais estimados.....	179
Tabela 5.17 – Parâmetros adimensionais de ajuste reestimados	179
Tabela 5.18 – Comparação do perfil de temperatura nos demais períodos de estimação.	182
Tabela 5.19 – Parâmetros estimados de deslocamento axial de atividade	189
Tabela 5.20 – Parâmetros de ajuste do deslocamento axial de atividade	190

Tabela 5.21 – Desvio relativo entre o predito e observado e a vazão mássica média..	194
Tabela 5.22 – Parâmetros cinéticos da desativação estimados.....	195
Tabela 5.23 – Intervalo de confiança dos parâmetros da desativação estimados.....	197
Tabela 5.24 – Validação do perfil axial de temperatura.....	204
Tabela 5.25 – Validação da composição química	204
Tabela 5.26 – Comparação da conversão e fração molar de etileno em base seca	206
Tabela 5.27 – Erros absolutos de predição para o perfil de temperatura axial.....	212
Tabela 5.28 – Comparação dos principais parâmetros de processo com a literatura ...	216
Tabela 5.29 – Resultados para os índices técnicos do processo para o caso base.....	218
Tabela 5.30 – Detalhamento do CAPEX estimado para o caso base	218
Tabela 5.31 – Resultados obtidos para os custos que compõem o <i>OPEX</i>	221
Tabela 5.32 – Composição do valor mínimo de venda do etileno renovável.....	222
Tabela 5.33 – Variáveis de entrada e saída da análise de sensibilidade	224
Tabela 5.34 – Influência da temperatura dos fornos relativa ao caso base	225
Tabela 5.35 – Influência do vapor de diluição relativa ao caso base	226
Tabela 5.36 – Preços assumidos para análise da margem econômica do processo.....	227
Tabela 5.37 – Superfície de resposta para a função objetivo econômica	228
Tabela 5.38 – Influência da capacidade nas condições ótimas.....	230
Tabela 6.1 – Produções científicas do trabalho proposto	236

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Primeiro parâmetro da equação de Antoine	Pa
A_i	Área do etanol para um determinado instante	UA
A_0	Área do etanol no início	UA
A_R	Área da seção transversal do reator	m^2
a	Atividade catalítica	–
a_0	Perfil inicial da atividade catalítica	–
B	Segundo parâmetro da equação de Antoine	$Pa\ ^\circ C^{-1}$
C	Terceiro parâmetro da equação de Antoine	$^\circ C$
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	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
\hat{C}_P	Calor específico mássico do fluido	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$\hat{C}_{P,S}$	Calor específico mássico do sólido	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
C°	Concentração molar na referência	$mol\ m^{-3}$
C_s	Concentração de sítios ativos	$mol\ kg^{-1}$
C_V	Fração de sítios vazios	–
D_{Mf}	Difusividade mássica do fluido na alimentação	$m^2\ s^{-1}$
D_R	Diâmetro interno do reator	m
d_{hlk}	Tamanho de cristalito	Å
d_{NH_3}	Densidade de sítios ácidos totais	$\mu mol\ g_{cat}^{-1}$
d_{BAS}	Densidade de sítios básicos totais	$\mu mol\ g_{cat}^{-1}$
d_p	Diâmetro equivalente da partícula catalítica	m
$Ea_{j,D}$	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	–
F	Vazão molar total	$mol\ s^{-1}$
F_i	Vazão molar da espécie	$mol\ s^{-1}$
F_{OBJ}	Função objetivo	–
F_{RM}	Força resistiva do meio poroso	$kg\ m^{-2}\ s^{-2}$
f_{FID}	Fator de correção da composição no FID	–
f_{HT}	Fator de correção à transferência de calor	–
f_{MT}	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	–

f_{TPD15}	Fator de calibração para o TPD m/z 15	$\mu\text{mol mV}^{-1} \text{min}^{-1}$
$f_{CO,28}$	Fator de calibração para o TPD m/z 28	$\mu\text{mol mV}^{-1} \text{min}^{-1}$
$f_{CO_2,44}$	Fator de calibração para o TPD m/z 44	$\mu\text{mol mV}^{-1} \text{min}^{-1}$
I_{TPD15}	Intensidade do fragmento m/z-15	mV
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
$K_{des, w}$	Constante de atenuação da água na desativação	–
K_i	Constante de adsorção da espécie	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
K_j	Constante termodinâmica de equilíbrio químico	–
$K_{0des, w}$	Fator pré-exponencial para atenuação da água	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
$k_{des, j}$	Velocidade específica da desativação	s^{-1}
$k_{j,D}$	Velocidade específica da reação direta	$\text{mol}^{(1-v_{j,D})} \text{m}^{-3(1-v_{j,D})} \text{s}^{-1}$
$k_{j,R}$	Velocidade específica da reação reversa	$\text{mol}^{(1-v_{j,R})} \text{m}^{-3(1-v_{j,R})} \text{s}^{-1}$
$k_{0des, j}$	Fatores pré-exponencial das taxas de desativação	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
$k_{0j,D}$	Fator pré-exponencial da reação direta	$\text{m}^{3v_{j,D}} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1v_{j,D}}$
k_{Hf}	Condutividade térmica do fluido na alimentação	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
M_i	Massa molar da espécie	kg mol^{-1}
\dot{m}	Vazão mássica	kg s^{-1}
m_{cat}	Massa total do leito	kg
\dot{N}_{TPD, NH_3}	Taxa específica de dessorção da de NH_3	$\mu\text{mol min}^{-1}$
n_D	Número de reagentes na reação	–
n_R	Número de produtos na reação	–
P	Pressão total do sistema	Pa
Pr	Número de Prandtl na alimentação	–
P°	Pressão na referência	Pa
P_A	Pressão atmosférica	Pa
P_i	Pressão parcial da espécie	Pa
P_i^S	Pressão de saturação da espécie	Pa
Q_I	Vazão volumétrica do inerte	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
q	Vazão volumétrica total	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
R	Constante universal dos gases	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Re_f	Número de Reynolds da partícula na alimentação	–
$R_{I,1/2}$	Razão entre as vazões de inerte de cada saturador	–
$R_{A/B}$	Razão mássica entre etanol e água na alimentação	–
R_j	Taxa cinética real para cada reação	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
R_j^A	Taxa cinética ativa para cada reação	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

R_j^E	Taxa cinética efetiva para cada reação	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
R_j^G	Taxa cinética global para cada reação	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
R_j^I	Taxa cinética ideal para cada reação	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$R_{\text{des},j}$	Taxa real de desativação por cada precursor	s^{-1}
r_i	Taxa cinética para cada espécie	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
r_{des}	Taxa total de desativação catalítica	s^{-1}
\hat{r}_i	Taxa cinética da espécie por massa de catalisador	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
Sc_f	Número de Schmidt na alimentação	–
s	Sítios ativo	–
T	Temperatura do sistema	K
T°	Temperatura na referência	
T_A	Temperatura ambiente	$^\circ\text{C}$
T_R	Temperatura do forno de aquecimento do reator	$^\circ\text{C}$
T_k	Temperatura dos saturadores das espécies	$^\circ\text{C}$
t	Tempo	s
t_C	Tempo de contato entre o sólido e o fluido	s
V_{cat}	Volume do catalisador	m^3
v	Velocidade intersticial média mássica do fluido	m s^{-1}
W_a	Massa da amostra de catalisador	g
W_{cat}	Massa do catalisador	g
w_i	Fração mássica da espécie na fase gasosa	–
\bar{x}_{Et}	Média aritmética das áreas do etanol	UA
x_i	Fração molar da espécie na fase líquida	–
y_i	Fração molar da espécie na fase gasosa	–
z	Posição axial do reator	m
z_i	Fração mássica da espécie na fase líquida	–
α_i	Fator de resposta para o FID	–
α_i	Primeira constante da capacidade calorífica da espécie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
α_{MT}	Primeiro parâmetro do fator f_{MT}	–
α_{TC}	Primeiro parâmetro do fator f_{HT}	–
β_i	Segunda constante da capacidade calorífica da espécie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$
β_{MT}	Segundo parâmetro do fator f_{MT}	–
β_{TC}	Segundo parâmetro do fator f_{HT}	–
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie	–
γ_i	Terceira constante da capacidade calorífica da espécie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-3}$
γ_n	Coefficiente das premissas nos mecanismos	–

$\Delta C_{p,j}^{\circ}$	Variação 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°	Variação da energia de Gibbs molar padrão da reação	J mol^{-1}
$\Delta H_{\text{des, w}}$	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°	Variação da entalpia molar padrão da reação	J mol^{-1}
Δv_j	Variação do número de mols na reação	–
δ_i	Quarta constante da capacidade caloríf. da espécie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-4}$
ε	Porosidade do leito catalítico	–
ε_i	Porosidade da camada de inerte	–
ε_{Et}	Erro padrão amostral da área do etanol	–
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade da espécie	–
λ	Segundo parâmetro do perfil de desativação inicial	–
κ	Primeiro parâmetro do perfil de desativação inicial	–
μ	Viscosidade dinâmica do fluido	Pa s
μ_i	Viscosidade dinâmica da espécie	Pa s
$v_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico da espécie na reação	–
$v_{j,D}$	Ordem global da reação direta	–
$v_{j,R}$	Ordem global da reação reversa	–
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}
σ_{Et}	Desvio-padrão amostral da área do etanol	UA
$\tau_{C,f}$	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
θ_i	Fração da superfície ocupada com a espécie	–

LISTA DE ABREVIATURAS

AGA	Aktiebolaget Gas Accumulator
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BETE	Bioethanol-To-Ethylene
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
COD	Crystallography Open Database
DFT	Density Functional Theory
DRX	Difração de Raios X
E1	Eliminação monomolecular
E1cb	Eliminação monomolecular de base conjugada
E2	Eliminação bimolecular
EDT	Etapa Controladora da Taxa
EMSO	Environment for Modeling, Simulation, and Optimization
ER	Eley-Rideal
FID	Flame Ionization Detector
FRX	Fluorescência de Raios-X
ICI	Imperial Chemical Industries
LHHW	Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity
MPA	Ácido Molibdo-Fosfórico
NUCAT	Núcleo de catálise
NC	Número de componentes considerados
NE	Número de experimentos
NP	Número de Parâmetros
NR	Número de reações consideradas
NY	Número de variáveis dependentes comparadas
PA	Pró-Análise
PAC	Parâmetro Adimensional Combinado
SAPO	Silico-Alumino-Phosphate
S _N 1	Substituição Nucleofílica de uma única molécula
S _N 2	Substituição Nucleofílica de duas moléculas
STA	Ácido Sílico-Tungstênico
TC	Temperatura de Calcinação
TCD	Thermal Conductivity Detector
TOF	Turnover Frequency
TPA	Ácido Fósforo-Tungstênico
TPD	Dessorção à Temperatura Programada
ZSM	Zeolite Socony Mobil
WHSV	Weight Hourly Space Velocity

Capítulo I

INTRODUÇÃO

Resumo: Neste capítulo, apresenta-se a motivação deste trabalho, por meio da descrição de seu conteúdo, de seus objetivos e da estrutura de apresentação.

1.1 MOTIVAÇÃO

O etileno é um dos produtos químicos mais produzidos no mundo e também uma das mais importantes matérias-primas para a indústria petroquímica. Atualmente, cerca de 75% de produtos petroquímicos são produzidos a partir do etileno, incluindo acetaldeído, ácido acético, óxido de etileno, glicol etileno, etilbenzeno, cloroetanol, cloreto de vinila, estireno, dicloreto de etileno e acetato de vinila. Ele também pode ser usado como uma matéria-prima de polimerização para a produção de uma variedade de produtos químicos orgânicos importantes como o polietileno, cloreto de polivinil, poliestireno, e assim por diante. A produção de etileno é um dos indicadores para medir o nível de desenvolvimento da petroquímica de países de todo o mundo (FERREIRA; ROCHA e SILVA, 2009).

A produção mundial de etileno foi em 2018 cerca de 185 milhões de toneladas e a rota predominante para a produção é o processo de pirólise a vapor, que utiliza como matéria-prima a nafta e frações do gás natural. Este processo é caracterizado por um elevado consumo energético (1073 - 1473 K), rendimentos em torno de 55% e grande emissão de CO₂. Cerca de 99% da produção global de etileno é sintetizada por este método, que produz simultaneamente propileno e uma considerável quantidade de subprodutos (MATACHOWSKI *et al.*, 2012). Nos últimos anos, com a capacidade de produção industrial aumentando a cada ano, a necessidade por combustíveis fósseis também tem aumentado. Inevitavelmente, os combustíveis fósseis continuarão a enfrentar problemas relacionados às suas reservas cada vez mais escassas e o fim de sua extração convencional é inexorável, além dos problemas associados às questões geopolíticas e

ambientais, cada vez mais relevantes e complexas. Por conseguinte, é urgente a busca por fontes alternativas de energia renovável.

Existem várias matérias-primas renováveis para produção de plástico, mas apenas um número limitado de produtos petroquímicos pode ser produzido a partir de biomassa utilizando tecnologias economicamente viáveis (FERREIRA; ROCHA e SILVA, 2009). De acordo com uma pesquisa do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos e a da Comunidade Europeia da Associação da Indústria de Biomassa, as fontes de biomassa são enormes: os Estados Unidos, África, América Latina e Europa são capazes de produzir a energia de $3,8 \times 10^{10}$; $2,1 \times 10^{10}$; $1,9 \times 10^{10}$ e $8,3 \times 10^9$ GJ/ano, respectivamente (BASTIANONI e MARCHETTINI, 1996). O potencial da energia de biomassa da produção mundial em 2050 deve ser algo entre $1,5 \times 10^{11}$ a $4,5 \times 10^{11}$ GJ/ano.

Comparado com o processo de produção de etileno através do petróleo, o processo de desidratação catalítica de etanol de biomassa a etileno tem as seguintes vantagens: a pureza do etileno é elevada; o custo de separação e purificação do etileno é muito baixo; o investimento é pequeno; o período de construção é curto; os retornos são rápidos; as matérias-primas estão facilmente disponíveis; não é limitado pela distribuição de recursos; pode promover o desenvolvimento da economia cíclica; tecnologias ou equipamentos complexos não são necessários e o processo ainda tem potencial para ser melhorado. Na situação dos recursos fósseis se tornando cada vez mais escassos, o uso do etanol para a produção de plástico tem um grande potencial de desenvolvimento e amplas perspectivas de aplicação (SHEEHAN, 2000).

Foi em 1797 que químicos holandeses observaram a formação de um gás na passagem de etanol sobre alumina. Esta substância gasosa, quando reagia com cloro, formava um produto oleoso que é hoje chamado dicloroetano. Esse gás foi chamado de olefina (JEWUR, 1984). Já o processo de produção industrial de etileno pela desidratação catalítica do etanol é conhecido desde 1913 (FAN; DAI e WU, 2013). Estudos fundamentais nessa área foram realizados nos anos 60 a 80, visando, por exemplo, elucidar o mecanismo da reação (ARAI *et al.*, 1967). Tal método tem despertado a atenção do mundo e o etanol é considerado um dos mais importantes recursos energéticos renováveis (GEORGE; SARA e AVELINO, 2006). Nesse cenário o Brasil é destaque por ser um dos líderes na produção do etanol a partir da cana-de-açúcar, sendo o segundo

maior produtor mundial (HIRA e OLIVEIRA, 2009). Além disso, o etanol proveniente da cana-de-açúcar tem o melhor rendimento em relação à área cultivada entre todas as espécies vegetais. Por exemplo, em 1 ha de cana-de-açúcar se produz 3.590 kg de etanol, já a mesma área cultivada com milho produz no máximo 1.546 kg. Portanto, a produção de etileno no Brasil via desidratação de etanol da cana-de-açúcar é uma realidade viável atualmente do ponto de vista econômico e logístico (GOLDEMBERG *et al.*, 2004).

O custo da produção de etileno pela tecnologia de desidratação catalítica do etanol depende principalmente do preço da matéria-prima. O etanol puro é relativamente caro e o preço do etileno renovável não é competitivo com o etileno petroquímico. O preço em 2017 do etanol foi de US\$ 472 por tonelada, enquanto que a produção de etileno petroquímico custa cerca de 600-1300 US\$/ton. Se a biomassa é utilizada como matéria-prima para a produção de etanol, ela representa cerca de 60% dos custos operacionais. Por sua vez, o custo do etanol representa cerca de 60-75% do custo da produção de etileno, dependendo da região. Os custos de produção do etileno renovável são, relativamente, muito baixos no Brasil e na Índia (a partir de cana-de-açúcar, 1200 US\$/t de etileno renovável), enquanto que os custos são mais elevados nos Estados Unidos (de milho, 2000 US\$/t) e na União Europeia (de beterraba açucareira, 2600 US\$/t). O custo da produção chinesa de etileno renovável a partir de sorgo doce está em cerca de 1700 US\$/t, conforme relatado pela Agência Internacional de Energia Renovável em 2009 (BROEREN, 2013).

O primeiro processo industrial de desidratação catalítica do etanol foi implementado por *Elektrochemische Werke GmbH (Bitterfeld, Alemanha, 1913)* em um reator tubular isotérmico sobre um catalisador de alumina (MORSCHBACKER, 2009). No entanto, a primeira produção em larga escala foi iniciada pela empresa *Braskem* em Triunfo-RS (Brasil), com uma capacidade nominal de produção de 200.000 toneladas de etileno por ano (MAIA *et al.*, 2016a). Para uma planta da empresa *Solvay* a empresa *Halcon/SD* projetou o seu primeiro processo em 1960, operando em um reator adiabático multicamada e utilizando um catalisador de Al_2O_3 -MgO/SiO₂ (*SynDol*) (TSAO e ZASLOFF, 1979). A empresa *Petrobras* desenvolveu uma tecnologia envolvendo vários reatores de leito fixo adiabáticos em paralelo com um catalisador aluminossilicato. Essa tecnologia tornou possível elevar a conversão para 98%, superando a conversão de 93% alcançada com um reator de leito fixo isotérmico semelhante (BARROCAS; SILVA e

ASSIS, 1980). A empresa *Dow Chemical* (Estados Unidos), em colaboração com a empresa *Mitsui* (Japão), formou uma *joint venture* para a construção de um polo alcoolquímico integrado no Brasil a partir de um investimento de 400 milhões de dólares. Essa planta instalada em Santa Vitória-MG incluirá uma planta que produz 240 milhões de litros de etanol e 100 mil toneladas de biopolietileno por ano (YAKOVLEVA *et al.*, 2016).

O processo de desidratação catalítica de etanol ao etileno normalmente inclui duas seções: a seção de reação de desidratação de etanol e a seção de purificação do etileno. A carga é vaporizada, aquecida em um forno e é enviada à seção de reação. O efluente do reator, constituído principalmente de etileno e água, é enviado à seção de *Quench*, em que ocorre a condensação da água, que é removida no efluente aquoso, assim como alguns hidrocarbonetos polares condensáveis. O etileno bruto, que sai do topo desta torre, é enviado à seção de lavagem, para remoção de ácidos e outros componentes solúveis em água, seguindo então para o leito de secagem, para remoção da umidade residual, dando origem ao etileno grau químico. A remoção dos contaminantes remanescentes é feita pela seção de destilação, que dá origem ao etileno grau polímero, que é enviado, finalmente, às unidades de polimerização, que produzem o plástico “verde” (MORSCHBACKER, 2009). Um esquema simplificado do processo pode ser observado na Figura 1.1.

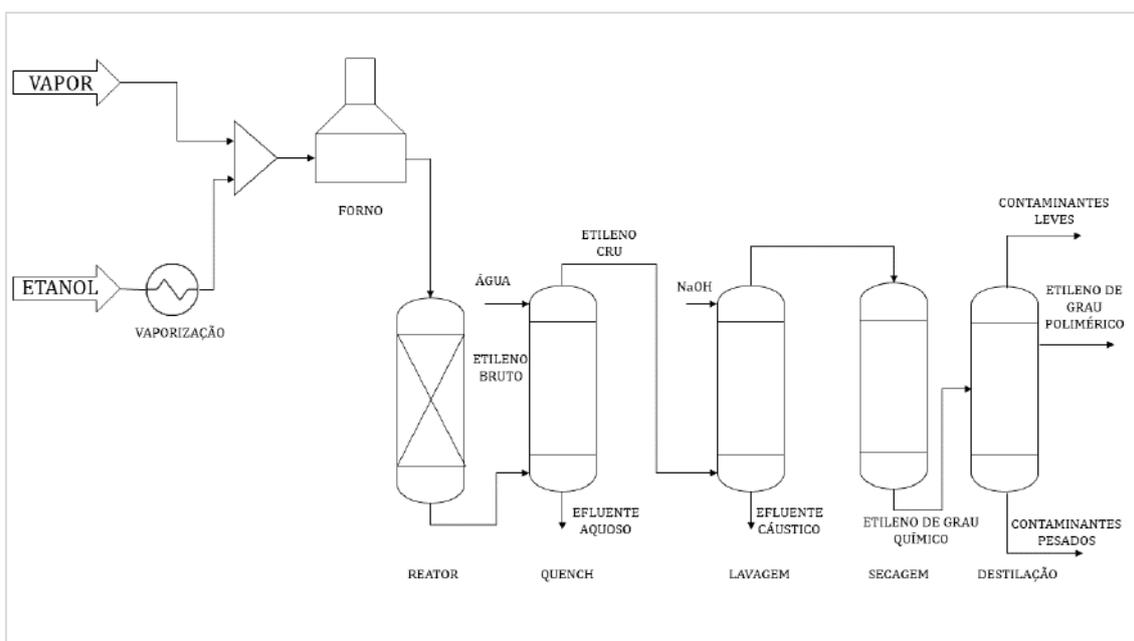


Figura 1.1 – Esquema simplificado do processo de desidratação catalítica do etanol.

O polietileno via etanol recebeu os certificados de fonte renovável pela comprovação da natureza renovável do plástico “verde”. Fato explicado porque todos os átomos de carbono do etileno, que acabam formando o polietileno, provêm do CO₂ atmosférico, que foi fixado pela cana-de-açúcar durante seu crescimento no campo (CARMO; BELLOLI e MORSCHBACKER, 2012). Esta propriedade permite a determinação do teor de biocarbono (*biobased content*) de bioplásticos utilizando métodos padronizados (ASTM INTERNATIONAL, 2016).

O processo reacional ocorre através da desidratação do etanol sob a condição de temperatura adequada e assistida por catalisadores geralmente ácidos, sendo os mais comuns os baseados em aluminas. A faixa de temperatura da reação é de 573 a 773 K, a de pressão é de 1 a 10 atm e a concentração do etanol alimentado em torno de 95% (m/m), sendo o etileno obtido com seletividade na faixa de 95 a 99%, com conversão do etanol de 98 a 99% (ZHANG *et al.*, 2008).

Uma característica inerente ao processo é a desativação do catalisador, que ocorre em função da deposição de coque, levando à necessidade de ciclos de regeneração do catalisador, sendo o tempo de campanha dependente das condições operacionais do processo. De fato, as condições operacionais do processo são de extrema importância para a otimização da produção de etileno, aliado à possibilidade de atenuar o fenômeno da desativação catalítica. Entretanto, o fenômeno da desativação é pouco estudado no âmbito da modelagem de processos e, para o caso de um reator industrial, o planejamento do tempo de campanha do catalisador está diretamente ligado à cinética de desativação (GAYUBO *et al.*, 2001).

Pesquisas sistemáticas sobre os fatores que influenciam o funcionamento do processo de desidratação de etanol ao etileno, incluindo temperatura de reação, pressão e queda de pressão operacional, tempo de residência, teor de água na matéria-prima de etanol, e assim por diante, têm sido realizadas em sua maioria de cunho puramente experimental em escala laboratorial (PEARSON, 1983). Observa-se um aumento considerável do número de artigos nesta área, conforme ilustrado na Figura 1.2. Além disso, houve recentemente revisões relacionadas com a desidratação do etanol com etileno (MOHSENZADEH; ZAMANI e TAHERZADEH, 2017; YAKOVLEVA *et al.*, 2016; ZHANG e YU, 2013).

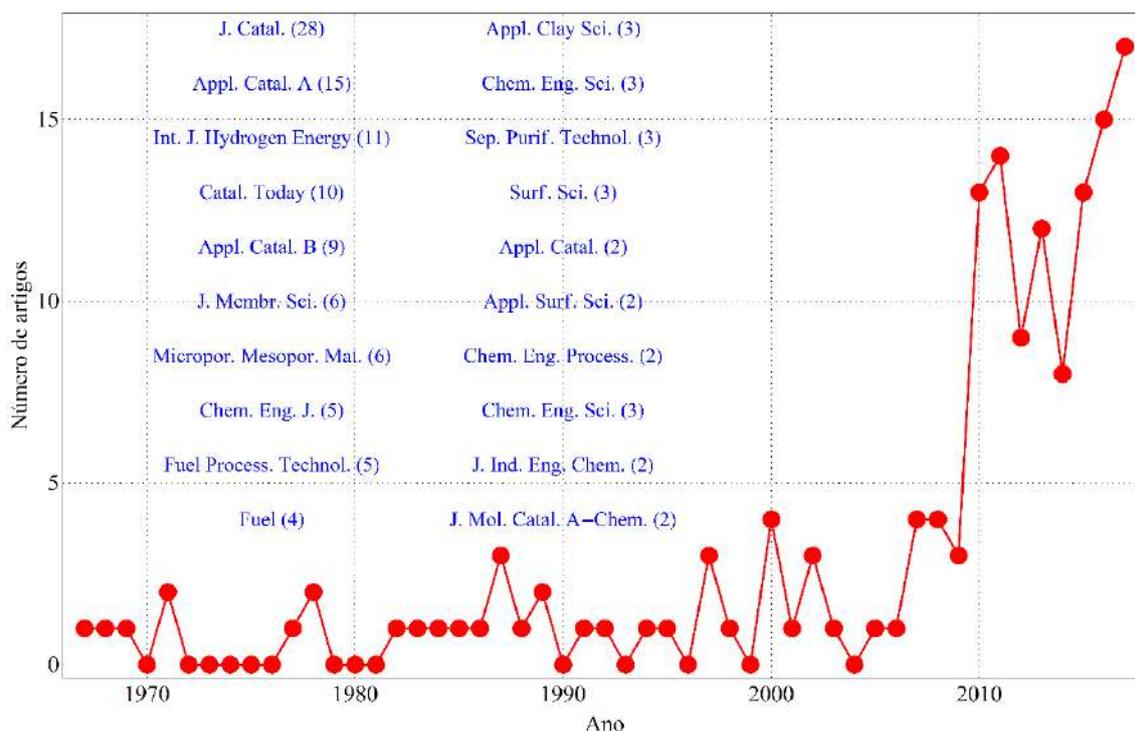


Figura 1.2 – Artigos selecionados no banco de dados do portal “Web of Science” contendo no “Title” ou “Abstract” ou “Keywords” as palavras “dehydration” e “ethanol” e “ethylene”.

Os trabalhos mais recentes sobre o tema têm incidido sobre o aperfeiçoamento e compreensão do processo através de uma modelagem matemática rigorosa, incluindo a análise dos reatores em escala comercial, a simulação, controle e otimização do processo (DEMUNER *et al.*, 2019; MAIA *et al.*, 2016a, 2018).

Na era da transição de recursos petrolíferos para renováveis, a desidratação catalítica de etanol de biomassa para o etileno é um processo químico muito promissor. A principal contribuição almejada neste trabalho está associada ao desenvolvimento de modelos matemáticos fenomenológicos que tenham a capacidade de descrever e otimizar a configuração do processo reacional de desidratação catalítica do etanol, permitindo o projeto ótimo de plantas industriais e melhorias nas plantas existentes em qualquer escala. Essas contribuições têm como cerne o apoio à tomada de decisão no nível tático via obtenção de melhores parâmetros operacionais quanto a nível estratégico via análises de viabilidade econômica.

1.2 OBJETIVOS

O principal propósito desta tese é o desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevam o processo de desidratação do etanol a etileno para serem aplicados na simulação e otimização da produção de etileno em escala industrial.

Dentro desse escopo, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Propor modelos cinéticos baseados em etapas elementares envolvendo as principais reações catalisadas e para a desativação do catalisador devido à deposição de coque;
- ✓ Desenvolver um planejamento fatorial de experimentos que contemple variações de temperatura de reação, tempo de residência e razão etanol/água na corrente de alimentação;
- ✓ Sintetizar o catalisador a base de alumina com as melhores propriedades anfóteras no NUCAT - Núcleo de Catálise - da COPPE/UFRJ;
- ✓ Caracterizar as propriedades físico-químicas do catalisador quanto à composição química, estrutura cristalográfica, área específica e natureza dos sítios;
- ✓ Avaliar a atividade (conversão de etanol), seletividade (a etileno) e estabilidade (desativação) do catalisador na reação de desidratação de etanol a etileno em uma unidade catalítica experimental no NUCAT;
- ✓ Propor um planejamento fatorial de experimentos para que futuros estudos cinéticos possam obter as taxas reacionais experimentais em escala laboratorial;
- ✓ Realizar um tratamento estatístico dos dados industriais disponibilizados por uma empresa nacional que produz etileno renovável;
- ✓ Estimar parâmetros do modelo cinético de desidratação de etanol para as principais reações;
- ✓ Estudar a cinética de desativação do catalisador a partir das evidências obtidas nas etapas anteriores e de experimentos específicos de desativação;

- ✓ Estimar os parâmetros dos modelos cinéticos de desativação catalítica;
- ✓ Comparar a predição dos modelos propostos com os dados experimentais obtidos nas diferentes condições operacionais;
- ✓ Modelar matematicamente os reatores catalíticos em leito fixo para a desidratação de etanol em escala industrial;
- ✓ Buscar a concordância do modelo obtido com os dados em escala industrial via estimação dos parâmetros cinéticos e de transporte;
- ✓ Simular computacionalmente o processo completo de produção de etileno renovável a partir do fluxograma proposto;
- ✓ Avaliar a viabilidade técnica-econômica do processo em escala industrial a partir de uma capacidade nominal já existente;
- ✓ Realizar uma análise de sensibilidade das variáveis de otimização na função objetivo proposta;
- ✓ Otimizar economicamente o processo considerando os custos operacionais (i.e., combustível nos fornos, vapor de média, separação dos produtos e matéria-prima).

Como resultado geral desses objetivos específicos, um modelo matemático fenomenológico de um reator catalítico em leito fixo para a desidratação de etanol foi implementado em um código computacional eficiente, capaz de simular plantas industriais de produção otimizada de etileno renovável.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A estrutura da Tese, dividida em 6 capítulos, é descrita nos parágrafos a seguir:

O Capítulo 1 apresenta um panorama no qual o processo de desidratação catalítica de etanol está inserido, apontando as motivações para o estudo desse tema e correlacionados, e elencando todos os objetivos dessa obra.

No Capítulo 2 é apresentado o estado da arte com relação aos aspectos e contextualização dos catalisadores utilizados no processo analisado. Posteriormente, é

elaborado um breve resumo sobre os mecanismos reacionais e os modelos cinéticos descritos na literatura especializada. Em sequência, é apresentada uma breve descrição dos reatores industriais utilizados e como se tem aplicado a simulação e otimização de processo para essa temática. Uma revisão sobre procedimentos usados no monitoramento de processos industriais é apresentada. Por fim, é registrado as principais premissas associadas à engenharia econômica.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e os métodos utilizados na unidade de escala laboratorial, descrevendo a síntese e a caracterização da alumina por meio de diferentes temperaturas de calcinação, planejamento, procedimento e execução dos experimentos, assim como o condicionamento da unidade e equipamentos utilizados.

No Capítulo 4, apresentam-se os mecanismos reacionais propostos, duas abordagens para a modelagem cinética, a modelagem dos reatores em escala laboratorial e industrial e uma descrição dos procedimentos estatísticos relacionados ao tratamento dos dados e à estimação dos parâmetros. A metodologia de avaliação econômica do processo é apresentada.

No Capítulo 5 são discutidos resultados para a caracterização e estabilidade da alumina em escala laboratorial. Posteriormente, a qualidade da predição e dos parâmetros do modelo em escala industrial é discutida. Por fim, os resultados para a simulação do processo completo, além da análise e otimização econômica são apresentados.

Finalmente, no sexto e último capítulo estão presentes as principais conclusões desta tese e as propostas para trabalhos futuros relacionados. Na sequência, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas e os anexos desenvolvidos.

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Resumo: Neste capítulo, apresenta-se uma revisão da literatura sobre o contexto no qual está inserida a desidratação catalítica do etanol. São discutidos os aspectos com relação aos principais catalisadores utilizados, mecanismos de reação e modelos cinéticos propostos, reatores industriais, a simulação, monitoramento e otimização do processo e, por fim, premissas da engenharia econômica utilizada.

2.1 CATALISADORES

A desidratação de etanol para o etileno é geralmente uma reação catalisada de caráter ácido. Diferentes catalisadores têm sido pesquisados e desenvolvidos como sílica modificada, alumina ativada, óxido de silício, óxido de magnésio, óxido de zircônio, fosfato, fosfato de cálcio, aluminatos de zinco, heteropolisais, peneira molecular, etc. Esses podem ser resumidos em quatro categorias: ácido fosfórico, heteropoliácido, peneiras moleculares e óxidos diversos (FAN; DAI e WU, 2013).

2.1.1 CATALISADORES À BASE DE ÁCIDO FOSFÓRICO

O primeiro catalisador usado em equipamentos industriais para a desidratação catalítica do etanol foi o catalisador de ácido fosfórico, em 1930, desenvolvido pela *British Imperial Chemical* (ICI), em que a sílica era impregnada com ácido fosfórico. PEARSON *et al.*, (1981) analisaram a reação para diferentes temperaturas, concentrações do álcool, tempo de residência e o tempo de regeneração do catalisador com ácido fosfórico. O etileno da reação de desidratação de etanol com o catalisador de ácido fosfórico tem alta pureza; no entanto, o catalisador é facilmente desativado pela deposição de coque e requer cerca de um mês para regenerar.

2.1.2 CATALISADORES HETEROPOLIÁCIDO

Heteropoliácido é o termo geral de um multiácido contendo oxigênio como átomo central entre átomos do bloco p da tabela periódica como P, Si, Ge, Fe e Co e átomos do tipo metal como Mo, W, V e Nb. Esses catalisadores podem ser utilizados como um ácido ou um catalisador de oxidação-redução e podem ser empregados tanto em reações homogêneas quanto heterogêneas (WANG *et al.*, 2007).

VÁZQUEZ *et al.* (2000) prepararam fósforo-molibdato e ácido fósforo-tungstênico suportados em SiO₂ e os usaram em uma reação de desidratação em fase líquida (etanol a 96% em massa) a 293 K por 72 h. Verificaram que o catalisador pode ser separado do sistema por meio de centrifugação. O catalisador utilizado por várias vezes ainda tinha uma alta atividade catalítica e os resultados de caracterização mostraram que não há basicamente diferença na estrutura do catalisador utilizado e do catalisador original.

HABER *et al.* (2002) adicionaram K e Ag ao ácido fósforo-tungstênico (K_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ e Ag_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀) suportados em SiO₂ sob as condições de pressão atmosférica e temperatura de 398-773 K. Quando a temperatura foi inferior a 523 K, o produto principal em Ag_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀/SiO₂ foi etileno, e o rendimento aumentou até cerca de 45% com o aumento de temperatura. Para a temperatura entre 523 e 573 K, o produto principal é o acetaldeído. Depois de atingir mais de 673 K, o rendimento de etileno aumentou até cerca de 70%. A atividade do K_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀/SiO₂ é baixa, próxima da atividade de desidratação utilizando SiO₂.

VARISLI; DOGU e DOGU (2007) investigaram as reações de desidratação do etanol (etanol 5% em massa e restante gás He) em três tipos de catalisadores heteropoliácidos: ácido fósforo-tungstênico (TPA), ácido sílico-tungstênico (STA) e ácido molibdo-fosfórico (MPA) com temperatura variando de 413 a 523 K, e os resultados mostraram que o vapor de água reduziu a atividade dos catalisadores, gerando éter etílico quando a temperatura estava abaixo de 453 K. Já o rendimento para etileno atingiu cerca 77%. A atividade de três catalisadores heteropoliácidos em ordem decrescente foi STA > TPA > MPA.

O catalisador de heteropoliácido utilizado para a desidratação do etanol com etileno tem as vantagens de uma baixa temperatura de reação, mas a taxa de conversão de etanol é relativamente baixa e possuem alto custo de preparação. Assim, é necessário um estudo mais aprofundado sobre esses catalisadores.

2.1.3 CATALISADORES DO TIPO PENEIRAS MOLECULARES

Uma peneira molecular tem a estrutura de poros regulares, propriedades ácido-base e grande área específica que pode ser utilizada como material adsorvente ou material catalítico, além de muitos outros campos. Desde a década de oitenta, pesquisadores aplicam as peneiras moleculares como catalisadores para a reação de desidratação do etanol a etileno, principalmente, utilizando as peneiras moleculares do tipo ZSM-5 e Si-Al-fosfato (SAPO), das quais o tipo mais estudado é o ZSM-5. A série SAPO tem apresentado bons resultados, para a reação de desidratação do metanol a olefinas por isso tem atraído a atenção de muitos pesquisadores (LI; JIN e YANG, 2009).

Catalisador do tipo ZSM-5

Na década de setenta, ARGAUER e LANDOLT (1972) e DWYER e JENKINS (1976) sintetizaram com êxito a peneira molecular ZSM-5. A ZSM-5 tem duas dimensões de estrutura - tamanho do anel de abertura - (0,53-0,56 nm × 0,51-0,55 nm), sendo então um catalisador que apresenta seletividade por forma (OLSON *et al.*, 1981).

HAO (1985) estudou a reação de desidratação em zeólita ZSM-5 com etanol diluído (20% v/v) e verificou que quando a temperatura de reação era de 672 K, a conversão de etanol foi de cerca de 99%, com a seletividade de cerca de 80%. Contudo, quando a temperatura da reação era de 571 K, a conversão de etanol diminuiu para cerca de 42%, com uma seletividade de cerca de 72%.

LE VAN MAO e DAO (1987) estudaram a reação de desidratação catalítica do etanol em zeólita ZSM-5 modificada com zinco e manganês e verificaram que quando a temperatura era de 673 K com velocidade espacial de 2,5 h⁻¹ e teor de etanol na matéria-prima de 75%, a taxa de conversão de etanol foi de 99% e o rendimento em olefinas (C2 ~ C4) foi de 94%, sendo principalmente etileno.

LE VAN MAO; NGUYEN e MCLAUGHLIN (1989) apresentaram uma desidratação do etanol usando o catalisador de zeólita HZSM-5 para gerar etileno, que foi chamado de B.E.T.E. (Bioethanol-to-ethylene). A concentração do etanol na alimentação foi de 15% (v/v) e quando a temperatura de reação atingiu 673 K, a taxa de conversão foi de 96% e a seletividade 49%.

BUN *et al.* (1990) utilizaram a zeólita ZSM-5 modificada com H e Cu (separadamente) e os resultados mostraram que ocorre uma efetiva desidrogenação do etanol catalisada por HZSM-5, enquanto que etanol sobre zeólita Cu-ZSM-5 oxidava gerando CO₂ e CO.

PHILLIPS e DATTA (1997) estudaram a reação de desidratação em HZSM-5 sob condições de pressão abaixo de 0,07 MPa e temperatura inferior a 473 K, usando uma solução aquosa do etanol na concentração volumétrica de 80% até 100% foi verificada a deposição de carbono sobre o catalisador HZSM-5, sendo que a água ajuda a melhorar a atividade do catalisador e inibir a deposição de carbono. As conclusões foram que a reação deve ser realizada a uma temperatura mais elevada e que o catalisador é facilmente desativado. Para resolver os problemas acima mencionados, outros pesquisadores modificaram a zeólita ZSM-5 com o tratamento de água quente, troca de íons, impregnações e outros métodos.

TAKAHARA *et al.* (2005) pesquisaram a reação da desidratação do etanol a etileno em diferentes catalisadores sólidos ácidos, incluindo mordenita, zeólita ZSM-5, zeólita do tipo Beta e compostos aluminossilicatos. Os resultados mostraram que a atividade do catalisador estava relacionada com o número de sítios ácidos e a mordenita apresentou relativamente uma maior atividade catalítica para a desidrogenação do álcool.

RAMESH *et al.* (2010) utilizaram o método de impregnação para preparar o catalisador HZSM-5 modificado com P. O teste de desidratação catalítica do etanol foi feito em diferentes temperaturas variando de 523 a 723 K. A atividade catalítica foi influenciada pelo teor de P, temperatura de reação e velocidade espacial, sem desativação durante 200 h; a uma temperatura de 623 K, utilizou-se a solução de etanol com uma concentração de 10% como matéria-prima e a seletividade foi superior a 98%; os resultados de caracterização do catalisador mostraram que a adição de P diminuiu a acidez de ZSM-5.

Catalisador da série SAPO

LOK *et al.* (1984) desenvolveram uma série de peneiras moleculares de Si-Al-fosfato (SAPO-n). A composição da série de peneiras moleculares pode mudar numa vasta gama e o conteúdo de silício muda com as condições de síntese. Na série SAPO, as peneiras moleculares SAPO-34 o diâmetro do orifício está entre 0,43 e 0,50 nm, mostrando excelente desempenho catalítico nas reações de metanol-olefina (MTO) (DJIEUGOUE; PRAKASH e KEVAN, 2000).

WANG; LI e FAN (1992) pesquisaram a reação de desidratação de etanol em uma peneira molecular SAPO-34 sob as condições de velocidade espacial de 2 h⁻¹ e temperaturas de 493-593 K. Os resultados mostraram que quando a temperatura de reação era superior a 533 K, a taxa de conversão de etanol era de cerca de 90% e a seletividade era de cerca de 99%. O éter etílico foi gerado quando a temperatura da reação estava abaixo de 533 K ou a velocidade espacial era maior. Sob essas condições de reação a atividade catalítica de SAPO-34 foi melhor do que a de ZSM-5.

DAHL *et al.* (1999) estudaram a reação de desidratação do etanol em SAPO-34 sob condições de temperatura de 673 K, para uma razão de massa de etanol/água igual a 1, pressão parcial de etanol 0,4 MPa (gás portador Ar) e velocidade espacial de 16,7 h⁻¹. Os autores observaram que o processo de conversão do etanol a etileno não é limitado por difusão externa nessas condições de reação.

ZHANG *et al.* (2008) compararam a atividade e a estabilidade de quatro tipos de catalisadores na reação de desidratação de etanol a etileno: γ -Al₂O₃, HZSM-5 (Si/Al = 25), SAPO-34 e NiAPSO-34 e encontraram que a atividade dos catalisadores em ordem decrescente foi HZSM-5 > NiAPSO-34 > SAPO-34 > γ -Al₂O₃ (condição da reação: temperatura 723 K (γ -Al₂O₃), 573 K (HZSM-5) e 623 K (SAPO-34 e NiAPSO-34). No teste de estabilidade por 100 h, SAPO-34 e NiAPSO-34 têm a maior estabilidade. Segundo os autores, o NiAPSO-34 é o mais adequado para a desidratação catalítica do etanol a etileno.

ZHOU *et al.* (2011) estudaram a desidratação do etanol (concentração em massa da matéria-prima 99,7%) no catalisador composto de SAPO-11/HZSM-5 e verificaram que o aumento da acidez do catalisador aumentou a taxa de conversão de etanol. Quando

a pressão foi de 0,1 MPa, temperatura de 513 K e velocidade espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ a taxa de conversão de etanol foi de 99,19% e a seletividade foi de 98,77%. Quando a taxa de conversão de etanol e a seletividade atingiram ambos 99%, a temperatura de reação do catalisador foi 60 K inferior à dos catalisadores HZSM-5 e SAPO-11.

A atividade da reação de desidratação catalítica do etanol para vários tipos de peneiras moleculares não é muito elevada, sendo sua atividade melhorada através de um aumento na sua acidez superficial e no tamanho dos poros via estrutura modificada. Em comparação com a atividade de catalisadores à base de alumina ativada, o catalisador de peneira molecular modificado tem uma atividade mais elevada e a sua temperatura de reação é mais baixa, podendo catalisar uma solução aquosa de etanol de baixa concentração. No entanto, a peneira molecular é menos estável, podendo ser facilmente desativada, gerando custos elevados de regeneração, além de ter um processo de preparação complicado, tecnicamente distante ainda de ser aplicável para a produção industrial em larga escala.

2.1.4 CATALISADORES ÓXIDOS

O catalisador de óxido para a desidratação de etanol é representado tipicamente por uma alumina ativada, sendo atualmente o mais utilizado em escala industrial. Há muito tempo já se sabe que a alumina pode ser utilizada para a reação de desidratação de álcoois, além de outras reações químicas tais como isomerização, alquilação e craqueamento catalítico (PINES e HAAG, 1960).

Em 1950, houve uma grande quantidade de unidades de produção de etileno via desidratação do etanol construídas na Ásia e na América do Sul, principalmente com sílica ou alumina como catalisadores. A comparação dos dois catalisadores mostra que a desativação do catalisador de sílica é mais intensa do que do catalisador de alumina, enquanto que o etileno produzido com catalisadores de alumina tem menor pureza, cerca de 96% a 97% (CHEN *et al.*, 2016).

Em 1960, quando *ABB Lummus Global* construiu a planta industrial de etanol a etileno na Índia, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi utilizado como catalisador e a taxa de conversão foi até 99% e o rendimento de etileno 94% ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trata-se de uma fase meta estável de estrutura cristalina cúbica de face centrada, tal que os íons Al^{3+} estão ordenados simetricamente

em dois terços dos interstícios octaédricos e coordenados a seis íons de oxigênio) (ZHANG e YU, 2013). Já na década de oitenta, *American Halcon Scientific Design Inc.* desenvolveu com sucesso um novo tipo de catalisador “multióxido” com os principais componentes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{SiO}_2$, que foram nomeados como catalisadores *SynDol* e utilizados em temperatura de reatores industriais de leito fixo, tendo como resultado uma taxa de conversão de etanol de 97% a 99%, seletividade em torno de 97% e o ciclo do catalisador foi entre 8 e 12 meses (ZHANG e YU, 2013).

ROCA *et al.* (1969) estudaram a reação de desidratação de etanol catalisada por Si-Al e encontraram que o etileno foi o principal produto, seguido pelo éter etílico.

KOCHAR; MERIMS e PADIA (1981) investigaram a reação de desidratação de etanol a etileno utilizando o catalisador *SynDol* e verificaram que o aumento da temperatura da reação foi favorável à melhoria da seletividade para etileno.

EZZO; YOUSEF e MAZHAR (1983) estudaram a reação de desidratação do etanol sobre o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e verificaram que o principal produto gasoso foi etileno e os produtos líquidos foram principalmente água, éter etílico e uma pequena quantidade de acetaldeído e acetona. A adição de Cr_2O_3 melhorou a atividade do catalisador para desidratação de etanol e a taxa de geração de etileno sobre a superfície do catalisador foi mais rápida a 673 K.

KOJIMA *et al.* (1981) verificaram que aumentam a taxa da reação de desidratação do etanol e a seletividade para o etileno com a adição de pequenas quantidades de Ca, Mg ou fosfato de Zn em alumina.

EL-KATATNY *et al.* (2000) pesquisaram a reação de desidratação do etanol a etileno sobre o catalisador $\text{Fe}_y\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ e os resultados mostraram que não houve aumento na taxa de conversão, mas houve melhora da seletividade em relação à alumina pura.

YU e LIU (1995) desenvolveram um catalisador esférico com alumina como componente principal (NC1301) e colocaram em prática na produção industrial da *Changzhou Chemical Factory*. Os resultados mostraram que quando a temperatura de reação foi entre 623 e 713 K, pressão máxima de 0,3 MPa, a taxa de conversão foi entre

99,5% e a seletividade foi de 99,6%, com um ciclo de vida de 12 a 18 meses e de 1 a 2 regenerações do catalisador durante esse período.

CHEN *et al.* (2007) realizaram a desidratação de etanol em $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ depositado em um reator de microcanais, obtendo uma taxa de conversão de 99,96% e uma seletividade de 99,4%, mostrando que a adição de TiO_2 contribuiu para melhora tanto da taxa de conversão e quanto seletividade. No entanto, estudos em relação à estabilidade desse catalisador não foram avaliados neste trabalho.

LI *et al.* (2007) investigaram o desempenho da alumina ativada na reação de desidratação do etanol em um reator tubular de leito fixo. Quando a concentração em volume do etanol muda de 50% a 100%, a taxa de conversão aumentou de 88% para 98% e a seletividade foi no máximo 98%.

Os catalisadores à base de alumina têm boa estabilidade e produzem alta pureza do etileno. Mas a concentração do etanol não deve ser demasiadamente baixa, pois a reação de desidratação de etanol nessa situação exigirá maior temperatura e maior tempo de residência, o que por sua vez conduz a um aumento do consumo de energia. Na Tabela 2.1 é apresentado um resumo com as principais características dos catalisadores utilizados na desidratação do etanol.

Tabela 2.1 – Resumo das características dos catalisadores mais utilizados

Tipo	Exemplares	Conv. /Selet. (%)	T/P (K/atm)	Vantagens	Desvantagens
Ácido fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Si}$	—	—	Alta Pureza	Baixa estabilidade; Baixo uso
Hetepoliácido	TPA; STA; MPA/ SiO_2	77/98	413- 523/1	Baixa temperatura de reação	Baixa conversão; Alto custo
Peneiras moleculares	ZSM-5; SAPO	99/98	523- 723/1	Atividade elevada;	Baixa estabilidade; Preparação complexa
Óxidos	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - MgO/SiO_2 ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$; $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99/99	623- 743/1	Alta Pureza; Boa estabilidade	Alta temperatura; Tempo de residência alto

É possível notar um número grande de trabalhos de avaliação catalítica, buscando-se catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis, porém sem necessariamente buscar-se um mecanismo reacional, tão pouco um modelo cinético para as reações.

2.2 MECANISMOS DE REAÇÃO

Desde meados do século 20, muitos pesquisadores têm realizado estudos sobre o mecanismo de reação da desidratação do etanol com diferentes catalisadores, incluindo alumina ativada (KNÖZINGER; BÜHL e KOCHLOEFL, 1972; SHI e DAVIS, 1995), fosfato (HENNE e MATUSZA, 1944), óxido de magnésio (TAKEZAWA; HANAMAKI e KOBAYASHI, 1975), peneiras moleculares (CHIANG e BHAN, 2010; COSTA *et al.*, 1985) e heteropoliácido (OKUHARA *et al.*, 1989; SAITO e NIYAMA, 1987), mas até agora, ainda não houve consenso e a pesquisa neste campo continua.

Além do principal produto, o etileno, e do subproduto principal, éter etílico, a reação de desidratação do etanol também pode gerar uma pequena quantidade de subprodutos, como o acetaldeído (DÖMÖK *et al.*, 2007), hidrocarbonetos (metano, etano, propileno, butenos, etc.) (RAJAKUMAR; REDDY e ARUNAN, 2003) e compostos leves (CO₂, CO, H₂, etc.) (GALVITA *et al.*, 2001) entre outros.

Como a quantidade de outros subprodutos é pequena, a maior parte dos mecanismos estudados para a reação de desidratação do etanol considera apenas, a geração de etileno e éter etílico, que pode ser resumida como três tipos de rotas: (1) reações paralelas, (2) reações em série (3) reações em série e paralelas. A principal controvérsia é se o etileno é gerado diretamente a partir de etanol ou indiretamente através do éter etílico, ou ambas as rotas coexistem, tal como é apresentado na Figura 2.1 (BREY e KRIEGER, 1949):

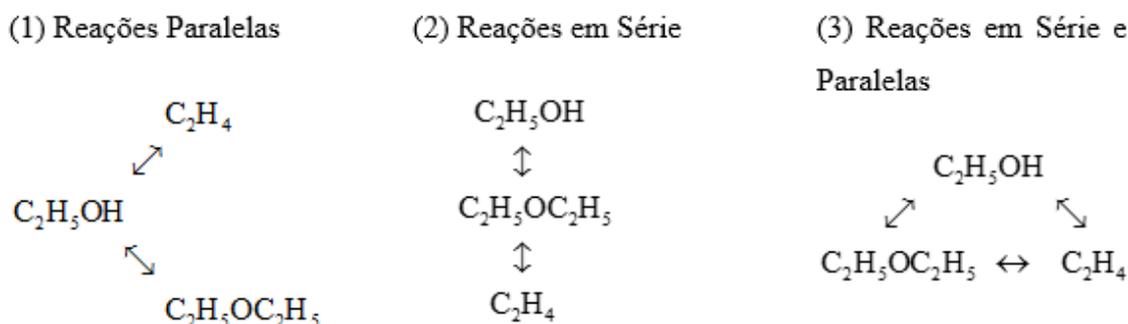


Figura 2.1 – As principais rotas de reação no processo de desidratação do etanol.

Essas rotas referem-se a três reações reversíveis, a saber, desidratação intramolecular do etanol a etileno, desidratação intermolecular do etanol a éter etílico e desidratação do éter etílico a etileno. Um estudo de GOLAY; DOEPPER e RENKEN

(1998) forneceu uma explicação para o fenômeno dinâmico do crescimento da taxa de desidratação do etanol (chamado efeito de parada), observado quando a alimentação de etanol foi periodicamente substituída por uma corrente de gás inerte. Houve a hipótese de que existem três compostos na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: um precursor de etileno ligado a sítios ácidos, um inibidor de processo que se liga a sítios básicos e que desorve facilmente sob a ação de um gás inerte e um composto que se acumula lentamente na superfície do catalisador durante a reação e é removido apenas acima de 673 K. Outro fator significativo na atividade desses catalisadores é a estrutura porosa, tal que CHIANG e BHAN (2010) demonstraram que zeólitas com canais estreitos são favoráveis à formação de etileno, uma vez que a desidratação do etanol sobre tais catalisadores prossegue através do mecanismo monomolecular. Em catalisadores com um tamanho de poro grande, em que não existem limitações estéricas para dimerização de etanol, ocorre a desidratação bimolecular do etanol para éter etílico.

2.3.1 DESIDRATAÇÃO INTRAMOLECULAR DO ETANOL

Existem três tipos principais de mecanismos para a reação de desidratação catalítica do etanol a olefina sob diferentes condições de reação, nomeadamente, os mecanismos E1, E2 e E1cB, como mostrado na Figura 2.2 a seguir:

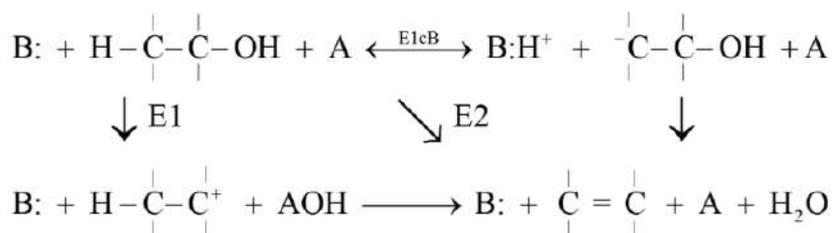


Figura 2.2 – Mecanismo da desidratação intramolecular do etanol.

Na Figura 2.2, A e B são os sítios ácido e básico do catalisador, respectivamente, (:) pares de elétrons, (+) carga positiva e (-) carga negativa. As reações E1, E2 e E1cB são reações de eliminação e competitivas. A reação E1 é uma reação de eliminação de uma única molécula, gerando um intermediário carbocátion, com velocidade de reação controladora de primeira ordem, perdendo rapidamente β -hidrogênio e gerando a olefina. A reação E2 é uma reação de eliminação bimolecular, concluída em uma etapa. A reação E1cB é uma reação de eliminação de base conjugada de uma única molécula. No processo de reação, o sítio nucleofílico primeiro capta o β -hidrogênio do reagente gerando um intermediário carbânion (base conjugada) e depois a hidroxila da base conjugada é

liberada para gerar a olefina. A primeira etapa é uma reação de equilíbrio com uma taxa rápida e a segunda corresponde à etapa limitante da velocidade da reação global, influenciada apenas pela concentração de uma molécula, logo uma reação de primeira ordem. Este mecanismo é influenciado por fatores como a concentração de etanol e o tipo de catalisador. Os sítios ativos são principalmente os ácidos fracos e moderados em menor proporção. Sítios fortes podem levar facilmente à polimerização do etileno, o que é um grande dano à reação de desidratação do etanol, especialmente em relação à estabilidade do catalisador da reação, gerando a desativação por oligomerização (NOLLER e THOMKE, 1979).

2.3.2 DESIDRATAÇÃO INTERMOLECULAR DO ETANOL

KNÖZINGER (1968) estudou o mecanismo da reação de desidratação de etanol em γ - Al_2O_3 . Quando a temperatura era inferior a 513 K, o principal produto era éter etílico. Para temperaturas acima de 513 K, a desidratação do etanol gerou principalmente etileno. Quando o principal produto foi éter etílico, a espectroscopia de infravermelho aplicada na superfície do catalisador detectou apenas o alcóxido como produto intermediário, provavelmente esse é o responsável pela formação do éter etílico.

ARAI *et al.* (1967) estudaram a desidratação sobre o catalisador de óxido de Si-Al e sugeriram que duas moléculas adsorvidas de etóxido (R-O-Al) na superfície do catalisador reagem, isto é, a ligação O-Al para uma molécula adsorvida e a ligação R-O para a outra molécula adsorvida se rompem e então ambas as moléculas reagem para gerar éter etílico.

JAIN e PILLAI (1967) descobriram que na superfície da alumina que participam da reação; A ligação C-O das moléculas de álcool adsorvidas nos sítios ácidos e a ligação O-H das moléculas adsorvidas em sítios básicos se rompem e depois ambas reagem para formar éter etílico. Essas mesmas observações foram apresentadas no estudo de ABD EL-SALAAM e HASSAN (1982) que investigaram a reação em CdO.

A partir dos estudos acima, verifica-se que o mecanismo de reação do etanol a éter etílico também não atingiu um consenso, mas pode-se assegurar que se trata de uma reação de substituição e que o alcóxido é um intermediário importante. No entanto, a geração de éter etílico pode seguir essencialmente um mecanismo de reação do tipo $\text{S}_{\text{N}}1$

(substituição nucleofílica de uma única molécula) ou S_N2 (substituição nucleofílica bimolecular).

A reação S_N1 é dividida em dois passos: no primeiro passo o reagente se dissocia em carbocátion associando-se com a hidroxila de outra molécula de etanol, sendo essa a etapa controladora da reação e descrita como de primeira ordem (idêntica ao mecanismo E1); no segundo passo o carbocátion associado libera o nucleofílico.

Na reação S_N2, os pares de elétrons da hidroxila são atacados pelo nucleofílico formando um intermediário. Tal intermediário perde uma molécula de água ao mesmo tempo em que se associa a outra molécula de etanol, sendo essa a etapa controladora e descrita por uma reação de segunda ordem. Posteriormente, o carbocátion associado libera o nucleofílico (ZHANG e YU, 2013). Os mecanismos de reação S_N1 e S_N2 da desidratação intermolecular de etanol a éter etílico são apresentados nas Figura 2.3 e Figura 2.4, respectivamente, a seguir:

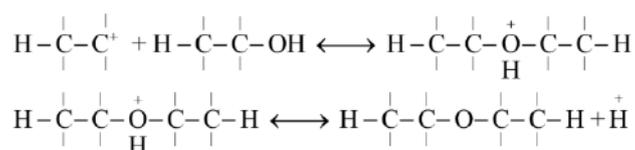


Figura 2.3 – Mecanismo da reação desidratação do etanol a éter etílico do tipo S_N1.

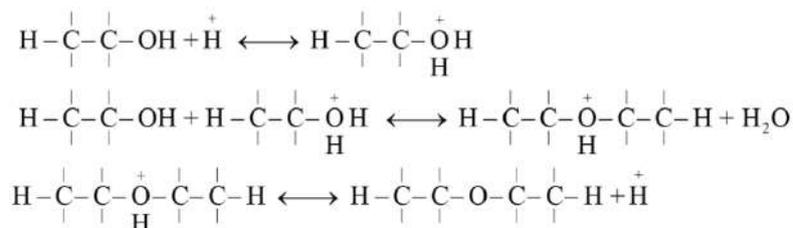


Figura 2.4 – Mecanismo da reação desidratação do etanol a éter etílico do tipo S_N2.

2.3.3 DESIDRATAÇÃO DO ÉTER ETÍLICO

O oxigênio na molécula de éter etílico tem um par de elétrons não compartilhado, que pode ser considerado como um álcali fraco. Quando o éter etílico adsorve nos sítios ácidos do catalisador a ligação carbono-oxigênio torna-se fraca. Nesse momento, em altas temperaturas, essa ligação pode ser rompida, formando um carbocátion, que por sua vez forma etileno seguindo o mecanismo E1 (ZHANG e YU, 2013). Tal mecanismo da desidratação do éter etílico a etileno é apresentado na Figura 2.5.

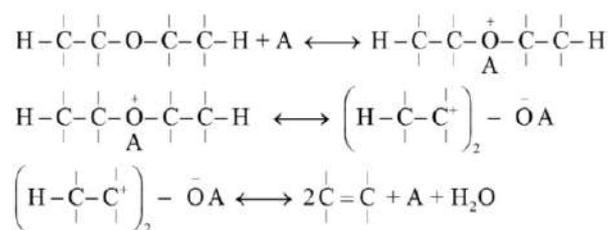


Figura 2.5 – Mecanismo da reação desidratação do éter etílico a etileno.

2.3.4 DIMERIZAÇÃO DO ETILENO

ZHANG *et al.*, (2008) realizaram um estudo teórico sobre o mecanismo de reação da dimerização do etileno sobre a zeólita ZSM-5 e argumentaram que há dois principais mecanismos: rota de reação passo a passo e rota de reação combinada.

a) *Reação passo a passo de dimerização do etileno*

No primeiro passo, a molécula de etileno adsorve-se nos sítios ácidos de Brønsted da zeólita através de ligações de hidrogênio. No segundo passo, é gerado um intermediário etóxido via protonação. No terceiro passo, uma segunda molécula de etileno adsorve no catalisador, formando uma ligação C-C e uma nova ligação covalente C-O, gerando butóxido, que finalmente desorve-se formando buteno. Os passos da reação são apresentados na Figura 2.6 a seguir:

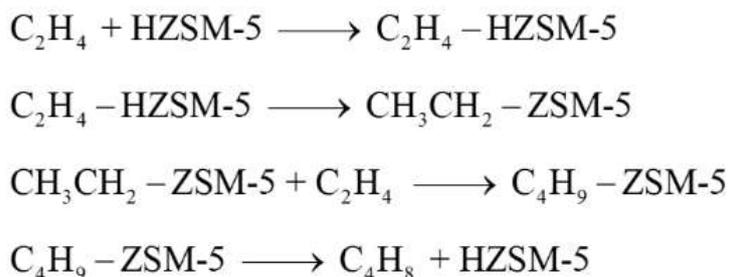


Figura 2.6 – Mecanismo da reação passo a passo de dimerização do etileno.

b) *Reação combinada de dimerização do etileno*

Em primeiro lugar, duas moléculas de etileno coadsorvem no sítio ácido da zeólita. Em seguida, o etileno é protonado. A formação da ligação C-C e da ligação C-O ocorre simultaneamente, gerando butóxido, que finalmente desorve-se formando o buteno. Os passos da reação são apresentados na Figura 2.7 a seguir:

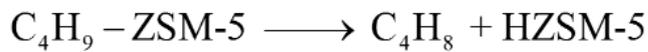
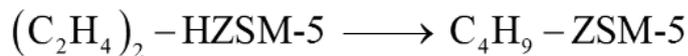
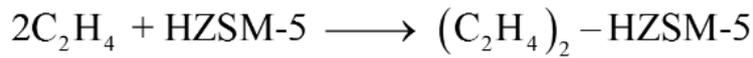


Figura 2.7 – Mecanismo da reação combinada de dimerização do etileno.

2.3 ROTAS QUÍMICAS E MODELOS CINÉTICOS

Visto que todos os cálculos associados ao reator dependem das transformações químicas que nele ocorrem, uma condição imprescindível ao projeto é o conhecimento das reações e das expressões cinéticas relevantes. Essas expressões indicam a velocidade da reação e constituem o que se chama modelo cinético ou equação da taxa.

O levantamento das reações possíveis de ocorrer durante e a partir da desidratação catalítica do etanol foi feito com base em trabalhos teóricos e experimentais da literatura (LIMA, 2010) e estão descritas na Tabela 2.2.

A Tabela 2.2 apresenta um total de 25 rotas químicas e 21 espécies envolvidas, além de possíveis isômeros. Apesar do elevado número de reações envolvidas no processo de desidratação do etanol, poucos trabalhos contidos na literatura propõem modelos cinéticos e os baseados em mecanismos são ainda em menor quantidade.

BREY e KRIEGER (1949) propuseram um modelo cinético para a desidratação intramolecular do etanol catalisada por alumina. O modelo cinético é avaliado experimentalmente na faixa de temperatura de 623 a 673 K e está descrito na equação a seguir:

$$R_1 = \frac{k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.1)$$

Os autores não estimaram valores para os parâmetros k_1 e K_1 . Esse modelo apesar de não ter um profundo embasamento fenomenológico é de grande importância para o tema, pois se trata do primeiro modelo cinético proposto para a reação avaliada.

Tabela 2.2 – Possíveis reações no processo de desidratação do etanol

Reação	Rota	Equação
Desidratação	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	(2.2)
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(2.3)
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(2.4)
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	(2.5)
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	(2.6)
Desidrogenação	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$	(2.7)
Hidrogenação	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$	(2.8)
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8$	(2.9)
	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}$	(2.10)
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4$	(2.11)
	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6$	(2.12)
	$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8$	(2.13)
	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	(2.14)
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$	(2.15)
Decomposição	$3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons 2\text{C}_3\text{H}_8 + 3/2\text{O}_2$	(2.16)
	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 + \text{O}_2$	(2.17)
Polimerização	$2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	(2.18)
	$2\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$	(2.19)
Dimerização	$2\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8$	(2.20)
Metátese	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons 2\text{C}_3\text{H}_6$	(2.21)
Decomposição do acetaldeído	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$	(2.22)
Reforma do metano	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$	(2.23)
Reforma do etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	(2.24)
Reação water gas shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$	(2.25)
Reação de Boudouard	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$	(2.26)

BUTT; BLISS e WALKER (1962) propuseram equações de taxa para quatro reações: desidratação intramolecular do etanol a etileno (1), desidratação intermolecular do etanol a éter etílico (2), decomposição do éter etílico em etanol e etileno (3) e desidratação do éter etílico a etileno (4), catalisadas por alumina. As reações foram consideradas irreversíveis e seguindo um mecanismo do tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson), com etanol, água e éter etílico adsorvendo de forma não dissociativa. Experimentalmente, utilizou-se alimentação de etanol puro, éter etílico puro e misturas de etanol-água (84/16% - n/n) e etanol-etileno (84/16% - n/n), com a pressão variando de 0,3 a 1 bar e temperaturas de 547 a 587 K. Os modelos cinéticos para cada umas das taxas mencionadas são, respectivamente:

$$R_1 = \frac{k_1 K_{C_2H_5OH} P_{C_2H_5OH}}{\left(1 + K_{C_2H_5OH} P_{C_2H_5OH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O}\right)} \quad (2.27)$$

$$R_2 = \frac{k_2 K_{C_2H_5OH}^2 P_{C_2H_5OH}^2}{4\left(1 + K_{C_2H_5OH} P_{C_2H_5OH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O}\right)^2} \quad (2.28)$$

$$R_3 = \frac{k_3 K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O}}{\left(1 + K_{C_2H_5OH} P_{C_2H_5OH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O}\right)} \quad (2.29)$$

$$R_4 = \frac{k_4 K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O}}{\left(1 + K_{C_2H_5OH} P_{C_2H_5OH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O}\right)} \quad (2.30)$$

Os autores consideraram que a velocidade específica (k_j) para cada uma das quatro reações é definida de acordo com a lei de Arrhenius, conforme segue:

$$k_j = k_{0j} e^{-\frac{E_{a_j}}{RT}} \quad (2.31)$$

Já as constantes de adsorção (K_i) para as três espécies adsorvidas são definidas de acordo com a equação de Van't Hoff, conforme segue:

$$K_i = K_{0i} e^{-\frac{\Delta H_{a_i}}{RT}} \quad (2.32)$$

Os autores realizaram um processo de estimação para os seguintes parâmetros: fator pré-exponencial das velocidades específicas de reação (k_{0j}), energias de ativação

(E_{a_j}), fator pré-exponencial das constantes de adsorção das espécies (K_{o_i}) e entalpias de adsorção das espécies (ΔH_{a_i}). Todos os valores estimados no trabalho de BUTT; BLISS e WALKER (1962) são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Parâmetros estimados por BUTT; BLISS e WALKER (1962)

Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio	Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio
$k_{01} - [\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ min})]$	0,986	$E_{a_1} - [\text{kJ/mol}]$	41,840
$k_{02} - [\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ min})]$	126,942	$E_{a_2} - [\text{kJ/mol}]$	108,366
$k_{03} - [\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ min})]$	1,092	$E_{a_3} - [\text{kJ/mol}]$	119,244
$k_{04} - [\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ min})]$	0,871	$E_{a_4} - [\text{kJ/mol}]$	69,036
$K_{0\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} * 10^4 - [\text{bar}^{-1}]$	1,368	$(-\Delta H_{a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}) - [\text{kJ/mol}]$	40,542
$K_{0\text{H}_2\text{O}} * 10^4 - [\text{bar}^{-1}]$	6,289	$(-\Delta H_{a_{\text{H}_2\text{O}}}) - [\text{kJ/mol}]$	32,252
$K_{0\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}} * 10^4 - [\text{bar}^{-1}]$	34,195	$(-\Delta H_{a_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}}) - [\text{kJ/mol}]$	26,388

KAGYRMANOVA *et al.* (2011) propuseram um modelo cinético em que os principais produtos da desidratação de etanol sobre a superfície do catalisador à base de alumina, são etileno via desidratação intramolecular do etanol, éter etílico via desidratação intermolecular do etanol, etileno via desidratação do éter etílico, acetaldeído via desidrogenação do etanol e buteno via dimerização do etileno. Em temperaturas mais altas do que 673 K alguns traços de metano, propileno, isobutanol, monóxido de carbono e dióxido de carbono foram observados. Os cinco modelos cinéticos propostos foram descritos com base na lei da ação das massas, considerando as reações elementares e irreversíveis. Os modelos cinéticos apresentaram boa concordância com os seus resultados experimentais, apesar de serem simples (com poucos parâmetros). A seguir o modelo proposto por esses autores:

$$R_j = k_j \prod_{i=1}^{n_D} P_i^{|v_{i,j}|} \quad (2.33)$$

Os autores realizaram um processo de estimação dos parâmetros cinéticos e esses são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Parâmetros estimados por KAGYRMANOVA *et al.* (2011)

Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio	Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio
$k_{01} * 10^{-6} - [\text{mol} / (\text{atm kg}_{\text{cat}} \text{ s})]$	5,41	$Ea_1 - [\text{kJ/mol}]$	147,7
$k_{02} * 10^{-7} - [\text{mol} / (\text{atm}^2 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s})]$	9,55	$Ea_2 - [\text{kJ/mol}]$	101,0
$k_{03} * 10^{-10} - [\text{mol} / (\text{atm kg}_{\text{cat}} \text{ s})]$	2,79	$Ea_3 - [\text{kJ/mol}]$	135,0
$k_{04} * 10^{-8} - [\text{mol} / (\text{atm kg}_{\text{cat}} \text{ s})]$	2,78	$Ea_4 - [\text{kJ/mol}]$	138,4
$k_{05} * 10^{-7} - [\text{mol} / (\text{atm}^2 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s})]$	1,45	$Ea_5 - [\text{kJ/mol}]$	113,7

CHRISTIANSEN; MPOURMPAKIS e VLACHOS (2015) investigaram a produção de etileno e éter etílico catalisada por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e modelagem microcinética a partir de seis etapas elementares. Os cálculos de DFT no plano de superfície $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (111) demonstraram que a via energeticamente mais favorável para a formação de etileno é um mecanismo E2 ($Ea = 117,1 \text{ kJ/mol}$), enquanto que a formação de éter etílico ocorre através de um mecanismo bimolecular S_N2 ($Ea = 133,8 \text{ kJ/mol}$). O modelo microcinético baseado em dois sítios (ácido/alumínio e básico/oxigênio) e parametrizado por DFT representaram com sucesso os resultados experimentais das taxas. A análise microcinética indicou que as etapas elementares S_N2 e E2 controlam a taxa global. Expressões de taxa analítica derivadas do modelo microcinético completo rerepresentaram as tendências da reação com sucesso semelhante ao modelo completo. O sucesso dos modelos demonstrou a aplicabilidade dos mecanismos calculados por DFT aos catalisadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. As principais equações que descrevem o modelo cinético são:

$$R_{E2} = k_{E2} K_1 P_{C_2H_5OH} [Al] [O] \quad (2.34)$$

$$R_{S_N2} = \frac{k_{S_N2} K_1^2 K_3 P_{C_2H_5OH}^2 [Al]^{3/2} [O]^{1/2}}{Q^{1/2}} \quad (2.35)$$

$$[Al] = \frac{-(2S_{Al} + (S_O - S_{Al})Q) \pm \sqrt{(2S_{Al} + (S_O - S_{Al})Q)^2 + 4(Q-1)S_{Al}^2}}{2(Q-1)} \quad (2.36)$$

$$[O] = \frac{-(2S_O + (S_{Al} - S_O)Q) \pm \sqrt{(2S_O + (S_{Al} - S_O)Q)^2 + 4(Q-1)S_O^2}}{2(Q-1)} \quad (2.37)$$

$$S_{Al} = [CH_3CH_2OH^{Al}] + [CH_3CH_2O^{Al}] + [H_2O^{Al}] + [OH^{Al}] + [Al] \quad (2.38)$$

$$S_o = [H^o] + [^o] \quad (2.39)$$

$$Q = K_1 K_3 P_{C_2H_5OH} + K_2 K_4 P_{H_2O} \quad (2.40)$$

ALEXOPOULOS *et al.* (2016) construíram uma rede de reações detalhada para a desidratação do etanol em HZSM-5 usando cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com correções de dispersão. Além da conversão direta de etanol em éter etílico e etileno, a decomposição do éter etílico em etanol e etileno também foi investigada. Os parâmetros termodinâmicos e cinéticos foram calculados utilizando termodinâmica estatística para todas as etapas elementares. Os valores encontrados para as energias de ativação foram 92 e 145 kJ/mol para as reações de desidratação intermolecular do etanol (do tipo S_N2) e decomposição do éter etílico, respectivamente. Para a reação de desidratação intramolecular do etanol foram apresentados cinco mecanismos, sendo os valores das energias de ativação para cada mecanismo igual a: 110, 118, 129, 175 e 180 kJ/mol. No entanto, segundo os autores, mais estudos são necessários para se identificar qual desses mecanismos é o mais representativo. Ao acoplar esse modelo microcinético a um modelo de reator PFR, foram obtidas previsões macroscópicas de conversão e seletividade em diferentes condições operacionais. Os resultados dessas simulações foram validados para HZSM-5 em diferentes temperaturas, apresentando boa concordância. As principais equações utilizadas para descrever o processo reacional são:

$$\frac{d\theta_k}{dt} = \sum_j \nu_{jk} \text{TOF}_j = 0 \quad (2.41)$$

$$\theta_* + \sum_k \theta_k = 1 \quad (2.42)$$

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i = C_s \sum_j \nu_{ji} \text{TOF}_j \quad (2.43)$$

tal que TOF_j é a Frequência de Rotatividade (FR), do inglês *Turnover Frequency*, que descreve o consumo dos mols dos componentes a partir dos mols dos sítios ativos do catalisador em um intervalo de tempo para a etapa elementar j , θ_* é a fração de sítios livres, θ_k é a fração de sítios ocupados pelas espécies k adsorvidas e C_s é a concentração de sítios ativos.

2.4 PROCESSO INDUSTRIAL DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

A reação da desidratação do etanol é uma reação endotérmica conduzida na fase gasosa, requerendo então uma fonte de energia. Além disso, a temperatura de reação desempenha um papel vital na seletividade do produto alvo. Quando a temperatura é inferior a 573 K, o principal subproduto, o éter etílico, é gerado em maior quantidade do que o etileno. Portanto, a seleção e projeto do reator é uma etapa crítica (DE MORAIS *et al.*, 2011).

Existem principalmente dois tipos de reatores para a desidratação catalítica do etanol, a saber: o reator de leito fixo e o reator de leito fluidizado. Atualmente, o reator de leito fixo é usado principalmente em produções industriais operando de forma isotérmica ou adiabática. Já o reator de leito fluidizado opera normalmente em condições adiabáticas. As características e os arranjos de reatores dos processos industriais utilizados por várias empresas são apresentados na Tabela 2.5 (YAKOVLEVA *et al.*, 2016). Esses arranjos de reatores são discutidos a seguir.

Tabela 2.5 – Características dos maiores produtores industriais de etileno renovável

Companhia	Braskem	Solvay Halcon	Lummus Global	Petrobras	Shanghai Engineering
Localização	Triunfo	Sto. André	Índia	Maceió	China
Produção de etileno [kta]	200	60	58	60	90
Reator	Adiabático (4 leitos)	Adiabático	Adiabático/ Fluidizado	Adiabático (Paralelo)	Isotérmico
Catalisador	SynDol	SynDol	γ -Al ₂ O ₃	Al-Si	NKC-03A
Temperatura [K]	723	473 - 673	673	573 - 713	533
Pressão [atm]	–	5,9 - 6,4	0,66	0,84 - 7	–
WHSV [h ⁻¹]	0,56	0,33 - 0,43	–	0,03 - 0,7	2,4
Etanol (f) [% v]	95	95	49,75	–	–
Conv. / selet. [%]	99/97	99/97	99,6/99,9	99/98	98/99

* – informação não disponível.

2.4.1 REATOR DE LEITO FIXO ISOTÉRMICO

Os reatores isotérmicos foram concebidos para manter a temperatura de reação e a transferência de calor quase constantes, embora exista uma variação significativa da temperatura ao longo do leito de reação, devido às baixas taxas de transferência de calor no catalisador. A rigor trata-se de um reator diabático, porém muitos autores usam frequentemente o termo isotérmico quando descrevem um reator tubular de leito fixo empregado na desidratação do etanol (MORSCHBACKER, 2009). Os reatores de leito fixo são vantajosos para processos catalíticos heterogêneos, porque são tipicamente mais simples de operar e requerem custo de capital inicial mais baixo (ANDRIGO; BAGATIN e PAGANI, 1999). Os desenhos industriais iniciais, por volta da década de 1960, usaram aquecimento externo. KOCHAR; MERIMS e PADIA (1981) discutem pequenas plantas de etileno (cerca de 20000 toneladas por ano) no Brasil e no Paquistão que usaram esse arranjo. Eles também mencionaram que a regeneração do catalisador foi um grande problema nessas unidades. A deposição de coque no catalisador exige uma regeneração frequente com ar diluído com vapor de água. Dependendo da condição do processo e do catalisador utilizado, o procedimento de regeneração deve ser feito em uma frequência entre 1 mês e 6 meses.

Normalmente, as temperaturas de funcionamento estão entre 600 e 700 K, com um LHSV entre 0,2 a 0,4 h⁻¹. A conversão de etanol está entre 98 e 99%, e a seletividade de etileno entre 95 e 99%. A ampliação de escala é limitada pela dificuldade de controle de temperatura para tubos maiores, requerendo o uso de múltiplos reatores em paralelo. No caso dos reatores multitubulares, os catalisadores são colocados em tubos, de modo que o pequeno diâmetro do leito possa reduzir os gradientes radiais de temperatura (COUTINHO *et al.*, 2013). Além disso, o reator é muito sensível às pequenas alterações do processo. Por exemplo, pequenas variações na temperatura de alimentação da matéria-prima podem provocar perda do controle do reator, um fenômeno conhecido pelo jargão "sensibilidade paramétrica" (HENNING e PEREZ, 1986). Uma característica típica desses reatores é a presença de um ponto extremo no perfil de temperatura longitudinal. Na maioria dos processos este ponto é o mais sensível às variações das condições operacionais do processo. No caso da desidratação do etanol, por ser um processo endotérmico, esse extremo é chamado "ponto frio" do leito. Como o diâmetro do tubo e

o tamanho da partícula do catalisador determinam a eficiência e a sensibilidade paramétrica do processo, esses parâmetros devem ser otimizados na fase de projeto do reator por modelagem e simulação matemática (LOPEZ; LASA e PORRAS, 1981).

KAGYRMANOVA *et al.* (2011) apresentam os perfis axiais de temperatura de uma planta em escala piloto monotubular, em que uma grande queda de temperatura (110 K), se desenvolve rapidamente na entrada do reator. A temperatura sobe então lentamente, devido à troca térmica, e atinge essencialmente a temperatura de alimentação na saída do reator. DE MORAIS *et al.* (2011) utilizaram reatores multitubulares e observaram a mesma queda rápida de temperatura e recuperação lenta, mas foram capazes de reduzir a queda de temperatura para no máximo 25 K.

2.4.2 REATOR DE LEITO FIXO ADIABÁTICO

Os reatores adiabáticos foram desenvolvidos na década de 1970 como uma alternativa econômica aos reatores isotérmicos multitubulares, descritos acima. Os reatores adiabáticos são recipientes cilíndricos verticais que possuem em seu interior um leito catalítico empacotado aleatoriamente. Nenhum equipamento de transferência de calor é utilizado e o calor endotérmico de reação é fornecido pelo vapor pré-aquecido como um fluido inerte. Dessa forma, a operação adiabática requer um compromisso entre a conversão e a queda de temperatura, que pode atingir 100 K. Diferentes projetos utilizam diferentes estratégias para alcançar um bom desempenho. Uma abordagem consiste em utilizar múltiplos reatores com injeção adicional de etanol entre cada estágio e fornos intermediários para aquecer novamente a corrente que alimenta o reator seguinte. Nessa abordagem, a conversão do etanol é limitada e a queda de temperatura em cada estágio é reduzida, melhorando a seletividade ao etileno (COUTINHO *et al.*, 2013).

O LHSV típico é de 0,15 a 0,5 h⁻¹ em uma base livre de água. Com uma temperatura de entrada de cerca de 600 a 700 K, a conversão é superior a 99% e a seletividade molar está entre 97 e 99%. A utilização de vapor como fluido transportador de calor equilibra as desvantagens óbvias (diluição de alimentação e deslocamento do equilíbrio reacional, uma vez que a água é um produto de reação) com um efeito positivo na seletividade. A alimentação do reator com uma proporção vapor/etanol de 2:1 a 3:1 em massa, resulta em maiores rendimentos, menos coque, maior vida útil do catalisador

e ciclo de regeneração do catalisador mais longo, normalmente entre 6 e 12 meses (MORSCHBACKER, 2009).

BARATELLI (1980) mostrou que um maior fluxo de vapor para os reatores resulta em menor formação de alguns subprodutos, especialmente aqueles que levam à perda de carbono, por exemplo, isômeros de buteno.

BARROCAS *et al.* (1980) adotaram uma série de reatores em paralelo de leito fixo adiabático para a reação à alta temperatura e o calor requerido pela reação foi proporcionado pelo vapor que entra no reator juntamente com matérias-primas. Os resultados experimentais mostraram que o reator melhorou efetivamente a taxa de conversão e o rendimento de etileno.

O processo de KOCHAR; MERIMS e PADIA (1981), descreve o etanol vaporizado enviado para uma área de reação composta de quatro reatores operados em série. Os efluentes do reator são enviados para um forno onde são reaquecidos antes de entrarem no próximo reator. Eles também mostram quatro leitos com um único forno com diferentes zonas de aquecimento.

O processo da Chematur consiste em três etapas principais: reação, recuperação de etileno e purificação de etileno. Na etapa da reação, o etanol é levado às condições de reação e enviado para reatores catalíticos de leito fixo (com um catalisador SynDol). Um diagrama do processo na etapa de reação é apresentado em Figura 2.8 (MOHSENZADEH; ZAMANI e TAHERZADEH, 2017).

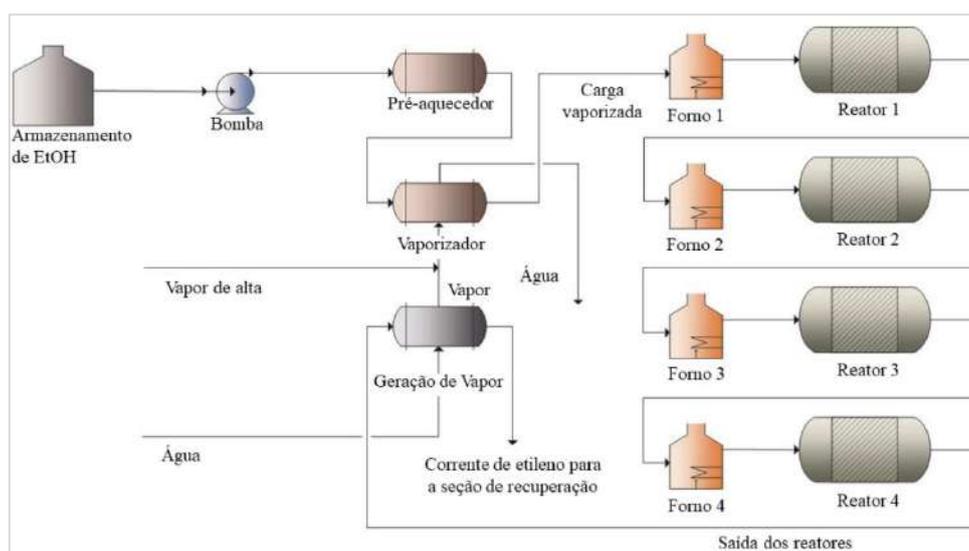


Figura 2.8 – Fluxograma da seção de reação do processo da companhia Chematur.

O processo pode ser realizado diluído ou não. No processo diluído, a alimentação do reator é realizada com vapor, enquanto no processo não diluído, nenhum vapor é injetado e a alimentação é aquecida entre diferentes reatores por meio de trocadores de calor intermediários (VERMEIREN, 2010). A pressão adequada é cerca de 1-5 bar. Devido à reação principal estar em equilíbrio, pressões mais altas favorecem a formação de etanol. Por conseguinte, mesmo que seja necessária uma pressão mais elevada na etapa posterior de purificação, para a reação o etanol é pressurizado até 4,5 bar. A alimentação de etanol é então pré-aquecida até 355 K. O próximo passo é a vaporização completa do etanol, antes de entrar no primeiro forno, para garantir que nenhum líquido entre nesse sistema. No forno, a temperatura é aumentada para 698 K. Em seguida, a alimentação entra no primeiro reator catalítico de leito fixo. Sob condições adiabáticas, o progresso da reação é acompanhado por uma redução na temperatura. A mistura reacional é retirada do Reator 1 antes da temperatura diminuir para 583 K. Posteriormente, é enviado ao segundo forno para aquecer a mistura de volta para 698 K antes do próximo reator. Quatro reatores adiabáticos, em série, são utilizados nesse processo. A temperatura de saída no último reator deve ser superior a 643 K. Essa corrente tem uma capacidade de aquecimento muito alta e, portanto, é usado para a produção de vapor. O vapor obtido é então usado para evaporação da alimentação de etanol. A temperatura do efluente do reator diminui para 417 K no gerador de vapor. Essa corrente ainda possui uma capacidade de aquecimento bastante alta e, portanto, pode ser utilizado para o pré-aquecimento da alimentação de etanol. A temperatura da mistura atinge por fim 363 K.

O processo da empresa Petrobras é realizado em um sistema de reatores paralelos, com etanol fresco e vapor como transportador térmico introduzido simultaneamente na entrada. O vapor também é utilizado para reduzir a deposição de coque, prolongando a vida útil do catalisador e aumentando o rendimento de etileno (PINHO; CABRAL e LEITE, 2008). Uma abordagem semelhante é descrita por BRUSCINO (2010), usando o vapor como fluido transportador de calor em um sistema com reciclagem.

A patente de TAHERI; SARIN e OZERO (2013) descreve um reator adiabático de camada tripla, com diferentes diâmetros e tamanhos das partículas de alumina. Na entrada de cada camada subsequente, a temperatura deve ser diminuída de 10 a 20 K, o grau de diluição do etanol com o componente inerte (por exemplo vapor) deve ser aumentado em um fator de 1,5 e a velocidade espacial da mistura gasosa deve ser

constante. Foi relatado uma conversão de 99,99% e seletividade de 99,99%. Um fluxograma simplificado desse processo pode ser observado na Figura 2.9.

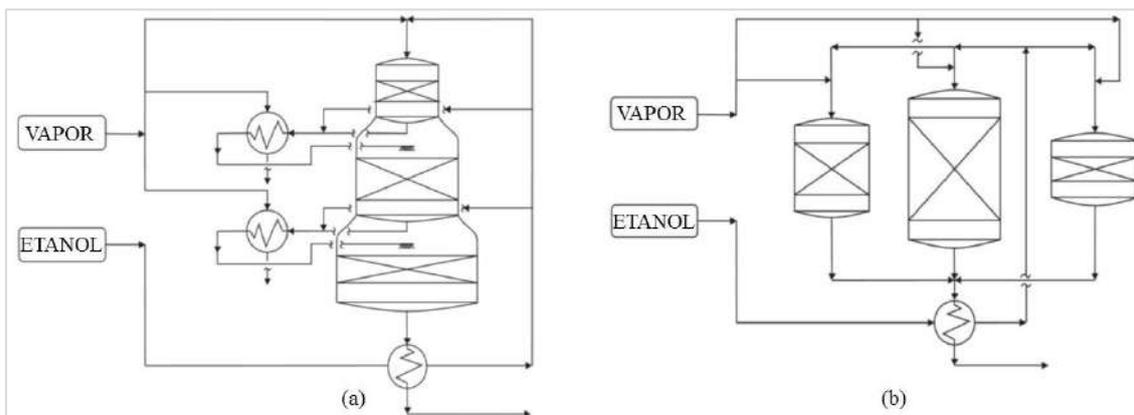


Figura 2.9 – Fluxograma do reator adiabático de camadas múltiplas com camadas de diferentes tamanhos dispostas em uma unidade (a) e unidades separadas (b).

2.4.3 REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

O primeiro reator de leito fluidizado utilizado na desidratação do etanol foi desenvolvido em escala piloto no final da década de 1970. Esse processo alcança uma conversão quase completa com uma seletividade muito elevada para o etileno. Os reatores de leito fluidizado constituem uma alternativa promissoras uma vez que proporcionam uma reação em um ambiente quase isotérmico que pode, teoricamente, conduzir a uma temperatura de reação otimizada. Pode ser usado em uma reação química multifásica e tem vantagens tais como elevada taxa de transferência da massa e calor, além de uma temperatura mais uniforme do leito (TSAO e ZASLOFF, 1979). No entanto, nenhuma planta comercial usando essa tecnologia foi construída desde então, em parte porque o interesse da indústria na tecnologia de desidratação de etanol diminuiu após a queda dos preços do petróleo durante a década de 1980.

O reator de leito fluidizado circulante permite um ótimo controle de temperatura e minimiza a formação de coque e subproduto, como pode ser observado na Figura 2.10. A conversão a 680 K é de 99,5% e a seletividade atinge 99,9%. O calor para a reação é fornecido pela alimentação e pelo ciclo permanente do catalisador regenerado e aquecido. De forma semelhante ao processo adiabático, não há necessidade de aquecimento externo do reator e o aquecimento provém da queima do coque no regenerador (MORSCHBACKER, 2009).

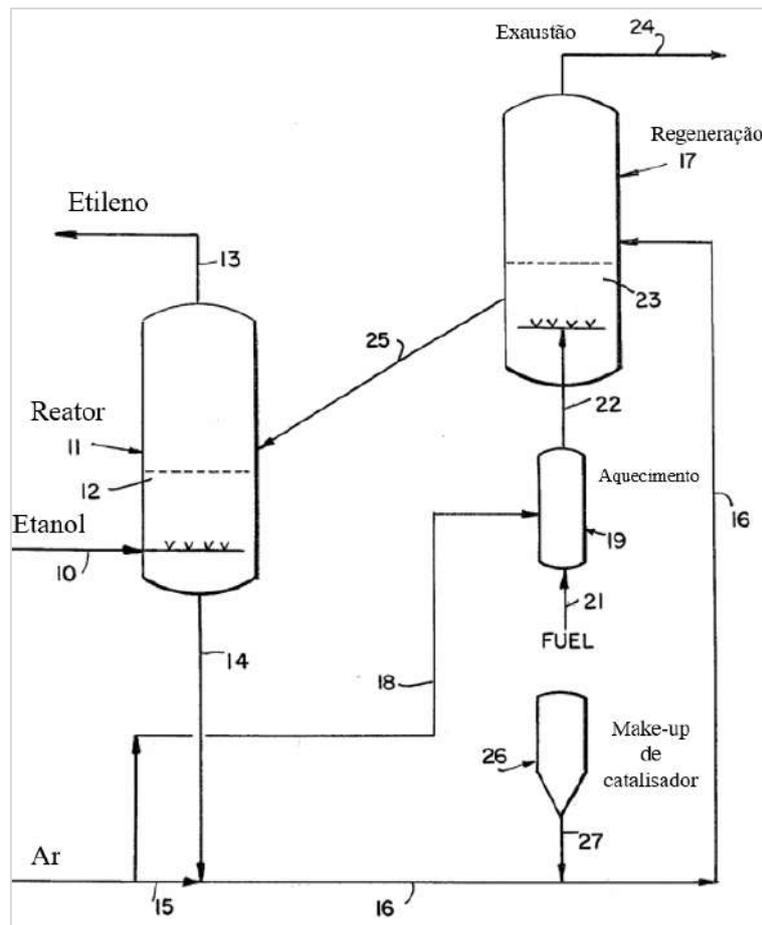


Figura 2.10 – Fluxograma do reator de leito fluidizado circulante.

O processo do reator de leito fluidizado tem uma perspectiva promissora de desenvolvimento, no entanto, existem problemas urgentes a serem resolvidos. Por exemplo, as fricções das partículas do catalisador e as colisões dessas com as paredes do reator reduzem a vida útil do catalisador (Si-Al). Além disso, os reatores de leito fluidizado são mais difíceis de operar em comparação com os de leito fixo e a despesa de capital inicial é bem maior. O alto preço do etanol compele um alto requisito de seletividade no processo e a utilização de catalisadores de alta seletividade aumentam o custo de capital do sistema de leito fluidizado, pois a contínua formação de coque impõe contínua regeneração do catalisador (PINHO; CABRAL e LEITE, 2007).

2.4.4 PURIFICAÇÃO DO PRODUTO REACIONAL

Após a reação de desidratação, o produto bruto é purificado em uma sequência de operações unitárias. O efluente do reator contém uma quantidade significativa de água. Além da água formada na reação, a alimentação contém etanol hidratado, bem como

fluido transportador de calor em reatores adiabáticos. A água é separada do efluente do reator através de uma torre *Quench* de resfriamento rápido (em torno de 313 K). No fundo da torre de *Quench* saem a maior parte do etanol não reagido e os oxigenados solúveis em água (polares condensáveis) como o éter etílico, acetaldeído e ácido acético. Eles podem ser facilmente removidos por reaquecimento e destilação. O etanol não reagido e o éter etílico podem ser recuperados e enviados para a corrente de alimentação do reator. O acetaldeído, que conduz às reações secundárias indesejáveis, é tipicamente enviado para a corrente de gás combustível para queimar no forno. No entanto, o éter etílico não é muito solúvel em água e a remoção na torre *Quench* é apenas parcial.

O gás separado e que sai no topo da torre *Quench* é uma corrente de etileno bruto contendo etileno (de 90 a 99,5% dependendo do projeto do reator e do catalisador), hidrocarbonetos, gases leves (H_2 , CO, CO_2) e pequenas quantidades de oxigenados, a ser tratado de acordo com a pureza desejada para o produto final. Em alguns casos, utiliza-se uma segunda torre para lavar a corrente de etileno bruto com água a baixíssimas temperaturas para conseguir uma maior separação dos oxigenados.

Se o etileno de grau polimérico é requerido, uma purificação adicional é necessária. O etileno bruto contém pequenas quantidades de dióxido de carbono (de 200 a 1000 ppm – v/v), que pode ser facilmente removido por uma lavagem cáustica. Quaisquer compostos ácidos, tais como ácido acético, são também removidos nessa torre de lavagem (*Scrubbing*).

Após uma compressão, a corrente de etileno passa através de um leito de secagem com peneiras moleculares, produzindo um etileno de grau químico com pureza superior a 99%.

O etileno de grau químico é fracionado em um sistema de destilação criogênica para remover contaminantes e obter o produto final com uma pureza adequada para a maioria dos tipos de sistemas catalíticos de polimerização. Uma preocupação principal é a remoção de monóxido de carbono, um inibidor conhecido dos catalisadores de polimerização. Em uma separação típica, são utilizadas duas colunas de destilação. O etileno é obtido como uma corrente lateral da primeira coluna, em que os compostos mais pesados (etano, propeno, butenos e éter etílico) são removidos no fundo, e os compostos mais leves (H_2 , CO, CO_2) são separados no topo. A segunda coluna é utilizada para

remover o monóxido de carbono remanescente. Podem ser utilizadas outras tecnologias de separação, tais como membranas, mas não são geralmente encontradas em aplicações industriais (CARMO; BELLOLI e MORSCHBACKER, 2012; COUTINHO *et al.*, 2013; MORSCHBACKER, 2009).

A companhia Chematur tem seu próprio esquema de purificação, descrito no fluxograma apresentado na Figura 2.11 (MOHSENZADEH; ZAMANI e TAHERZADEH, 2017).

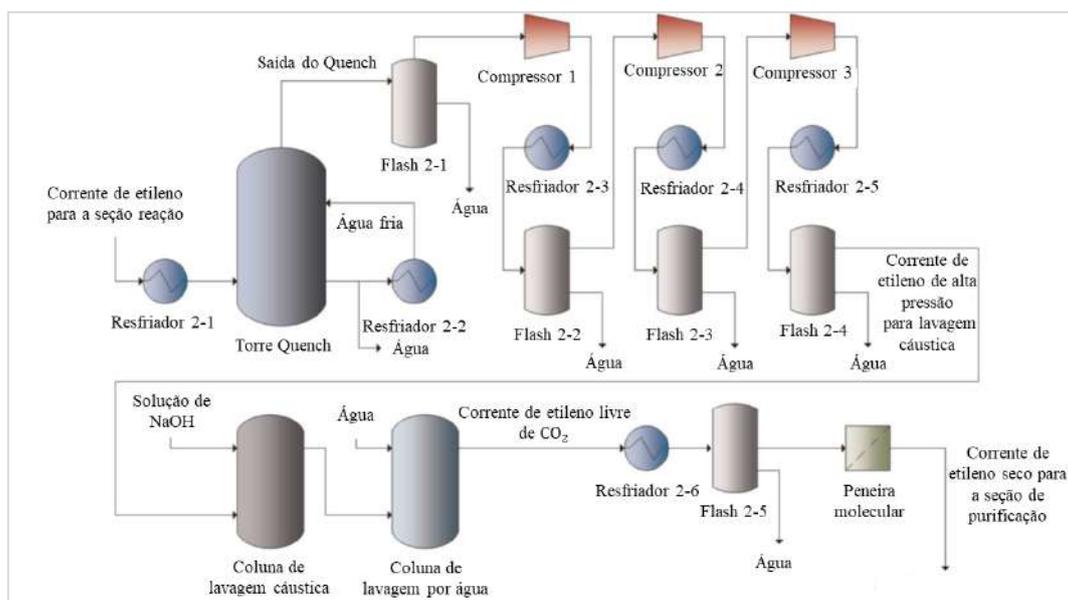


Figura 2.11 – Fluxograma da seção de recuperação do processo da Chematur.

O produto reacional é primeiro arrefecido a 323 K em um permutador de calor e depois entra em uma torre *Quench*. Água a 313 K é pulverizada no topo dessa coluna em que o vapor é condensado e separado do etileno. Parte da água condensada é resfriada e reutilizada na torre *Quench*. O etileno que sai no topo da torre *Quench* contém 92,1% de etileno em peso, bem como 5,2% de água, 1,4% de etanol e 1603 ppm de dióxido de carbono. A concentração de CO₂ deve ser reduzida para 5 ppm para cumprir os requisitos para o etileno de grau polimérico. Antes da remoção de CO₂, a corrente é pressurizada até 27 bar por compressores com três estágios. Entre os compressores, a corrente de etileno é resfriada até 288 K para condensar a água remanescente, sendo separada no vaso *Flash*. A remoção de dióxido de carbono é realizada por dissolução em hidróxido de sódio na coluna de lavagem caústica. Uma coluna de lavagem de água é utilizada para remover quaisquer resquícios de solução alcalina que tenham sido transportados pela corrente de

etileno. A concentração do dióxido de carbono na corrente restante é inferior a 2 ppm. Faz-se necessária a remoção completa da água por peneiras moleculares antes de entrar na seção final de purificação, pois essa é realizada em condições criogênicas e a presença de água danificaria os instrumentos. Uma corrente de etileno com 99,2% em peso é enviada para a fase de purificação final.

A companhia Chematur usa uma destilação criogênica na seção de purificação para remover as impurezas remanescentes do etileno, tal processo é apresentado na Figura 2.12 (MOHSENZADEH; ZAMANI e TAHERZADEH, 2017).

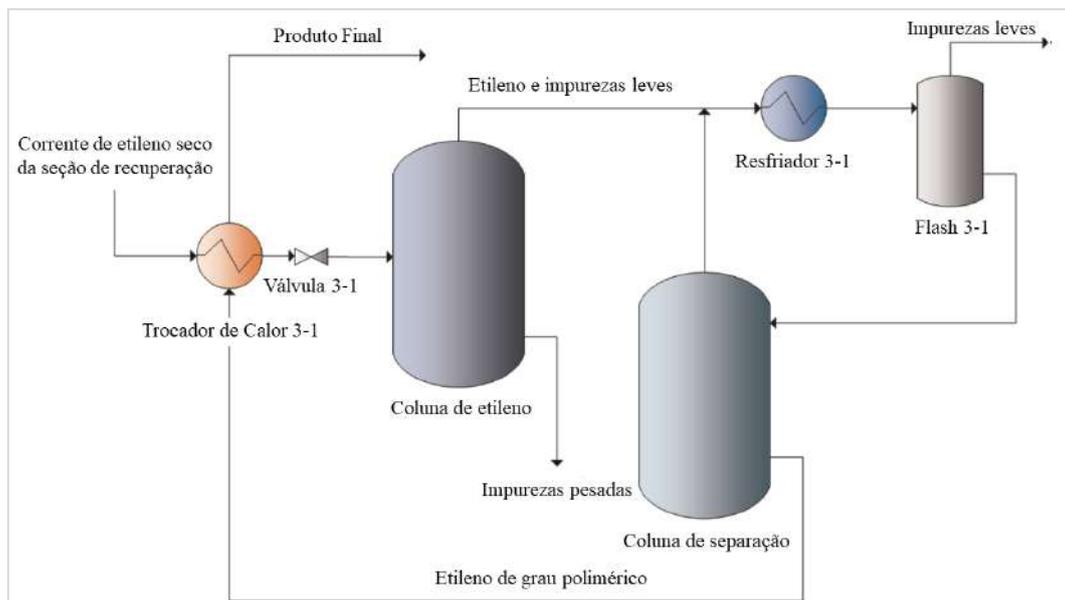


Figura 2.12 – Fluxograma da seção de purificação do processo da Chematur.

No início, a corrente de etileno é arrefecida até 250 K. Em seguida, passa através de uma válvula de expansão, que reduz as condições a 245 K e 22 bar. A destilação criogênica é realizada em duas colunas: uma de etileno e uma de separação. A primeira coluna remove as impurezas pesadas do etileno, tais como, o propileno, o butadieno, o éter dietílico, o acetaldeído e o etano. A segunda coluna remove impurezas leves, isto é, hidrogênio e metano. As duas colunas possuem um condensador em comum. Uma corrente com uma pureza de 99,97% em peso é obtida no final e o perfil de impurezas deste produto cumpre os requisitos para o etileno de grau polimérico. O produto final é aquecido até 283 K trocando calor com o etileno impuro que entra na seção de purificação.

2.5 MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

Os simuladores de processos são ferramentas essenciais nas tomadas de decisões e planejamentos de produção das indústrias e oferecem recursos importantes para o projeto, análise, otimização e controle do processo, treinamento e pesquisa em engenharia. Em se tratando da modelagem e simulação de reatores de leito fixo para a desidratação do etanol, poucos trabalhos são encontrados na literatura.

Um trabalho teórico computacional para a modelagem desse processo foi exposto por GOLAY; DOEPPER e RENKEN (1999), trazendo um modelo pseudo-homogêneo para uma planta em escala de bancada, operando de forma não isotérmica e com reciclo. Cinco reações e quatro espécies foram consideradas. O modelo proposto neste trabalho apenas descreve qualitativamente os dados experimentais e, segundo os autores, aperfeiçoamentos do modelo são necessários para uma previsão quantitativa dos dados.

CHEN (2007) usou o software de simulação de processo PRO/II para conduzir uma simulação de um processo em planta piloto. O reator foi representado apenas por rotas estequiométricas considerando 4 componentes. Após a otimização, o custo da utilidade de aquecimento foi reduzido em 8,23%, da utilidade de resfriamento em 5,85% e do compressor em 24,13% em comparação com o processo real existente.

WANG e ZHANG (2008) adotaram o software de simulação de processo *Aspen Plus* para a simulação do processo de desidratação do etanol em uma planta piloto. Foram consideradas 4 reações e 6 componentes em um reator estequiométrico. A otimização da energia consumida foi realizada com base no processo existente. O vapor necessário como gás transportador de energia foi praticamente negligenciado, gerando uma redução de energia de 20,2% em relação processo real.

KAGYRMANOVA *et al.* (2011) apresentaram um trabalho experimental e computacional de uma planta em escala piloto e propuseram uma modelagem de um reator de leito fixo heterogêneo, não isotérmico, com dispersão bidimensional mássica e térmica, em que cinco reações irreversíveis são consideradas para um total de sete espécies. Algumas hipóteses simplificadoras foram adotadas como, por exemplo, a velocidade axial, a massa específica da mistura e a pressão total foram consideradas constantes. Além disso, propriedades termodinâmicas e de transporte são valores médios

invariantes. Com base na simulação do processo, foram determinadas as características operacionais e as condições operacionais ótimas para um reator de leito fixo multitubular com produção anual de 60000 toneladas de etileno.

MAIA *et al.* (2016) apresentaram um modelo matemático para o processo, proposto originalmente por MAIA (2015), validando o modelo com os dados contidos no trabalho previamente publicado por KAGYRMANOVA *et al.* (2011). Os resultados obtidos no trabalho de MAIA *et al.* (2016) representaram melhor os dados experimentais do que o modelo inicialmente proposto por KAGYRMANOVA *et al.* (2011), o que se deve a hipóteses simplificadoras mais condizentes com o problema físico. Dentre as principais modificações no modelo, pode-se destacar que o modelo do reator considerado foi unidimensional e pseudo-homogêneo, que as propriedades termodinâmicas e fluidodinâmicas são funções das variáveis de estado e que o modelo cinético contemplou a reversibilidade das reações químicas. Vale ressaltar que as mesmas cinco reações e os mesmos sete componentes foram considerados.

No trabalho realizado por MAIA *et al.* (2018), foi proposto e implementado um modelo matemático para a produção de etileno a partir de etanol por desidratação em uma planta em escala industrial no simulador EMSO (SOARES e SECCHI, 2003). O modelo cinético proposto considera 8 reações químicas e 10 espécies químicas com propriedades físicas e termodinâmicas variáveis. As taxas de reação incluem a atividade do catalisador, descrita por um perfil axial não uniforme dentro do leito. Correlações empíricas foram desenvolvidas com base em números adimensionais para descrever a transferência de massa e calor entre as fases fluida e sólida. Como objetivo final, o modelo proposto foi usado para representar uma planta em escala industrial real, e os dados da planta foram usados para estimar parâmetros, validados usando critérios estatísticos, outras condições operacionais e dados de uma planta em escala piloto. Dentre os resultados obtidos por MAIA *et al.* (2018), o modelo proposto apresentou boa capacidade de prever os dados experimentais, com baixos desvios das medições da planta (perfis de temperatura axial e composição da saída) ao longo de distintos períodos operacionais analisados. A comparação entre os valores observados e os preditos mostrou desvios relativos abaixo de 5% para os principais componentes. O mesmo modelo também foi capaz de prever os resultados experimentais de uma planta piloto com desvio relativo abaixo de 0,4%.

DEMUNER *et al.* (2019) desenvolveram um modelo matemático da desativação do catalisador, propostos originalmente por DEMUNER (2016), devido à formação de coque, que considera espécies presentes no meio como precursores da desativação. O simulador obtido foi usado para interpretar dados reais obtidos em uma planta nacional de desidratação do etanol. A capacidade preditiva do modelo, que foi validada com dados de plantas industriais, apresentou desvios inferiores 5% no perfil de temperatura do reator durante todo tempo de campanha.

No trabalho de TRIPODI, BELOTTI e ROSSETTI (2019) foi desenvolvida uma simulação de uma usina de etanol a etileno renovável com base em um modelo cinético de reação derivado de dados de laboratório. A seção de separação, por sua vez, é calculada após a reavaliação dos modelos termodinâmicos com os dados disponíveis. Nesse trabalho, também foi apresentada uma simulação em plantas de larga escala, com uma cinética de reação detalhada, com base em dados apresentados no trabalho de MAIA *et al.* (2018). Como resultados, obteve-se após o reator 85% da massa de carbono na forma de etileno, 12% de etanol e 2% de olefinas de maior massa molecular. Caso seja considerado o reciclo de etanol proveniente das seções de condensação, a conversão de carbono para etileno aumenta para 97,6%. A recuperação global de etileno é de 90,7%, sendo que a maior parte da perda ocorre no último estágio devido à purificação dos componentes não condensáveis e à estratégia adotada de ter uma baixa razão de refluxo nas colunas criogênicas. Quando uma cinética de reação construída com base em testes de laboratório é comparada àquelas obtidas com dados de plantas, surgem discrepâncias. Logo, isso implica que trabalhos teóricos e experimentais em catalisadores também podem se beneficiar de informações em maiores escalas para fornecer modelos mais abrangentes, adaptados a faixas mais amplas de operação dos reatores.

2.6 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.6.1 MONITORAMENTO DE PROCESSO

Os sistemas de monitoramento em tempo real podem prever possíveis cenários identificando quedas de desempenho, detectando e diagnosticando falhas, recomendando manutenções corretivas, reduzindo o consumo de utilidades, gerando ações de controle, entre outros. Esses sistemas auxiliados por computadores tornam-se cada vez mais necessários, em virtude do custo elevado que os distúrbios e não conformidades

operacionais geram para as indústrias (TSUDA; GAMBE e HOSHIKAWA, 1989). Mais informações utilizadas na estruturação desta tese sobre esse tema são apresentadas e discutidas no APÊNDICE J.

2.6.2 ENGENHARIA ECONÔMICA

Para o desenvolvimento de um novo processo ou para a alteração de um processo já existente é fundamental que seja realizado, em uma etapa prévia, o estudo de viabilidade técnica e econômica do projeto. A precisão de uma análise técnico-econômica pode variar de acordo com o tipo e o nível de detalhamento da técnica empregada. Nas etapas preliminares para a execução de um projeto, apenas uma estimativa aproximada será necessária, visto que a quantidade de informações desenvolvidas até o momento é escassa. Dessa forma, a estimação dos custos de capital pode ser classificada em três tipos: preliminar, básica e detalhada. No entanto, o *Sistema de Classificação para Estimativa de Custos (SCEC)* da *Associação Americana de Engenharia de Custos (AACE)* classifica as estimativas de custo de capital em 5 categorias de acordo com a sua precisão e a sua finalidade, sendo: análise da adequação do conceito, estudo de viabilidade, controle de orçamento, controle de licitação e estimativa da proposta (TOWLER e SINNOTT, 2013). Mais informações utilizadas na estruturação desta tese sobre esse tema são apresentadas e discutidas no APÊNDICE K.

2.7 RELEVÂNCIA E ORIGINALIDADE

Ao se observar o estado da arte do processo de desidratação catalítica do etanol verifica-se, em relação aos temas a esse relacionado, algumas indefinições, discordâncias e até mesmo certas insipiências. É notória a necessidade de se contribuir com trabalhos de escopo teórico-computacional propondo modelos matemáticos fenomenológicos para esse processo e que esses estejam respaldados em observações experimentais, além de se averiguar se os modelos cinéticos propostos descrevem, de forma satisfatória, os dados de uma planta em escala industrial.

Não há, até o momento, um consenso em relação a qual catalisador deve ser utilizado. Os baseados no ácido fosfórico, apesar de apresentarem alta seletividade, não possuem larga utilização industrial, além de baixa estabilidade. Os catalisadores heteropoliácidos operam em baixa temperatura de reação, no entanto, seu alto custo

inviabiliza o seu uso em escala comercial. Já as peneiras moleculares apresentam uma elevada conversão, entretanto, sua acentuada desativação e complexa preparação dificultam a sua aplicação. Por fim, os catalisadores de óxidos como, por exemplo, a alumina, exibem elevada conversão e seletividade, boa estabilidade, baixo custo, tendo como desvantagem o emprego de altas temperaturas para a reação. Contudo, um estudo de otimização da temperatura de reação pode ser realizado com objetivo de reduzir os custos da produção industrial, mantendo-se um rendimento economicamente viável. Portanto, a tese proposta em questão tem como uma de suas premissas essa análise térmica, utilizando alumina como catalisador devido as suas vantagens relativas supracitadas.

Outros dois dissensos que este trabalho se coloca a esclarecer é em relação aos mecanismos das reações de desidratação intermolecular e intramolecular do etanol. No primeiro caso, as possibilidades são E1, E2 ou E1cB, já para o segundo caso, as suposições são S_N1 ou S_N2. Obtendo modelos cinéticos para cada uma dessas duas reações, tendo como etapas elementares essas possibilidades, será possível supor um mecanismo mais provável através da discriminação dos diversos modelos frente aos dados experimentais. Os modelos cinéticos encontrados na literatura apresentam pelo menos uma de quatro limitações gerais, a saber: não apresentam formulação mecanicista, ou seja, fenomenológica; não apresentam uma análise energética das etapas elementares envolvidas; não representam de forma satisfatória experimentos cinéticos em escala de bancada; não foram utilizados para descrever um processo reacional em escala comercial (*scale-up process*). Destarte, há margem para contribuições que consigam suprir essas limitações, algo que neste trabalho deseja-se exercer por meio de: propostas de modelos cinéticos mecanicistas para as principais reações, elaboração de um procedimento de experimentos para a obtenção de parâmetros cinéticos e uso de modelos matemáticos para descrever a seção de um processo industrial.

É indubitável a ausência de estudos de cunho computacional relacionados à otimização de processos de desidratação catalítica do etanol que utilizam reatores em larga escala. Até a presente data existem controvérsias em relação a qual configuração de reator, leito fixo ou fluidizado, é mais eficiente; qual operação, isotérmica ou adiabática com fluido de diluição, é mais econômica; qual arranjo do trem de reatores, em série ou paralelo, é mais adequado; quais devem ser as condições de temperatura, pressão e vazão

que elevam o rendimento do etileno sem acentuar a desativação catalítica; entre outras questões. Essas respostas poderiam ser obtidas se houvesse modelos matemáticos representativos do processo real para que análises de sensibilidade pudessem ser realizadas em ambientes computacionais, possibilitando estudos para verificar as diversas combinações citadas acima. Neste trabalho, é apresentado e discutido um estudo de otimização de uma planta em escala industrial já existente, buscando apresentar quais são as condições de temperatura reacional e vazão de vapor de diluição que maximizam o processo em diferentes capacidades operacionais.

Capítulo III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Resumo: Neste capítulo, apresentam-se os materiais e os métodos utilizados na unidade de avaliação catalítica em escala laboratorial, descrevendo a síntese e a caracterização dos catalisadores, o planejamento, procedimento e a execução dos experimentos, assim como o condicionamento da unidade e equipamentos utilizados para obtenção de dados empíricos necessários para discriminação de modelos cinéticos fenomenológicos.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 GASES

- Hélio – AGA (99,995%);
- Hidrogênio – AGA (99,999%);
- Ar – (78% N₂; 21% O₂; 1% CO₂).

3.1.2 REAGENTES

- Etanol hidratado P.A;
- Vapor de água destilada.

3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR DE ALUMINA

Um composto misto de hidróxido e óxido de alumínio foi utilizado neste estudo como precursor a partir da boemita comercial CATAPAL[®]C1 da empresa Sasol.

A amostra de boemita foi calcinada em mufla nas temperaturas de 300, 500, 700 e 1200 °C por um período de 6 h, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Buscou-se encontrar uma temperatura de calcinação que levasse à obtenção de um catalisador composto por certa fase de transição, conhecida como gama-alumina (γ -Al₂O₃). Certas

propriedades fazem da γ -Al₂O₃ uma espécie anfotérica, apresentando características ácidas e básicas e, conseqüentemente, elevada atividade catalítica. Durante a calcinação da boemita há uma remoção das hidroxilas de sua estrutura, gerando vacâncias na estrutura da rede cristalina, e por conseqüência um aumento na área específica. No entanto, um aumento elevado da temperatura de calcinação faz com que a rede cristalina se torne mais organizada, reduzindo o número de vacâncias existentes na estrutura cristalina, e conseqüentemente, a área específica é reduzida, o chamado efeito de sinterização (HART, 1990). Portanto, há uma determinada temperatura ótima de calcinação, tal que as vantagens do material para uso como catalisador químico sejam maximizadas e preservadas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO CATALISADOR

3.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Para a caracterização da composição química foi utilizada a técnica de espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX). Essa técnica se baseia na excitação dos elementos presentes na amostra através de raios X, o que provoca ejeção de elétrons dos níveis mais internos. Com isso, os elétrons das camadas mais externas realizam um salto quântico para preencher a vacância, liberando um fóton de raios X. Tal fóton é bem definido para cada elemento químico e as intensidades com que cada um é emitido estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

A composição química do catalisador calcinado foi determinada através de um espectrômetro de raios X Rigaku modelo RIX 3100, com tubo de Rh como fonte de radiação e para a contagem do sinal um detector de fluxo. As amostras foram analisadas no estado sólido na forma de pastilhas compactadas contendo aproximadamente 0,8 g de amostra.

3.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A estrutura cristalográfica pode ser caracterizada a partir da técnica de Difração de Raios X (DRX). A técnica se baseia no espalhamento elástico causado por fótons de raios X, que ao colidirem com um átomo presente em uma amostra, mudam sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram

esse espalhamento estiverem organizados de forma sistemática, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e podem ser observadas em vários ângulos. Assim, é possível identificar a presença de diferentes fases/estruturas cristalinas.

A análise foi realizada em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$) e filtro de níquel, operando a 30 kV e 15 mA. O ângulo de difração (2θ) variou de 2 a 90° com velocidade de 2° min^{-1} e tempo de aquisição de 0,05 segundos por passo. A identificação das fases cristalinas do material obtida no difratograma foi realizada com auxílio do programa *Match!* por comparação das linhas de difração obtidas com as existentes no banco de dados COD (*Crystallography Open Database*). O tamanho de cristalito (d_{hkl}) foi calculado empregando-se a equação de Scherrer (D'AGOSTINO, 1992) apresentada a seguir:

$$d_{hkl} = \frac{k_F \lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

tal que k_F é o fator de forma com valor usual de 0,9394; λ é comprimento de onda da radiação incidente com valor de 1,5418 Å para $\text{CuK}\alpha$; β_{hkl} é o alargamento do pico a meia altura e θ é o ângulo de difração de Bragg.

3.3.3 FISISSORÇÃO DE N_2

A análise textural foi realizada a partir de isotermas de fisissorção de N_2 sobre o catalisador. As isotermas relacionam a quantidade de gás adsorvido fisicamente à pressão do gás, possibilitando calcular o volume de gás adsorvido na monocamada.

As medidas de adsorção física de N_2 foram realizadas a -196°C em um equipamento ASAP 2020 MICROMERITICS, utilizando aproximadamente 0,2 g de amostra. Inicialmente, as amostras foram previamente tratadas a 300°C , por 14 h, sob vácuo, de modo a retirar gases e umidade fisissorvidos nas amostras. A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e o volume e diâmetro de poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) de dessorção.

3.3.4 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

Foram utilizadas duas técnicas para caracterização dos sítios ativos do catalisador: dessorção à temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3) e dessorção à temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2).

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Quadrupolo (Balzers), modelo QMS 422, sendo utilizado aproximadamente 0,1 g de catalisador em cada análise.

Dessorção à temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3)

A técnica de TPD- NH_3 foi utilizada para avaliar a acidez total (densidade e força dos sítios) das amostras calcinadas.

Primeiramente, as amostras foram submetidas a uma secagem na temperatura de 200 °C à taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} por 1 h, utilizando-se He na vazão de 30 ml min^{-1} . A adsorção foi realizada passando uma mistura 4% NH_3/He , na vazão de 60 ml min^{-1} , por 30 min, pela amostra na temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). A dessorção de amônia, por sua vez, ocorreu entre 25 °C e 800 °C, à taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , numa vazão de He de 60 ml min^{-1} , sendo analisado o fragmento por um espectrômetro de massas. Ao término da dessorção, pulsos de NH_3 foram injetados para calibrar o sinal do espectrômetro de massas, monitorando-se o sinal do íon $m/z=15$, permitindo quantificar a densidade de sítios ácidos totais.

Dessa forma, a taxa específica de dessorção de NH_3 ($\dot{N}_{\text{TPD},\text{NH}_3}$), pode ser obtida a partir da seguinte expressão:

$$\dot{N}_{\text{TPD},\text{NH}_3} = \frac{f_{\text{TPD}15} I_{\text{TPD}15}}{W_a} \quad (3.2)$$

tal que $f_{\text{TPD}15}$ é um fator de calibração, $I_{\text{TPD}15}$ é a intensidade do fragmento $m/z=15$ e W_a é a massa da amostra de catalisador. A densidade de sítios ácidos totais (d_{NH_3}) é obtida a partir da integração da $\dot{N}_{\text{TPD},\text{NH}_3}$ em um dado período (t_1, t_2), dado por:

$$d_{\text{NH}_3} = \int_{t_1}^{t_2} \dot{N}_{\text{TPD},\text{NH}_3} dt \quad (3.3)$$

Dessorção à temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂)

Com o objetivo de quantificar a força e densidade dos sítios básicos, a técnica de TPD-CO₂ foi utilizada.

Primeiramente, as amostras foram submetidas a uma secagem nas mesmas condições que foram empregadas na técnica de TPD-NH₃. A adsorção foi realizada passando CO₂ puro, na vazão de 60 ml min⁻¹, pela amostra na temperatura ambiente, durante 30 min. A dessorção do dióxido de carbono, ocorreu entre 25 e 800 °C, à taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, numa vazão de He de 60 ml min⁻¹, sendo analisado o fragmento por um espectrômetro de massas. Devido à parte do CO₂ poder se decompor em CO, ao término da dessorção, pulsos de ambos foram injetados para calibrar o sinal do espectrômetro, monitorando-se o sinal dos íons m/z=44 e m/z=28, respectivamente. Para a correção da área total da molécula sonda cerca de 13% da área observada para o CO é adicionada a do CO₂.

Portanto, a densidade de sítios básicos (d_{BAS}) pode ser obtida a partir da seguinte expressão:

$$d_{BAS} = d_{CO_2} + 0,13 d_{CO} - (d_{CO_2,B} + 0,13 d_{CO,B}) \quad (3.4)$$

tal que d_{CO_2} é a quantidade de mols de CO₂ que se desorvem por unidade de tempo e por unidade de massa de catalisador, d_{CO} é o equivalente para o CO e o subscrito “*B*” refere-se à análise prévia (branco). Os fatores de calibração para obter as taxas específicas de dessorção (\dot{N}_{TPD}), para o dióxido de carbono e monóxido de carbono foram $f_{CO_2,44} = 9,04254 \times 10^{10} \mu\text{mol mV}^{-1} \text{min}^{-1}$ e $f_{CO,28} = 2,00663 \times 10^{11} \mu\text{mol mV}^{-1} \text{min}^{-1}$, respectivamente.

3.4 UNIDADE EXPERIMENTAL LABORATORIAL

O laboratório de avaliação catalítica do NUCAT possui uma unidade dedicada ao estudo de reações envolvendo etanol. Essa unidade possui um quadro de gases (H₂, He, CO, CO₂, O₂ e outros), controlador de vazão dos gases, linhas aquecidas, reatores de quartzo e vidro, forno para aquecimento do reator, equipamento de cromatografia gasosa (GC) com detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD), computador para

aquisição de dados, saturadores para vaporização dos reagentes e um condensador para liquefação dos produtos não voláteis. Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma simplificado da unidade experimental em escala laboratorial.

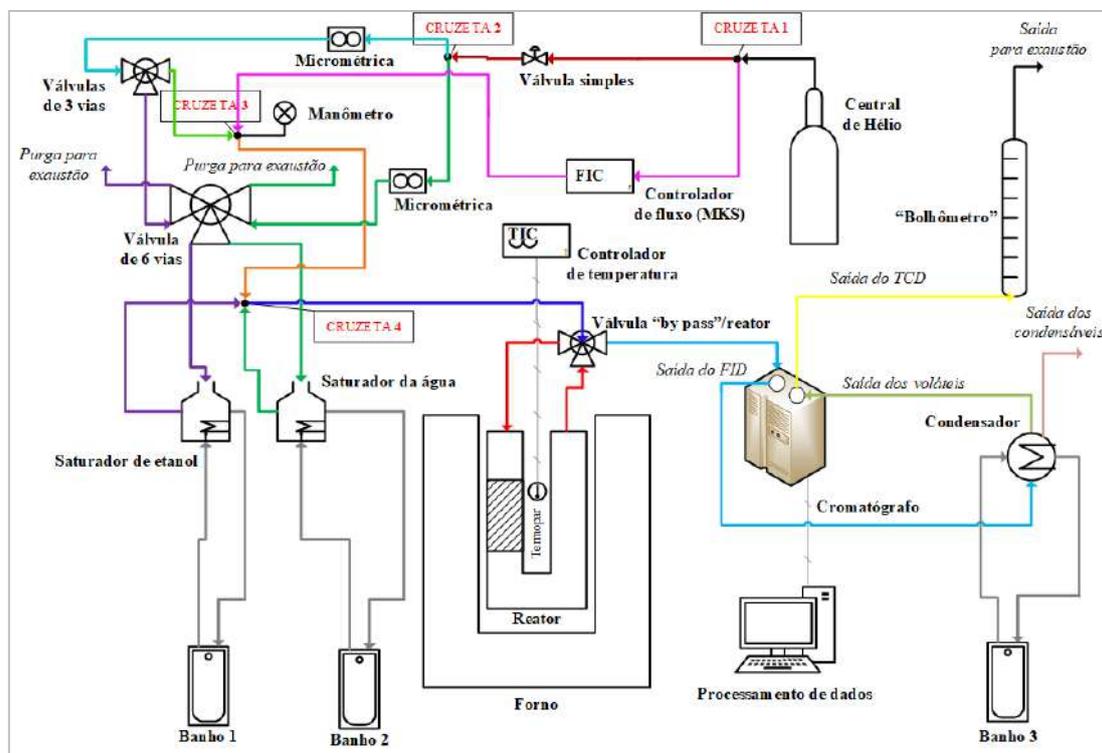


Figura 3.1 – Fluxograma da unidade em escala laboratorial.

É observada na Figura 3.1 uma central de gás contendo hélio para ser usado como gás de arraste na unidade. Tal gás passa pela cruzeta 1 dividindo-se em duas correntes. Uma dessas correntes é destinada a um controlador e indicador de fluxo MKS Type 247 de 4 canais, incumbido de monitorar e regular a vazão volumétrica total de gás de arraste no sistema. A outra corrente de gás hélio passa por uma válvula simples e, posteriormente, é destinada a cruzeta 2, dividindo-a em mais duas correntes.

Essas duas últimas correntes são as responsáveis pelo arraste dos vapores dos reagentes gerados nos saturadores. A saída da cruzeta 2 leva ambas as correntes às válvulas micrométricas capazes de regular suas vazões, tal que uma dessas correntes é destinada a uma válvula de três vias e a outra a uma válvula de seis vias. A corrente que chega à válvula de três vias tem duas possibilidades. O primeiro seguimento que sai da válvula de três vias é destinado à válvula de seis vias. O outro se refere à junção dessa corrente com a corrente jusante do MKS através da cruzeta 3 conectada a um manômetro WIKA 316 SS para aferição da pressão na linha do sistema.

A corrente que sai da cruzeta 3 é conectada a cruzeta 4. Chegando a essa válvula de seis vias dois caminhos são possíveis para essa corrente, sendo o primeiro a purga para exaustão (*vent*) e o segundo o encaminhamento para um saturador, fazendo com que essa corrente arraste determinada quantidade de vapor de etanol. Os mesmos caminhos são possíveis para a corrente que chegou nessa válvula de seis vias através da saída direta da cruzeta 2, portanto, tal corrente pode ser purgada para exaustão ou pode ser conduzida a um segundo saturador, providenciando dessa maneira o arraste do vapor de água. Esses saturadores são mantidos à temperatura constante através do fluxo contínuo do fluido de aquecimento (água) provenientes dos banhos térmicos 1 e 2. As correntes de saída desses saturadores contendo o gás de arraste com os vapores dos reagentes são transportados por uma linha aquecida e isolada, conectando-se a cruzeta 4. Desse ponto, a mistura é direcionada à válvula “*by pass*”/reator (quatro vias), podendo enviar essa corrente para um reator de quartzo (em tubo U) contendo o catalisador de alumina ou “*by passar*” (desviar) o sistema reacional, dirigindo-se diretamente a entrada do cromatógrafo a gás.

O reator com 12 mm de diâmetro interno e 250 mm de comprimento é mantido aquecido por um forno via resistência elétrica, que tem sua temperatura monitorada por um termopar inserido entre o forno e o reator. Um controlador de temperatura (OMEGA CN742) é utilizado para aferir e regular a temperatura do forno. O efluente desse reator é, então, encaminhado para um cromatógrafo a gás SHIMADZU 2014 que possui um detector de ionização de chama (FID), capaz de identificar um espectro amplo de compostos orgânicos em geral. No entanto, compostos mais leves têm sua melhor identificação através do detector de condutividade térmica (TCD). Portanto, o efluente do FID passa em um condensador capaz de separar os compostos leves (voláteis) dos pesados (condensáveis). O condensador mantém uma certa temperatura devido ao fluido de arrefecimento (água) proveniente do banho térmico 3. A corrente contendo os compostos voláteis é então destinada ao TCD e, após a análise, enviada para o “bolhómetro”. O “bolhómetro” é o último instrumento de medição de fluxo na linha, sendo a corrente enviada para exaustão do sistema após a passagem por tal equipamento de aferição.

3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL

Um plano fatorial é usado para distribuir de maneira uniforme as condições experimentais sobre toda a região experimental considerada, através da combinação extensiva de

condições experimentais de cada uma das variáveis independentes analisadas (temperatura de reação, razão etanol/água na alimentação em termos mássicos e velocidade espacial por massa de catalisador). Além disso, a propriedade de ortogonalidade desses conjuntos de planos experimentais permite a estimação de parâmetros independentes para os diferentes efeitos experimentais investigados, garantindo assim uma maior confiabilidade nos parâmetros estimados.

A temperatura de reação (variável z_1) será avaliada na faixa de 300 a 500 °C a cada 50 °C, portanto, em cinco patamares de temperatura, sendo os fatores -2, -1, 0, +1 e +2 respectivo para cada patamar. A razão mássica etanol/água (variável z_2) será avaliada nas relações 1/6, 1/4 e 1/1, com os fatores -1, 0 e +1 respectivos para cada razão. A velocidade espacial por massa do etanol (*Weight hourly space velocity* – $WHSV_{et}$) (variável z_3) será avaliada nas condições 45, 60 e 75 min^{-1} relacionado com os fatores -1, 0, +1, respectivamente.

A Tabela 3.1 apresenta o planejamento experimental proposto, contendo 45 experimentos independentes. Além disso, uma condição operacional padrão foi definida como o experimento 23, ou seja, experimento de coordenadas (0,0,0), com as seguintes condições: $z_1 = 400$ °C; $z_2 = 1/4$; $z_3 = 60$ min^{-1} . Cada uma das 45 condições experimentais deve ser realizada em triplicata não sequencial, consumando um total de 135 experimentos. A perpetração integral e satisfatória desse planejamento não foi realizada no escopo deste trabalho.

Tabela 3.1 – Planejamento fatorial de experimentos.

(z ₁ , z ₂ , z ₃)		Razão - z ₂								
		1/6			1/4			1/1		
		WHSV _{et} (min ⁻¹) - z ₃								
		45	60	75	45	60	75	45	60	75
Temperatura (°C) - z ₁	300	(-2,-1,-1)	(-2,-1,0)	(-2,-1,+1)	(-2,0,-1)	(-2,0,0)	(-2,0,+1)	(-2,+1,-1)	(-2,+1,0)	(-2,+1,+1)
	350	(-1,-1,-1)	(-1,-1,0)	(-1,-1,+1)	(-1,0,-1)	(-1,0,0)	(-1,0,+1)	(-1,+1,-1)	(-1,+1,0)	(-1,+1,+1)
	400	(0,-1,-1)	(0,-1,0)	(0,-1,+1)	(0,0,-1)	(0,0,0)	(0,0,+1)	(0,+1,-1)	(0,+1,0)	(0,+1,+1)
	450	(+1,-1,-1)	(+1,-1,0)	(+1,-1,+1)	(+1,0,-1)	(+1,0,0)	(+1,0,+1)	(+1,+1,-1)	(+1,+1,0)	(+1,+1,+1)
	500	(+2,-1,-1)	(+2,-1,0)	(+2,-1,+1)	(+2,0,-1)	(+2,0,0)	(+2,0,+1)	(+2,+1,-1)	(+2,+1,0)	(+2,+1,+1)

3.6 CONDICIONAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização das avaliações catalíticas na unidade de etanol algumas variáveis precisam ser definidas, além disso, alguns testes prévios precisam ser realizados para que se tenha uma confiabilidade dos resultados alcançados em um nível aceitável.

3.6.1 VARIÁVEIS ESPECIFICADAS E A DETERMINAR

Algumas variáveis precisam ser especificadas e outras necessitam ser determinadas para se realizar o procedimento experimental pretendido. As variáveis a serem especificadas em cada experimento são: temperatura do forno de aquecimento do reator (T_R), a velocidade espacial em termos mássicos ($WHSV$) e a razão de etanol (A) por água (B) em termos mássicos ($R_{A/B}$). Algumas variáveis operacionais não são alteradas entre os experimentos e, portanto, são consideradas parâmetros característicos do sistema, sendo essas: pressão total do sistema (P), a massa de catalisador (W_{cat}), fração mássica do gás inerte de arraste na alimentação do reator (w_I), a razão entre vazões mássicas de inerte que entram no reator provenientes de cada saturador ($R_{I,1/2}$) e as frações molares do etanol e da água na fase líquida nos saturadores ($x_{k,j}$). Para atender às variáveis especificadas, as variáveis manipuladas que devem ser determinadas são: temperaturas dos banhos 1 e 2 ($T_{B,1}$ e $T_{B,2}$) e as vazões volumétricas do inerte que alimentam cada um dos saturadores ($Q_{I,1}$ e $Q_{I,2}$), tal que os subscritos 1 e 2 referem-se aos saturadores do etanol e da água, respectivamente.

Para determinar as variáveis manipuláveis deve-se obter a fração mássica do etanol e da água dentro do reator, visto que a fração de inerte que alimenta o reator é definida, tal que:

$$\sum_k w_k = 1, \quad k = A, B \text{ e } I \quad (3.5)$$

$$R_{A/B} = \frac{w_A}{w_B} \quad (3.6)$$

A partir da definição da velocidade espacial por massa e conhecido a massa de catalisador (W_{cat}), pode-se obter a vazão mássica total que alimenta o reator (\dot{m}_T), sendo:

$$\dot{m}_T = W_{HSV} W_{cat} \quad (3.7)$$

As vazões mássicas por componente que alimentam o reator (\dot{m}_k) são obtidas por:

$$\dot{m}_k = w_k \dot{m}_T \quad (3.8)$$

A vazão mássica total de inerte (\dot{m}_I) é composta de duas vazões mássicas de inerte, sendo uma proveniente do saturador 1 ($\dot{m}_{I,1}$) e outra proveniente do saturador 2 ($\dot{m}_{I,2}$) e conhecendo-se a razão entre vazões mássicas de inerte que entram no reator ($R_{I,1/2}$) essas vazões parciais podem ser determinadas através de:

$$\dot{m}_I = \dot{m}_{I,1} + \dot{m}_{I,2} \quad (3.9)$$

$$R_{I,1/2} = \frac{\dot{m}_{I,1}}{\dot{m}_{I,2}} \quad (3.10)$$

Sabendo-se as vazões parciais de inerte, é possível se obter as vazões mássicas que saem de cada um dos saturadores ($\dot{m}_{T,1}, \dot{m}_{T,2}$), a partir de:

$$\dot{m}_{T,j} = \dot{m}_{I,j} + \dot{m}_k, \quad k, j = A,1 \text{ ou } B,2 \quad (3.11)$$

As frações mássicas dos componentes que saem de cada um dos saturadores ($w_{k,j}$) podem ser obtidas por:

$$w_{k,j} = \frac{\dot{m}_k}{\dot{m}_{T,j}}, \quad k, j = A,1 \text{ ou } B,2 \quad (3.12)$$

$$w_{I,j} = 1 - w_{k,j}, \quad k, j = A,1 \text{ ou } B,2 \quad (3.13)$$

As frações molares dos componentes na fase gasosa ($y_{k,j}$) presentes no saturador são obtidas a partir da seguinte expressão:

$$y_{k,j} = \frac{w_{k,j} / M_k}{w_{I,j} / M_I + w_{k,j} / M_k} \quad k, j = A, 1 \text{ ou } B, 2 \quad (3.14)$$

$$y_{I,j} = 1 - y_{k,j}, \quad k, j = A, 1 \text{ ou } B, 2 \quad (3.15)$$

Dado que as frações molares dos componentes na fase líquida ($x_{k,j}$) são conhecidas, as pressões de saturação do etanol e da água (P_A^S, P_B^S) podem ser determinadas a partir de um modelo que descreva o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) e de maneira geral:

$$P_k^S = \frac{y_{k,j} \phi_k P}{\gamma_k x_{k,j}} \quad k, j = A, 1 \text{ ou } B, 2 \quad (3.16)$$

tal que γ_k é o coeficiente de atividade e ϕ_k é o coeficiente de fugacidade. Tais coeficientes descrevem as não idealidades em cada fase. No entanto, quando as hipóteses de que a fase vapor se comporta como um gás ideal ($\phi_k = 1$) e a fase líquida como uma solução ideal ($\gamma_k = 1$) a Eq. 3.16 torna-se a lei de *Raoult*, descrita por:

$$P_k^S = \frac{y_{k,j} P}{x_{k,j}} \quad k, j = A, 1 \text{ ou } B, 2 \quad (3.17)$$

Uma relação empírica da dependência da pressão de saturação com temperatura deve ser utilizada para se obter as temperaturas dos banhos, no caso da equação de *Antoine* utilizada, tem-se:

$$\ln P_k^S = A - \frac{B}{T_{B,j} + C} \quad k, j = A, 1 \text{ ou } B, 2 \quad (3.18)$$

As vazões volumétricas do inerte que alimentam cada um dos saturadores podem ser obtidas por:

$$Q_{I,j} = \frac{\dot{m}_{I,j}}{\rho_I} \quad j = 1 \text{ e } 2 \quad (3.19)$$

em que ρ_I é a massa específica do inerte nas condições de pressão e temperatura medidas antes da entrada nos saturadores e temperatura ambiente (T_A). Essa massa específica deve ser calculada com o uso de uma Equação de Estado (EE). No caso da equação do gás ideal utilizada, tem-se:

$$\rho_I = \frac{PM_I}{RT_A} \quad (3.20)$$

Como pode se observar nos equacionamentos acima, as variáveis a serem determinadas podem ser obtidas a partir das variáveis especificadas e o planejamento experimental pode ser realizado.

3.6.2 TESTE DE ESTABILIDADE OPERACIONAL

Devido à consideração a respeito da unidade estar operando em estado estacionário, fazem-se necessários testes para verificar a estabilização das variáveis operacionais. Para tal verificação dois testes são necessários: o teste da carga (branco) e o teste da carga reacional, buscando-se saber o tempo necessário para estabilização das cargas.

Com o reator em *by-pass* ajusta-se a unidade em uma determinada condição experimental, registrando tal ajuste como instante inicial (t_0) e então faz-se injeções da carga no cromatógrafo que são acompanhadas pelo detector FID (detector por ionização de chama), acompanhando-se a área do etanol (A_{Et}) obtida no equipamento, além de registrar o tempo da injeção em relação ao instante inicial ($t_i - t_0$), o chamado tempo de análise. Assim que a área do etanol é obtida no cromatógrafo uma nova injeção é realizada e o tempo de análise atualizado. Deve-se repetir esse procedimento até que o erro padrão amostral da área do etanol (ε_{Et}) seja menor que um critério a ser definido (em torno de 2%). O tempo de análise para esse critério ser atendido é o tempo necessário para estabilização da carga branco (desviada do reator), sendo a área correspondente definida como área estável. O erro padrão amostral da área do etanol pode ser obtido por:

$$\varepsilon_{Et} = \frac{\sigma_{Et}}{\bar{x}_{Et}} 100 \quad (3.21)$$

tal que σ_{Et} é o desvio-padrão e \bar{x}_{Et} a média aritmética das áreas do etanol obtidas no cromatógrafo, considerando-se todas injeções já realizadas durante o teste de estabilidade.

O teste com carga reacional é semelhante ao teste anterior, mudando-se o fluxo para passagem no interior do reator.

Esses testes devem ser realizados para todas as condições experimentais, a fim de se obter o tempo mínimo necessário para estabilização em cada situação.

3.6.3 *TESTE DE ESTABILIDADE CATALÍTICA*

A desativação catalítica é um fenômeno inevitável e inerentemente transiente, portanto, deve-se conhecer o tempo máximo que um experimento cinético pode ser realizado sem que ocorra significativa redução na atividade catalítica. Dessa forma, o teste de estabilidade catalítica consiste em obter tal tempo de reação com a unidade experimental operando na condição mais propícia à desativação catalítica, ou seja, maior temperatura de reação (500 °C), maior razão etanol por água (1/1) e menor velocidade espacial (45 min⁻¹). Nessa condição severa é realizado o teste de estabilidade da carga reacional, sendo a área estável definida como área inicial de desativação (A_0) e novas injeções são realizadas ao longo do tempo. Quando o desvio relativo (DR_A) entre a área obtida em um determinado instante (A_i) e a área inicial de desativação for maior do que 5%, se obtém o tempo máximo de duração do experimento cinético em que a hipótese de atividade constante é válida para este trabalho. O desvio relativo é definido como:

$$DR_A = \frac{A_i - A_0}{A_0} 100 \quad (3.22)$$

3.6.4 *TESTE DE ESTABILIDADE CINÉTICA*

Reações catalíticas heterogêneas, por apresentarem fases diferentes, ocorrem na interface sólido-fluido. Sabe-se que para uma reação catalítica ocorrer, além dos níveis energéticos e da simetria espacial entre o catalisador e os reagentes, pelo menos um e frequentemente todos os reagentes devem estar adsorvidos na superfície do catalisador. A velocidade global da reação química pode ser influenciada em maior ou menor grau pelas etapas consecutivas presentes em um ciclo reacional, sendo essas: difusão externa dos reagentes

até a superfície do catalisador; difusão interna dos reagentes no interior dos poros; adsorção dos reagentes nos sítios ativos; reação na superfície; dessorção dos produtos; difusão dos produtos até o exterior da partícula; difusão dos produtos para fase fluida. Portanto, a taxa global depende da velocidade de cada uma dessas etapas do ciclo reacional e sua expressão será mais ou menos complexa, conforme a relevância das diferentes etapas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Limitação por difusão externa

Quando a velocidade da transferência de massa entre as fases sólida e fluida é inferior à velocidade da reação na superfície, observa-se o fenômeno denominado limitação por difusão externa. Se esse fenômeno é observado, duas abordagens podem ser utilizadas para simplificar a expressão da velocidade global de reação. A primeira abordagem simplificadora ocorre quando não é possível atenuar as limitações difusionais e consiste em assumir determinadas hipóteses, obtendo-se expressões para as velocidades específicas de reação efetivas entre as duas fases (modelo pseudo-homogêneo). Mais detalhes sobre essa abordagem podem ser verificados no Apêndice C. A segunda abordagem consiste em atenuar os efeitos da limitação à difusão externa, realizando-se experimentos cinéticos nos quais as condições operacionais favoreçam velocidades de difusão em relação às velocidades de reação.

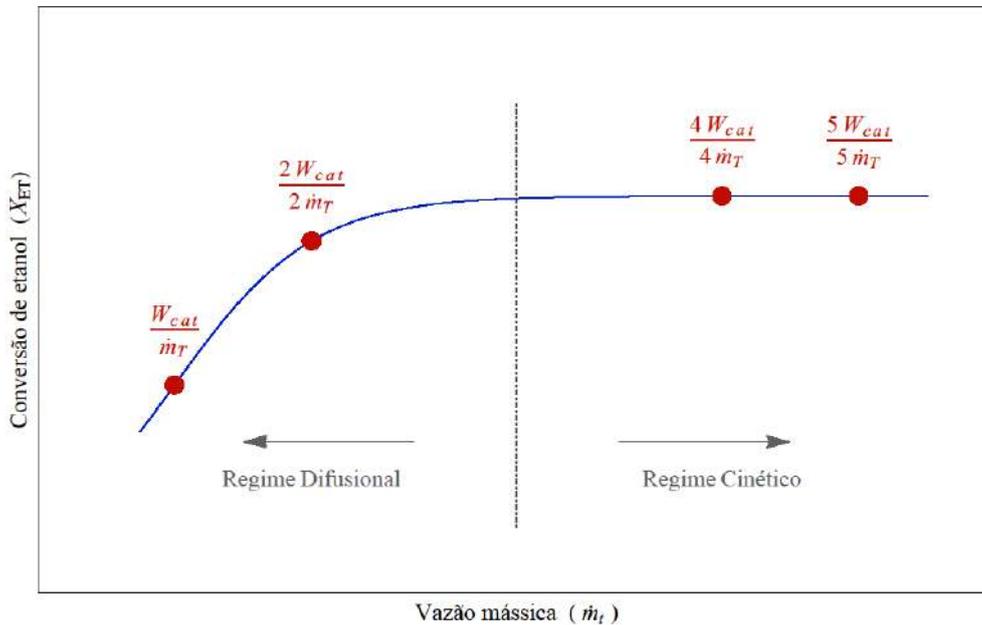
Para realizar a segunda abordagem faz-se necessária a detecção experimental das limitações por difusão externa e então verificar quais são as condições operacionais em que ocorre regime cinético, ou seja, reação na superfície como etapa lenta. Dessa forma, a velocidade estimada será efetivamente a da reação química não sendo influenciada por processos de transporte externo.

O procedimento experimental para se detectar a existência de limitações por difusão externa no processo de desidratação do etanol pode ser realizado a partir de dois tipos de ensaios:

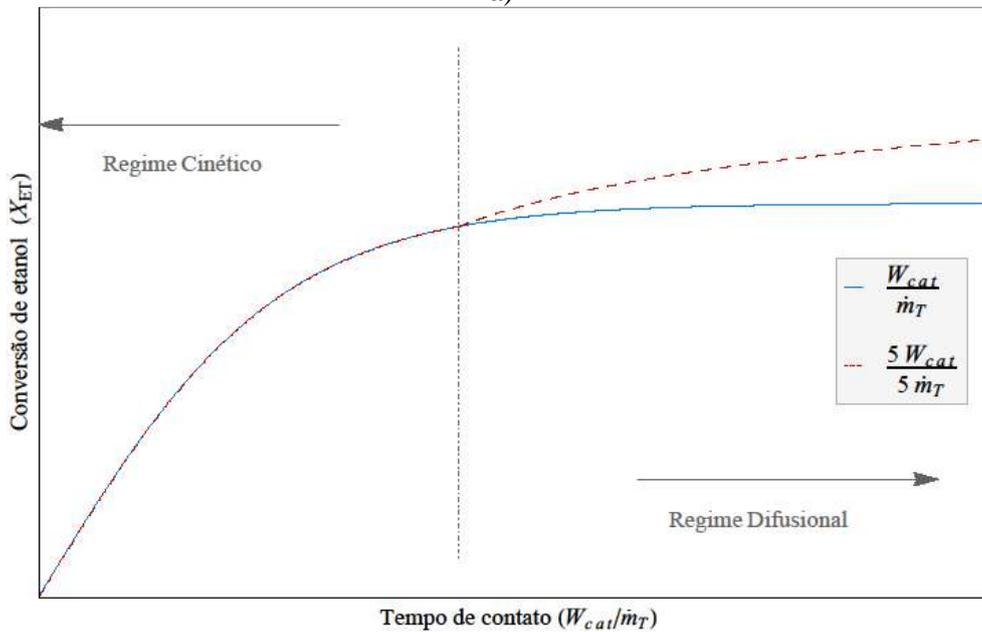
- a) Determina-se a conversão do etanol em função da vazão mássica total (\dot{m}_T), mantendo-se constante para cada ensaio a temperatura e o tempo de contato

$$\left(t_C = WHSV^{-1} = \frac{W_{cat}}{\dot{m}_T} \right), \text{ como ilustrado na Figura 3.2.a;}$$

- b) Determina-se, para uma mesma temperatura, a conversão em função do tempo de contato, para diferentes massas de catalisador ou para diferentes vazões mássicas, como ilustrado na Figura 3.2.b.



a)



b)

Figura 3.2 – Experimentos para detecção de limitações por difusão externa.

Ao analisar a Figura 3.2.a é possível determinar o valor da vazão mássica a partir do qual a conversão se mantém constante, o que corresponde à ausência de limitações por difusão externa.

Já a análise da Figura 3.2.b permite determinar o valor do tempo de contato a partir do qual as limitações por difusão externa surgem. De fato, à medida que o tempo aumenta, a conversão cresce até atingir um patamar correspondente ao equilíbrio. Não havendo limitações por difusão externa, cada valor referente às razões $\frac{W_{cat}}{\dot{m}_T}, \frac{5 W_{cat}}{5 \dot{m}_T}, \dots$, corresponde à mesma conversão. Havendo essa limitação, a conversão no tempo de $\frac{5 W_{cat}}{5 \dot{m}_T}$ será maior que a de $\frac{W_{cat}}{\dot{m}_T}$. Verifica-se que a partir de um determinado valor do tempo de contato as duas curvas separam-se, o que corresponde ao início do regime difusional (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Limitação por difusão interna

Se a velocidade de difusão interna das espécies através dos poros for muito elevada, a superfície interna é tão acessível quanto a externa e não há limitações por difusão. As velocidades de difusão interna são reduzidas em catalisadores muito ativos que apresentam elevada granulometria e diâmetros dos poros pequenos, influenciando a velocidade global da reação. Esse efeito será mais acentuado a temperaturas elevadas, pois a energia de ativação da difusão interna é muito inferior à da reação química.

O procedimento experimental para se detectar a existência de limitações por difusão interna no processo pode ser realizado a partir da determinação da conversão em função do diâmetro equivalente da partícula catalítica (d_p). O ensaio consiste em determinar a conversão do etanol utilizando partículas de catalisadores de diâmetros cada vez menores, mantendo-se as mesmas condições operacionais (temperatura, pressão, vazão mássica e massa de catalisador). Havendo limitações por difusão interna, a conversão aumenta à medida que se diminui o diâmetro, como pode ser observado na Figura 3.3. Observando a Figura 3.3 pode-se determinar o diâmetro equivalente da partícula a partir do qual está estabelecido o regime cinético.

Devido ao catalisador utilizado ser considerado um pó é possível assumir que não há limitação por difusão interna (informação comercial: distribuição de 7 – 200 μm com diâmetro equivalente de partícula médio de 60 μm - aproximadamente 250 *mesh*) (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

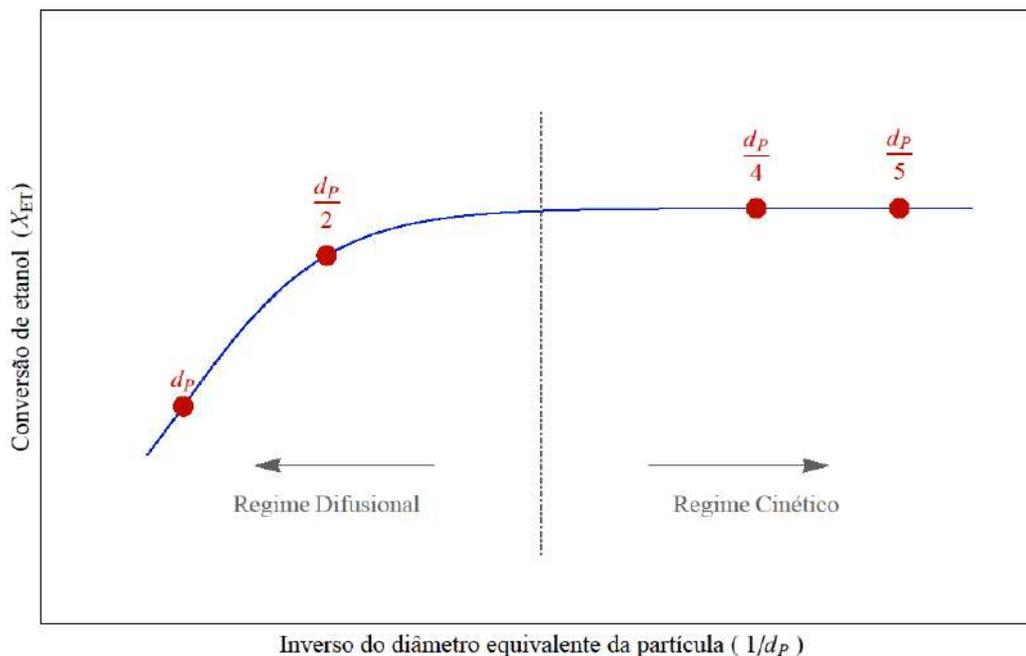


Figura 3.3 – Experimentos para detecção de limitações por difusão interna.

3.6.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA E PROCEDIMENTO DE ANÁLISE

A avaliação do catalisador pode ser realizada através da análise de variáveis de atributo (conversão do etanol, seletividade ao etileno e estabilidade à desativação por coqueamento) em relação às variáveis especificadas no planejamento fatorial de experimentos.

Os produtos da reação de desidratação do etanol que se pretende detectar por cromatografia gasosa são: etanol, etileno, água, etoxietano, etanal, hidrogênio e buteno. Tal efluente do reator é analisado por duas colunas: uma capilar Poraplot-Q (30 m por 0,32 mm) e uma peneira molecular Carbosieve-5A (3 m por 0,32 cm). A Poraplot é usada para separar: etanol, etileno, etoxietano e etanal, detectados por ionização de chama (FID); enquanto que a Carbosieve é usada para separação de: água e hidrogênio, detectados por condutividade térmica (TCD).

A determinação quantitativa dos produtos da reação é baseada na área dos diversos picos corrigidos por fatores de resposta relativos à fração mássica (α_i). Cada área é dividida pela sensibilidade relativa para obtenção de uma área verdadeira. A normalização dos resultados gera a fração mássica de cada componente em relação ao FID ($w_{i,FID}$). Para todos os compostos, exceto o hidrogênio e água, foram utilizados

fatores de respostas cromatográficos usando a contribuição do Número de Carbonos Efetivos (ECN) apresentada por *Sternberg* (SCANLON e WILLIS, 1985) tomando o heptano como referência e gás hélio como arraste diluente. Os fatores encontrados estão de acordo com os relatados no trabalho de DIETZ (1967) e são descrito na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Fator de resposta para o FID

Fator de resposta	Etanol	Etileno	Etoxietano	Etanal	Buteno
α_i	0,466	0,970	0,579	0,325	0,995

A integração da área obtida pelo detector FID para o composto i (A_i) é diretamente proporcional à quantidade de matéria desse composto injetado no cromatógrafo. Deste modo, pode-se escrever a fração mássica de um dado composto i em relação ao FID ($w_{i,FID}$) da seguinte forma:

$$w_{i,FID} = \frac{A_i / \alpha_i}{\sum_{j=1}^{nc-2} A_j / \alpha_j} \quad (3.23)$$

Com a fração molar definida por:

$$y_{i,FID} = \frac{w_{i,FID} / M_i}{\sum_{j=1}^{nc-2} w_{j,FID} / M_j} \quad (3.24)$$

O fator do hidrogênio é determinado através de uma curva de calibração, fazendo-se misturas a 15, 30, 45, 60, 75 e 90 % (v/v) de hidrogênio em hélio, utilizando um conjunto de controladores de fluxo (MKS). Cabe ressaltar a importância de utilizar hélio como gás diluente, visando manter a reprodutibilidade dos fatores de respostas. A curva é obtida relacionando a fração molar do componente presente na mistura (y_{H_2}) e a área do respectivo pico. Considerando que somente hidrogênio é detectado no TCD, obtém-se a fração molar real de produtos no FID, conhecendo-se o fator de correção, dado por:

$$f_{FID} = 1 - y_{H_2} \quad (3.25)$$

Portanto, a fração molar de cada um dos componentes detectados por ionização de chama é definido por:

$$y_i = f_{FID} y_{i,FID} \quad i = 1, \dots, n_c - 2 \quad (3.26)$$

É importante ressaltar que a composição química obtida com o uso da Eq. 3.23 refere-se ao sistema em base seca, ou seja, desconsiderando a parcela da água. Tal procedimento é adotado devido à existência de um condensador antes do TCD, fazendo com que a quantidade analisada de água não seja de fato presente no sistema. Além disso, há grande dificuldade em se quantificar com boa precisão a água nesse detector.

Já a conversão do etanol (X_i) é definida por:

$$X_{Et} = \frac{y_{Et}^E - y_{Et}^S}{y_{Et}^E} \quad (3.27)$$

tal que y_i^E e y_i^S são a fração molar do componente i na entrada e saída do reator.

A seletividade molar (S_i) do componente i pode ser descrita por:

$$S_i = \frac{y_i^S}{y_{Et}^E - y_{Et}^S} \quad (3.28)$$

Por fim, o rendimento molar (Y_i) do componente i é definido como:

$$Y_i = X_{Et} S_i = \frac{y_i^S}{y_{Et}^E} \quad (3.29)$$

As amostras foram analisadas ao longo do tempo de reação com 27 minutos de duração das análises. As configurações da programação da temperatura foram as seguintes: início com um patamar de 40 °C durante 2 minutos; taxa de aquecimento de 10 °C/mim até 240 °C (20 min); e por último patamar de 240 °C durante 5 minutos. As injeções são realizadas a 250 °C para ambos os detectores sem causar decomposição química das espécies analisadas.

A conversão e a seletividade foram calculadas a partir dos resultados de GC obtidos na mistura de saída em base seca (isto é, desconsiderando a água). As seletividades do produto na mistura de saída em base seca e a conversão de etanol foram calculadas usando as integrações sob os picos obtidos na resposta dos detectores (curva de tempo de retenção).

Os detalhes sobre o procedimento de operação padrão (POP) utilizado neste trabalho na unidade de etanol estão descritos no Apêndice-D.

3.7 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE BANCADA

A partir do planejamento experimental apresentado na Seção 3.5 e dos equacionamentos desenvolvidos na Seção 3.6.1, as variáveis a serem determinadas como entradas na unidade laboratorial podem ser obtidas definindo os seguintes valores para as variáveis especificadas:

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$W_{cat} = 1 \text{ g}$$

$$w_C = 0,5$$

$$R_{I,1/2} = 1$$

$$x_A = 1$$

$$x_B = 1$$

tal que P é a pressão total do sistema, W_{cat} é a massa de catalisador utilizada, w_C é fração mássica de hélio na alimentação de reator, $R_{I,1/2}$ é razão entre vazões mássicas de inerte que entram no reator provenientes de cada saturador, x_A e x_B são as frações molares do etanol e da água, respectivamente, na fase líquida nos saturadores.

A partir dos valores especificados pode se obter o plano de experimentos e suas condições experimentais em escala laboratorial, conforme observado na Tabela 3.3.

O procedimento não foi concluído integralmente e a contento neste escopo, no entanto, foi apresentado com objetivo de contribuir para trabalhos futuros relacionados, pois contém o desenvolvimento necessário para adequação e condicionamento dos experimentos.

Tabela 3.3 – Condições operacionais para os experimentos de bancada

Exp	Temperatura do Forno - °C	WHSV – min ⁻¹	Razão mássica etanol/água	Temperatura do saturador de etanol - °C	Temperatura do saturador de água - °C	Vazão na saída do saturador de etanol - ml/min	Vazão na saída do saturador de água - ml/min	Vazão total de hélio - ml/min
1	300	1/45	1/6	20,6	51,3	49,8	59,5	98,6
2	300	1/60	1/6	20,6	51,3	37,4	44,6	74,0
3	300	1/75	1/6	20,6	51,3	29,9	35,7	59,2
4	300	1/45	1/4	25,9	50,1	37,1	42,0	70,9
5	300	1/60	1/4	25,9	50,1	27,8	31,5	53,2
6	300	1/75	1/4	25,9	50,1	22,3	25,2	42,6
7	300	1/45	1	40,6	41,8	17,5	15,6	28,7
8	300	1/60	1	40,6	41,8	13,1	11,7	21,5
9	300	1/75	1	40,6	41,8	10,5	9,4	17,2
10	350	1/45	1/6	20,6	51,3	49,8	59,5	98,6
11	350	1/60	1/6	20,6	51,3	37,4	44,6	74,0
12	350	1/75	1/6	20,6	51,3	29,9	35,7	59,2
13	350	1/45	1/4	25,9	50,1	37,1	42,0	70,9
14	350	1/60	1/4	25,9	50,1	27,8	31,5	53,2
15	350	1/75	1/4	25,9	50,1	22,3	25,2	42,6
16	350	1/45	1	40,6	41,8	17,5	15,6	28,7
17	350	1/60	1	40,6	41,8	13,1	11,7	21,5
18	350	1/75	1	40,6	41,8	10,5	9,4	17,2
19	400	1/45	1/6	20,6	51,3	49,8	59,5	98,6
20	400	1/60	1/6	20,6	51,3	37,4	44,6	74,0
21	400	1/75	1/6	20,6	51,3	29,9	35,7	59,2
22	400	1/45	1/4	25,9	50,1	37,1	42,0	70,9
23	400	1/60	1/4	25,9	50,1	27,8	31,5	53,2
24	400	1/75	1/4	25,9	50,1	22,3	25,2	42,6
25	400	1/45	1	40,6	41,8	17,5	15,6	28,7
26	400	1/60	1	40,6	41,8	13,1	11,7	21,5
27	400	1/75	1	40,6	41,8	10,5	9,4	17,2
28	450	1/45	1/6	20,6	51,3	49,8	59,5	98,6
29	450	1/60	1/6	20,6	51,3	37,4	44,6	74,0
30	450	1/75	1/6	20,6	51,3	29,9	35,7	59,2
31	450	1/45	1/4	25,9	50,1	37,1	42,0	70,9
32	450	1/60	1/4	25,9	50,1	27,8	31,5	53,2
33	450	1/75	1/4	25,9	50,1	22,3	25,2	42,6
34	450	1/45	1	40,6	41,8	17,5	15,6	28,7
35	450	1/60	1	40,6	41,8	13,1	11,7	21,5
36	450	1/75	1	40,6	41,8	10,5	9,4	17,2
37	500	1/45	1/6	20,6	51,3	49,8	59,5	98,6
38	500	1/60	1/6	20,6	51,3	37,4	44,6	74,0
39	500	1/75	1/6	20,6	51,3	29,9	35,7	59,2
40	500	1/45	1/4	25,9	50,1	37,1	42,0	70,9
41	500	1/60	1/4	25,9	50,1	27,8	31,5	53,2
42	500	1/75	1/4	25,9	50,1	22,3	25,2	42,6
43	500	1/45	1	40,6	41,8	17,5	15,6	28,7
44	500	1/60	1	40,6	41,8	13,1	11,7	21,5
45	500	1/75	1	40,6	41,8	10,5	9,4	17,2

Capítulo IV

MODELAGEM MATEMÁTICA

Resumo: Neste capítulo são apresentados os mecanismos reacionais propostos, duas abordagens para a modelagem cinética, a modelagem dos reatores em escala laboratorial e industrial, uma descrição dos procedimentos estatísticos relacionados ao tratamento dos dados e à estimação dos parâmetros, e a metodologia de avaliação econômica.

4.1 MECANISMOS PROPOSTOS

De acordo com conhecimentos teóricos atuais da cinética química, as reações ocorrem segundo um mecanismo, o qual é constituído por uma sequência lógica de etapas elementares, envolvendo interações entre diferentes espécies. Deve-se buscar o compromisso de que o mecanismo proposto leve a uma equação de taxa de reação concordante com os resultados experimentais. Se isso não ocorrer, deve-se propor um novo mecanismo.

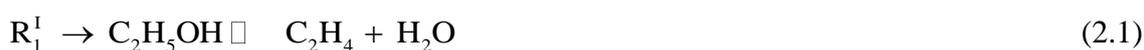
Sendo o mecanismo de reação apenas uma proposição teórica, então é possível conceber vários mecanismos para explicar como uma dada reação ocorre no nível molecular. Havendo a possibilidade de se ter vários mecanismos para explicar uma mesma reação, coloca-se, então, a questão de escolher entre dois (ou mais) mecanismos igualmente representativos, ou estatisticamente iguais. Para tanto, é possível guiar-se pelo *Princípio de economia da natureza*. Sempre houve uma aceitação filosófica de que a natureza, na produção de um ato, segue o caminho de mínima energia livre, ou seja, a natureza é econômica nos seus atos (*Navalha de Ockham*). Assim, se dois mecanismos ou modelos representam as mesmas evidências fenomenológicas, deve-se escolher o mais simples deles (FOGLER, 2005).

Devido à grande importância industrial das reações catalíticas, esforços consideráveis têm sido feitos em desenvolver teorias a partir das quais equações cinéticas

possam ser racionalmente desenvolvidas. A mais usual supõe que a reação aconteça no sítio ativo da superfície do catalisador. Cada mecanismo detalhado da reação, com sua etapa controladora, tem sua equação correspondente de taxa, envolvendo, um número elevado de constantes arbitrárias.

Um dos principais objetivos deste trabalho é a obtenção de modelos cinéticos para desidratação catalítica de etanol em alumina a partir de mecanismos propostos e que estes estejam concordantes com os dados cinéticos experimentais. Além disso, devem-se obter os valores dos parâmetros cinéticos para cada modelo proposto e o desvio entre os valores preditos pelos modelos e os observados experimentalmente. Para tal finalidade é necessário quatro etapas bem definidas, a saber: (i) Proposição dos mecanismos de reação para a reação de desidratação intermolecular e intramolecular do etanol, além da reação de desidratação do componente intermediário etoxietano; (ii) Obtenção das equações da taxa reacional a partir dos mecanismos propostos; (iii) Estimação das constantes cinéticas e termodinâmicas dos modelos encontrados; (iv) Avaliação dos modelos cinéticos obtidos de forma a verificar quais são os modelos que melhor se ajustam aos dados empíricos em escala de bancada e posteriormente em escala industrial.

Inicialmente, são propostos modelos cinéticos para as seguintes reações linearmente independentes:



Como pode ser observado, apenas alguns dos mecanismos são elaborados, ficando a cargo de trabalhos futuros mais estudos para contemplar todas as rotas apresentadas na Tabela 2.2.

Para a determinação dos modelos cinéticos, 13 mecanismos foram apresentados com base na abordagem da cinética dos processos catalíticos heterogêneos fluido-sólido.

A etapa determinante das limitações cinéticas provém das interações na superfície, tendo como premissas: a adsorção estar associada à reação química na superfície do sólido catalítico e que superfícies sólidas catalíticas são de texturas heterogêneas, conduzindo à adsorção preferencial em determinadas posições, denominados sítios ativos. Do mecanismo 1 até o 12 foi considerado apenas 1 sítio ativo (Alumina – anfótero), enquanto que para o mecanismo 13 dois sítios ativos distintos são considerados (Alumínio – ácido e Oxigênio – básico).

O Mecanismo 1, que contém apenas um sítio ativo (s), é apresentado detalhadamente a seguir.

- Mecanismo 1:

Etapas	Reações elementares
I	$C_2H_5OH + s \rightleftharpoons [C_2H_5OH \cdot s]$
II	$[C_2H_5OH \cdot s] \rightleftharpoons [C_2H_4 \cdot s] + H_2O$
III	$2[C_2H_5OH \cdot s] \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2O \cdot s] + H_2O + s$
IV	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] + s \rightleftharpoons 2[C_2H_4 \cdot s] + H_2O$
V	$[C_2H_5OH \cdot s] \rightleftharpoons [C_2H_4O \cdot s] + H_2$
VI	$[C_2H_4 \cdot s] \rightleftharpoons C_2H_4 + s$
VII	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + s$
VIII	$[C_2H_4O \cdot s] \rightleftharpoons C_2H_4O + s$

Na Etapa I, o etanol é adsorvido de forma não dissociativa. Na Etapa II, ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido reage formando uma molécula de etileno adsorvida e uma molécula de água livre. Na Etapa III, há uma reação de superfície entre duas moléculas de etanol adsorvidas, formando o etoxietano adsorvido, uma molécula de água livre e um sítio ativo. Na Etapa IV, ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e um sítio ativo formando duas moléculas de etileno adsorvidas e uma molécula de água livre. Na Etapa V, há uma reação na superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido é convertida a

uma molécula de etanal adsorvida e uma molécula de hidrogênio livre. Por fim, nas Etapas VI, VII e VIII, as espécies etileno, etoxietano e etanal desorvem, respectivamente, liberando um sítio ativo cada.

O Mecanismo 13, que contém dois sítios ativos distintos, é apresentado detalhadamente a seguir.

- Mecanismo 13:

Etapas	Reações elementares
I	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{\text{Al}}$
II	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{\text{Al}} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\text{Al}} + \text{H}^{\text{O}}$
III	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\text{Al}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}^{\text{Al}}$
IV	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{\text{Al}} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\text{Al}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{Al}} + \text{OH}^{\text{Al}}$
V	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{Al}} + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\text{Al}} + \text{H}^{\text{O}}$
VI	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{\text{Al}} + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{\text{Al}} + \text{H}^{\text{O}}$
VII	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{Al} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3^{\text{Al}}$
VIII	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{\text{Al}}$
IX	$\text{H}_2\text{O} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^{\text{Al}}$
X	$\text{H}_2\text{O}^{\text{Al}} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^{\text{Al}} + \text{H}^{\text{O}}$
XI	$\text{H}_2 + 2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^{\text{O}}$

Na Etapa I, o etanol é adsorvido de forma não dissociativa no sítio ácido (Al). Na Etapa II, ocorre uma interação entre a molécula de etanol adsorvida no sítio ácido com um sítio básico (O) adjacente, provocando a dissociação da molécula de etanol, resultando em um composto intermediário chamado etóxi adsorvido no sítio ácido e um íon de hidrogênio adsorvido no sítio básico. Na Etapa III, ocorre uma reação na superfície do sítio ácido no qual o íon etóxi adsorvido é convertido a uma molécula de etileno livre e íon hidroxila adsorvido no sítio ácido. Na Etapa IV, há uma reação de superfície entre

uma molécula de etanol adsorvida e o íon etóxi adsorvido em sítios ácidos adjacentes, formando uma molécula de etoxietano adsorvido no sítio ácido e um íon hidroxila adsorvido no sítio ácido. Na Etapa V, sucede mais uma reação de superfície no qual ocorre a interação entre uma molécula de etoxietano adsorvida em um sítio ácido adjacente a um sítio básico livre, resultando em uma molécula de etileno livre, um íon etóxi adsorvido e um íon de hidrogênio adsorvido no sítio básico. Na Etapa VI, há mais uma reação na superfície por meio da interação de um íon etóxi adsorvido no sítio ácido e um sítio básico adjacente, resultando em uma molécula de etanal adsorvida no sítio ácido e um íon de hidrogênio adsorvido no sítio básico. Nas Etapas VII, VIII e IX, as espécies etoxietano, etanal e água, respectivamente, adsorvem de forma não dissociativa em sítios ácidos. Na Etapa X, ocorre uma interação entre a molécula de água adsorvida no sítio ácido com um sítio básico adjacente, provocando a dissociação da molécula de água, resultando em um íon hidroxila adsorvido no sítio ácido e um íon de hidrogênio adsorvido no sítio básico. Por fim, na Etapa XI uma molécula de hidrogênio adsorve de forma dissociativa em sítios básicos.

Os demais mecanismos estão descritos com mais detalhes no Apêndice A. As principais premissas distintas adotadas em cada um dos 13 mecanismos estão dispostas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Principais diferenças entre as premissas de cada mecanismo proposto

Mecanismos Premissa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ads _{EiOH} não dissociativa	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Ads _{EiOH} dissociativa													X
R _{III} direta LHHW	X		X		X		X		X		X		X
R _{III} direta ER		X		X		X		X		X		X	
R _{IV} reversa LHHW	X	X			X	X			X	X			X
R _{IV} reversa ER			X	X			X	X			X	X	
Ads _{H2O} não dissociativa					X	X	X	X					
Ads _{H2O} dissociativa									X	X	X	X	X

Ads_{EiOH} – Adsorção do etanol; Ads_{H2O} – Adsorção da água; LHHW – Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson; ER – Eley-Rideal.

Os mecanismos se diferem em relação ao tipo de adsorção da molécula de etanol, que pode ser não dissociativa (1 sítio) ou dissociativa (2 sítios), em relação ao tipo de reação de desidratação intermolecular do etanol (R_{III}), em relação ao tipo de reação de desidratação éter etílico (R_{IV}), que podem ser do tipo LHHW (Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson) ou ER (Eley-Rideal) e em relação à adsorção da água de forma dissociativa ou não.

4.2 MODELAGEM CINÉTICA

A modelagem cinética foi dividida em duas partes, a saber: (i) Obtenção da equação de taxa cinética a partir do mecanismo proposto e (ii) modelo cinético elementar. Para a primeira, com modelo mais rigoroso e complexo, seus parâmetros cinéticos e termodinâmicos poderiam ser determinados por um processo de estimação utilizando-se dados experimentais de uma unidade em escala laboratorial (essa etapa não foi realizada neste trabalho). Na segunda, com modelo mais simplificado, seus parâmetros cinéticos foram determinados por um processo de estimação utilizando-se os dados experimentais de uma planta nacional em escala industrial.

Propõe-se que trabalhos futuros validem o modelo mecanicista em escala laboratorial e também utilizem em escala industrial para a comparação com o modelo simplificado utilizado neste trabalho.

4.2.1 EQUAÇÃO DE TAXA CINÉTICA A PARTIR DO MECANISMO

A derivação de cada modelo cinético teve como premissa a ideia de que uma das reações elementares deve ser assumida como etapa determinante da taxa (etapa lenta) e todas as outras reações elementares foram consideradas em equilíbrio (etapa rápida). Todos os mecanismos propostos tiveram como etapa elementar determinante da taxa (EDT), a etapa reacional e, portanto, sua velocidade de reação é controlada pelo ato químico na superfície. Dessa forma, considera-se que se estabelece rapidamente o equilíbrio de adsorção ao longo da evolução do processo, associado às etapas de adsorção e dessorção no sólido.

Dessa forma, esse tipo de abordagem metodológica usada considera a Hipótese de *Quasi-Equilibrium*. Vale ressaltar que o uso de outra metodologia como, por exemplo, a partir da Hipótese do Estado Estacionário Aproximado (HEEA), no qual as taxas cinéticas

das espécies intermediárias são consideradas nulas, resultaria em modelos cinéticos distintos e, portanto, outro conjunto de parâmetros a serem estimados. Em geral, a HEEA leva a uma maior complexidade matemática e um maior número de parâmetros (FROMENT; BISCHOFF e WILDE, 2011).

a) Modelos baseados em um único sítio ativo

Nos mecanismos de 1 a 12 descritos anteriormente, as etapas determinantes são definidas como etapas II, III, IV e V, sendo essas relacionadas com as equações estequiométricas das reações 1, 2, 3 e 4 (Eqs. 2.1, 2.2, 2.3 e 2.6), ou seja, referentes à reação de desidratação intramolecular do etanol a etileno, à reação de desidratação intermolecular do etanol a etoxietano, à reação de desidratação do etoxietano a etileno e à reação de desidrogenação do etanol em etanal e hidrogênio, respectivamente.

Do conjunto do mecanismo 1 a 12 propostos foram desenvolvidos 12 modelos cinéticos. A obtenção do Modelo 1, etapa por etapa, será demonstrada a seguir, utilizando a notação:



- Modelo 1:

Para o Mecanismo 1, as reações bimoleculares são descritas do tipo Langmuir-Hinshelwood e as seis etapas elementares são apresentadas por:

$$R_I = k_{A,D}P_A C_V - k_{A,R}\theta_A = 0 \Rightarrow \theta_A = K_A P_A C_V \quad (4.1)$$

$$R_{II} = k_{I,D}\theta_A - k_{I,R}\theta_B P_C = k_{I,D} \left(\theta_A - \frac{1}{K_{P1}} \theta_B P_C \right) \quad (4.2)$$

$$R_{III} = k_{2,D}\theta_A^2 - k_{2,R}\theta_D P_C C_V = k_{2,D} \left(\theta_A^2 - \frac{1}{K_{P2}} \theta_D P_C C_V \right) \quad (4.3)$$

$$R_{IV} = k_{3,D}\theta_D C_V - k_{3,R}\theta_B^2 P_C = k_{3,D} \left(\theta_D C_V - \frac{1}{K_{P3}} \theta_B^2 P_C \right) \quad (4.4)$$

$$R_V = k_{4,D}\theta_A - k_{4,R}\theta_E P_F = k_{4,D} \left(\theta_A - \frac{1}{K_{P4}} \theta_E P_F \right) \quad (4.5)$$

$$R_{VI} = k_{B,R}\theta_B - k_{B,D}P_B C_V = 0 \Rightarrow \theta_B = K_B P_B C_V \quad (4.6)$$

$$R_{VII} = k_{D,R} \theta_D - k_{D,D} P_D C_V = 0 \Rightarrow \theta_D = K_D P_D C_V \quad (4.7)$$

$$R_{VIII} = k_{E,R} \theta_E - k_{E,D} P_E C_V = 0 \Rightarrow \theta_E = K_E P_E C_V \quad (4.8)$$

tal que $k_{i,D}$ é a velocidade específica de adsorção da espécie "i" (A, B, C, D, E e F), $k_{i,R}$ é a velocidade específica de dessorção da espécie "i", K_i é a constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção da espécie "i", $k_{j,D}$ é a velocidade específica da reação direta "j" (1, 2, 3 e 4), $k_{j,R}$ é a velocidade específica da reação reversa "j", K_{pj} é a constante cinética de equilíbrio químico da reação "j" em termos de pressão, P_i é a pressão parcial da espécie "i", θ_i é a fração da superfície ocupada com a espécie "i" e C_V é a fração de sítios vazios (livres). Dessa forma, tem-se $K_i = \frac{k_{i,D}}{k_{i,R}}$ e que $K_{pj} = \frac{k_{j,D}}{k_{j,R}}$.

Se apenas as espécies A, B, D e E estão adsorvidas, pode-se escrever o balanço de sítios por:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_D + \theta_E + C_V = 1 \Rightarrow C_V = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D + K_E P_E} \quad (4.9)$$

Portanto, com base no Mecanismo 1 as taxas das reações II, III, IV e V (1, 2, 3 e 4) podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1^I = k_{1,D} A_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B P_B P_C \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D} \quad (4.10)$$

$$R_{III} = R_2^I = k_{2,D} A_2 = \frac{k_{2,D} \left[(K_A P_A)^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_D P_C P_D \right]}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D)^2} \quad (4.11)$$

$$R_{IV} = R_3^I = k_{3,D} A_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} (K_B P_B)^2 P_C \right)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D)^2} \quad (4.12)$$

$$R_V = R_4^I = k_{4,D} A_4 = \frac{k_{4,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P4}} K_E P_E P_F \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D + K_E P_E} \quad (4.13)$$

tal que A_j é a atividade química da reação j . Em síntese todos os modelos podem ser descritos por expressões gerais que dependem apenas de certas constantes definidas ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ e γ_4), em que cada uma dessas representam uma premissa adotada, dessa forma:

$$R_{II} = R_1^I = \frac{k_{1,D} \left[K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B (K_C)^{\gamma_1} P_B P_C \right]}{\left[1 + K_A P_A + K_B P_B + \gamma_1 \gamma_2 (K_C P_C)^{\gamma_1/\gamma_2} + K_D P_D + K_E P_E \right]^{1+\gamma_1 \gamma_2}} \quad (4.14)$$

$$R_{III} = R_2^I = \frac{k_{2,D} \left[(K_A)^{2/\gamma_3} P_A^2 - \frac{1}{K_{P2}} (K_C)^{\gamma_1} K_D P_C P_D \right]}{\left[1 + K_A P_A + K_B P_B + \gamma_1 \gamma_2 (K_C P_C)^{\gamma_1/\gamma_2} + K_D P_D + K_E P_E \right]^{\frac{2+\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 (3-\gamma_3)}{\gamma_3}}} \quad (4.15)$$

$$R_{IV} = R_3^I = \frac{k_{3,D} \left[K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} (K_B)^{1/\gamma_4} (K_C)^{\gamma_1} P_B P_C \right]}{\left[1 + K_A P_A + K_B P_B + \gamma_1 \gamma_2 (K_C P_C)^{\gamma_1/\gamma_2} + K_D P_D + K_E P_E \right]^{\frac{2+\gamma_1 \gamma_2 \gamma_4}{\gamma_4}}} \quad (4.16)$$

$$R_V = R_4^I = \frac{k_{4,D} \left[K_A P_A - \frac{1}{K_{P4}} K_E P_E P_F \right]}{1 + K_A P_A + K_B P_B + \gamma_1 \gamma_2 (K_C P_C)^{\gamma_1/\gamma_2} + K_D P_D + K_E P_E} \quad (4.17)$$

Os valores das constantes presentes nas Equações (4.14), (4.15), (4.16) e (4.17) estão relacionadas a cada premissa adotada nas proposições dos mecanismos cinéticos (1 até 12), sendo dispostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Constantes das premissas adotadas nos mecanismos propostos.

Constante	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
Premissa				
Não adsorção da água	0			
Adsorção da água	1			
Ad _{S_{H2O}} não dissociativa		1		
Ad _{S_{H2O}} dissociativa		2		
R _{III} direta LHHW			1	
R _{III} direta ER			2	
R _{IV} reversa LHHW				1
R _{IV} reversa ER				2

A partir dos valores presentes na Tabela 4.2 é possível observar que para o Modelo 1, supracitado, as constantes de premissa são: $\gamma_1 = 0$; $\gamma_2 = 1$; $\gamma_3 = 1$; e $\gamma_4 = 1$. A dedução detalhada de cada um dos modelos obtidos baseado nos mecanismos de 1 até 12 propostos é descrita no Apêndice B. Vale ressaltar que os modelos genéricos apresentados não são encontrados na literatura, sendo uma contribuição deste trabalho.

b) Modelos baseados em dois sítios ativos distintos

No Mecanismo 13 descrito anteriormente, as etapas elementares determinantes das taxas são III, IV, V e VI, sendo estão relacionadas com as equações estequiométricas das reações 1, 2, 3 e 4 (Eqs. 2.1, 2.2, 2.3 e 2.6), ou seja, referentes à reação de desidratação intramolecular do etanol a etileno, à reação de desidratação intermolecular do etanol a etoxietano, à reação de desidratação do etoxietano a etileno e à reação de desidrogenação do etanol em etanal e hidrogênio, respectivamente.

Do Mecanismo 13 proposto foi desenvolvido o Modelo cinético 13, cujas etapas são demonstradas a seguir, utilizando a notação adicional:



Para o Mecanismo 13, as reações bimoleculares são descritas do tipo Langmuir-Hinshelwood e as onze etapas elementares são apresentadas por:

$$R_{\text{I}} = k_{\text{A,D}} P_{\text{A}} C_{\text{V,Al}} - k_{\text{A,R}} \theta_{\text{A,Al}} = 0 \Rightarrow \theta_{\text{A,Al}} = K_{\text{A}} P_{\text{A}} C_{\text{V,Al}} \quad (4.18)$$

$$R_{\text{II}} = k_{\text{G,D}} \theta_{\text{A,Al}} C_{\text{V,O}} - k_{\text{G,R}} \theta_{\text{G,Al}} \theta_{\text{H,O}} = 0 \Rightarrow \theta_{\text{G,Al}} = K_{\text{G}} \frac{\theta_{\text{A,Al}}}{\theta_{\text{H,O}}} C_{\text{V,O}} = K_{\text{G}} \frac{K_{\text{A}} P_{\text{A}}}{\sqrt{K_{\text{H}} P_{\text{F}}}} C_{\text{V,Al}} \quad (4.19)$$

$$R_{\text{III}} = k_{\text{I,D}} \theta_{\text{G,Al}} - k_{\text{I,R}} P_{\text{B}} \theta_{\text{I,Al}} = k_{\text{I,D}} \left(\theta_{\text{G,Al}} - \frac{1}{K_{\text{P1}}} P_{\text{B}} \theta_{\text{I,Al}} \right) \quad (4.20)$$

$$R_{\text{IV}} = k_{\text{2,D}} \theta_{\text{A,Al}} \theta_{\text{G,Al}} - k_{\text{2,R}} \theta_{\text{D,Al}} \theta_{\text{I,Al}} = k_{\text{2,D}} \left(\theta_{\text{A,Al}} \theta_{\text{G,Al}} - \frac{1}{K_{\text{P2}}} \theta_{\text{D,Al}} \theta_{\text{I,Al}} \right) \quad (4.21)$$

$$R_{\text{V}} = k_{\text{3,D}} \theta_{\text{D,Al}} C_{\text{V,O}} - k_{\text{3,R}} P_{\text{B}} \theta_{\text{G,Al}} \theta_{\text{H,O}} = k_{\text{3,D}} \left(\theta_{\text{D,Al}} C_{\text{V,O}} - \frac{1}{K_{\text{P3}}} P_{\text{B}} \theta_{\text{G,Al}} \theta_{\text{H,O}} \right) \quad (4.22)$$

$$R_{\text{VI}} = k_{\text{4,D}} \theta_{\text{G,Al}} C_{\text{V,O}} - k_{\text{4,R}} \theta_{\text{E,Al}} \theta_{\text{H,O}} = k_{\text{4,D}} \left(\theta_{\text{G,Al}} C_{\text{V,O}} - \frac{1}{K_{\text{P4}}} \theta_{\text{E,Al}} \theta_{\text{H,O}} \right) \quad (4.23)$$

$$R_{\text{VII}} = k_{\text{D,R}} \theta_{\text{D,Al}} - k_{\text{D,D}} P_{\text{D}} C_{\text{V,Al}} = 0 \Rightarrow \theta_{\text{D,Al}} = K_{\text{D}} P_{\text{D}} C_{\text{V,Al}} \quad (4.24)$$

$$R_{VIII} = k_{E,R} \theta_{E,AI} - k_{E,D} P_E C_{V,AI} = 0 \Rightarrow \theta_{E,AI} = K_E P_E C_{V,AI} \quad (4.25)$$

$$R_{IX} = k_{C,R} \theta_{C,AI} - k_{E,D} P_C C_{V,AI} = 0 \Rightarrow \theta_{C,AI} = K_C P_C C_{V,AI} \quad (4.26)$$

$$R_X = k_{I,D} \theta_{C,AI} - k_{I,R} \theta_{I,AI} \theta_{H,O} = 0 \Rightarrow \theta_{I,AI} = K_I \frac{\theta_{C,AI}}{\theta_{H,O}} = K_I \frac{K_C P_C}{\sqrt{K_H P_F}} \frac{C_{V,AI}}{C_{V,O}} \quad (4.27)$$

$$R_{XI} = k_{H,D} P_F C_{V,O}^2 - k_{H,R} \theta_{H,O}^2 = 0 \Rightarrow \theta_{H,O} = \sqrt{K_H P_F} C_{V,O} \quad (4.28)$$

Se apenas as espécies A, C, D, E, G e I estão adsorvidas nos sítios ácidos, e a espécie H está adsorvida nos sítios básicos, podem-se escrever os balanços de sítios por:

$$\theta_{A,AI} + \theta_{B,AI} + \theta_{D,AI} + \theta_{E,AI} + \theta_{G,AI} + \theta_{I,AI} + C_{V,AI} = 1 \Rightarrow$$

$$C_{V,AI} = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_C (1 + K_I) P_C + K_D P_D + K_E P_E + \frac{K_G K_A P_A + K_I K_C P_C}{\sqrt{K_H P_F}}} \quad (4.29)$$

$$\theta_{H,O} + C_{V,O} = 1 \Rightarrow C_{V,O} = \frac{1}{1 + \sqrt{K_H P_F}} \quad (4.30)$$

Portanto, com base no Mecanismo 13 as taxas das reações III, IV, V e VI (1, 2, 3 e 4) podem ser descritas por:

$$R_{III} = R_1^I = \frac{k_{1,D} \left[K_G K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_I K_C P_C P_B (1 + \sqrt{K_H P_F}) \right]}{\sqrt{K_H P_F}} C_{V,AI} \quad (4.31)$$

$$R_{VI} = R_2^I = \frac{k_{2,D} \left[K_G (K_A P_A)^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_I K_C P_C K_D P_D (1 + \sqrt{K_H P_F}) \right]}{\sqrt{K_H P_F}} C_{V,AI}^2 \quad (4.32)$$

$$R_V = R_3^I = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} K_G K_A P_A P_B \right)}{1 + \sqrt{K_H P_F}} C_{V,AI} \quad (4.33)$$

$$R_{VI} = R_4^I = \frac{k_{4,D} \left(K_G K_A P_A - \frac{1}{K_{P4}} K_E P_E K_H P_F \right)}{K_H P_F + \sqrt{K_H P_F}} C_{V,AI} \quad (4.34)$$

Algumas observações se fazem pertinentes sobre as Eqs. (4.31) a (4.34): em uma situação com alimentação contendo apenas etanol (ou etanol com água) as reações R_2^I e R_3^I são nulas na entrada, ocorrendo somente na presença de moléculas de hidrogênio

(formadas na reação R_4^I); diferente do que foi apresentado pela Eq. (2.3), a rota global que descreve a desidratação intramolecular de um mol etoxietano, R_3^I , não leva a formação de dois mols de etileno e um mol de água, mas sim a um mol de etileno e mol de etanol (vale ressaltar que segundo o mecanismo proposto essa reação só ocorre na presença de catalisadores anfóteros, ou seja, com sítios ácidos e básicos). Além disso, destaque-se uma maior complexidade matemática desse Modelo 13 quando comparado aos demais 12 modelos obtidos a partir de um único sítio ativo, assim como, um número superior de parâmetros a serem estimados.

4.2.2 MODELAGEM CINÉTICA SIMPLIFICADA

As reações consideradas no processo de desidratação do etanol em escala industrial e os modelos cinéticos utilizados nesta etapa deste trabalho são baseados nos trabalhos de KAGYRMANOVA *et al.* (2011), MAIA (2015), DEMUNER (2016) e MAIA *et al.* (2018). Neste trabalho 18 rotas foram consideradas envolvendo 20 componentes e são apresentadas a seguir:

1) Desidratação intramolecular do etanol



2) Desidratação intermolecular do etanol



3) Desidrogenação do etanol



4) Desidratação do etoxietano



5) Dimerização do etileno



6) Hidrogenação do etileno



7) Desidratação do propanol

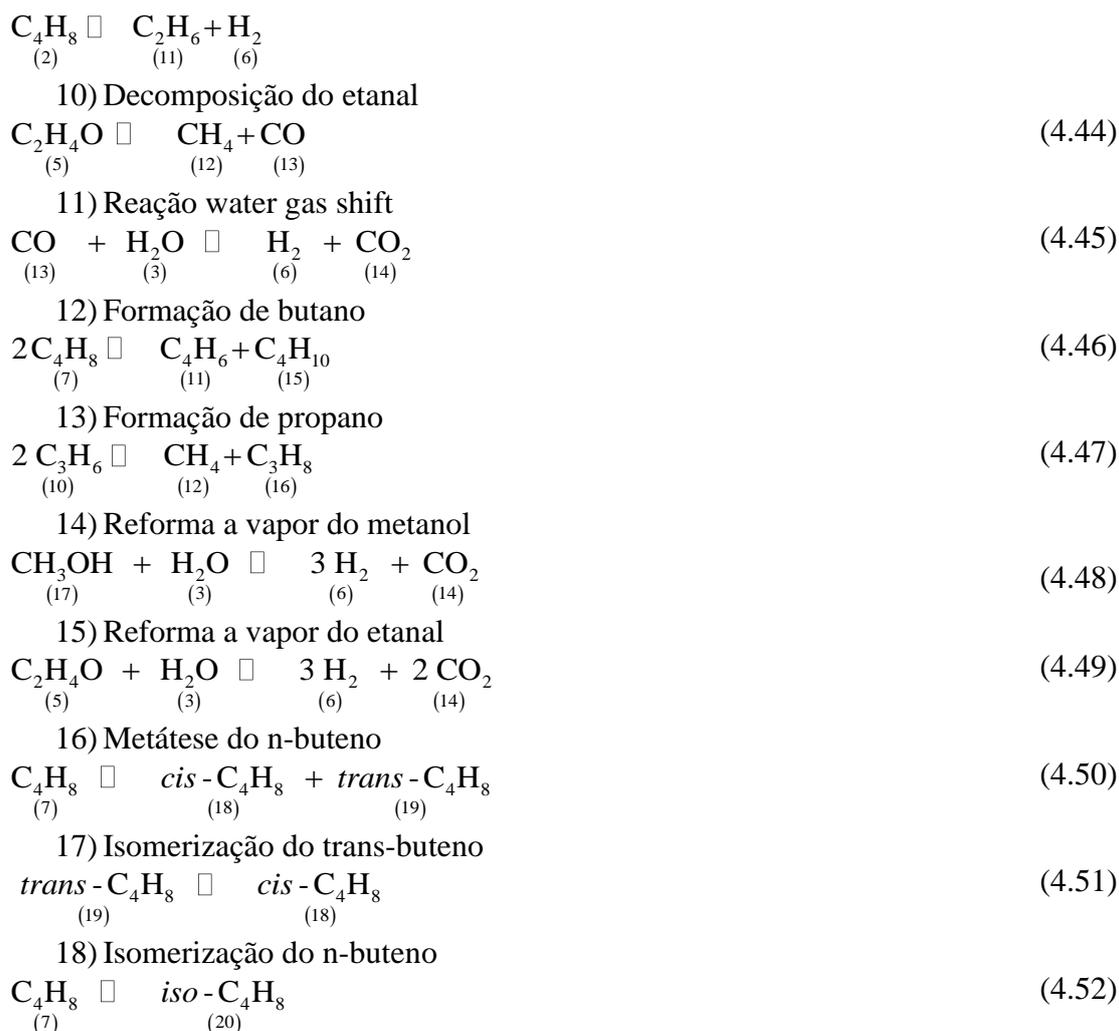


8) Metátese entre etileno e n-buteno



9) Desidrogenação dos n-buteno





sendo os índices das espécies definidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Índice numérico das espécies

Índice	Espécie	Índice	Espécie
1	Etanol	11	Butadieno
2	Etileno	12	Metano
3	Água	13	CO
4	Etoxietano	14	CO ₂
5	Etanal	15	Butano
6	Hidrogênio	16	Propano
7	n-buteno	17	Metanol
8	Etano	18	cis-2-buteno
9	Propanol	19	trans-2-buteno
10	Propeno	20	Isobuteno

A modelagem cinética para as taxas de reações para cada uma das Equações (4.35) a (4.52) é feita de acordo com a Lei de Ação das Massas, considerando-se a

reversibilidade das reações. De forma genérica, pode-se escrever a expressão da taxa para uma reação j conforme:

$$R_j^I = k_{j,D} A_j = k_{j,D} \left(\prod_{i=1}^{n_D} C_i^{|v_{i,j}|} - \frac{1}{K_j C^\circ^{\Delta v_j}} \prod_{i=1}^{n_R} C_i^{|v_{i,j}|} \right) \quad (4.53)$$

em que R_j^I é a taxa cinética ideal para cada reação ($j = 1, \dots, NR = 18$), $k_{j,D}$ é a velocidade específica da reação direta, A_j é a atividade química, n_D é o número de reagentes (na reação direta j), n_R é o número de produtos (na reação reversa j), C_i é a concentração molar de cada espécie ($i = 1, \dots, NC = 20$), $v_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j , K_j é a constante termodinâmica de equilíbrio químico, C° é a concentração molar padrão para o cálculo da constante cinética de equilíbrio, sendo essa a concentração do gás ideal na pressão padrão ($P^\circ = 101.325$ Pa) e temperatura padrão ($T^\circ = 298,15$ K), e Δv_j representa a variação do número mols na reação j , em outras palavras, é a diferença entre a ordem global da reação reversa e a ordem global da reação direta, descrito pela seguinte equação:

$$\Delta v_j = v_{j,R} - v_{j,D} = \sum_{i \in n_{Rj}} v_{i,j} - \sum_{i \in n_{Dj}} |v_{i,j}| = \sum_{n_j} v_{i,j} \quad (4.54)$$

A velocidade específica da reação direta ($k_{j,D}$) é definida de acordo com a Equação de Arrhenius, conforme segue (modelo pseudo-homogêneo):

$$k_{j,D} = \rho_{cat} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{v_{j,D}} k_{0j,D} e^{-\frac{Ea_{j,D}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (4.55)$$

tal que ρ_{cat} é a massa específica do catalisador, $k_{0j,D}$ é o fator pré-exponencial para cada reação a ser estimado, $v_{j,D}$ é a ordem global da reação j direta, $Ea_{j,D}$ é a energia de ativação da reação j direta a ser estimada, R é constante universal dos gases, T é a temperatura do sistema e T_{ref} é a temperatura de referência (690,15 K). Vale ressaltar que os parâmetros apresentados em destaque vermelho nos modelos descritos referem-se àqueles que são estimados neste trabalho.

A constante termodinâmica de equilíbrio químico é definida por:

$$\ln K_j = \frac{\Delta H_j^\circ - \Delta G_j^\circ}{RT^\circ} - \frac{\Delta H_j^\circ}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p,j}^\circ dT + \frac{1}{R} \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p,j}^\circ \frac{dT}{T} \quad (4.56)$$

tal 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 .

A variação da entalpia molar de formação padrão da reação j pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta H_j^\circ = \sum_{i=1}^{n_R + n_D} v_{i,j} \Delta H_i^\circ \quad (4.57)$$

sendo ΔH_i° a entalpia molar de formação padrão de cada componente i .

Já a variação da energia de Gibbs molar de formação padrão da reação j pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta G_j^\circ = \sum_{i=1}^{n_R + n_D} v_{i,j} \Delta G_i^\circ \quad (4.58)$$

sendo ΔG_i° a energia livre de Gibbs molar de formação padrão de cada componente i .

Por fim, a variação da capacidade calorífica molar da reação j é definida como:

$$\Delta C_{p,j}^\circ = \sum_{i=1}^{n_R + n_D} v_{i,j} \alpha_i + T \sum_{i=1}^{n_R + n_D} v_{i,j} \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^{n_R + n_D} v_{i,j} \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^{n_R + n_D} v_{i,j} \delta_i \quad (4.59)$$

tal que α_i , β_i , γ_i e δ_i são os coeficientes da capacidade calorífica molar de cada componente i .

4.3 DESVIOS DA IDEALIDADE PARA A TAXA CINÉTICA

Foi proposta uma taxa cinética ideal por reação (R_j^I) definida na Eq. (4.53), no entanto, para um sistema real, três aspectos adicionais foram considerados (MAIA *et al.*, 2018):

- Efetividade catalítica do leito (ef);
- Resistência externa à transferência de massa entre as fases fluida e sólida (f_{MT});

➤ Atividade do catalisador (a).

Pode-se obter a taxa cinética real da reação química j , R_j , combinando os dois primeiros desvios descritos acima. Portanto:

$$R_j = e_f(z) a(z, t) R_j^I \quad (4.60)$$

Já a taxa cinética real do componente i , r_i , pode ser definida por meio da combinação do terceiro desvio com a soma das taxas cinéticas reais da reação química com os respectivos coeficientes estequiométricos do componente i . Portanto:

$$r_i = f_{MT} \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} R_j \quad (4.61)$$

Essa taxa é descrita em termos do mol da espécie i formada/consumida por unidade do volume total do reator por unidade de tempo.

4.3.1 EFETIVIDADE CATALÍTICA DO LEITO

A efetividade catalítica indica se, em uma determinada posição do reator, o leito é constituído de catalisador ou de uma camada de inerte. Portanto, para cada reator existe uma função de efetividade catalítica do leito, definida como uma combinação de funções unidimensionais do tipo tangente hiperbólica (função de regularização), sendo (MAIA *et al.*, 2018):

$$ef = \underbrace{\left(\frac{1 + \tanh \left[250 \left(\frac{z - L_i}{L} \right) \right]}{2} \right)}_{ef^i} \underbrace{\left(1 - \frac{1 + \tanh \left[250 \left(\frac{z - L_f}{L} \right) \right]}{2} \right)}_{ef^f} \quad (4.62)$$

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 da camada de inerte no fim do reator (comprimento total do reator), sendo:

$$L_{cat} = L_f - L_i \quad (4.63)$$

em que L_{cat} é o comprimento do leito catalítico. Na Figura 4.1 é ilustrada a relação entre a efetividade catalítica do leito (ef) e o comprimento adimensional de um dado reator.

Portanto, a taxa cinética efetiva (R_j^E) é definida como:

$$R_j^E = e_f(z) R_j^I \quad (4.64)$$

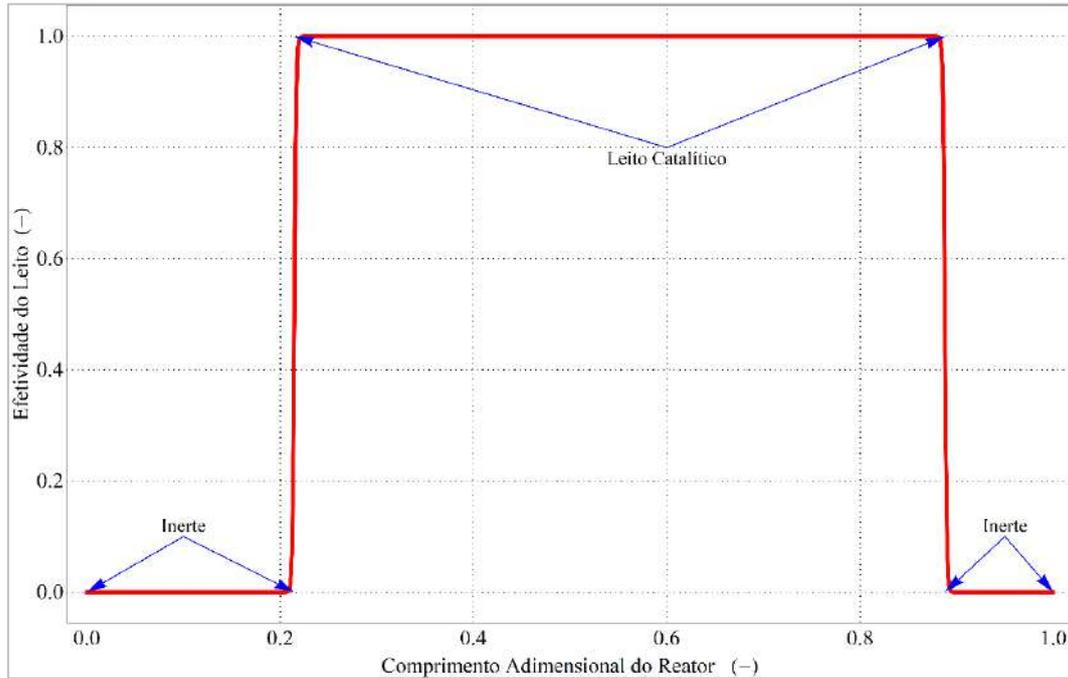


Figura 4.1 – Efetividade catalítica do Leito.

4.3.2 RESISTÊNCIA EXTERNA À TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O segundo desvio está relacionado com a resistência geral (externa e interna) ao transporte de massa entre a fase fluida e a fase sólida. Portanto, é necessário um fator de correção (f_{MT}) quando essas são negligenciadas. O modelo desenvolvido é pseudo-homogêneo, o que significa que as propriedades das fases gás e sólida são as mesmas (incluindo concentrações e temperatura). De fato, esta hipótese não poderia ser verdadeira, no entanto, a fim de evitar a utilização de um modelo heterogêneo, o fator de correção f_{MT} foi introduzido (mais informações e detalhes são descritos no Apêndice C).

Logo, a taxa cinética global (R_j^G) é descrita por:

$$R_j^G = f_{\text{MT}} R_j^I \quad (4.65)$$

Uma relação empírica para o fator de correção f_{MT} foi desenvolvida e é apresentada a seguir (MAIA *et al.*, 2018):

$$f_{MT} = \alpha_{MT} PAC_f^{\beta_{MT}} = \alpha_{MT} \left(\frac{Sc_f Pr_f \tau_{C,f}}{Re_f} \right)^{\beta_{MT}} \quad (4.66)$$

em que o subscrito f significa o valor da propriedade na corrente de alimentação, PAC_f é o parâmetro adimensional combinado, Re_f é o número de Reynolds da partícula, Sc_f é o número de Schmidt, Pr_f é o número adimensional de Prandtl, $\tau_{C,f}$ é o tempo de residência adimensional combinado, α_{MT} e β_{MT} são parâmetros de ajuste para cada reator a serem estimados. A relação apresentada na Eq. (4.66) é uma correlação empírica, análoga ao fator J de *Colburn*, comumente usado para descrever resistência externa à transferência de massa, calculada como função dos números de Reynolds e Schmidt. Assim, o parâmetro β_{MT} está diretamente relacionado a esse fenômeno. Por outro lado, o parâmetro α_{MT} , além de estar relacionado à resistência externa, também está relacionada à transferência de massa interna, devido à sua proporcionalidade ao módulo *Thiele*, que é comumente usado para descrever a relação entre as taxas de reação e difusão interna aos poros.

Os termos presentes na Eq. (4.66) são descritos por:

$$Re_f = \frac{\rho_f v_f d_p}{\mu_f} \quad (4.67)$$

$$Sc_f = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{Mf}} \quad (4.68)$$

$$Pr_f = \frac{\mu_f \hat{C}_{P,f}}{k_{Hf}} \quad (4.69)$$

$$\tau_{C,f} = \frac{\tau_{M,f}^2}{\tau_{H,f} \tau_{V,f}} \quad (4.70)$$

$$\tau_{M,f} = \frac{m_{cat}}{\dot{m}_f} \quad (4.71)$$

$$\tau_{V,f} = \frac{L_{cat}}{v_f} \quad (4.72)$$

$$\tau_{H,f} = \frac{D_R}{v_f} \quad (4.73)$$

$$\hat{C}_{p,f} = \frac{1}{M_f} \left(\sum_{i=1}^{NC} y_{i,f} \alpha_i + T \sum_{i=1}^{NC} y_{i,f} \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^{NC} y_{i,f} \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^{NC} y_{i,f} \delta_i \right) \quad (4.74)$$

$$M_f = \sum_{i=1}^{NC} y_{i,f} M_i \quad (4.75)$$

tal que ρ_f é a massa específica do fluido, v_f é a velocidade intersticial média mássica do fluido, d_p é o diâmetro equivalente da partícula catalítica, μ_f é a viscosidade dinâmica do fluido, $D_{M,f}$ é o coeficiente de difusividade mássica do fluido, $k_{H,f}$ o coeficiente de condutividade térmica do fluido, $\hat{C}_{p,f}$ é a capacidade calorífica mássica do fluido, $\tau_{M,f}$, $\tau_{v,f}$ e $\tau_{H,f}$ são os tempos de residência mássico (ou $WHSV^{-1}$), volumétrico (ou $GHSV^{-1}$) e hidráulico, respectivamente, m_{cat} a massa total de catalisador no leito, \dot{m} a taxa mássica total de fluido, D_R o diâmetro interno do reator, M_f é a massa molar do fluido, $y_{i,f}$ é a fração molar da espécie i e M_i é a massa molar da espécie i .

Os parâmetros de transporte foram calculados a partir de relações presentes na literatura. As correlações utilizadas para cada um desses parâmetros são apresentadas a seguir:

a) Difusividade mássica, D_M

O coeficiente de difusividade mássica é definido como a mobilidade do soluto no meio e é governado pela interação soluto-meio (CREMASCO, 2002). A difusividade mássica média do fluido, D_M , pode ser definida como uma média ponderada pela fração mássica, tal que:

$$D_M = \sum_{i=1}^{NC} y_i D_{i,M} \quad (4.76)$$

O coeficiente de difusividade mássica do componente i na mistura, $D_{i,M}$, é definido pela equação de Stefan-Maxwell, dada por (CREMASCO, 2002):

$$D_{i,M} = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{NC} \frac{y_k}{D_{i,k}}} \quad (4.77)$$

Diversas correlações empíricas para a determinação do coeficiente de difusividade mássico binário, $D_{i,k}$, foram desenvolvidas baseando-se na Teoria Cinética dos Gases, sendo neste trabalho considerado o modelo de Chapman-Enskog, descrito a seguir (POLING; PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001):

$$D_{i,k} = D_0 \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{i,k}^2 \Omega_{i,k}} \sqrt{\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_k} \right)} \quad (4.78)$$

sendo a constante de proporcionalidade D_0 igual a $1,8337 \times 10^{16} \text{ s}^3 \text{ K m}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ no SI, P é a pressão total do sistema, $\sigma_{i,k}$ é o diâmetro médio de colisão e $\Omega_{i,k}$ é a integral de colisão binária.

O diâmetro médio de colisão dos pares de gases, $\sigma_{i,k}$, é descrito como uma média geométrica entre o diâmetro de colisão de cada espécie, σ_i , tal que:

$$\sigma_{ik} = \sqrt{\sigma_i \sigma_k} \quad (4.79)$$

Já a integral de colisão binária, $\Omega_{i,k}$, pode ser definida como:

$$\Omega_{i,k} = \Omega_{p1} T_{i,k}^{-\Omega_{p2}} + \Omega_{p3} e^{-\Omega_{p4} T_{i,k}^*} + \Omega_{p5} e^{-\Omega_{p6} T_{i,k}^*} + \Omega_{p7} e^{-\Omega_{p8} T_{i,k}^*} + \frac{\Omega_{p9} \delta_{i,k}^2}{T_{i,k}^*} \quad (4.80)$$

em que Ω_p são os parâmetros de colisão para binários, $T_{i,k}^*$ é a temperatura reduzida de atração binária e $\delta_{i,k}$ é a polaridade binária. Os parâmetros da integral de colisão para binários, Ω_p , são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros da integral de colisão para binários

Índice	Valor	Índice	Valor	Índice	Valor
1	1,06036	4	0,47635	7	1,76474
2	0,15610	5	1,03587	8	3,89411
3	0,1930	6	1,52996	9	0,19

O termo de polaridade binária, $\delta_{i,k}$, também é definido como uma média geométrica entre os termos de polaridade de cada espécie, dessa forma:

$$\delta_{i,k} = \sqrt{\delta_i \delta_k} \quad (4.81)$$

tal que a polaridade de cada espécie pode ser calculada como:

$$\delta_i = \delta_0 \frac{\mu_{p,i}}{(V_{b,i} T_{b,i})} \quad (4.82)$$

sendo a constante de proporcionalidade δ_0 igual a $2,15854 \times 10^{-50} \text{ s}^2 \text{ A}^2 \text{ mol K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ no SI, $\mu_{p,i}$ é o momento dipolo, $V_{b,i}$ é o volume molar à temperatura normal de ebulição e $T_{b,i}$ é a temperatura normal de ebulição de cada espécie.

A temperatura reduzida de atração binária, $T_{i,k}^*$, é definida como a seguinte relação:

$$T_{i,k}^* = \frac{T}{(\epsilon_{i,k} / k_B)} \quad (4.83)$$

em que $\epsilon_{i,k} / k_B$ é a razão entre a energia máxima de atração entre duas moléculas e a constante de Boltzmann, sendo definida como a média geométrica entre a razão de cada componente, ϵ_i / k_B , tal que:

$$\frac{\epsilon_{i,k}}{k_B} = \sqrt{\frac{\epsilon_i}{k_B} \frac{\epsilon_k}{k_B}} \quad (4.84)$$

b) Condutividade térmica, k_H

A condutividade térmica do fluido, k_H , também apresenta uma dependência funcional com as propriedades da matriz, composição, temperatura e pressão, entretanto, sua relação funcional com a temperatura é o mais significativa. Várias expressões semiempíricas estão presentes na literatura, entretanto, o coeficiente de condutividade térmica do sistema utilizado foi baseado na Teoria Cinética dos Gases dado pela relação de *Wassiljewa*, descrita a seguir (POLING; PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001):

$$k_H = \sum_{i=1}^{NC} \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{k=1}^{NC} y_k A_{i,k}} \quad (4.85)$$

em que λ_i é o coeficiente de condutividade térmica da espécie i pura e $A_{i,k}$ é a condutividade térmica binária adimensional, representada por:

$$A_{i,k} = \frac{\left[1 + \Gamma_{i,k}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_i}{M_k} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_k} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.86)$$

tal que $\Gamma_{i,k}$ é a condutividade térmica crítica binária, sendo definido como:

$$\Gamma_{i,k} = \frac{\Gamma_k \left(e^{0,0464 T/T_{C,i}} - e^{-0,2412 T/T_{C,i}} \right)}{\Gamma_i \left(e^{0,0464 T/T_{C,k}} - e^{-0,2412 T/T_{C,k}} \right)} \quad (4.87)$$

em que Γ_i é a condutividade térmica crítica de cada espécie e, portanto, descrita como:

$$\Gamma_i = \Gamma_0 \left(\frac{M_i^3 T_{C,i}}{P_{C,i}^4} \right)^{1/6} \quad (4.88)$$

sendo a constante de proporcionalidade Γ_0 igual a $3,08238 \text{ s}^{13/3} \text{ K}^{7/6} \text{ kg}^{-7/6} \text{ m}^{-1/3} \text{ mol}^{-1/2}$ no SI, $T_{C,i}$ é a temperatura crítica e $P_{C,i}$ é a pressão crítica de cada espécie. Já o coeficiente de condutividade térmica da espécie i pura, λ_i , é descrito a partir da seguinte relação:

$$\lambda_i = \lambda_0 \frac{T^{\frac{1}{2}}}{\sigma_i^2 \Omega_i} \left(\frac{1}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.89)$$

sendo a constante de proporcionalidade λ_0 igual a $2,63 \times 10^{-23} \text{ s}^3 \text{ K}^{3/2} \text{ mol}^{1/2} \text{ kg}^{-3/2} \text{ m}^{-3}$ no SI e Ω_i é a integral de colisão da espécie pura, sendo definida como:

$$\Omega_i = \Omega_{c1} T_i^{*- \Omega_{c2}} + \Omega_{c3} e^{-\Omega_{c4} T_i^*} + \Omega_{c5} e^{-\Omega_{c6} T_i^*} \quad (4.90)$$

em que Ω_c são os parâmetros de colisão para puros e T_i^* é a temperatura reduzida de atração para puros. Os parâmetros da integral de colisão para puros, Ω_c , são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros da integral de colisão para puros.

Índice	Valor	Índice	Valor
1	1,16145	4	0,7732
2	0,14874	5	2,16178
3	0,52487	6	2,43787

A temperatura reduzida de atração para puros, T_i^* , é definida como a seguinte relação:

$$T_i^* = \frac{T}{(\epsilon_i / k_B)} \quad (4.91)$$

c) Viscosidade dinâmica, μ

A viscosidade dinâmica do fluido, μ , foi baseado na Teoria Cinética dos Gases dado pela relação de *Wassiljewa*, descrita a seguir (POLING; PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001):

$$\mu = \sum_{i=1}^{NC} \frac{y_i \mu_i}{\sum_{k=1}^{NC} y_k \phi_{i,k}} \quad (4.92)$$

em que μ_i é a viscosidade dinâmica da espécie i pura e $\phi_{i,k}$ é a viscosidade dinâmica binária adimensional. A viscosidade dinâmica binária adimensional pode ser representada por:

$$\phi_{i,k} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_k} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_k}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_k} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.93)$$

Já a viscosidade dinâmica da espécie i pura, μ_i , é descrito a partir da seguinte relação:

$$\mu_i = \mu_0 \frac{T^{\frac{1}{2}}}{\sigma_i^2 \Omega_i} \left(\frac{1}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.94)$$

sendo a constante de proporcionalidade μ_0 igual a $2,669 \times 10^{-6} \text{ s K}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$ no SI.

4.3.3 ATIVIDADE DO CATALISADOR

O terceiro e último desvio refere-se à atividade do catalisador, a , que é uma função do espaço e inerentemente do tempo. Sendo a atividade catalítica definida como a razão entre a taxa cinética ativa, R_j^A , em um dado instante de tempo t e a taxa cinética ideal (definida para o catalisador virgem), portanto, a taxa cinética ativa é representada por:

$$R_j^A = a(z, t) R_j^I \quad (4.95)$$

O modelo de desativação de catalisador proposto foi desenvolvido com base em dados de reatores industriais de leito fixo, usando informações dos termopares em diferentes posições axiais. Na Figura 4.2 é apresentada a evolução temporal das medidas desses termopares inseridos em diferentes posições axiais entre a entrada e a saída do leito de um reator.

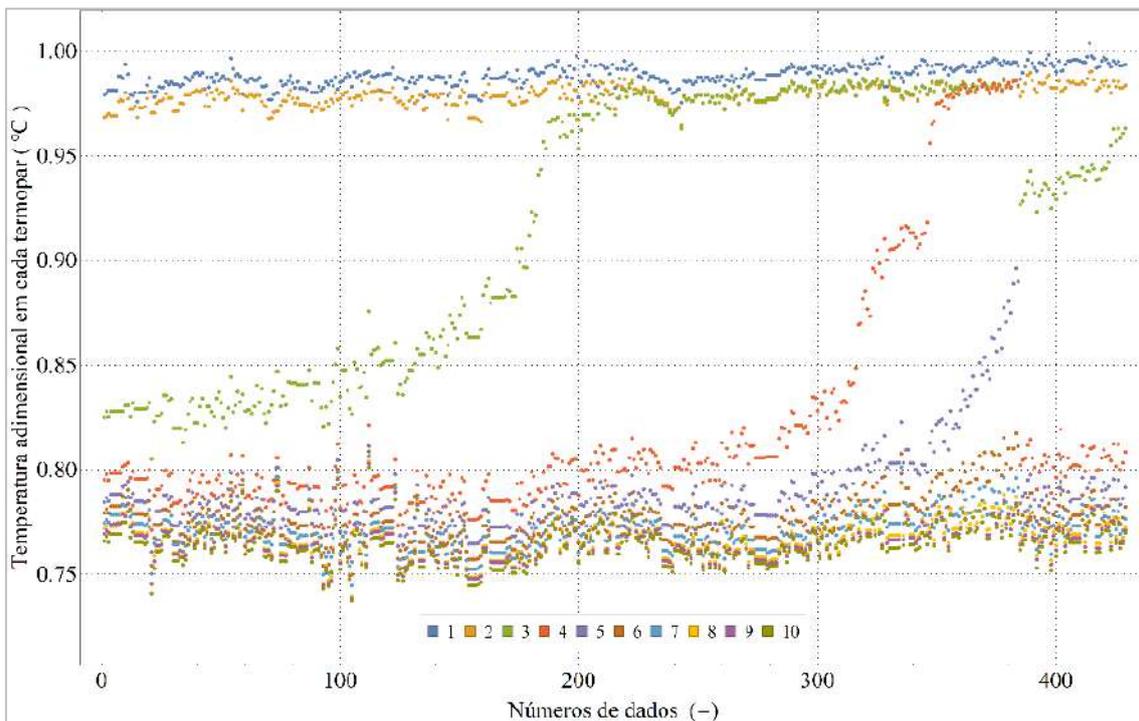


Figura 4.2 – Evolução da temperatura medida nos diferentes de termopares.

Ao analisar a evolução dinâmica das medições em cada termopar durante algumas campanhas do catalisador para um reator, é possível notar que a temperatura medida pelo termopar 3 aumenta ao longo tempo, atingindo o valor da temperatura medida pelo termopar 2, localizado próximo ao ponto de início do leito. Como a reação é globalmente endotérmica, espera-se que a temperatura dentro do reator seja menor que a temperatura

de alimentação (termopar 1), devido às reações químicas que ocorrem no leito catalítico. À medida que o catalisador desativa, as reações químicas deixam de ocorrer localmente e, portanto, a diferença de temperatura entre a entrada e um determinado termopar tende a zero. Além disso, essa mesma tendência ocorre posteriormente no termopar 4 e, subsequentemente, no termopar 5, mas com menor intensidade e em atraso ao termopar anterior. Pode-se verificar que a diferença de temperatura entre a entrada do leito e o termopar 2 tende a zero próximo do dado de número 200, indicando que nesse instante o leito está completamente desativado até aquela posição.

Observa-se que próximo ao dado de número 400 o leito catalítico sofreu um processo de regeneração, ocasionando o aumento da diferença entre as temperaturas medidas pelo termopar 2 e os demais termopares, por efeito da renovação das reações na região anteriormente desativada. Além disso, pode verificar que o processo de regeneração é menos eficiente nas posições mais próximas à entrada do leito catalítico, com isso, pode-se caracterizar zonas com diferentes formações de coque no interior do leito. Devido as posições iniciais do leito estarem, durante um maior tempo, expostas a temperaturas superiores o coque formado pode apresentar características de grupos aromáticos (pesados). Enquanto que no final do leito, a deposição é mais recente e ocorreu a partir de temperaturas mais brandas, sugerindo a formação de um coque mais oxigenado.

A evidência experimental de desativação do catalisador apresentada é muito importante para apoiar e motivar a base do modelo de desativação de catalisador proposto. Embora os termopares 3, 4 e 5 detectem o efeito de desativação, os valores das temperaturas medidas pelos demais termopares não aumentam significativamente durante o período analisado, mostrando que a desativação é mais pronunciada no início do leito catalítico. De fato, a desativação do catalisador parece evoluir na direção axial, primeiro desativando as camadas iniciais do leito catalítico e atingindo as outras camadas ao longo do tempo. A evidência experimental descrita, com base na análise dos dados medidos pelos termopares, pode estar relacionada ao mesmo efeito observado nos trabalhos de SCHULZ (2010) e BLEKEN *et al.* (2013) para o sistema de desativação de catalisador aplicado a MTO (*methanol-to-olefin*). Nesses trabalhos, os autores verificaram que há uma maior intensidade de deposição de coque nas posições iniciais do leito catalítico, que se move lentamente com o tempo de operação.

Uma vez que a desativação é mais pronunciada no início do leito, espera-se que o etanol tenha um papel fundamental, pois, como reagente, sua maior concentração ocorre no início do leito, favorecendo a formação de coque e consequente desativação do catalisador. Assim, um possível modelo a ser utilizado deve descrever a dependência com a concentração de etanol, que seria a espécie precursora da formação de coque. Outra informação que deve ser adicionada ao modelo é a influência da água na desativação do catalisador, que, de acordo com MARCHI e FROMENT (1991), tem um efeito mitigador nas taxas de formação de coque. Esse fenômeno está relacionado à quimisorção da água, o que implica que uma ligação bastante forte é formada entre a água e a superfície do catalisador ácido, ocupando um sítio ativo, protegendo-o da desativação.

Além disso, alguns autores acreditam que as olefinas também são precursoras da formação de coque, por considerarem a capacidade de oligomerização de olefinas leves em compostos maiores que serão retidos nos poros na superfície do catalisador, desta forma o principal produto etileno e subprodutos como propeno e butenos são possivelmente precursores de desativação, como apresentado em GAYUBO *et al.* (2011).

Outro possível precursor de desativação assumido na literatura é o subproduto acetaldeído. A condensação aldólica, que ocorre nos sítios básicos, produz compostos conjugados de grande massa molar, atuando como precursores de coque, responsáveis pela desativação do catalisador (CHAVEZ DIAZ; LOCATELLI e GONZO, 1992).

Dessa forma, o modelo da desativação catalítica a ser utilizado apresenta a dependência com a concentração do etanol e acetaldeído (compostos oxigenados), que seriam algumas das espécies precursoras da formação de coque. Outros precursores da desativação são os compostos insaturados, ou seja, as olefinas (etileno, propeno e butenos) formadas no processo de desidratação. O modelo é influenciado pela água que tem um efeito atenuante nas taxas de formação de coque (DEMUNER, 2016).

Seguindo essas observações, o modelo empírico proposto para a desativação catalítica é de primeira ordem em relação à atividade e descrito por:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = r_{\text{des}} a \quad (4.96)$$

em que r_{des} é a soma de todas as taxas cinéticas de desativação catalítica, de forma que:

$$r_{des} = -\left(R_{des,1} + R_{des,2}\right) \quad (4.97)$$

tal que $R_{des,1}$ é a taxa de desativação devido à contribuição dos oxigenados e $R_{des,2}$ é a taxa de desativação devido à contribuição das olefinas. Essas são as taxas reais de desativação e estão relacionadas com as ideais conforme segue:

$$R_{des,j} = ef(z) f_{MT} a R_{des,j}^I \quad (4.98)$$

sendo propostas como (DEMUNER *et al.*, 2019):

$$R_{des,1}^I = \frac{k_{des,1} (y_1 + y_5)}{1 + K_{des,w} y_3} \quad (4.99)$$

$$R_{des,2}^I = \frac{k_{des,2} (y_2 + y_7 + y_{10})}{1 + K_{des,w} y_3} \quad (4.100)$$

em que $k_{des,1}$ é a velocidade específica da desativação por oxigenados, $k_{des,2}$ 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:

$$k_{des,j} = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} k_{0des,j} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) e^{-\frac{Ea_{des,j}}{RT}} \quad (4.101)$$

$$K_{des,w} = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} K_{0des,w} e^{-\frac{\Delta H_{des,w}}{RT}} \quad (4.102)$$

sendo $k_{0des,j}$ os fatores pré-exponenciais das taxas de desativação, $Ea_{des,j}$ as energias de ativação para as taxas de desativação catalítica, $K_{0des,w}$ o fator pré-exponencial para a taxa de atenuação da água e $\Delta H_{des,w}$ a entalpia de adsorção para a atenuação da água na desativação do catalisador. Todos esses parâmetros necessitam ser estimados.

O modelo proposto para a desativação catalítica na Eq. (4.96) é de primeira ordem em relação à derivada temporal, portanto, necessita de uma condição inicial. A atividade catalítica inicial é função da coordenada espacial, sendo idealmente uma constante de valor unitário. No entanto, dificilmente um leito catalítico tem atividade plena por toda sua extensão, mesmo nos instantes iniciais do processo reacional. Portanto, o perfil não

constante para a atividade inicial do leito catalítico foi definido, de forma que (DEMUNER *et al.*, 2019):

$$a(z,0) = a_0(z) = \eta \frac{1 + \tanh \left[\kappa \left(\frac{z/L}{\sqrt{(z/L)^2 + 1}} - (L_i/L + \lambda) \right) \right]}{2} \quad (4.103)$$

sendo λ o parâmetro de ajuste para cada leito catalítico a ser estimado. O perfil esperado de atividade catalítica inicial, quando se utiliza a Eq. (4.103), é de uma “onda” próxima a um degrau, com intervalo de 0 a 1. O parâmetro λ tem a propriedade de deslocar axialmente o perfil de atividade inicial, o parâmetro κ dita a velocidade de crescimento modificando a inclinação do perfil e o parâmetro η determina o valor máximo de atividade. Além disso, um resultado importante obtido é o de $a_0(L_i)$, que indica a atividade inicial na entrada do leito catalítico. Na Figura 4.3 é apresentado um perfil de atividade inicial para vários valores de η , κ e λ em relação ao comprimento adimensional para um dado reator.

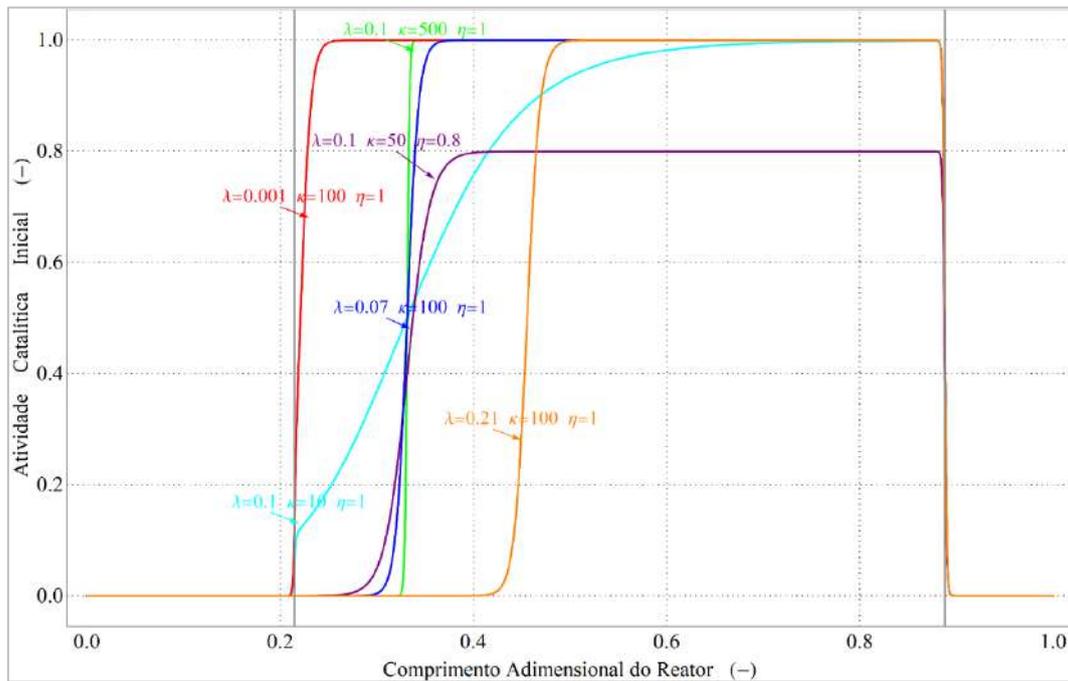


Figura 4.3 – Perfis para a atividade catalítica inicial.

O valor utilizado para o parâmetro η foi constante e igual a 1. Já o valor utilizado para o parâmetro κ foi constante e igual a 100. Por fim, para o valor λ foi definido uma relação dependente das temperaturas medidas para diferentes posições axiais do leito

catalítico em um determinado instante da campanha. Essa relação funcional surge da necessidade de se obter um perfil inicial para a atividade em qualquer momento, sendo este uma partida da planta, repartida após uma etapa de regeneração do catalisador ou mesmo após um problema operacional que modifique de maneira físico-mecânica o leito.

Consequentemente, foi proposto uma variável escalar capaz de descrever o efeito da desativação catalítica no perfil axial de temperatura ao longo do tempo de campanha, de maneira a atenuar os efeitos das perturbações causadas pelas demais variáveis operacionais, como vazão da carga que alimenta o reator e temperatura na entrada do leito. Essa variável foi definida como TAMD (Temperatura Adimensional Média de Desativação), sendo descrita como:

$$TAMD = \frac{1}{3} \sum_{m=3}^5 \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_L} \quad (4.104)$$

tal que T_m é a temperatura medida pelo termopar na posição m , T_0 e T_L são as temperaturas medidas pelos termopares na entrada e na saída do leito, respectivamente. Os termopares intermediários usados na Eq. (4.104) são aqueles nos quais a desativação é mais significativa, conforme pode ser observado na Figura 4.2. Dessa forma, o efeito da desativação é valorizado frente às mudanças operacionais, visto que a mudança do perfil de temperatura é mais acentuada nessa região. A região inicial sofre muita influência da temperatura da alimentação e a região final da carga de etanol. Uma ilustração para a variável TAMD aplicada a dados reais de uma operação industrial pode ser observada na Figura 4.4.

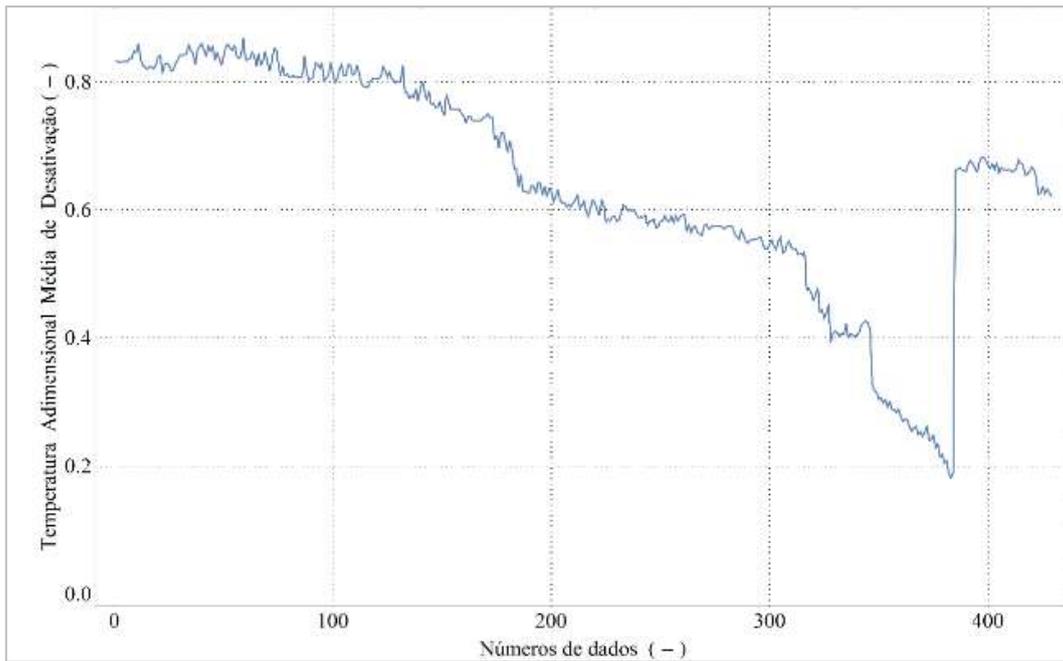


Figura 4.4 – Evolução da temperatura adimensional média de desativação.

Observando a Figura 4.4 é possível identificar pelo menos três faixas operacionais bem distintas. A primeira faixa, que corresponde aproximadamente aos dados de número 0 a 100, denotando uma situação de manutenção da TAMD, ou seja, não há uma desativação significativa. A segunda faixa, entre 100 e 380, há uma acentuada redução na TAMD e, portanto, uma significativa desativação do catalisador nesse período operacional. Por fim, a partir do dado de número 380, tem-se uma terceira faixa, ostentando um aumento da TAMD, ou seja, há uma indicação do restabelecimento da atividade catalítica do leito, sendo equivalente aos patamares operacionais anteriores. Baseando-se nessas observações empíricas foi proposta uma relação entre o parâmetro de ajuste do perfil de atividade, λ , com a TAMD, tal que:

$$\lambda = \left(\frac{1}{\omega \text{ TAMD} - \tau} + 1 \right)^2 \quad (4.105)$$

sendo τ e ω parâmetros de ajuste que devem ser estimado para cada reator. Portanto, ao se conhecer o perfil de temperatura em um dado instante operacional, é possível determinar o perfil de atividade catalítica.

4.4 MODELAGEM DO REATOR DE LEITO FIXO

4.4.1 REATOR EM ESCALA INDUSTRIAL

Nesta parte, busca-se desenvolver o alicerce matemático para a solução de um sistema reacional que ocorre em um reator tubular de leito fixo em escala industrial operando adiabaticamente. A descrição e dedução são realizadas com base em um modelo dinâmico, considerando as equações de conservação de massa, energia e momentum. O modelo final é constituído por um sistema algébrico-diferencial parcial não linear, além de equações constitutivas.

As hipóteses simplificadoras mais relevantes adotadas para elaboração do modelo são as seguintes:

- ✓ Modelo unidimensional;
- ✓ Modelo pseudo-homogêneo;
- ✓ Operação adiabática;
- ✓ Fluxo de difusão mássica, térmica e viscosa de momentum desprezíveis;
- ✓ Dissipação de calor pelas forças viscosas negligenciável;
- ✓ Calor gerado pela difusão mássica é ínfimo;
- ✓ Força resistiva do meio poroso dado pela Equação de Ergun;
- ✓ Fluido newtoniano;
- ✓ Perfil de velocidade mássica média na direção axial empistonado;
- ✓ A fração volumétrica de vazios do leito catalítico e de inerte é constante e uniforme.

Com base nas hipóteses simplificadoras consideradas, o modelo para o reator catalítico de leito fixo utilizado é representado por:

- Balanço de Massa Global (base molar)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(v C)}{\partial z} = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{NC} r_i \quad (4.106)$$

- Balanço de Massa por Componente (base molar)

$$\frac{\partial C y_i}{\partial t} + \frac{\partial(v C y_i)}{\partial z} = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} r_i \quad (4.107)$$

- Balanço de Energia

$$\left[\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \hat{C}_{p,s} + \rho \hat{C}_p \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial z} = \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) R_j \quad (4.108)$$

- Balanço de Momentum

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial z} = - \frac{\partial P}{\partial z} - F_{RM} + \rho g \quad (4.109)$$

- Equação de Estado (SRK: Soave–Redlich–Kwong)

$$P = \frac{C R T}{(1 - C b_M)} - \frac{C^2 a_M}{(1 + C b_M)} \quad (4.110)$$

tal que C é a concentração molar total, y_i é a fração molar da espécie, ε é a fração de vazios (porosidade) do leito catalítico, ρ_s é massa específica do leito catalítico, $\hat{C}_{p,s}$ é a capacidade calorífica mássica do leito catalítico, ΔH_j variação da entalpia molar de formação da reação j , F_{RM} é a força resistiva do meio poroso, g a aceleração da gravidade, a_M é o parâmetro da força de atração da mistura e b_M é o covolume da mistura.

Ressalta-se que o índice i faz referência às espécies ($i = 1, 2, \dots, NC = 20$) e o índice j faz referência ao número da reação ($j = 1, 2, \dots, NR = 18$).

O grau de liberdade dinâmico do sistema é de $NC+4$. Isso significa que são necessárias vinte e quatro condições iniciais, para satisfazer o sistema. O número de variáveis dependentes neste sistema é igual a 25, sendo 24 variáveis de estado e, portanto, uma das variáveis dependentes não pode ser especificada nas condições iniciais (sendo obtida pela restrição algébrica). As condições iniciais usadas foram: uma para cada espécie, uma em relação à temperatura, uma em relação à pressão total e outra relativa à velocidade.

Condições Iniciais:

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

$$y_i(z, t) = y_{i0}(z) \quad (4.111)$$

$$T(z, t) = T_0(z) \quad (4.112)$$

$$P(z, t) = P_0(z) \quad (4.113)$$

$$v(z, t) = v_0(z) \quad (4.114)$$

O sistema apresenta ordem diferencial para a coordenada espacial igual a um, ou seja, apenas os fluxos advectivos de transporte são considerados. Portanto, somente uma condição de contorno deve ser especificada para cada equação diferencial e essa deve ser do primeiro tipo (Condições de *Dirichlet*).

Condições de Contorno:

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

- Balanço de Massa Global

$$v_f(t) = v(0, t) \quad (4.115)$$

- Balanço de Massa por Componente

$$y_{i_f}(t) = y_i(0, t) \quad (4.116)$$

- Balanço de Energia

$$T_f(t) = T(0, t) \quad (4.117)$$

- Balanço de Momentum

$$P_f(t) = P(L, t) \quad (4.118)$$

Analogamente ao que se fez para a taxa de reação por componente, espera-se que as temperaturas das fases sólida e fluida sejam diferentes, devido a uma resistência externa à transferência de calor entre as fases. Deste modo, introduziu-se um fator de correção para a resistência à transferência de calor entre as fases sólida e fluida (f_{HT}), de modo que o calor de reação real é calculado como se segue:

$$\Delta H_j = f_{HT} \Delta H_j^I \quad (4.119)$$

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

$$\Delta H_j^I = \Delta H_j^\circ + \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p,j}^\circ dT \quad (4.120)$$

Foi desenvolvida uma relação empírica para o fator de correção da resistência externa à transferência de calor (f_{HT}), analogamente ao fator de correção da resistência externa à transferência de massa (f_{MT}). A relação é mostrada abaixo (MAIA *et al.*, 2018):

$$f_{HT} = \alpha_{HT} PAC_f^{\beta_{HT}} = \alpha_{HT} \left(\frac{Sc_f Pr_f \tau_{c,f}}{Re_f} \right)^{\beta_{HT}} \quad (4.121)$$

tal que α_{TC} e β_{TC} são parâmetros de ajuste para cada reator a serem estimados.

A força resistiva de meios porosos (F_{RM}) é composta por duas partes, uma associada à camada inerte e outra à camada catalítica. Dessa forma, a força resistiva total pode ser escrita da seguinte maneira:

$$F_{RM} = f_{RM}^i [1 - ef^i(z)] F_{RM}^i + f_{RM}^{cat} [ef(z)] F_{RM}^{cat} + f_{RM}^i [1 - ef^f(z)] F_{RM}^i \quad (4.122)$$

em que f_{RM}^i e f_{RM}^{cat} são parâmetros de ajuste para a força resistiva do meio poroso na camada de inerte inicial e de catalisador, respectivamente, para cada reator. Esses parâmetros devem ser estimados.

Força resistiva do meio poroso na camada de inerte, F_{RM}^i (BIRD; STEWART e LIGHTFOOT, 2002):

$$F_{RM}^i = 150 \frac{(1 - \varepsilon_i)^2}{\varepsilon_i^2} \left[\frac{\mu_f v}{(\phi_p d_p)^2} \right] + \frac{7(1 - \varepsilon_i)}{4 \varepsilon_i} \left(\frac{\rho v^2}{\phi_p d_p} \right) \quad (4.123)$$

Força resistiva do meio poroso na camada de catalisador (F_{RM}^{cat}):

$$F_{RM}^{cat} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \left[\frac{\mu_f v}{(\phi_p d_p)^2} \right] + \frac{7(1 - \varepsilon)}{4 \varepsilon} \left(\frac{\rho v^2}{\phi_p d_p} \right) \quad (4.124)$$

tal que ε_i é a fração de vazios volumétricos na camada de inerte e ϕ_p é a esfericidade da partícula de catalisador. As Eqs. (4.123) e (4.124) são a forma quadrática de *Forchheimer*, sendo os parâmetros de permeabilidade dado por *Ergun* (150 e 7/4).

A Equação de Estado utilizado foi a relação cúbica de Soave–Redlich–Kwong, tendo como o covolume da mistura, b_M , dado por:

$$b_M = \sum_{i=1}^{NC} y_i b_i \quad (4.125)$$

tal que b_i é o covolume para cada espécie pura, sendo definido como (no SI):

$$b_i = 8,664 \times 10^{-7} \frac{R T_C}{P_C} \quad (4.126)$$

Já para o parâmetro da força de atração da mistura, a_M , é definido como:

$$a_M = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} y_i y_k a_{i,k} \quad (4.127)$$

tal que $a_{i,k}$ é o parâmetro da força de atração binária, sendo descrito por:

$$a_{i,k} = (1 - K_{i,k}) \sqrt{(a_i \alpha_{T,i}) (a_k \alpha_{T,k})} \quad (4.128)$$

em que a_i é o parâmetro da força de interação da espécie pura, $\alpha_{T,i}$ é o parâmetro dependente da temperatura para espécie e $K_{i,k}$ é o parâmetro interação binária, no qual são determinados pelas seguintes relações:

$$a_i = 4,274 \times 10^{-6} \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad (4.129)$$

$$K_{i,k} = 1 - \frac{8 \sqrt{V_{C,i} V_{C,k}}}{(V_{C,i}^{1/3} + V_{C,k}^{1/3})^3} \quad (4.130)$$

$$\alpha_{T,i} = \left\{ 1 + (0,48508 + 1,5517 w_i - 0,15613 w_i^2) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{C,i}} \right)^{1/2} \right] \right\}^2 \quad (4.131)$$

sendo w_i o fator acêntrico da espécie pura.

Além do sistema de equações algébrico-diferencial, suas condições iniciais e de contorno são necessárias algumas equações constitutivas, a saber:

Massa específica do fluido (ρ):

$$\rho = C M \quad (4.132)$$

Massa molar do fluido (M):

$$M = \sum_{i=1}^{NC} y_i M_i \quad (4.133)$$

Velocidade superficial na alimentação (u_f):

$$u_f = \frac{4 \dot{m}_f}{\rho_f \pi D_R^2} \quad (4.134)$$

Velocidade intersticial na alimentação (v_f):

$$v_f = \frac{u_f}{\varepsilon_i} \quad (4.135)$$

A conjunção das equações apresentadas nas Seções 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4 e 4.3.1 são necessárias e suficientes para descrever o sistema reacional em escala industrial.

4.4.2 REATOR EM ESCALA LABORATORIAL

Nesta parte, busca-se desenvolver o alicerce matemático para a solução de um sistema reacional que ocorre em um reator tubular de leito fixo em escala laboratorial operando isotermicamente. O modelo obtido nesta etapa é uma simplificação do modelo obtido para o reator em escala industrial. A descrição e dedução são realizadas com base em um modelo estacionário, considerando apenas as equações de conservação de massa, devido às hipóteses simplificadoras adicionais assumidas. O modelo final é constituído por um sistema diferencial ordinário não linear, além de equações constitutivas.

As hipóteses simplificadoras adicionais mais relevantes adotadas para elaboração do modelo são as seguintes:

- ✓ Modelo estacionário;
- ✓ Operação isotérmica e isobárica, portanto, $T = T_f$ e $P = P_f$, logo $C = C_f$;

- ✓ Não há região de inerte, portanto, $ef = 1$ e $\varepsilon_i = \varepsilon$;
- ✓ Não há resistência externa e interna à transferência de massa, portanto, $f_{MT} = 1$;
- ✓ Não há desativação catalítica, portanto, $a = 1$;
- ✓ Gás ideal, devido à baixa pressão;
- ✓ A área da seção transversal (A_R) do reator é constante;

Com base nas hipóteses simplificadoras adicionais consideradas, o modelo para o reator catalítico em escala laboratorial utilizado é representado por:

- Balanço de Massa Global

$$\frac{dF}{dW} = \sum_{i=1}^{NC} \hat{r}_i \quad (4.136)$$

- Balanço de Massa por Componente

$$\frac{dF_i}{dW} = \hat{r}_i \quad (4.137)$$

tal que F é a vazão molar total, F_i é a vazão molar da espécie i , W é a massa de catalisador e \hat{r}_i é a taxa cinética por unidade de massa do catalisador para a espécie i .

O sistema apresenta ordem diferencial para a coordenada espacial igual a um, portanto, somente uma condição de contorno deve ser especificada para cada equação diferencial.

Condições de Contorno:

$$W = 0;$$

- Balanço de Massa Global

$$q_f = q(0) \quad (4.138)$$

- Balanço de Massa por Componente

$$y_{i,f} = y_i(0) \quad (4.139)$$

tal que q é a vazão volumétrica.

Além do sistema de equações diferenciais e suas condições de contorno são necessárias algumas equações constitutivas adicionais, a saber:

Vazão molar total (F):

$$F = q C = u A_R C = \varepsilon v A_R C \quad (4.140)$$

Vazão molar para a espécie i (F_i):

$$F_i = q C_i = q C y_i \quad (4.141)$$

Concentração molar total (C):

$$C = \frac{P}{R T} \quad (4.142)$$

Massa de catalisador (W):

$$W = V_{cat} \rho_{cat} = (1 - \varepsilon) V \rho_{cat} = (1 - \varepsilon) A_R z \rho_{cat} \quad (4.143)$$

Taxa cinética por unidade de massa do catalisador para a espécie i (\hat{r}_i):

$$\hat{r}_i = \frac{F_i}{W} = C_S \text{TOF}_i \quad (4.144)$$

sendo TOF_i a frequência de rotatividade para cada espécie i e estando relacionada com TOF_j de cada reação j , pela relação:

$$\text{TOF}_i = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} \text{TOF}_j \quad (4.145)$$

tal que a molalidade de sítios ativos, C_S ($\text{mol}_{\text{sítio ativo}} / \text{kg}_{\text{cat}}$), pode ser obtida diretamente por TPD (Dessorção de temperatura programada) ou quantificada a partir da seguinte relação:

$$C_S = \frac{T_S \text{DS}_S}{M_{\text{cat}}} \quad (4.146)$$

em que T_S o teor molar do sítio ativo no catalisador (pode ser obtido por FRX), DS_S é a dispersão molar dos sítios ativos na superfície do catalisador e M_{cat} é a massa molar do

catalisador. Foram propostos neste trabalho modelos teóricos baseados em mecanismos reacionais para a frequência de rotatividade para cada reação (TOF_j). Já uma estimativa do TOF_i^c experimental para cada espécie i pode ser definida por:

$$TOF_i^c = \frac{F_i - F_{if}}{n_s} \quad (4.147)$$

A Equação (4.147) é conhecida como taxa cinética experimental intrínseca. Dessa forma, é possível realizar uma comparação entre a frequência de rotatividade teórica e experimental. O número de mols de sítios ativos para efetiva reação (n_s) pode ser calculado por:

$$n_s = m_{cat} C_s \quad (4.148)$$

Nota-se que as variáveis de estado no modelo supracitado são a vazão volumétrica e as frações molares de cada espécie. Vale ressaltar a conexão entre os modelos cinéticos apresentados nas diferentes escalas estudadas neste trabalho (laboratorial e industrial) a partir da seguinte relação:

$$r_i = f_{MT} \rho_{cat} C_s \sum_{j=1}^{NR} v_{i,j} TOF_j = f_{MT} \rho_{cat} C_s \sum_{j=1}^{NR} v_{i,j} k_{0j,D} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{v_{j,D}} e^{-\frac{E_{a,j,D}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} A_j \quad (4.149)$$

Portanto, o único termo que diferencia as duas abordagens é a atividade química de cada reação j (A_j).

4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

O uso de dados reais de operação da planta comercial é necessário para a estimação dos parâmetros e validação do modelo desenvolvido para escala industrial. Para isso, deve-se realizar um tratamento preliminar dos dados fornecidos pela empresa nacional, tendo como objetivo o uso de informações relevantes, consistentes e confiáveis ao modelo, removendo erros de medição, dados de planta parada, entre outros.

Os dados disponíveis para a validação do modelo referem-se às variáveis de interesse nesse estudo, totalizando 218 variáveis. Deste número, 97 variáveis foram

submetidas apenas a um procedimento de filtragem de dados, enquanto que 74 variáveis foram submetidas, além do mesmo procedimento de filtragem de dados, a um procedimento de reconciliação de dados (discutido no APÊNDICE J), entre variáveis medidas redundantes e não redundantes. As demais 47 variáveis foram calculadas a partir do procedimento de reconciliação de dados realizado, sendo, portanto, variáveis não medidas observáveis.

Por conta do extenso volume de dados, estas variáveis estão apresentadas no Apêndice E, tal que as variáveis que foram apenas filtradas estão dispostas na Tabela E.1. Já as variáveis que foram filtradas e posteriormente reconciliadas estão apresentadas na Tabela E.2. Por fim, as variáveis que foram estimadas a partir dos balanços de massas estão descritas na Tabela E.3.

Vale-se ressaltar que o procedimento de tratamento de dados não foi aplicado a todo o complexo industrial de produção de etileno via desidratação catalítica do etanol, sendo empregado na seção de reação, torre de resfriamento rápido (*quench*) e sistema de compressão, conforme pode ser observado na Figura 4.5

Figura 4.5 e na Figura 4.6. Na Figura 4.5 o termo “Env. #n^o” refere-se à envelope e representa um conjunto de operações unitárias ou equipamentos.

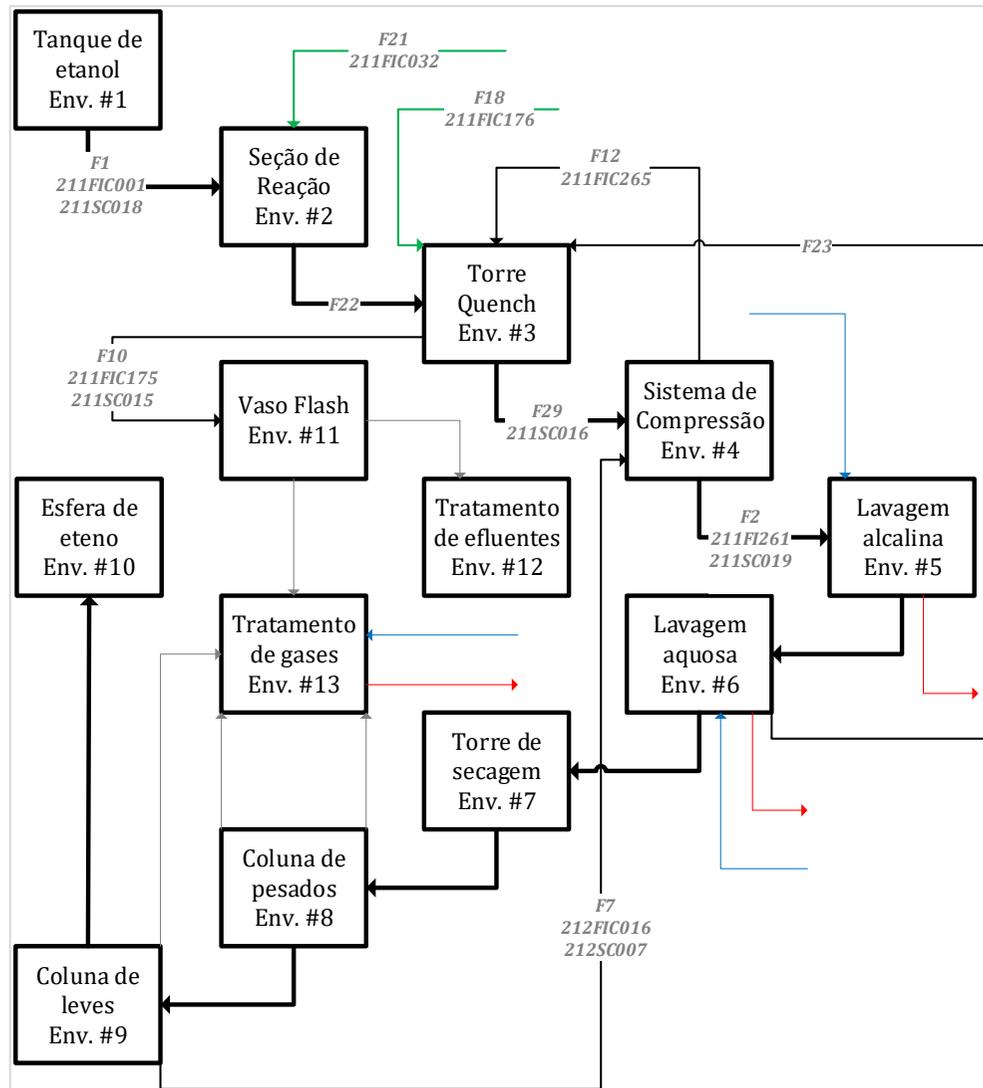


Figura 4.5 – Diagrama de blocos do processo ratificado.

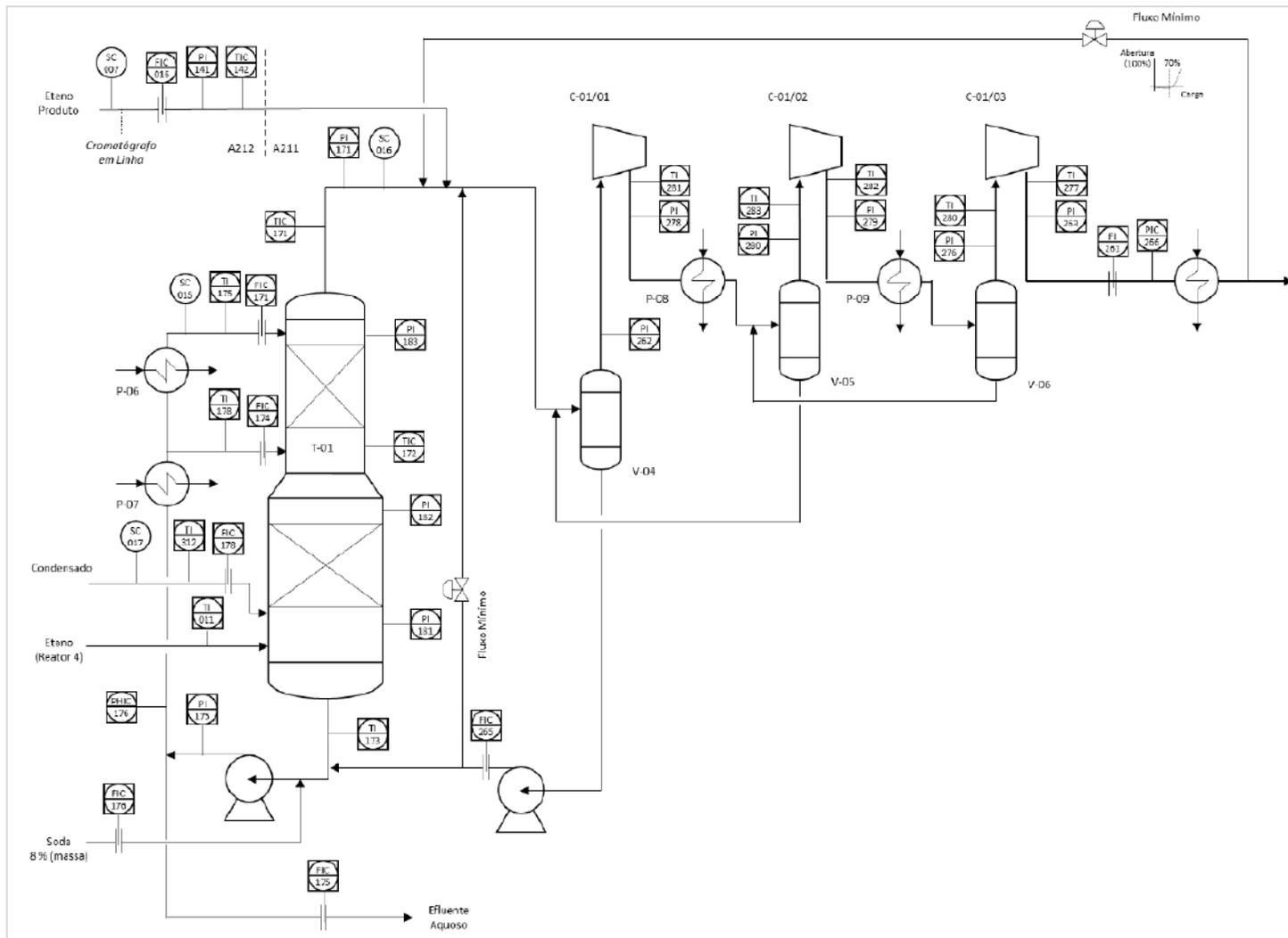


Figura 4.6 – Fluxograma do processo de resfriamento rápido e sistema de compressão.

4.5.1 FILTRAGEM DE DADOS

O procedimento utilizado no tratamento inicial dos dados trata-se de um filtro de frequência selecionador de faixas (passa-faixa), tendo resposta finita a um impulso (FIR) do tipo média-móvel (MV) - discutido no APÊNDICE J. De maneira geral, para uma série de dados sequenciais discretos no tempo, o filtro de média-móvel consiste fundamentalmente na obtenção de uma média de valores presentes em um determinado intervalo e sua comparação estatística com o próximo dado, atualizando ou não a média obtida anteriormente. Na Figura 4.7, pode se observar um diagrama simplificado do fluxo de informação aplicado ao filtro utilizado.

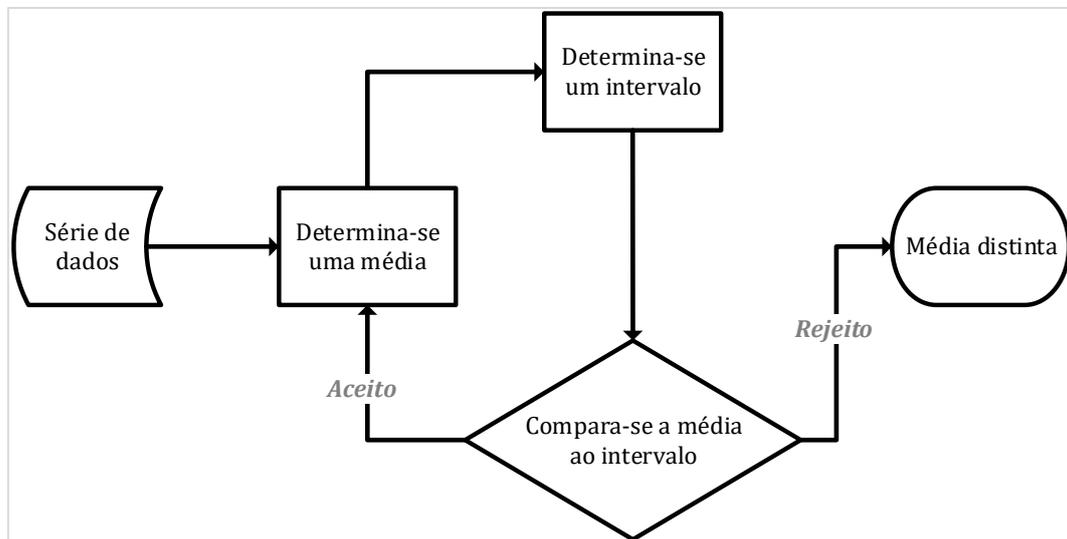


Figura 4.7 – Diagrama simplificado do procedimento de filtragem de dados.

Vale-se destacar que à medida que o teste de comparação é aceito, o intervalo possuirá um número cada vez maior de dados estatisticamente iguais, de modo que a variável filtrada se apresenta no mesmo patamar operacional e, portanto, há apenas variações desprezíveis nessa faixa. No entanto, quando ocorre a rejeição do teste de comparação, a atual média é considerada estatisticamente distinta da anterior, representando um novo patamar operacional e, conseqüentemente, as variações nas medições são consideráveis nessa faixa.

Logo, o procedimento de filtragem utilizado define patamares operacionais para as variáveis de processo, tal que uma condição transiente será constituída por uma série de condições estacionárias. A rigor, o estado estacionário em processo operacional é uma

condição hipotética, pois sempre haverá oscilações temporais nas variáveis. No entanto, tais variações podem ser insignificantes, não sendo capaz de alterar substancialmente o processo. Dessa forma, deve-se definir uma determinada métrica apta a avaliar criteriosamente se uma variação observada nas medições são oscilações ínfimas ou uma mudança no patamar operacional. O algoritmo desenvolvido para realizar o procedimento de filtragem de dados e, portanto, determinar os patamares operacionais estacionários é apresentado a seguir:

1. Com dois pontos iniciais x_{k-1} e x_k calcula-se a média aritmética \bar{x} e o desvio padrão σ
2. Determina-se o intervalo $I : [i, s]$ da seguinte forma:

$$2.1. I : [i, s] = \bar{x} \pm \left(\varepsilon_b + t \frac{\sigma}{\sqrt{n_e}} \right)$$

3. Compara-se o valor de x_{k+1} com o intervalo I
 - 3.1. Se $x_{k+1} \in I$
 - 3.1.1. Atualizam-se \bar{x} , σ , I considerando-se x_{k+1}
 - 3.1.2. Incrementa-se o valor de k em uma unidade
 - 3.1.3. Repete-se o passo 3
 - 3.2. Se $x_{k+1} \notin I$
 - 3.2.1. Um patamar foi determinado
 - 3.2.2. Incrementa-se o valor de k em uma unidade
 - 3.2.3. Repete-se os passos 1, 2 e 3

tal que i e s são os valores inferiores e superiores do intervalo I , ε_b é o erro bruto, sendo neste trabalho assumido como constante e igual a duas vezes o limite do instrumento de medição da variável (temperatura, pressão, vazão, composição), t é o valor da distribuição t de Student para um nível de confiança de 98% e n_e é o número de amostragem consideradas no intervalo I atual.

Para um melhor entendimento foi desenvolvido um exemplo da aplicação do procedimento de filtragem de dados utilizado neste trabalho, tal que: um determinado processo apresenta duas variáveis distintas (1 e 2) em operação por um período contendo 200 medições amostrais cada uma; a esse processo é aplicado um filtro do tipo média móvel à série de dados de ambas as variáveis; o resultado é a atenuação da frequência de oscilação e determinação de patamares operacionais estacionários, conforme pode ser observado na Figura 4.8.

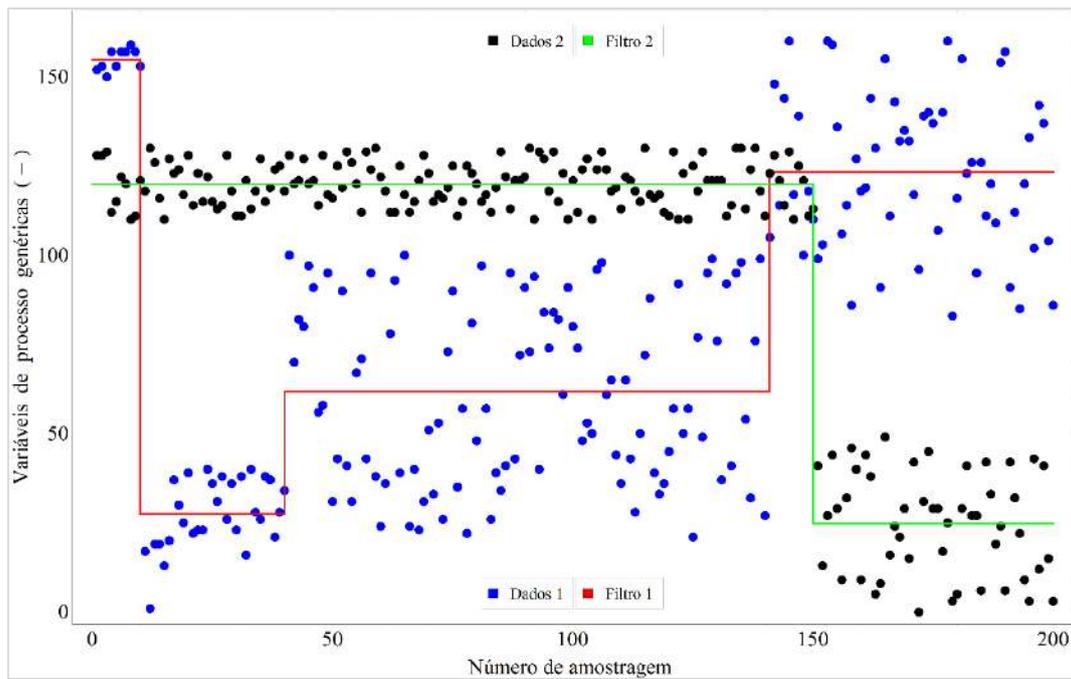


Figura 4.8 – Aplicação do procedimento de filtragem de dados.

Como pode ser observado na Figura 4.8, a variável 1 passou a apresentar 4 patamares, enquanto que a variável 2 apresentou somente 2 patamares. É possível ressaltar que, se o nível de confiança (NC) utilizado fosse de 95% a variável 1 apresentaria 5 patamares, sendo o complementar formado entre os pontos amostrais de 10 a 15. Dessa forma, é admissível estabelecer que um filtro mais conservador (com maior NC), tende a negligenciar *outliers* e perturbações transientes rápidas. No entanto, esse tipo de filtro tenderá a agrupar em um mesmo patamar uma série de condições estacionárias distintas. Portanto, um problema de sintonia é formulado, sendo necessário determinar o nível de confiança que atenda aos interesses desejados especificamente.

Quando se considera que um sistema está em estado estacionário, supõe-se que todas as variáveis não apresentam variações. Contudo, um conjunto de variáveis filtradas pelo procedimento descrito pode apresentar intervalos amostrais sem interseção de patamares estacionários, como retratado na Figura 4.8. Conseqüentemente, um critério deve ser adotado na determinação dos patamares estacionários coincidentes a todas as variáveis. Um critério basilar é assumir que uma das variáveis do processo tem maior relevância na indicação da condição estacionária global, definindo assim o padrão de patamares para todas as demais variáveis. Na Figura 4.9 é possível observar essa situação, tal que a variáveis padrão são 1 e 2 nas alíneas a e b, respectivamente.

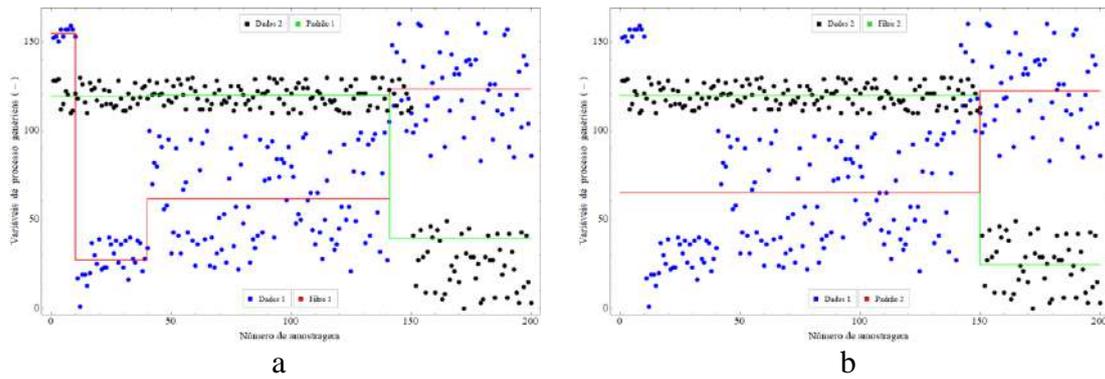


Figura 4.9 – Comparação entre diferentes variáveis padrão da filtragem.

É possível concluir que a variável padrão irá determinar o número de patamares, ou seja, a quantidade de condições estacionárias sucedidas no processo. Além disso, o valor para as demais variáveis no estado estacionário será igual à média aritmética dos dados amostrais contidos no patamar da variável padrão.

Neste trabalho, a vazão total de etanol virgem que alimenta a seção de reação da planta industrial (*FI* na

Figura 4.5) é definida como variável padrão e, portanto, determina os patamares que são considerados para estimação de parâmetros e validação do modelo em regime estacionário. Essa escolha deve-se ao fato da vazão total de etanol ser considerada uma variável independente no processo, tal que todas as demais são consideradas dependentes desta.

4.5.2 RECONCILIAÇÃO DE DADOS

A partir da obtenção das variáveis de interesse filtradas para um mesmo número de patamares, tal que os instantes de tempo das perturbações de todas as variáveis são, portanto, os mesmos, foi possível realizar um procedimento de reconciliação de dados.

O problema de reconciliação de dados foi dividido em duas partes:

- ✓ Balanço de massa global (BMG);
- ✓ Balanço de massa global acoplado ao balanço de massa por componente (BMC).

O problema de reconciliação de dados associado ao balanço de massa global da planta pode ser representado pela minimização da seguinte Função Objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NV} \frac{(\dot{m}_{i,j}^R - \dot{m}_{i,j}^O)^2}{\sigma_{i,j}^2} \quad (4.150)$$

tal que $\dot{m}_{i,j}^R$ é a vazão mássica reconciliada, $\dot{m}_{i,j}^O$ é a vazão mássica medida (observada), $\sigma_{i,j}$ é o desvio padrão da variável i no patamar j obtido a partir do procedimento de filtragem realizado, NP é o número de patamares (instantes) definido a partir da variável padrão e NV é o número de variáveis a serem reconciliadas que possuem medições. As variáveis consideradas nessa etapa são apresentadas na Tabela 4.6 e seus descritivos são denotados no Apêndice E.

Tabela 4.6 – Variáveis reconciliadas a partir do BMG

Símbolo	Numeração nas tabelas de referência (NTR)	Tipo	TAG	Corrente no PFD
\dot{m}_{101}	101	Filtrada e Reconciliada	211FIC001	F1
\dot{m}_{102}	102	Filtrada e Reconciliada	211FIC031	–
\dot{m}_{103}	103	Filtrada e Reconciliada	211FIC071	–
\dot{m}_{104}	104	Filtrada e Reconciliada	211FIC111	–
\dot{m}_{105}	105	Filtrada e Reconciliada	211FIC331	–
\dot{m}_{106}	106	Filtrada e Reconciliada	211FIC032	F21
\dot{m}_{107}	107	Filtrada e Reconciliada	211FIC175	F10
\dot{m}_{108}	108	Filtrada e Reconciliada	211FIC176	F18
\dot{m}_{104}	109	Filtrada e Reconciliada	211FIC265	F12
\dot{m}_{110}	110	Filtrada e Reconciliada	211FIC061	F2
\dot{m}_{111}	111	Filtrada e Reconciliada	212FIC016	F7
\dot{m}_{89}	89	Filtrada e Reconciliada	211FIC171	–
\dot{m}_{90}	90	Filtrada e Reconciliada	211FIC174	–
\dot{m}_{91}	91	Filtrada e Reconciliada	211FIC178	F23
\dot{m}_{172}	172	Estimada	–	F22
\dot{m}_{173}	173	Estimada	–	-
\dot{m}_{174}	174	Estimada	–	F29
\dot{m}_{109A}	109 A	Estimada	–	–
\dot{m}_{109B}	109 B	Estimada	–	–
\dot{m}_{110A}	110 A	Estimada	–	–
\dot{m}_{110B}	110 B	Estimada	–	–

O problema de reconciliação está sujeito às restrições:

$$\dot{m}_{101}^R = \dot{m}_{102}^R + \dot{m}_{103}^R + \dot{m}_{104}^R + \dot{m}_{105}^R \quad (4.151)$$

$$\dot{m}_{101}^R + \dot{m}_{106}^R = \dot{m}_{172}^E \quad (4.152)$$

$$\dot{m}_{89}^R + \dot{m}_{90}^R + \dot{m}_{91}^R + \dot{m}_{172}^E = \dot{m}_{173}^E + \dot{m}_{174}^E \quad (4.153)$$

$$\dot{m}_{89}^R + \dot{m}_{90}^R + \dot{m}_{107}^R = \dot{m}_{108}^R + \dot{m}_{109A}^E + \dot{m}_{173}^E \quad (4.154)$$

$$\dot{m}_{109}^R + \dot{m}_{110}^R = \dot{m}_{109B}^E + \dot{m}_{110B}^E + \dot{m}_{111}^R + \dot{m}_{174}^E \quad (4.155)$$

$$\dot{m}_{109}^R = \dot{m}_{109A}^E + \dot{m}_{109B}^E \quad (4.156)$$

$$\dot{m}_{110}^R = \dot{m}_{110A}^E + \dot{m}_{110B}^E \quad (4.157)$$

$$\dot{m}_{i,j}^R > 0 \quad (4.158)$$

O problema de minimização foi resolvido para as 21 variáveis (14 medidas, sendo 5 redundantes e 7 observáveis) nos NP patamares com tolerância absoluta e relativa de 10^{-6} e 10^{-8} , respectivamente, a partir do algoritmo de Ponto Interior (FORSGREN; GILL e WRIGHT, 2002) no *software Mathematica* v. 11.

O principal objetivo desse procedimento é a estimação da vazão e composição da corrente que deixa a seção de reação e é enviada para torre *quench*, tal corrente é conhecida como etileno impuro, sendo não medida e observável, e necessária para a etapa de estimação de parâmetros da seção de reação. Portanto, a partir dos resultados alcançados na etapa global foi desenvolvido um novo procedimento de reconciliação de dados, tal que os valores encontrados na RD associada ao BMG foram usados como estimativas iniciais na RD associada ao BMC. A Função Objetivo de reconciliação tornou-se:

$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NV} \frac{(\dot{m}_{i,j}^R - \dot{m}_{i,j}^O)^2}{(\sigma_{i,j}^m)^2} + \sum_{j=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NE} \sum_{k=1}^{NC} \frac{(w_{i,j,k}^R - w_{i,j,k}^O)^2}{(\sigma_{i,j,k}^w)^2} \quad (4.159)$$

tal que $w_{i,j,k}$ é a fração mássica da espécie i no patamar j na corrente k . As variáveis adicionais consideradas nessa etapa são apresentadas na Tabela 4.7 e seus descritivos são denotados no Apêndice E.

Assumiu-se como água pura as variáveis $w_{108,i}$ e $w_{91,i}$, que se referem às composições da corrente de soda diluída para controle de pH na torre *Quench* corrente de fundo (F23) da torre de lavagem destinada a torre *Quench*, respectivamente. Além disso,

foi considerado que a corrente do etileno produto de grau polimérico (F7), $w_{111,i}$, possui apenas 2 espécies: *etileno e etano*. As demais variáveis apresentadas na Tabela 4.7 correspondem à composição das correntes definidas no Apêndice E, tal que se considerou as 19 espécies majoritárias na corrente de topo da torre *quench*, além da água, conforme apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.7 – Variáveis reconciliadas a partir do BMC

Símbolo	Numeração nas tabelas de referência (NTR)	Tipo	TAG	Corrente no PFD
$w_{111,i}$	99:100	Filtrada	212SC007	F7
$w_{108,i}$	215	Definida	–	F18
$w_{91,i}$	216	Definida	–	F23
$w_{107,i}$	112:131	Filtrada e Reconciliada	211SC015	F10
$w_{110,i}$	132:151	Filtrada e Reconciliada	211SC019	F2
$w_{174,i}$	152:171	Filtrada e Reconciliada	211SC016	F29
$w_{109,i}$	175:194	Estimada	211SC020	F12
$w_{172,i}$	195:214	Estimada	–	F22

O novo problema de reconciliação está sujeito às restrições anteriores, além das relações:

$$\dot{m}_{108}^R w_{108,i} + \dot{m}_{109}^R w_{109,i}^E + \dot{m}_{172}^E w_{172,i}^E + \dot{m}_{91}^R w_{91,i} = \dot{m}_{173}^E w_{107,i}^R + \dot{m}_{174}^E w_{174,i}^R \quad (4.160)$$

$$\dot{m}_{111}^R w_{111,i}^F + \dot{m}_{174}^E w_{174,i}^R = \dot{m}_{109}^R w_{109,i}^E + \dot{m}_{110}^R w_{110,i}^R \quad (4.161)$$

$$\sum_{i=1}^{NE} w_{i,j,k}^{R,E} = 1 \quad (4.162)$$

$$w_{i,j,k}^{R,E} > 0 \quad (4.163)$$

O problema de minimização foi resolvido para as 121 variáveis, sendo 64 variáveis medidas e reconciliadas e 27 variáveis observáveis e estimadas, para todos NP patamares com tolerância absoluta e relativa de 10^{-6} e 10^{-8} , respectivamente, a partir do algoritmo de Ponto Interior (FORSGREN; GILL e WRIGHT, 2002) no *software Mathematica* v. 11.

4.5.3 RETIFICAÇÃO DOS DADOS INDUSTRIAIS

As condições experimentais foram fornecidas por uma empresa petroquímica brasileira. Esses dados consistem nas vazões, pressão, temperatura e composição química das correntes de alimentação, as temperaturas em diferentes posições axiais ao longo dos reatores, as composições químicas e a pressão total ao final da seção de reação. A seção de reação industrial consiste de um arranjo de reatores de leito fixo, sendo, portanto, o principal foco deste trabalho nessa etapa. Um esquema simplificado da seção de reação do processo de desidratação do etanol em escala industrial pode ser observado na Figura 4.10. As correntes de 1 a 6, presentes na Figura 4.10, são parte das condições experimentais conhecidas e supracitadas.

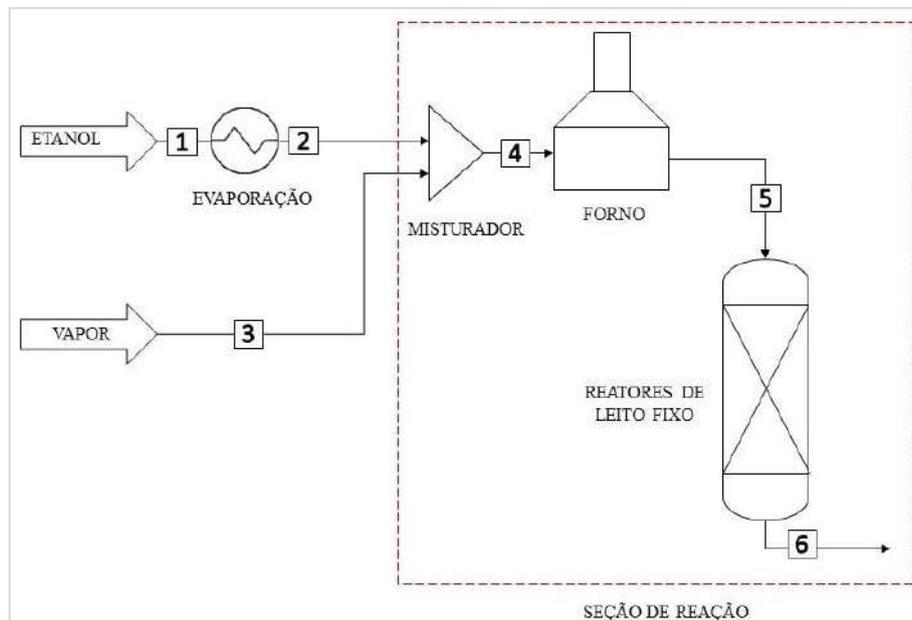


Figura 4.10 – Esquema simplificado da seção de reação.

Dessa forma, antes do uso desses dados industriais na etapa de estimação de parâmetros, foram realizados uma série de procedimentos para a retificação das informações utilizadas, a saber:

- i. Conformação da frequência de medição das variáveis;
- ii. Filtragem de dados e determinação de patamares;
- iii. Reconciliação de dados a partir do balanço de massa global e por componente;
- iv. Definição das condições operacionais a serem usadas na estimação e validação do modelo proposto.

Desenvolvido o modelo matemático fenomenológico e definindo-se a metodologia de tratamento dos dados industriais a próxima etapa consiste em estabelecer os fundamentos adotados no procedimento de estimação de parâmetros.

4.6 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

4.6.1 FUNDAMENTOS DO PROCEDIMENTO

Estimar parâmetros consiste fundamentalmente em inferir os valores dos parâmetros que não podem ser medidos nem avaliados *a priori*, a partir de uma comparação estabelecida entre dados experimentais e um modelo disponível para o processo, cujo desempenho é afetado pelo parâmetro de interesse.

O problema de estimação de parâmetros é segmentado em três subproblemas. O primeiro consiste em definir uma métrica (função objetivo) adequada para o problema. O segundo versa em obter o ponto de ótimo da métrica formulada. O terceiro consiste em formular uma interpretação estatística precisa dos parâmetros obtidos e da qualidade da previsão efetuada com o auxílio do modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Portanto, deseja-se minimizar a função objetivo (F_{OBJ}), sendo essa uma métrica com interpretação estatística precisa, geralmente a função objetivo de mínimos quadrados ponderados. Essa é uma medida do erro experimental, se as hipóteses do experimento bem feito e do modelo perfeito forem adequadas. Além disso, admite-se que a distribuição de probabilidade do erro experimental é normal. Portanto, minimizar essa função objetivo é o mesmo que dizer que o erro experimental não deve ser superior ao menor valor possível, em consonância com a hipótese do experimento bem feito. No entanto, essa função é bastante limitada, pois admite implicitamente que todas as variáveis analisadas pertencem a um mesmo conjunto amostral, obtidas com a mesma precisão em qualquer condição experimental. Dessa forma, função monobjetivo de mínimos quadrados ponderados pode ser descrita genericamente por (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$F_{\text{OBJ}}(\mathbf{p}) = \sum_{k=1}^{NE} \sum_{i=1}^{NY} \frac{[\Psi_{k,i}^e - \Psi_{k,i}^m(\chi_k^e, \mathbf{p})]^2}{\sigma_{\Psi_{k,i}}^2} \quad (4.164)$$

tal que \mathbf{p} é o vetor de parâmetros a serem estimados, NE é o número de experimentos, NY é número de variáveis dependentes comparadas, $\Psi_{k,i}^e$ é o valor experimental, $\Psi_{k,i}^m$ é o valor predito pelo modelo, $\sigma_{\Psi_{k,i}}^2$ é a variância experimental da variável dependente i na condição experimental k e χ_k^e é o valor da variável independente na condição experimental k .

A qualidade do ajuste obtido pode ser observada por diversas técnicas da estatística descritiva, entre elas estão:

a) Teste F de Fischer

A variância de predição média ($\hat{\sigma}_{\Psi}^2$) é dada por:

$$\hat{\sigma}_{\Psi}^2 = \frac{F_{\text{OBJ},\min}}{\nu_{GL}} \quad (4.165)$$

tal que $F_{\text{OBJ},\min}$ é o valor da função objetivo minimizada (ponto ótimo) e ν_{GL} é o número de graus de liberdade do processo de estimação paramétrica, dado por:

$$\nu_{GL} = NE \cdot NY - NP \quad (4.166)$$

em que NP é o número de parâmetros estimados. Portanto, a variância de predição média do modelo ($\hat{\sigma}_{\Psi}^2$) pode ser comparada a variância experimental média (σ_{Ψ}^2) através do teste F, tal que:

$$\sigma_{\Psi}^2 = \frac{\sum_{k=1}^{NE} \sigma_{\Psi_k}^2}{NE - 1} \quad (4.167)$$

sendo o teste F dado por:

$$\frac{1}{F_1} < F = \frac{\hat{\sigma}_{\Psi}^2}{\sigma_{\Psi}^2} < F_2 \quad (4.168)$$

De forma que os valores de F_1 e F_2 podem ser calculados a partir da probabilidade acumulada da Distribuição F de Fisher-Snedecor para um dado nível de confiança. Se a Eq. (4.168) é satisfeita, isso significa que as duas variâncias são semelhantes

estatisticamente, e, portanto, o modelo deve ser considerado satisfatório e não há motivos aparentes para descartar o modelo e nem a hipótese do modelo perfeito. Caso contrário, dois cenários são possíveis:

$F > F_2$: O modelo não é capaz de explicar os erros experimentais a contento, pois os erros de predição são significativamente maiores que os erros experimentais. Logo, esforços devem ser feitos para aperfeiçoar o modelo. Não deve também ser descartada a possibilidade de os erros experimentais estarem subestimados.

$F < \frac{1}{F_1}$: O modelo reproduz os dados experimentais muito melhor do que esperado.

Portanto, é bastante provável que o modelo esteja sobreparametrizado, indicando que talvez esse possa ser simplificado. Não deve também ser descartada a possibilidade de os erros experimentais estarem superestimados (SCHWAAB e PINTO, 2007).

b) Coeficiente de correlação (ρ^m)

Outra forma de se avaliar o quanto satisfatório é o modelo e os parâmetros estimados, é utilizando o Coeficiente de Correlação de Pearson (CCP ou ρ^m) que relaciona os valores experimentais e preditos, descrito pela expressão:

$$\rho^m = \frac{\sum_{k=1}^{NE} (\psi_k^e - \bar{\psi}_k^e)(\psi_k^m - \bar{\psi}_k^m)}{\sqrt{\left[\sum_{k=1}^{NE} (\psi_k^e - \bar{\psi}_k^e)^2 \right] \left[\sum_{k=1}^{NE} (\psi_k^m - \bar{\psi}_k^m)^2 \right]}} \quad (4.169)$$

O ρ^m indica quão proximamente os dados calculados acompanham os dados experimentais. Usualmente, se o coeficiente de correlação é superior a 0,9, o modelo é considerado satisfatório, indicando que os valores preditos pelo modelo variam de forma aproximadamente linear e proporcional com as medidas experimentais. Contudo, valores inferiores a 0,9 podem indicar tanto desajuste do modelo quanto à existência de erros experimentais excessivos. O coeficiente de determinação (R^2) é calculado como o quadrado do coeficiente de correlação (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Já a qualidade dos parâmetros obtidos pode ser avaliada através de três ferramentas que utilizam informações da matriz de covariância dos parâmetros (\mathbf{V}_p), sendo elas:

c) Intervalo de confiança dos parâmetros

Admitindo-se a distribuição normal e conhecendo-se as incertezas paramétricas, é possível construir os intervalos de confiança dos parâmetros, dado por:

$$\hat{p}_n - t\sigma_{p,n} < p_n < \hat{p}_n + t\sigma_{p,n} \quad (4.170)$$

em que \hat{p}_n é o valor estimado para o parâmetro n e $\sigma_{p,n}$ é o desvio padrão associado à estimativa do parâmetro, o valor de t depende do nível de confiança requerido e do número de graus de liberdade da estimação e pode ser calculado a partir da distribuição t de Student. O desvio padrão associado à estimativa do parâmetro ($\sigma_{p,n}$) pode ser calculado a partir da matriz de covariância dos parâmetros, de forma que:

$$\sigma_{p,n} = \sqrt{\mathbf{V}_{p(n,n)}} \quad (4.171)$$

tal que $\mathbf{V}_{p(n,n)}$ é o valor do elemento da linha n coluna n da matriz de covariância dos parâmetros. Essa matriz pode ser calculada a partir da matriz de sensibilidade do parâmetro (\mathbf{B}_p) e da matriz de covariância das medidas experimentais (\mathbf{V}_Ψ), dessa forma:

$$\mathbf{V}_p = [\mathbf{B}_p^T \mathbf{V}_\Psi^{-1} \mathbf{B}_p]^{-1} \quad (4.172)$$

sendo

$$\mathbf{B}_{p(NE, NP)} = \frac{\partial \Psi_i^m}{\partial p_n} \quad (4.173)$$

$$\mathbf{V}_\Psi = \sigma_{\Psi k}^2 \mathbf{I}_{NE} \quad (4.174)$$

em que \mathbf{I}_{NE} é a matriz identidade de dimensão NE . O intervalo de confiança relativo é obtido pela razão entre o intervalo de confiança absoluto associado à estimativa do parâmetro ($t\sigma_{p,n}$) e o valor estimado para o parâmetro (\hat{p}_n). O grau de significância é normalmente calculado em relação à referência zero, em que o efeito paramétrico do modelo desaparece. O grau de significância pode ser obtido a partir da Eq. (4.170),

variando-se o nível de confiança até que o intervalo do parâmetro inclua o zero. Para um valor inferior ao nível de confiança estabelecido, o parâmetro será não significativo. Nesse caso, há argumentos estatísticos suficientes para remover o parâmetro do modelo matemático e seu respectivo efeito. Caso contrário, diz-se que o parâmetro é significativo e há razões estatísticas para mantê-lo no modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

d) Correlação paramétrica

Outra análise estatística quanto à qualidade dos parâmetros estimados é obtida através da verificação da matriz de correlação dos parâmetros. Dessa maneira, a correlação paramétrica indica que flutuações de alguns parâmetros podem ser acomodadas por variações de outros parâmetros, de forma que seja possível reduzir o número de parâmetros do modelo. O coeficiente de correlação paramétrica é dado por:

$$\rho_{n,m} = \frac{\mathbf{V}_{\mathbf{p}(n,m)}}{\sigma_{p,n} \sigma_{p,m}} \quad (4.175)$$

Quanto mais próximos de zero estiverem os coeficientes de correlação paramétrica, mais eficientes serão os procedimentos de estimação dos parâmetros e mais precisa será a identificação dos diferentes efeitos no modelo. A redução no número de parâmetros pode ser realizada quando a correlação paramétrica supera em módulo um determinado valor, geralmente superior a 0,9 (SCHWAAB e PINTO, 2007).

e) Intervalo predição

Por fim, para que a qualidade das previsões feitas seja avaliada, é necessário calcular como os erros paramétricos se propagam e viram erros de predição, o que permite definir os intervalos de confiança de predição do modelo, dado por:

$$\Psi_{k,i}^m - t_{GS} \hat{\sigma}_{\Psi_{k,i}} < \Psi_{k,i} < \Psi_{k,i}^m + t_{GS} \hat{\sigma}_{\Psi_{k,i}} \quad (4.176)$$

tal que o valor t_{GS} depende do nível de confiança obtido no cálculo do grau de significância a partir da distribuição t de Student e $\hat{\sigma}_{\Psi_{k,i}}$ é o desvio padrão de predição para cada variável dependente i na condição experimental k , definida por:

$$\hat{\sigma}_{\Psi_{k,i}} = \sqrt{\mathbf{B}_p \mathbf{V}_p \mathbf{B}_p^T + \mathbf{V}_\Psi} \quad (4.177)$$

Esses intervalos podem ser usados para detectar pontos experimentais suspeitos (*outliers*), que não podem ser explicados, além de definir a faixa em que o modelo e medida experimental são equivalentes do ponto de vista estatístico, definindo assim a região de validade do modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

É importante ressaltar que todas essas avaliações de qualidade do ajuste e dos parâmetros obtidos apresentadas nesta seção são utilizadas neste trabalho.

4.6.2 REPARAMETIZAÇÃO

Com objetivo de atenuar a inerente e significativa correlação paramétrica entre os fatores pré-exponenciais ($k_{0j,D}$) e energias de ativação ($Ea_{j,D}$), existente na definição da velocidade específica de reação (4.55), foi realizado uma reparametização (SCHWAAB e PINTO, 2008), apresentada a seguir:

$$k_{j,D} = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_{\text{cat}} \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{v_{j,D}} e \left[-A_j + e^{B_j} \left(1 - \frac{T_{\text{ref}}}{T} \right) \right] \quad (4.178)$$

tal que A_j é o fator pré-exponencial adimensional e B_j é a energia de ativação adimensional da reação j , sendo esses os parâmetros a serem estimados. A definição de cada um desses parâmetros é demonstrada a seguir:

$$Ea_{j,D} = R T_{\text{ref}} e^{B_j} \Rightarrow B_j = \ln \left(\frac{Ea_{j,D}}{R T_{\text{ref}}} \right) \quad (4.179)$$

$$k_{0j,D} = e^{(e^{B_j} - A_j)} \Rightarrow A_j = \frac{Ea_{j,D}}{R T_{\text{ref}}} - \ln(k_{0j,D}) \quad (4.180)$$

Para os demais parâmetros a serem estimados, uma reparametização foi realizada com objetivo de garantir que os valores encontrados atendessem ao domínio físico. Dessa forma, as seguintes relações foram propostas:

$$\alpha_{\text{TM},m} = e^{C_m} \geq 0 \quad (4.181)$$

$$\alpha_{\text{TC},m} = e^{D_m} \geq 0 \quad (4.182)$$

$$f_{\text{RM},m}^i = e^{E_m} \geq 0 \quad (4.183)$$

$$f_{\text{RM},m}^{\text{cat}} = e^{F_m} \geq 0 \quad (4.184)$$

$$\lambda_m = e^{G_m} \geq 0 \quad (4.185)$$

tal que C_m , D_m , E_m , F_m e G_m são os parâmetros a serem estimados para o reator m .

Após o desenvolvimento dos fundamentos teóricos para o procedimento de estimação dos parâmetros foram definidas as condições operacionais a serem usadas na estimação e validação do modelo proposto, sendo essas apresentadas a seguir.

4.6.3 CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A ESTIMAÇÃO

O procedimento de estimação de parâmetros foi dividido em quatro etapas realizadas de maneira subsequentes, a saber:

- I. Estimação dos parâmetros cinéticos para 8 primeiras reações (vide Seção 4.2.2) e os parâmetros adimensionais para cada um dos reatores. Nesta etapa foram considerados os 10 primeiros componentes (vide Tabela 4.3), a partir de 3 patamares próximos à partida da planta (atividade catalítica constante), usando o modelo estacionário;
- II. Estimação dos parâmetros cinéticos das demais 10 reações consideradas, envolvendo todos os 20 componentes, a partir de 10 patamares presentes nos dois primeiros meses de operação e “reestimação” dos parâmetros adimensionais para cada um dos reatores, usando o modelo estacionário;
- III. Atualização periódica dos parâmetros do modelo de desativação a partir da estimação do parâmetro de ajuste axial do perfil inicial de atividade catalítica (λ), considerando 8 patamares que contemplam da partida da planta até a primeira operação de regeneração do catalisador, usando o modelo estacionário;
- IV. Estimação dos parâmetros cinéticos do modelo de desativação catalítica a partir de 24 patamares, contemplando da partida da planta até a primeira operação de regeneração do catalisador, usando o modelo dinâmico.

A validação do modelo proposto foi realizada em três fases, sendo independentes entre elas, a saber:

1. Avaliação da Etapa I de estimação por meio da comparação entre os dados observados pelos preditos pelo modelo, usando 7 patamares seguintes aos aplicados para obtenção dos parâmetros;
2. Aplicação do modelo proposto e avaliado na Etapa I de estimação a uma unidade de escala piloto apresentada na literatura e comparação com os dados

experimentais obtidos e o modelo desenvolvido por KAGYRMANOVA *et al.* (2011);

3. Avaliação de todas as etapas de estimação comparando os resultados obtidos pelo modelo com dados da planta industrial, usando todos os patamares obtidos entre a partida da planta e o início da sexta campanha, ou seja, após a quinta operação de regeneração dos leitos catalíticos.

Na Tabela 4.8 são apresentados os parâmetros estimados em cada uma das etapas de estimação.

Tabela 4.8 – Parâmetros estimados e suas etapas

Parâmetro [Índice]	Etapas	Nº de Patamares	Nº de componentes	Modelo
$k_{0j,D}$ [$j = 1, \dots, 8$] $Ea_{j,D}$ [$j = 1, \dots, 8$] λ_m [$m = 1, \dots, 4$] α_{TM_m} [$m = 1, \dots, 4$] β_{TM_m} [$m = 1, \dots, 4$] α_{TC_m} [$m = 1, \dots, 4$] β_{TC_m} [$m = 1, \dots, 4$] $f_{RM_m}^i$ [$m = 1, \dots, 4$] $f_{RM_m}^{cat}$ [$m = 1, \dots, 4$]	I	3 (próximos à partida)	10 primeiros da Tabela 4.3	Industrial Estacionário
$k_{0j,D}$ [$j = 9, \dots, 18$] $Ea_{j,D}$ [$j = 9, \dots, 18$] α_{TM_m} [$m = 1, \dots, 4$] β_{TM_m} [$m = 1, \dots, 4$] α_{TC_m} [$m = 1, \dots, 4$] β_{TC_m} [$m = 1, \dots, 4$]	II	10 (primeiro e segundo mês de operação)	20 (Todos)	Industrial Estacionário
$\lambda_{m,n}$ [$m = 1, \dots, 4; n = 1, \dots, 8$] τ_m [$m = 1, \dots, 4$] ω_m [$m = 1, \dots, 4$]	III	8 (primeira campanha)	20 (Todos)	Industrial Estacionário
$k_{0des,p}$ [$p = 1, 2$] $Ea_{des,p}$ [$p = 1, 2$] $K_{0des,w}$ $\Delta H_{des,w}$	IV	24 (primeira campanha)	20 (Todos)	Industrial Dinâmico

4.7 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO

Uma avaliação econômica do processo de desidratação catalítica do etanol a etileno pode ser realizada por meio da obtenção das condições operacionais ótimas. Para tal faz-se necessário definir o volume de controle do processo no qual será aplicada à análise econômica. Vale-se ressaltar que a acurácia desse tipo de análise é muito sensível à capacidade preditiva dos modelos matemáticos utilizados para simular as operações reais.

Neste trabalho, uma modelagem rigorosa foi desenvolvida apenas para a seção de reação do processo (*midstream*), tendo seus parâmetros estimados e o modelo validado com dados industriais. Dessa forma, não foi desenvolvida uma modelagem para a seção de separação (*downstream*). Logo, para se realizar uma avaliação que considere aspectos econômicos de todo o processo, uma seção de separação deve ser concebida. É importante salientar que uma avaliação apenas da seção de reação (concisa) poderia indicar orientações contraditórias quando comparada a uma considerando a seção de separação (completa). Por exemplo, o aumento da razão de diluição eleva a seletividade a etileno, no entanto aumenta os custos de separação na torre *quench*. Para a seção de separação não foi desenvolvido um procedimento de modelagem matemática específica, pois os fenômenos físico-químicos nessas operações são melhores compreendidos e seus modelos apresentam acurácias e consensos proeminentes. Dessa forma, o modelo desenvolvido para os reatores foi incorporado a um ambiente do tipo PFS (*Process Flowsheet Simulation*), que já contenha em seus bancos de dados modelos para as demais operações unitárias.

Portanto, a metodologia desenvolvida neste trabalho para a avaliação econômica do processo consiste em 4 etapas majoritárias (MELLO *et al.*, 2019). A primeira etapa é referente à síntese do conceito do processo completo (projeto conceitual) e desenvolvimento do PFD (*Process Flow Diagram*). A segunda etapa da metodologia tem como objetivo adequar o PFD ao PSD (*Process Simulation Diagram*) e descrever as configurações específicas adotadas para a simulação. A terceira etapa corresponde à definição das premissas adotadas para a avaliação econômica das capacidades simuladas. A última etapa tem como objetivo principal a concepção de uma superfície de resposta baseada em uma análise de sensibilidade construída a partir das simulações.

4.7.1 CONCEITO DO PROCESSO

O conceito do processo elaborado neste trabalho é uma adaptação dos conceitos de processo apresentados na literatura. Dessa forma, o processo desenvolvido teve como base os trabalhos de BARROCAS *et al.* (1980), MAIA *et al.* (2018), MELLO (2019) e MOHSENZADEH *et al.* (2017), sendo que o último descreve o conceito de processo desenvolvido pela companhia Chematur S.A. O processo de desidratação catalítica de etanol a etileno pode ser dividido em 3 áreas majoritárias, sendo elas: seção de reação (Área 100), seção de recuperação (Área 200) e seção de purificação (Área 300).

A seção de reação (A100) abrange a etapa de desidratação catalítica do etanol desde o momento em que o etanol hidratado chega à planta até o instante em que o etileno cru é enviado para a seção de recuperação (Área 200). Na Figura 4.11 é apresentado o fluxograma proposto para essa seção. Inicialmente, o etanol hidratado que chega à planta (101) é enviado para uma bomba (P-101), que tem como objetivo empregar a pressão necessária para que o fluido supere a perda de carga ao longo dos reatores. Em seguida, a corrente de etanol pressurizada (102) é enviada para o economizador (E-101), onde o etanol é parcialmente vaporizado. Após isso, o etanol segue para o evaporador (E-102) e, posteriormente, para o integrador (E-103), onde parte da energia da corrente de etileno cru (121) é transferida para a corrente de etanol vaporizado (104). Vale ressaltar que as cores utilizadas para as correntes possuem sua referência apresentadas nos fluxogramas equivalentes.

Após a vaporização e integração energética, a corrente de etanol que chega à zona dos reatores (105) é dividida em 4 correntes e enviada para os fornos. Na sequência, vapor de média (124) é adicionado à primeira corrente de etanol vaporizado (106). Ao chegar ao primeiro forno (E-104), a corrente de etanol diluído (107) tem sua temperatura elevada. Ao sair do forno, a corrente de etanol (108) é enviada para o primeiro reator de leito fixo (R-101). A corrente de saída desse reator, com formação de etileno, (109) recebe uma carga de etanol fresco (110), proveniente da divisão da corrente de etanol vaporizado (105), e a mistura segue para o forno (E-105) e posteriormente ingressa no segundo reator (R-102). O mesmo procedimento se repete até a saída do quarto reator (R-104). Por fim, obtêm-se, após o último reator (R-104), a corrente de etileno cru (120) que segue para os trocadores de calor (E-101 e E-103), com o objetivo de integrar energeticamente a planta.

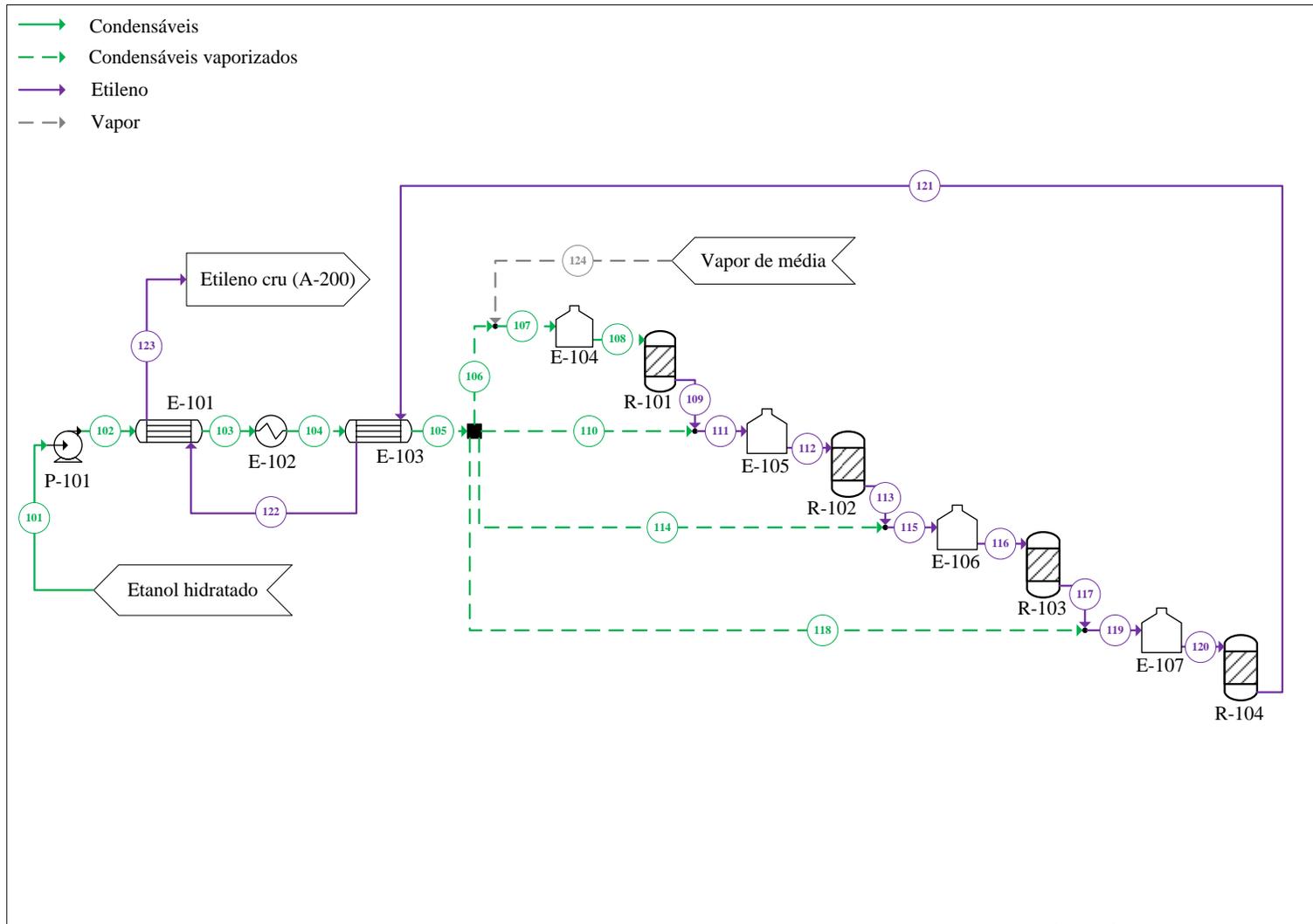


Figura 4.11 – Fluxograma da seção de reação (Área 100).

Ao fim da seção de reação a corrente de etileno cru (122) segue para a seção de recuperação (Área 200), com o intuito de remover grande parte da água e compostos condensáveis presentes nessa corrente.

A seção de recuperação é definida entre a corrente de etileno cru que deixa a seção de reação até o momento em que o etileno é resfriado, comprimido, lavado, seco e enviado para seção de purificação (Área 300). Na Figura 4.12 é apresentado o fluxograma proposto para este módulo. Primeiramente, a corrente de etileno cru que chega à seção de recuperação (201) é enviada para uma coluna de resfriamento rápido (V-201), com a finalidade de resfriar a corrente que segue para os compressores (202) e separar boa parte dos compostos polares pelo fundo da coluna (203). Dessa forma, a coluna de resfriamento rápido (V-201), que é uma coluna com recheio, é alimentada por duas correntes de condensáveis. A primeira corrente de condensável (214) é alimentada no topo da coluna, enquanto a segunda corrente (212) é alimentada no meio da coluna.

Em relação à corrente de fundo da coluna (203), são adicionadas duas correntes de condensado. A primeira corrente corresponde a uma parcela da corrente de condensados do vaso de *knock-out* (217), enquanto a outra é uma corrente de água de processo (204), que atua como uma corrente de *make-up* de água no sistema. O encontro dessas correntes resulta na corrente de recirculação da coluna (205), a qual é impulsionada por uma bomba (P-201) e, posteriormente, dividida em duas correntes. A primeira delas é a corrente de purga do sistema (207) que, em sequência, segue para o vaso flash (V-202), gerando duas correntes de efluentes, sendo uma de condensado (209) e a outra de incondensáveis (207). A corrente restante é enviada para um trocador de calor (E-201), onde é resfriada e recirculada para o topo da coluna.

Ao deixar a coluna (202), a corrente de topo segue para o sistema de compressão, o qual é formado por três estágios. Inicialmente, são adicionadas 3 correntes à corrente de topo, sendo elas: parte do condensado do vaso de *knock-out* (218), a corrente de condensado do primeiro vaso inter-estágio (213) e parte da corrente de etileno proveniente do último estágio de compressão (231). Após isso, a corrente resultante (215) segue para o primeiro vaso de *knock-out* (V-203) e, em seguida, para o primeiro estágio de compressão (C-201). Na saída do compressor, a corrente comprimida (220) é resfriada por um trocador de calor (E-203) e, após ser resfriada, é adicionada uma corrente de condensado do segundo vaso inter-estágio (227).

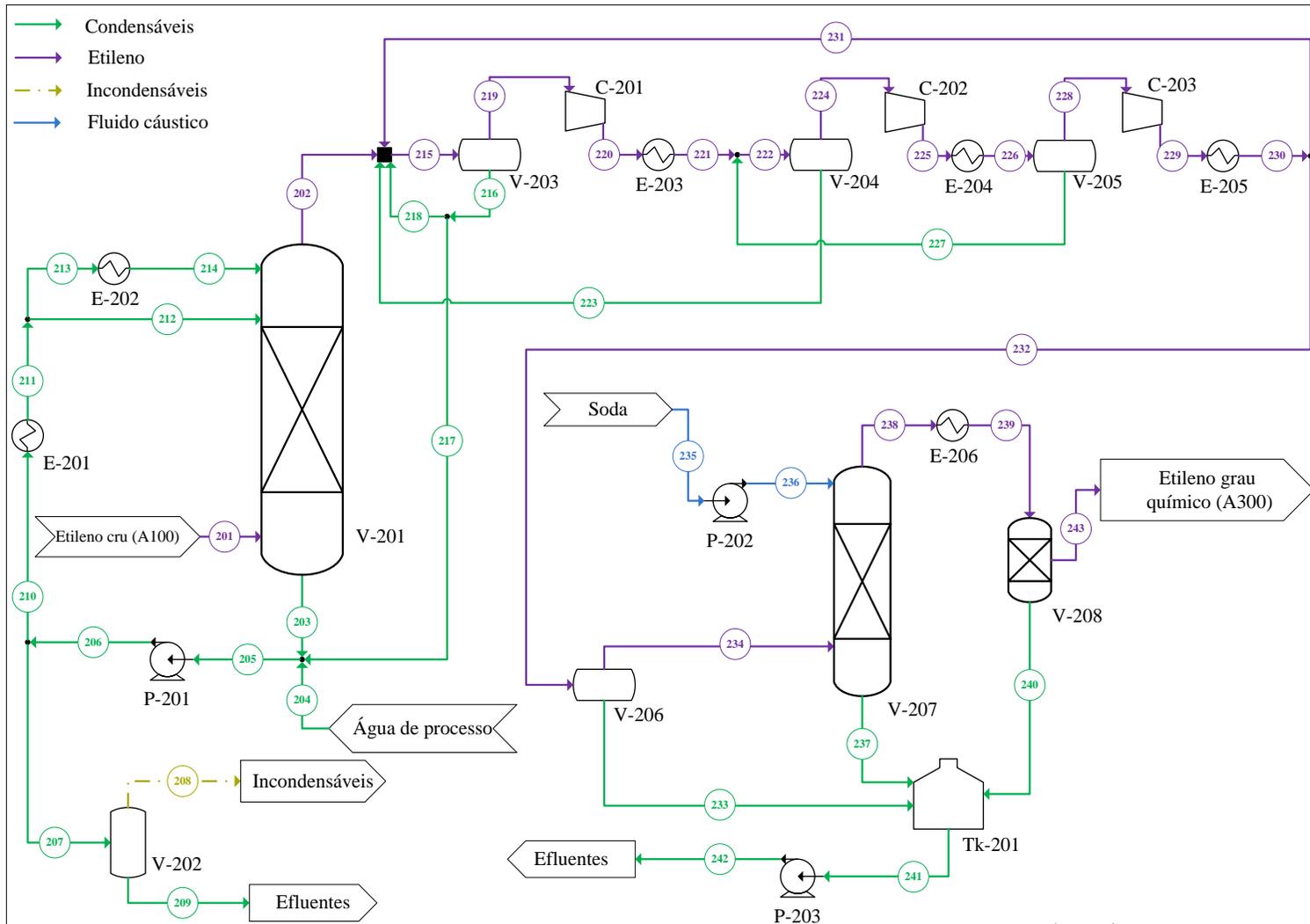


Figura 4.12 – Fluxograma da seção de recuperação (Área 200).

O ciclo se repete até o último estágio de compressão (C-203). Após deixar o sistema de compressão, a corrente de etileno (232) é enviada para o último vaso de *knock-out* (V-206), onde os condensados formados nessa etapa são removidos (233). Em seguida, o etileno é enviado para uma torre de lavagem com soda (V-207), com o objetivo de remover traços de CO₂ formados na seção de reação (Área 100). O CO₂ é um contaminante do etileno grau polimérico e deve ser reduzido a concentrações abaixo de 5 ppm. Assim, a corrente de soda (235) é enviada para uma bomba (P-202) e, na sequência, para o topo da lavadora (V-207). Nessa etapa, reações de equilíbrio de dissociação consomem o CO₂ e proporcionam a formação de NaHCO₃, que é removido pela corrente de condensado (237). Desse modo, a corrente de topo (238) é resfriada por um trocador de calor (E-206) e enviada para uma peneira molecular (V-208), que tem como objetivo remover o conteúdo residual de água. Por fim, as correntes de condensados geradas nessas etapas (233, 237 e 240) são descartadas como efluente (242) e é gerada a corrente de etileno grau químico (243).

A seção de purificação do etileno recebe a corrente de etileno grau químico que deixa a seção de recuperação para produzir o etileno grau polimérico, que é refrigerado e armazenado. Na Figura 4.13 é apresentado o fluxograma proposto para este módulo.

Ao entrar no sistema, a corrente de etileno grau químico (301) segue para um trocador de calor (E-301), onde é refrigerado até a temperatura de operação da primeira coluna criogênica (T-301). A corrente refrigerada (302) é então enviada para uma válvula de expansão (PV-301), ajustando a corrente à pressão de operação da coluna. A primeira coluna criogênica tem como objetivo principal retirar o restante das impurezas pesadas (306) contidas no etileno grau químico. No topo da coluna, a corrente é refrigerada com etileno refrigerante, em um condensador parcial (E-303). No tanque de condensado (V-301), a corrente de impurezas leves (309) é removida do sistema. A parcela condensada (312) segue para o topo da segunda torre criogênica, cuja finalidade é esgotar os gases incondensáveis, principalmente o CO, que inibe os catalisadores de polimerização e deve ser reduzido a concentrações abaixo de 2 ppm. No topo da segunda coluna criogênica (T-302), a corrente com os incondensáveis residuais (313) é enviada para um compressor (C-301) e recirculada para a primeira coluna. Dessa forma, obtém-se como produto de fundo (315) a corrente de etileno grau polimérico (315) que é refrigerada e enviada para o armazenamento em tanques criogênicos.

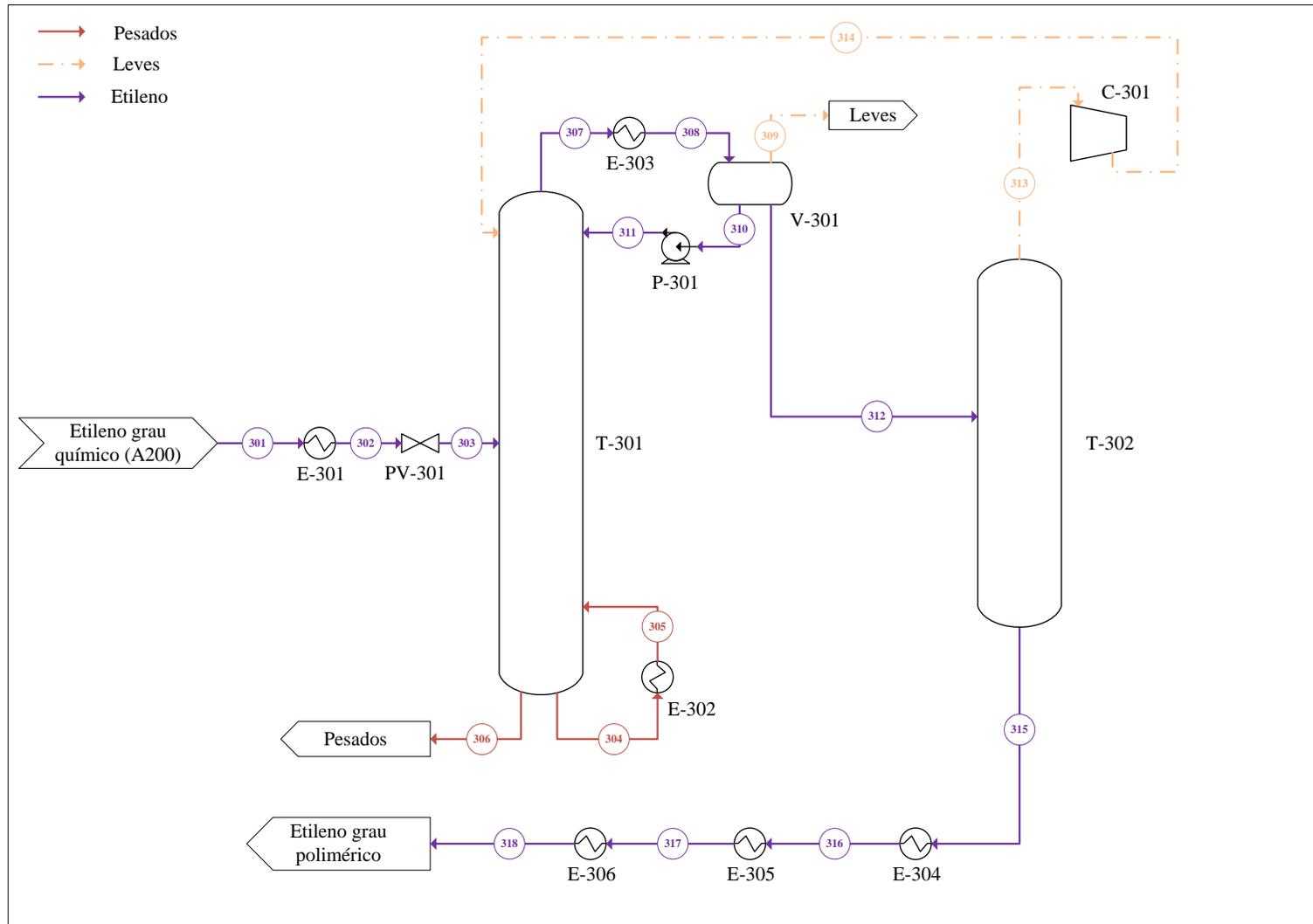


Figura 4.13 – Fluxograma da seção de purificação (Área 300).

4.7.2 ESTRATÉGIAS DE SIMULAÇÃO

Nesta seção do trabalho é descrita as principais configurações dos equipamentos e informações necessárias para a simulação computacional do processo de desidratação catalítica do etanol a etileno, construída no *software* comercial *ASPEN Plus*[®] v.11. Adaptou-se o conceito do processo descrito na Seção 4.6.1 para o ambiente do simulador, gerando-se, a partir do PFD, um PSD (*Process Simulation Diagram*).

A simulação foi realizada usando o pacote termodinâmico NRTL-SRK. Dessa forma, a equação de estado usada é Soave-Redlich-Kwong, o coeficiente de atividade é dado pelo modelo NRTL-Renon. O coeficiente de fugacidade é ajustado usando a correlação de Poynting e o volume da fase líquida é obtido usando a Equação de Rackett (RACKETT, 1970). Um total de 27 componentes foram considerados na simulação, sendo 20 componentes já apresentados na Tabela 4.3 e os demais 7 componentes apresentados na Figura 4.8.

Tabela 4.9 – Índice numérico das novas espécies consideradas

Índice	Espécie	Formula
21	Hidróxido de sódio (Soda)	NaOH
22	Bicarbonato de sódio	NAHCO ₃
23	Íon Hidroxila	OH ⁻
24	Íon Hidrônio	H ₃ O ⁺
25	Íon Sódio	Na ⁺
26	Íon Carbonato	CO ₃ ²⁻
27	Íon Bicarbonato	HCO ₃ ⁻

Um conjunto adicional de reações foi considerado na simulação em relação ao conjunto apresentado na Seção 4.2.2. Essas reações ocorrem na torre de lavagem com soda (V-207) e podem ser observadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Reações adicionais para a torre de lavagem cáustica

Rota	Tipo	
$H_2O + HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$	Equilíbrio	(4.186)
$2 H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$	Equilíbrio	(4.187)
$2 H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$	Equilíbrio	(4.188)
$NaOH \rightarrow OH^- + Na^+$	Dissociação	(4.189)
$NAHCO_3 \rightarrow HCO_3^- + Na^+$	Dissociação	(4.190)

Para a simulação dessa etapa, as 5 reações da Tabela 4.10 foram incluídas no modelo do equipamento. Foi utilizado para simulação dessa coluna o pacote termodinâmico ENRTL-SRK. Esse pacote baseia-se no modelo de propriedade de eletrólito assimétrico. Dessa forma, a equação de estado usada é Soave-Redlich-Kwong, o estado de referência assimétrico (diluição infinita em solução aquosa) é empregado para espécies iônicas, sendo capaz de lidar com íons dipolares e a lei de Henry é usada para solubilidade de gases supercríticos. Os coeficientes de atividade das soluções eletrolíticas são calculados com o modelo ENRTL e a Equação de Debye-Huckel (BELVÈZE; BRENNECKE e STADTHERR, 2004)

Foi implementado no *ASPEN Plus*[®] v.11 os modelos para os reatores industriais descritos nas Seções 4.2.2, 4.2.3 e 4.3.1 via a ferramenta ACM[®] (*Aspen Custom Modeler*), pois os modelos internos já existentes no *software*, como o RPLUG, não possuem a capacidade de abordar os desvios da idealidade para a taxa cinética, que são considerados neste trabalho por meio dos fatores de correção.

O descritivo da simulação do processo pode ser verificado Apêndice F.

4.7.3 ANÁLISE ECONÔMICA

A partir do conceito do processo e adaptação desse conceito ao ambiente computacional é possível obter o balanço de massa e energia para toda a planta. Com essas informações é factível a obtenção de diversos dados de projeto e processo, como: dimensionamento dos equipamentos; cotação da aquisição e instalação dos equipamentos; estimativas de custos operacionais fixos; índices técnicos das matérias-primas; insumos e utilidades. Com o objetivo de fornecer informações que auxiliem na tomada de decisões estratégicas de investimento futuras, relacionados à tecnologia de desidratação catalítica de etanol em escala comercial, foi realizado uma estimativa do custo total de investimento para a instalação e operação de um complexo industrial capaz de produzir 200 kta de etileno renovável.

a) Custos de investimento (*CAPEX*)

Os custos de capital compreendem o investimento total para dimensionar, construir e instalar uma planta e as modificações associadas ao preparo do local de instalação. Estes custos são divididos em limites internos de bateria (ISBL; *InSide Battery*

Limits), limites externos de bateria (OSBL; *OutSide Battery Limits*), taxas de contingência e equipamentos não previstos.

Neste trabalho, todos os custos referentes a equipamentos foram estimados pelo *software Aspen Process Economic Analyzer v11 (APEA)*. As taxas de equipamentos não previstos foram calculadas considerando 10% da soma dos custos de ISBL e OSBL e as taxas de contingência de projeto foram calculadas considerando 25% da soma dos custos de ISBL, OSBL e equipamentos não previstos (como discutido no APÊNDICE K). Além disso, também são adicionadas taxas de fator de localização, que tem como finalidade converter o custo de investimento da planta nos Estados Unidos para o Brasil, e taxas de capital de giro. As principais premissas utilizadas e definidas no *software APEA* para definição das áreas constam na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Premissas adotadas para a análise das áreas do CAPEX

Área	Área total (m ²)	Altura (m)	Tipo de solo	Tipo de área	Sistema de controle
ISBL	9000	30	Argila	Open	Digital
Área 100	3000	30	Argila	Open	Digital
Área 200	3000	30	Argila	Open	Digital
Área 300	3000	30	Argila	Open	Digital
Compressores	100	15	Argila	Open	Digital
OSBL	3000	-	Argila	Grade	Digital

A área de ISBL é composta por 4 subáreas, sendo elas: área 100, área 200, área 300 e sistema de compressão, enquanto o OSBL é composto por apenas uma área. A dimensão da área do ISBL, para o caso base de 200 kta, foi estimada a partir da planta de Etileno Verde de Triunfo/RS, através de imagens de satélite. Assim, a área estimada foi dividida igualmente entre as áreas majoritárias da simulação, de modo que a área total permanecesse a mesma. A área do sistema de compressão e a área do OSBL foram definidas a partir do padrão do *software APEA*, que usa regras de espaçamento baseadas nos tipos de equipamento.

b) Custos operacionais (*OPEX*)

A literatura sugere o uso de correlações para estimar cada fator que compõe os custos operacionais. Para cada parcela, é apresentado um intervalo típico de constantes multiplicadoras. Desse modo, a metodologia desenvolvida para este trabalho utilizou os valores que estão dispostos na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Valores típicos para as parcelas do OPEX

Fator	Faixas Típicas	Selecionados
CUSTOS VARIÁVEIS		
Matéria-prima	C_{MP}	C_{MP}
Utilidade	C_{UT}	C_{UT}
Insumos	C_{IN}	C_{IN}
Tratamento de efluente	C_{TE}	C_{TE}
Créditos	$-C_C$	$-C_C$
<i>CUSTOS VARIÁVEIS TOTAIS</i>	$C_V = C_{MP} + C_{UT} + C_{IN} + C_{TE} - C_C$	
CUSTOS FIXOS		
Equipe de Operação	C_{OP}	C_{OP}
Equipe de Supervisão	$(0,1-0,25) C_{OP}$	C_{OP}
Equipe de laboratório	$(0,1-0,2) C_{OP}$	$0,2 C_{OP}$
<i>Custos com mão-de-obra</i>	$C_{MO} = 1,2 C_{OP}$	
Almoxarifado	$(0,002-0,02) Capex$	$0,009 Capex$
Manutenção e reparo	$(0,02-0,1) Capex$	$0,02 Capex$
<i>Custos com materiais</i>	$C_{MA} = 0,029 Capex$	
Custo de <i>Overhead</i>	$(0,59-1,81 C_{OP} + 0,03-0,04 Capex)$	$1,2 C_{OP} + 0,02 Capex$
Impostos e Seguros	$(0,014-0,05) Capex$	$0,02 Capex$
Depreciação	$0,1 Capex$	$0,1 Capex$
<i>Custos adicionais</i>	$C_{AD} = 1,2 C_{OP} + 0,14 Capex$	
<i>CUSTOS FIXOS TOTAIS</i>	$C_F = 2,4 C_{OP} + 0,169 Capex$	
DESPESAS GERAIS		
Administração	$0,3C_{OP} + 0,003Capex$	
Distribuição e venda	$(0,02-0,2) (C_V+CF)$	$0,03 (C_V+C_F)$
Pesquisa e Desenvolvimento	$0,05 (C_V+C_F)$	
<i>CUSTOS DEPENDENTES GERAIS</i>	$C_{DG} = 0,072 C_{OP} + 0,005 Capex + 0,03 C_V$	
Custos Operacionais (OPEX)	$Opex = C_V + C_F + C_{DG}$	
	$Opex = 1,03 C_V + 3,472 C_{OP} + 0,174 Capex$	

Fonte: Adaptado de TURTON *et al.* (2018)

Os custos com equipe de operação e supervisão foram contabilizados como um único custo (C_{OP}). Para isso, definiu-se que a operação dessa planta possui 5 turnos e a equipe é composta por 2 operadores e 1 supervisor por turno, totalizando 10 operadores e 5 supervisores. Além disso, foi definido que o salário dos operadores é de 44.314 USD/ano e dos supervisores de 53.178 USD/ano.

c) Preço mínimo de venda (PV)

Para a estimativa do retorno de investimento (ROI) considerou-se uma taxa interna de retorno de 15% ao ano e um horizonte de investimento de 20 anos. O preço mínimo de venda do etileno renovável (PV) é obtido com soma entre o ROI e o OPEX específico.

Capítulo V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resumo: Neste capítulo são discutidos resultados para a caracterização da alumina, os testes laboratoriais de estabilidade do catalisador, obtenção dos parâmetros para escala industrial, as respostas geradas pelo modelo implementado para descrever o sistema reacional, uma análise de viabilidade econômica do processo e a otimização da unidade de produção de etileno renovável a partir do etanol.

5.1 PROPRIEDADES CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR

O material sólido catalítico teve suas propriedades caracterizadas quanto à estrutura cristalográfica, composição química, textura e a natureza dos sítios ativos.

5.1.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A amostra de alumina proveniente da boemita foi analisada por espectroscopia de fluorescência de raios X na forma de pó. Os elementos identificados, bem como as quantidades determinadas por essa análise, em percentual mássico, são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Composição química da alumina

Elemento	Composição (% m/m)
Al ₂ O ₃	99,54
TiO ₂	0,31
SiO ₂	0,10
SO ₃	0,05

Com um nível de pureza acima de 99,5% a alumina apresenta condição minimamente satisfatória para seu uso como principal agente catalítico em reações de desidratação (HART, 1990).

5.1.2 ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA

Na Figura 5.1 é possível observar os difratogramas das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

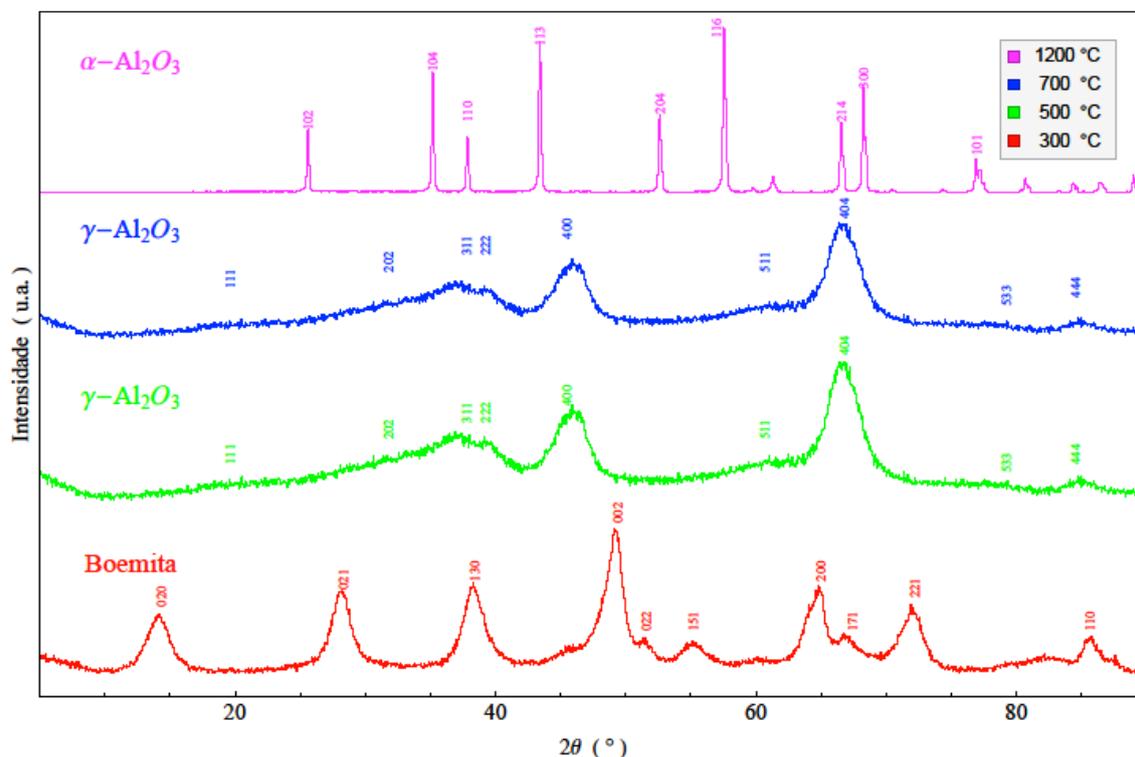


Figura 5.1 – Difratogramas do catalisador calcinado em diferentes temperaturas.

Conforme a biblioteca do Crystallography Open Database (COD), o difratograma da amostra calcinada a 300 °C revela a presença de um material ortorrômbico, característico da boemita (AlHO₂) cujos picos identificados em $2\theta = 14,35; 28,34; 38,4; 49,39; 51,58; 55,21; 65,02; 72,23; 85,66^\circ$, são atribuídos a esse material (BOKHIMI *et al.*, 2001). Em temperaturas mais elevadas, a partir de 500 °C, a boemita é convertida em óxido de alumínio Al₂O₃. Quando a fase boemita foi submetida às temperaturas de 500 e 700 °C é possível observar na Figura 5.1 a presença das linhas características da fase γ -alumina (COD: 2015530) nos valores de $2\theta = 19,6; 31,77; 37,77; 39,22; 45,48; 60,67; 66,77; 79,22; 84,53^\circ$, evidenciando a transformação da fase boemita em γ -alumina através da desidroxilação. Dessa forma, há uma mudança do seu sistema cristalino para cúbico de face centrada, gerando um material aparentemente mais amorfo que seu precursor (SMRCOK; LANGER e KRESTAN, 2006). A partir de 1200 °C, a fase γ -alumina é transformada na fase α -alumina, material de sistema cristalino hexagonal com alta cristalinidade, como observado na Figura 5.1. A fase α -alumina é conhecida como o

mineral refratário coríndon e tem seus picos característicos em $2\theta = 25,6; 35,18; 37,85; 43,42; 52,63; 57,59; 66,59; 68,3; 76,95^\circ$ de acordo com a base de dados COD: 9009678 (BEAUREPAIRE; KRILL e KAPPLER, 1984).

O tamanho médio de cristalito calculado pela equação de *Scherrer* e o índice de cristalinidade para o pico de maior intensidade em cada fase analisada são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Propriedades dos difratogramas para o pico de maior intensidade

Amostra	2θ (h k l)	Tamanho médio de cristalito (Å)	Índice de cristalinidade (%)
Boemita (300 °C)	002	33	68
γ -Al ₂ O ₃ (500 °C)	404	30	53
γ -Al ₂ O ₃ (700 °C)	404	36	57
α -Al ₂ O ₃ (1200 °C)	116	271	85

Ao se observar a Tabela 5.2 é possível verificar um ponto de mínimo para o índice de cristalinidade em relação à temperatura de calcinação. No que concerne à cristalinidade busca-se um material de baixo índice, apresentando assim características de interesse à aplicação em catálise na aplicação de interesse. Portanto, uma temperatura de calcinação entre 300 e 700 °C parece ser a condição ótima.

5.1.3 ANÁLISE TEXTURAL

As propriedades texturais das amostras calcinadas a diferentes temperaturas foram caracterizadas por meio da fisissorção de N₂, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Propriedades texturais dos catalisadores calcinados

Amostra	Área específica (m ² /g _{cat})	Volume do Poro x10 ³ (cm ³ /g _{cat})	Diâmetro médio dos poros (Å)
Boemita (300 °C)	258	367	51
γ -Al ₂ O ₃ (500 °C)	266	454	59
γ -Al ₂ O ₃ (700 °C)	200	446	74
α -Al ₂ O ₃ (1200 °C)	<10	0,7	109

A análise da Tabela 5.3 sugere que a área específica e o volume de poros apresentam uma região côncava em relação à temperatura de calcinação com o maior valor em 500 °C para ambos. As razões que explicam essa concavidade estão relacionadas com dois fenômenos, a serem apresentados a seguir, tal que o primeiro elucidada o aumento entre 300 a 500 °C e o segundo esclarece a redução de 500 a 1200 °C para ambas as

propriedades. O aumento tanto da área superficial quanto do volume de poros ocorre por que a boemita é um hidróxido de óxido de alumínio, tal que para certas temperaturas de calcinação há uma remoção das hidroxilas de sua estrutura, gerando vacâncias na estrutura da rede cristalina. Já a redução da área para temperaturas de calcinação acima de 500 °C ocorre em função da sinterização sistemática do cristal durante o tratamento térmico. Além disso, um aumento elevado da temperatura de calcinação faz com que a rede cristalina se torne cada vez mais organizada, reduzindo o número de vacâncias existentes na estrutura cristalina. O aumento do diâmetro médio dos poros com a temperatura de calcinação pode ser atribuído à fusão de poros adjacentes. Devido à α - Al_2O_3 não apresentar características texturais interessantes para seu uso como catalisador, as demais caracterizações não foram realizadas para a mesma.

5.1.4 NATUREZA DOS SÍTIOS

Dessorção a temperatura programada (TPD) é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização dos sítios presentes na superfície de materiais sólidos. Além da quantificação dos sítios é possível conhecer a força destes a partir de uma molécula "sonda" apropriada para cada análise.

TPD-NH₃

Para a análise de acidez dos catalisadores foi escolhida a molécula de amônia devido à sua forte basicidade e ao seu pequeno tamanho molecular, que permite a detecção de sítios ácidos localizados nos poros do catalisador. Para quantificar a densidade de sítios ácidos totais, pulsos de NH₃ definidos (4,464 μmol) foram injetados com o objetivo de calibrar o sinal do espectrômetro de massas, obtendo uma área para o fragmento m/z-15 igual a $3,42032 \times 10^{-13}$ mV min, gerando assim um fator de calibração (f_{TPD15}). Na Figura 5.2 e na Figura 5.3 são apresentados os perfis de dessorção da amônia à temperatura programada para cada uma das amostras de catalisadores, que foram calcinadas em distintas temperaturas (300, 500 e 700 °C).

Uma estimativa quantitativa da distribuição da força dos sítios ácidos pode ser obtida considerando-se três classes de sítios a depender da temperatura de dessorção (TD): fracos (TD < 250 °C), moderados, (250 < TD < 500 °C) e fortes (TD > 500 °C), conforme descrito por AUROUX *et al.* (2001) para o óxido de alumínio. As propriedades

ácidas dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas são apresentadas na Tabela 5.4.

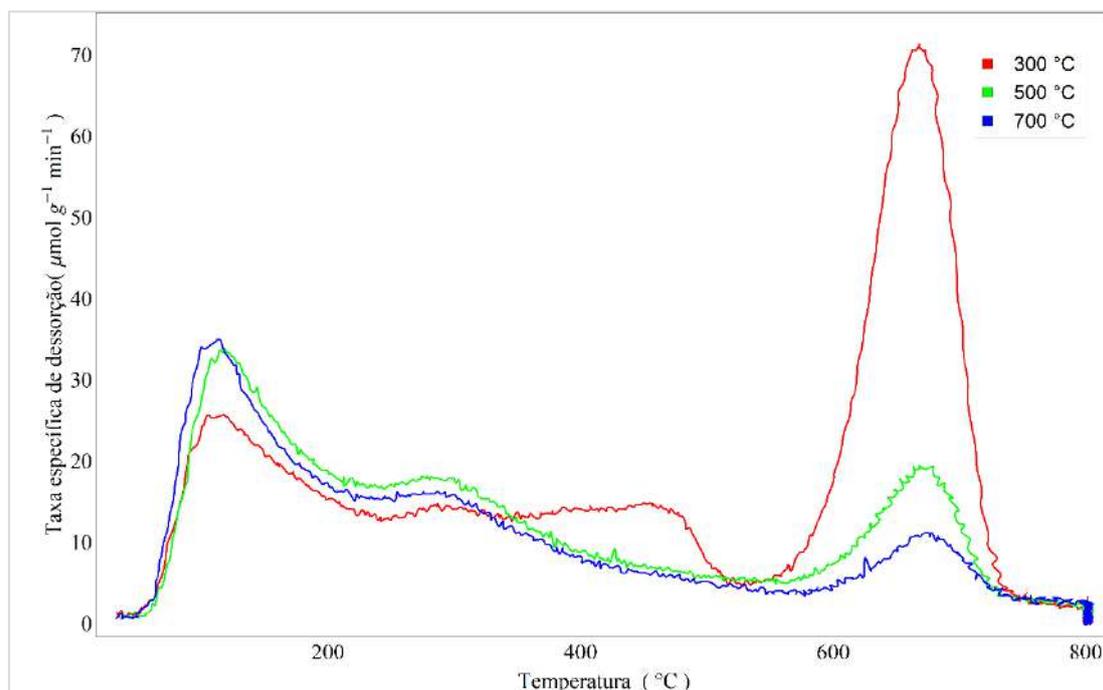


Figura 5.2 – Perfil de dessorção da amônia em relação à temperatura.

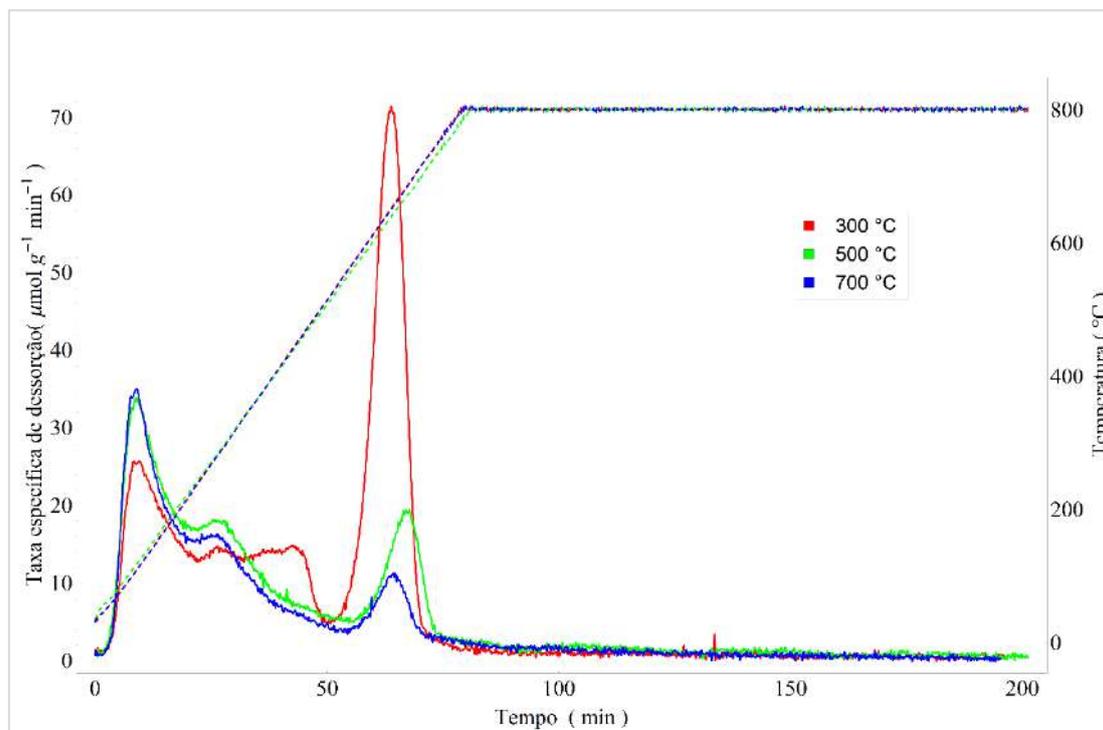


Figura 5.3 – Perfil de dessorção da amônia em relação ao tempo.

Tabela 5.4 – Propriedades ácidas dos catalisadores calcinados

Amostra (T. C.)	Acidez total d_{NH_3} ($\mu\text{mol de}$ $NH_3 g_{cat}^{-1}$)	Acidez específica ($\mu\text{mol de}$ $NH_3 m_{cat}^{-2}$)	Distribuição dos sítios ácidos (%)		
			<250 °C (fracos)	250 - 500 °C (moderados)	>500 °C (fortes)
Boemita (300°C)	1433	5,5	24	23	53
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500 °C)	1143	4,3	38	27	35
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (700 °C)	954	4,8	43	27	30

Ao se observar os resultados contidos nos perfis de dessorção e as propriedades ácidas dos catalisadores pode-se verificar que a temperatura de calcinação não alterou a faixa de temperatura em que a dessorção da amônia ocorre. Porém, apesar da sutil similaridade dos perfis, os valores encontrados evidenciaram que a temperatura de calcinação influenciou a acidez da superfície, já que a quantidade de amônia dessorvida (acidez total) para cada um desses catalisadores foi diferente, sendo que a boemita apresentou a maior quantidade de sítios ácidos e a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (T.C. 700 °C) menor quantidade. Isso ocorre devido à remoção das hidroxilas, existentes na estrutura da boemita, a partir do aumento da temperatura de calcinação, reduzindo sua superfície ácida. A distribuição de força dos sítios ácidos também foi influenciada pela temperatura de calcinação, sendo a boemita de predominância de ácidos fortes (>500 °C) e a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de preponderância de ácidos fracos (<250 °C) para ambas temperaturas de calcinação.

Busca-se um material com alto índice de acidez total com prevalência de ácidos fracos, pois os sítios ácidos fortes podem levar facilmente à polimerização do etileno, o que é um grande dano à reação de desidratação do etanol, especialmente em relação à estabilidade do catalisador, gerando a desativação por oligomerização (GAYUBO *et al.*, 2001; NOLLER e THOMKE, 1979)

Uma das desvantagens do método TPD é que ele pode apenas distinguir os sítios por força de dessorção, mas não em relação ao tipo de sítio ácido, ou seja, se o sítio é do tipo de Lewis ou Brønsted. Portanto, nenhuma informação sobre a natureza do sítio ácido está disponível a partir deste método. No entanto, segundo KANIA e JURCZYK (1990) com a alumina pura, observa-se uma acidez do tipo Lewis e devido à sua baixa atividade para as reação do craqueamento é possível indicar a ausência de acidez forte do tipo Brønsted na sua superfície.

TPD-CO₂

A determinação da densidade de sítios básicos nos óxidos preparados foi conduzida mediante a dessorção programada de dióxido de carbono. A quantificação de CO₂ dessorvido é um pouco mais complexa do que a metodologia utilizada para a NH₃, por dois motivos: há uma quantidade de CO₂ (m/z = 44), cerca de 13%, que participa da dessorção observada para o CO (m/z = 28) e há uma quantidade inicial de CO₂ na amostra, de maneira que se necessita de uma análise prévia (branco) para ser descontado do valor final.

Na Figura 5.4 são apresentados os perfis para a taxa específica de dessorção do dióxido de carbono ($\dot{N}_{TPD,BAS}$) à temperatura programada para os catalisadores calcinados em 300, 500 e 700 °C. A distribuição da força dos sítios básicos foi obtida considerando a mesma metodologia utilizada na distribuição de sítios ácidos.

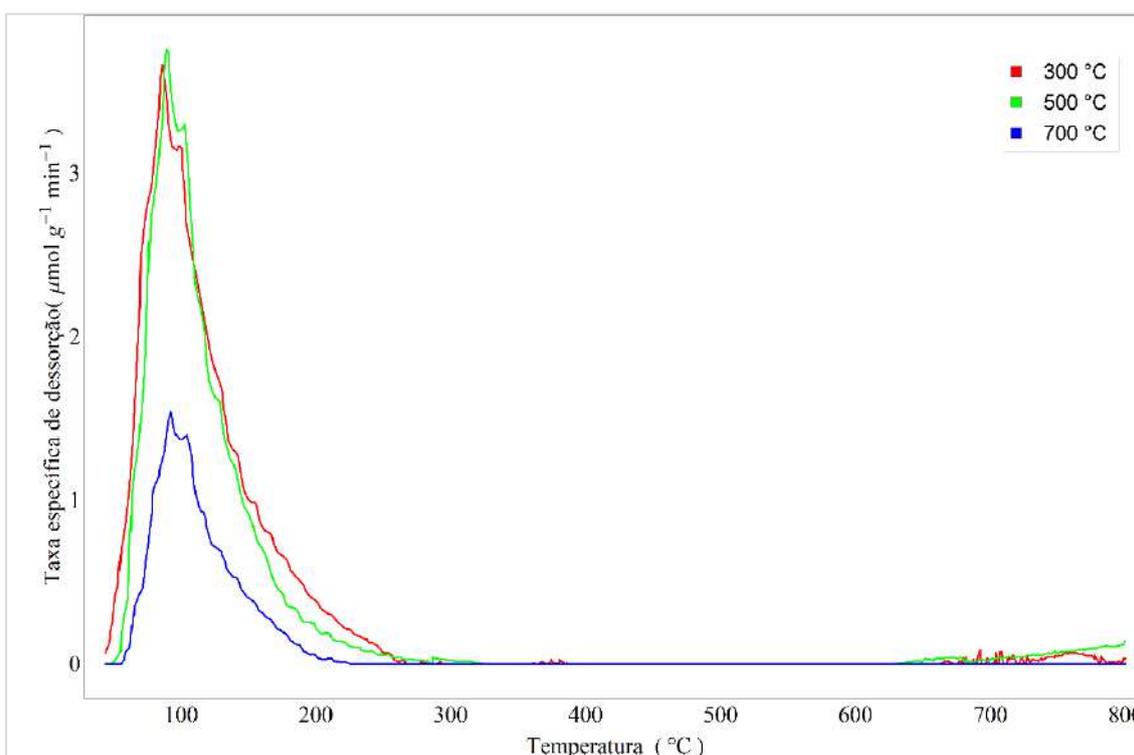


Figura 5.4 – Perfil de dessorção do dióxido de carbono em relação a temperatura.

As propriedades básicas dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas, como a densidade total de sítios básicos (d_{BAS}), são apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Propriedades básicas dos catalisadores calcinados

Amostra (T. C.)	Basicidade total d_{BAS} (μmol de $\text{CO}_2 \text{ g}_{cat}^{-1}$)	Basicidade específica $\times 10^3$ (μmol de $\text{CO}_2 \text{ m}_{cat}^{-2}$)	Distribuição dos sítios básicos (%)		
			<250 °C (fracos)	250 - 500 °C (moderados)	>500 °C (fortes)
Boemita (300 °C)	25,7	99,5	98	0	2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500 °C)	28,1	105,6	95	1	4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (700 °C)	9,6	48,1	97	0	3

Os resultados evidenciados nos perfis de dessorção do CO_2 e nas propriedades de natureza básica revelam que a temperatura de calcinação não altera as faixas de temperatura em que a maior parte do dióxido de carbono dessorve (30 – 250 °C). A temperatura de calcinação também não interferiu na distribuição dos sítios básicos, sendo que para as três amostras quase que toda a totalidade dos sítios são bases fracas. Além disso, a boemita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (T.C. 500 °C) não apresentaram mudanças significativas na densidade total de sítios básicos. No entanto, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (T.C. 700 °C) apresentou uma redução expressiva na quantidade de sítios básicos disponíveis. Essa redução é consequência da sinterização dos cristais com o aumento da temperatura de calcinação.

Busca-se um material com baixa basicidade com prevalência de sítios básicos fracos, pois os sítios básicos fortes propiciam a desidrogenação do etanol a etanal, diminuindo a seletividade ao etileno (KAGYRMANOVA *et al.*, 2011). A ausência completa de basicidade também não é interessante, pois sítios básicos fracos adjacentes a sítios ácidos fracos são fundamentais para favorecer a reação de desidratação intramolecular do etanol (ZHANG e YU, 2013). Portanto, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (T.C. 500 °C) apresenta melhor essas características de interesse.

5.2 ESTABILIDADE À DESATIVAÇÃO POR COQUEAMENTO

A estabilidade do catalisador de alumina aplicado na desidratação do etanol ao etileno foi estudada experimentalmente em um reator diferencial de leito fixo da unidade laboratorial (descrita na Seção 3.4), feito de quartzo em forma de U, operando em modo contínuo à pressão atmosférica.

Embora o intervalo de temperatura recomendado para reação seja 400-500 °C (comumente na indústria), esse intervalo não foi escolhido neste conjunto de experimentos, devido às reações que levam à desativação apresentarem taxas muito lentas

em temperaturas mais baixas e, portanto, leva muito tempo para que se possa observar o coqueamento. Uma faixa de temperatura mais alta de 525-575 °C é definida como a temperatura da reação para observar a desativação acelerada (NOVAES *et al.*, 2017).

A composição da mistura de entrada é 30-50% em volume de etanol e o restante é gás hélio que foi usado como gás de arraste diluente. Para acelerar o processo de desativação, a proporção água/etanol na mistura de alimentação foi considerada igual a zero, ou seja, ausência total de água na alimentação, que é diferente da aplicação industrial. Portanto, o efeito atenuante da água não é avaliado neste estudo. As vazões volumétricas da mistura na alimentação foram de 18-40 ml/min. A massa da amostra de catalisador utilizada foi de 7,5 mg, sendo γ -Al₂O₃ calcinada a 700 °C. A alumina calcinada a 500 °C e que apresentou as melhores características não foi utilizada nesta etapa, devido as temperaturas reacionais avaliadas nesta etapa serem superiores à utilizada no tratamento térmico. Foi utilizado carbetto de silício (SiC) como agente diluente inerte na proporção de 1:9 (γ -Al₂O₃/SiC), a fim de formar um leito com espessura suficiente e dissipar o calor. As variáveis experimentais na avaliação da desativação são apresentadas resumidamente na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Variáveis avaliadas no estudo de estabilidade do catalisador

Temperatura (°C)	Fração de etanol (% mol)	Vazão volumétrica (ml/min)
525, 550 e 575	30, 40 e 50	18 e 40

Antes de cada teste, a amostra de catalisador foi pré-tratada a 500 °C por 1 hora, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Simultaneamente, foi usando um fluxo de gás de 30 ml/min contendo 5% O₂ em He, com o objetivo de eliminar água adsorvida e demais espécies. As reações foram mantidas durante 48 h em cada condição específica e a corrente de saída foi purgada em 1/5, sendo a menor quantidade analisada por cromatografia gasosa (CG).

5.2.1 ESTABILIDADE DO CATALISADOR

Nesta seção, a estabilidade da γ -Al₂O₃ foi verificada em diferentes condições, a fim de compreender os fenômenos de desativação e quais são os principais fatores que o afetam. A desativação do catalisador é uma característica inerente ao processo que ocorre em função da deposição de coque, conforme discutido na Seção 4.4.

A diminuição dos sítios ativos disponíveis ao longo do tempo de reação resulta na queda da conversão, se somente se, não houver minimamente sítios ativos disponíveis para a conversão completa. Na partida, a conversão do etanol é quase completa e, durante um tempo ela permanece nesse patamar, apesar da diminuição contínua dos sítios ativos disponíveis. Isso ocorre devido à existência de sítios ativos suficientes para fornecer a conversão completa. Posteriormente, ocorre a redução significativa e contínua da conversão até que se alcance um valor mínimo, permanecendo constante. Esta tendência descrita é observada em todas as reações conduzidas para testes de estabilidade do catalisador.

a) Efeito da temperatura

A estabilidade do catalisador é avaliada em três temperaturas diferentes 525, 550 e 575 °C com concentração constante de 50% de etanol e vazão constante de 18 ml/min para observar o efeito da temperatura na desativação do catalisador. Como observado na Figura 5.5, altas temperaturas causam taxas de desativação claramente mais rápidas, isto é, a conversão de etanol diminui mais rapidamente à medida que a temperatura da reação aumenta. O aumento da taxa de desativação com a elevação da temperatura pode resultar de diferentes razões.

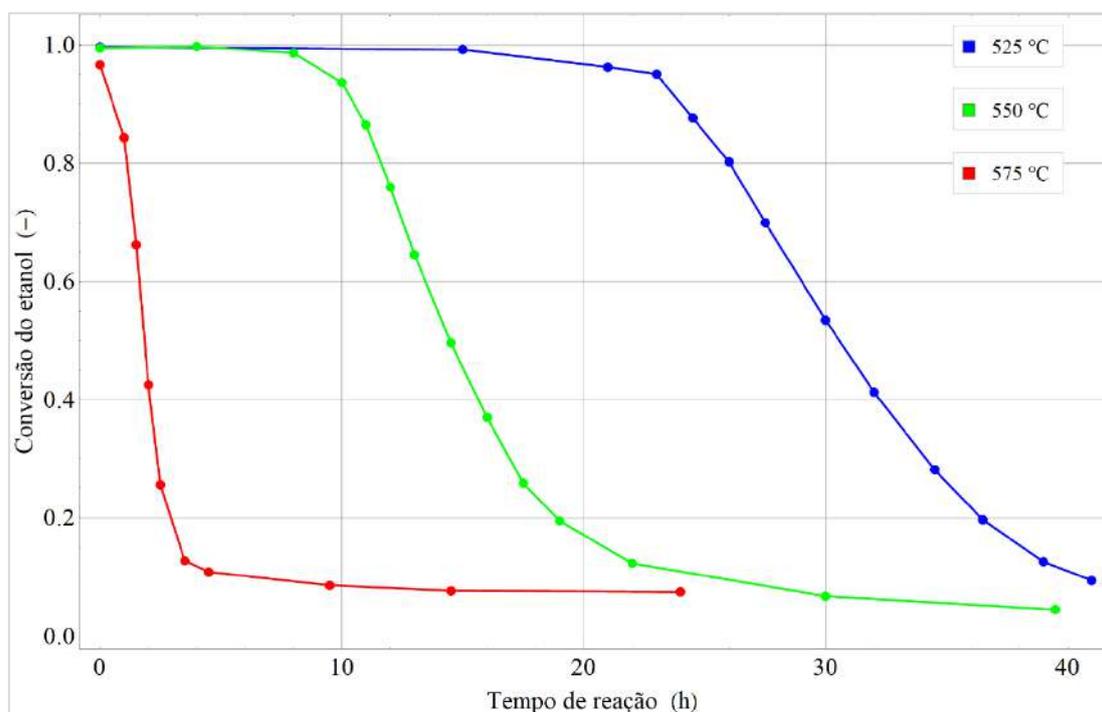


Figura 5.5 – Efeito da temperatura na desativação do catalisador com 50% de etanol e 18 ml/min de vazão.

As reações de oligomerização e polimerização que formam coque ocorrem mais rapidamente em altas temperaturas e, como consequência, espera-se uma taxa mais alta com o aumento da temperatura. Dessa forma, uma maior formação de coque leva a uma ocupação mais rápida dos sítios ativos, resultando em uma desativação mais rápida. A temperatura também desempenha um papel significativo na distribuição de produtos. Temperaturas diferentes promovem taxas de reações diferentes, o que resulta em mudanças de seletividade. Determinados produtos podem ser os precursores da formação de coque que levam à desativação, como poderá ser observado adiante neste trabalho.

b) Efeito da concentração de etanol

A estabilidade do catalisador foi testada em três concentrações diferentes de alimentação de etanol 30, 40 e 50%, com temperatura de reação constante de 575 °C e vazão constante de 18 ml/min para observar o efeito da concentração de etanol na desativação do catalisador. Pode ser observado na Figura 5.6 que concentrações mais altas de alimentação de etanol levam a uma desativação mais rápida.

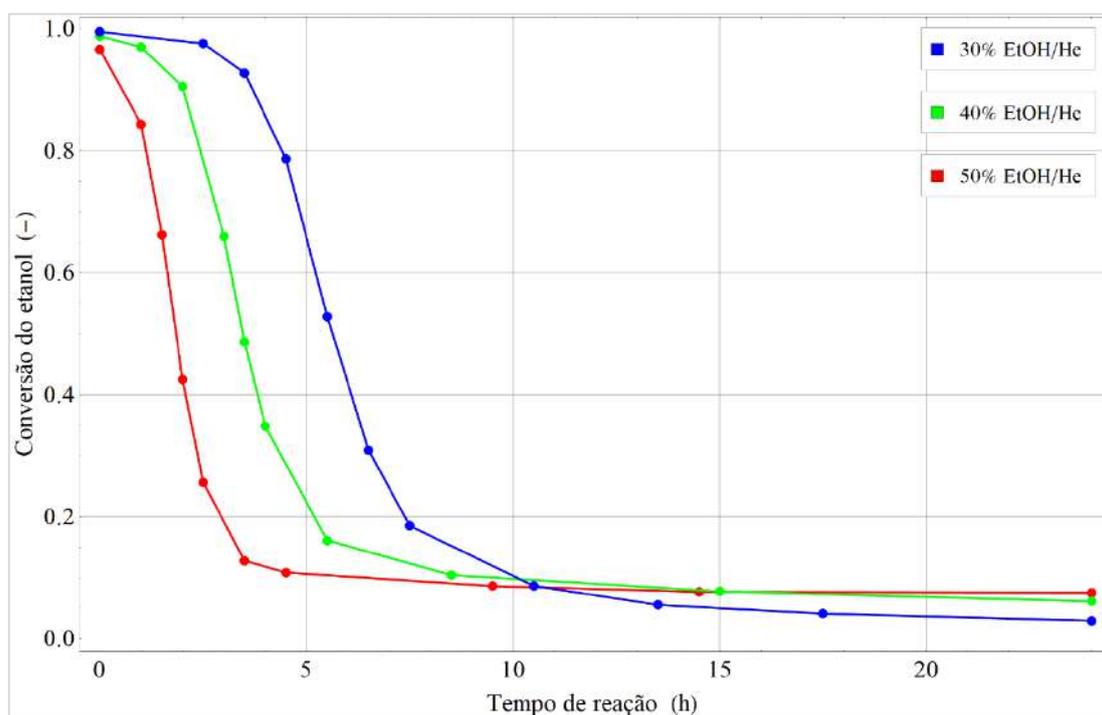


Figura 5.6 – Efeito da concentração de etanol na desativação do catalisador a 575 °C de temperatura e 18 ml/min de vazão.

A primeira razão possível de tal tendência é que, quanto mais etanol é alimentado no reator, mais compostos precursores de coque são produzidos (aumento da carga

carbonácea). A segunda razão possível seria que as espécies geradas a partir do etanol adsorvido nos sítios ativos desencadeiam reações de oligomerização e polimerização, o que o torna um dos principais precursores do coque. Nas aplicações industriais, a desativação ocorre mais rapidamente no início do reator, onde a concentração de etanol é mais alta (DEMUNER *et al.*, 2019).

No entanto, deve-se notar que o etanol é o principal reagente nesse mecanismo de reação e a alteração em sua concentração também pode alterar a seletividades. Essa complexidade do fenômeno de desativação dificulta a estimativa de qual impacto tem determinado parâmetro. Vale ressaltar que nenhuma explicação para a desativação maior ao final do tempo de reação, ou seja menores conversões de etanol, foi elaborada neste trabalho.

c) Efeito do tempo de residência

Duas vazões diferentes de 18 e 40 ml/min foram usadas nas reações a 575 °C com 40% de concentração de etanol para avaliar o efeito do tempo de residência na estabilidade do catalisador. É possível observar na Figura 5.7 que um alto tempo de residência (baixa vazão de entrada), que aumenta o tempo de contato no catalisador pelas espécies precursoras do coque, agrava notavelmente a atividade catalítica.

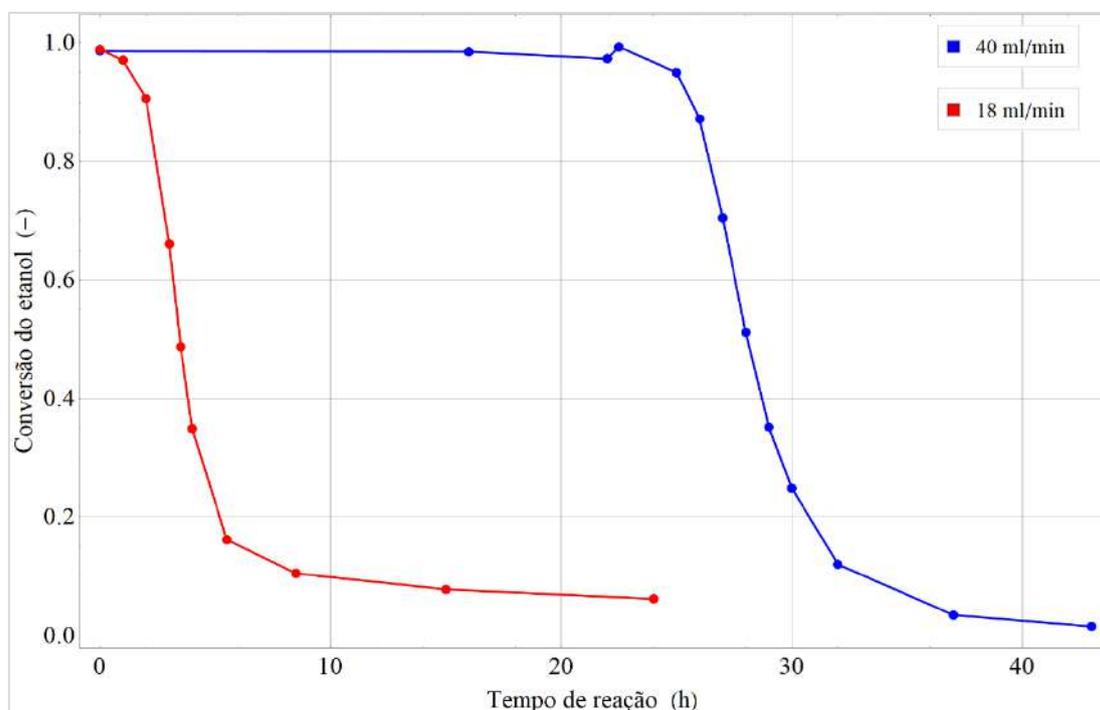


Figura 5.7 – Efeito do tempo de residência na desativação do catalisador a 575 °C de temperatura e com 40% de etanol.

A conversão de etanol na reação com vazão de 40 ml/min começa a reduzir aproximadamente na 25ª hora, enquanto que a redução observada para uma vazão de 18 ml/min ocorre em apenas uma hora. Tal tendência ocorre devido ao fato de os compostos precursores do coque terem mais tempo de contato com os sítios ativos.

As evidências obtidas e apresentadas contribuíram significativamente para o desenvolvimento do modelo matemático proposto de desativação catalítica.

5.2.2 PRECURSORES DA INSTABILIDADE CATALÍTICA

É discutido repetidamente na literatura que os produtos da reação de desidratação do etanol podem afetar o fenômeno de desativação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma vez que podem ser os precursores do coque. Nesta seção discute-se como diferentes concentrações de etanol na alimentação e tempo de residência afetam a distribuição de produtos, modificando, portanto, a contribuição de um dos precursores na desativação.

Na Figura 5.8 é possível observar a distribuição dos produtos a 550 °C com 18 ml/min e 40% de etanol na alimentação.

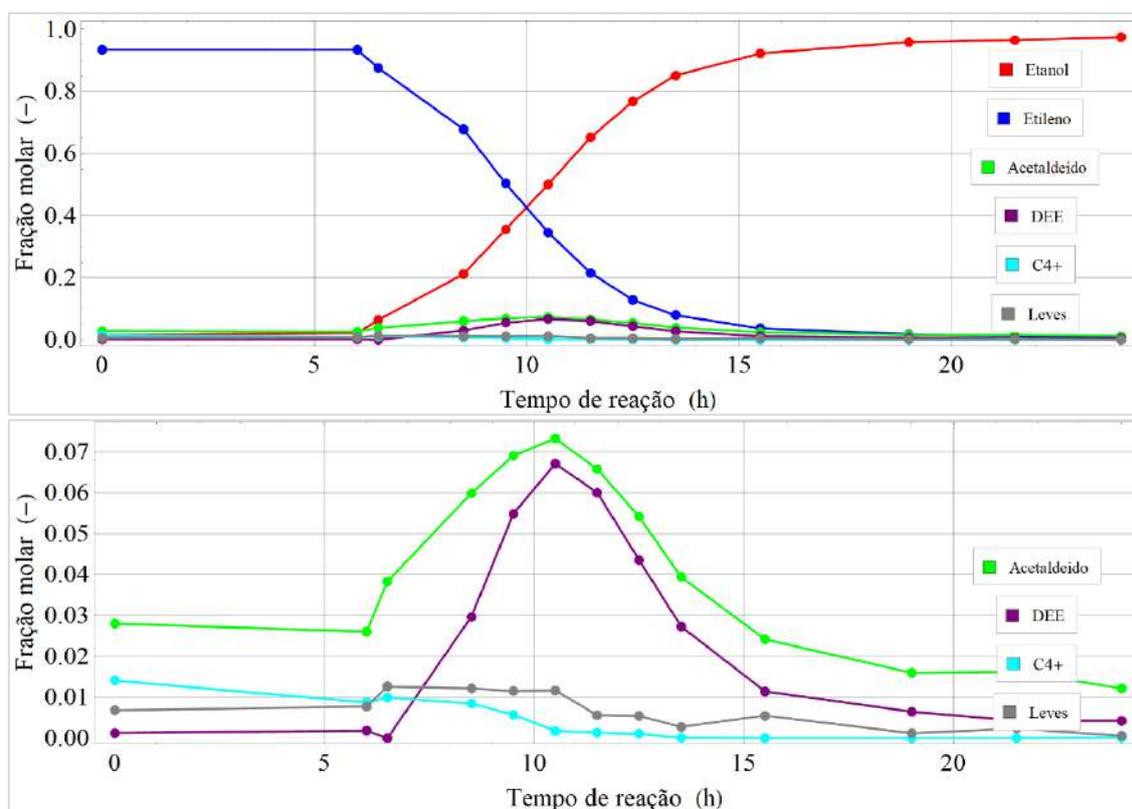


Figura 5.8 – Distribuição de produtos a 575 °C com 18 ml/min de vazão e concentração de etanol na alimentação de 50%.

Dessa forma, são examinadas: a) as frações molares obtidas com 50% de concentração de etanol na vazão de 18 ml/min para 525, 550 e 575 °C; b) as frações molares obtidas a 575 °C com concentrações de 30, 40 e 50% de concentração etanol na vazão de 18 ml/min e; c) as frações molares obtidas a 575 °C com 40% de concentração de etanol e vazão de 18 e 40 ml/min.

Considerou-se que o tempo de reação igual a 0 min equivale a 30 min de operação, pois esse é aproximadamente o tempo mínimo de análise do método cromatográfico utilizado.

As distribuições de produtos obtidas em diferentes temperaturas são apresentadas, mas não são usadas na discussão, pois a temperatura tem impacto significativo na seletividade das reações de desativação, dificultando uma avaliação categórica do efeito isolado da distribuição de produtos.

Na Figura 5.9 é apresentada a concentração de acetaldeído durante o tempo de reação em diferentes condições operacionais. O acetaldeído é produzido por duas vias possíveis: como resultado da reação heterogênea (catalítica) de desidrogenação do etanol; ou como um produto da reação homogênea de decomposição térmica do etanol.

O perfil de concentração do acetaldeído mostra que a maior concentração de etanol na corrente (50% EtOH/He) leva a níveis mais altos de produção de acetaldeído, conforme indicado pela curva vermelha. Neste trabalho, se supõe que o acetaldeído é um precursor da desativação e, portanto, inibe a conversão catalítica de etanol devido à formação de espécies oligoméricas na superfície dos sítios ativos.

É sugerido na literatura que o acetaldeído desencadeia a condensação de aldol que produz grandes espécies de superfície conjugada, levando à formação de coque por reações de oligomerização e polimerização.

Foi verificado na literatura que a conversão do etanol reduz severamente quando o acetaldeído é alimentado no reator (DEWILDE; CZOPINSKI e BHAN, 2014), corroborando com a hipótese de o acetaldeído ser um dos principais precursores do coque.

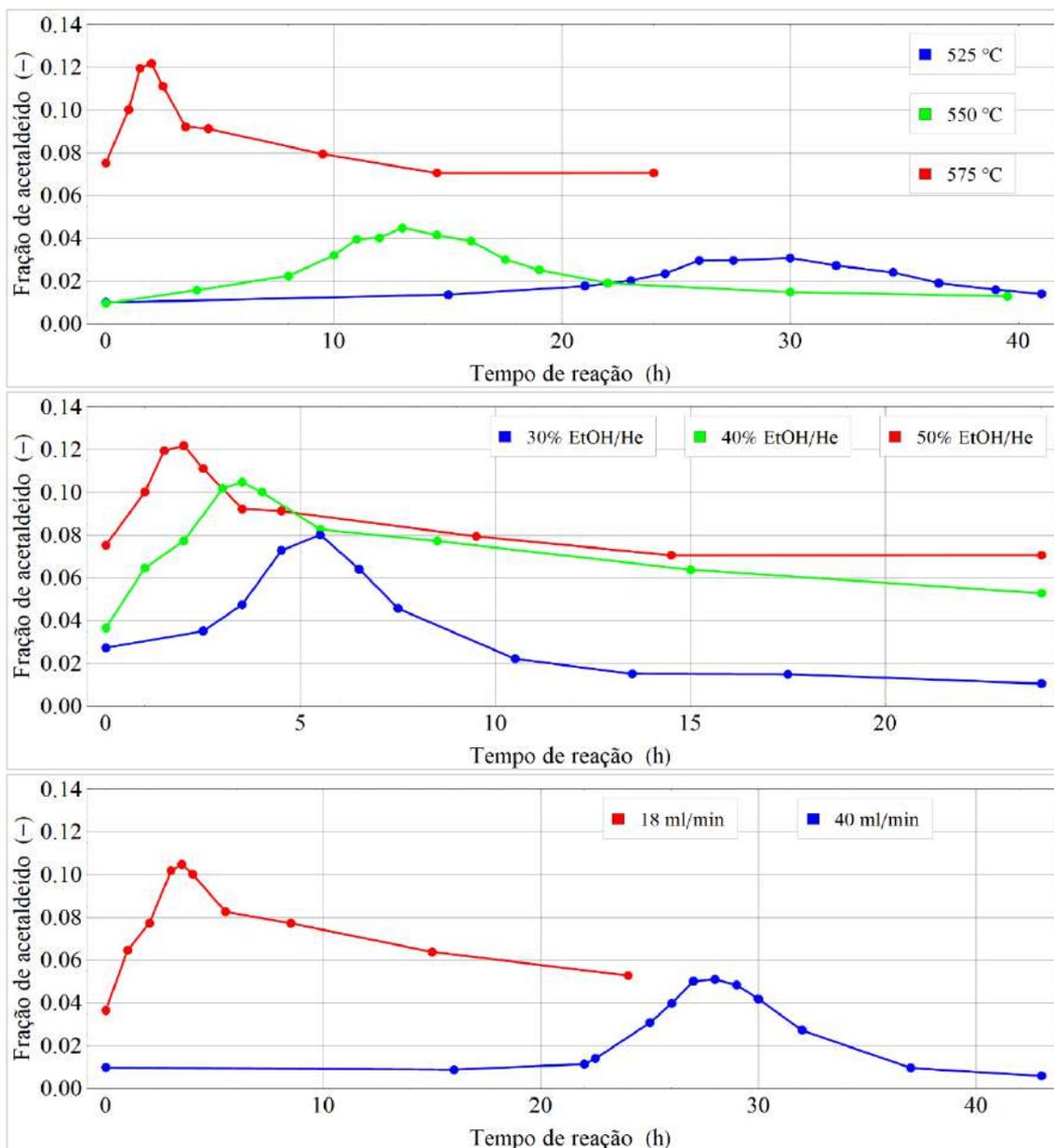


Figura 5.9 – Fração do acetaldeído ao longo do tempo de reação.

Na Figura 5.10 é apresentada a fração do etileno ao longo do tempo de reação em diferentes condições operacionais. Os perfis de concentração de etileno mostram uma analogia com os perfis de conversão do etanol para as reações correspondentes. A porcentagem de produção de etileno reduz simultaneamente com o início da diminuição na conversão de etanol devido à desativação. Como visto nos perfis de concentração apresentados, as condições mais severas à desativação causam uma diminuição antecipada na fração do etileno.

Considerando que o etileno é o principal produto e possui uma significativa capacidade de oligomerização quando adsorvido em sítios ácidos (comum às espécies insaturadas com dupla ligação e também está de acordo observações apresentadas na literatura (GAYUBO *et al.*, 2001) é plausível considerá-lo como um precursor da desativação.

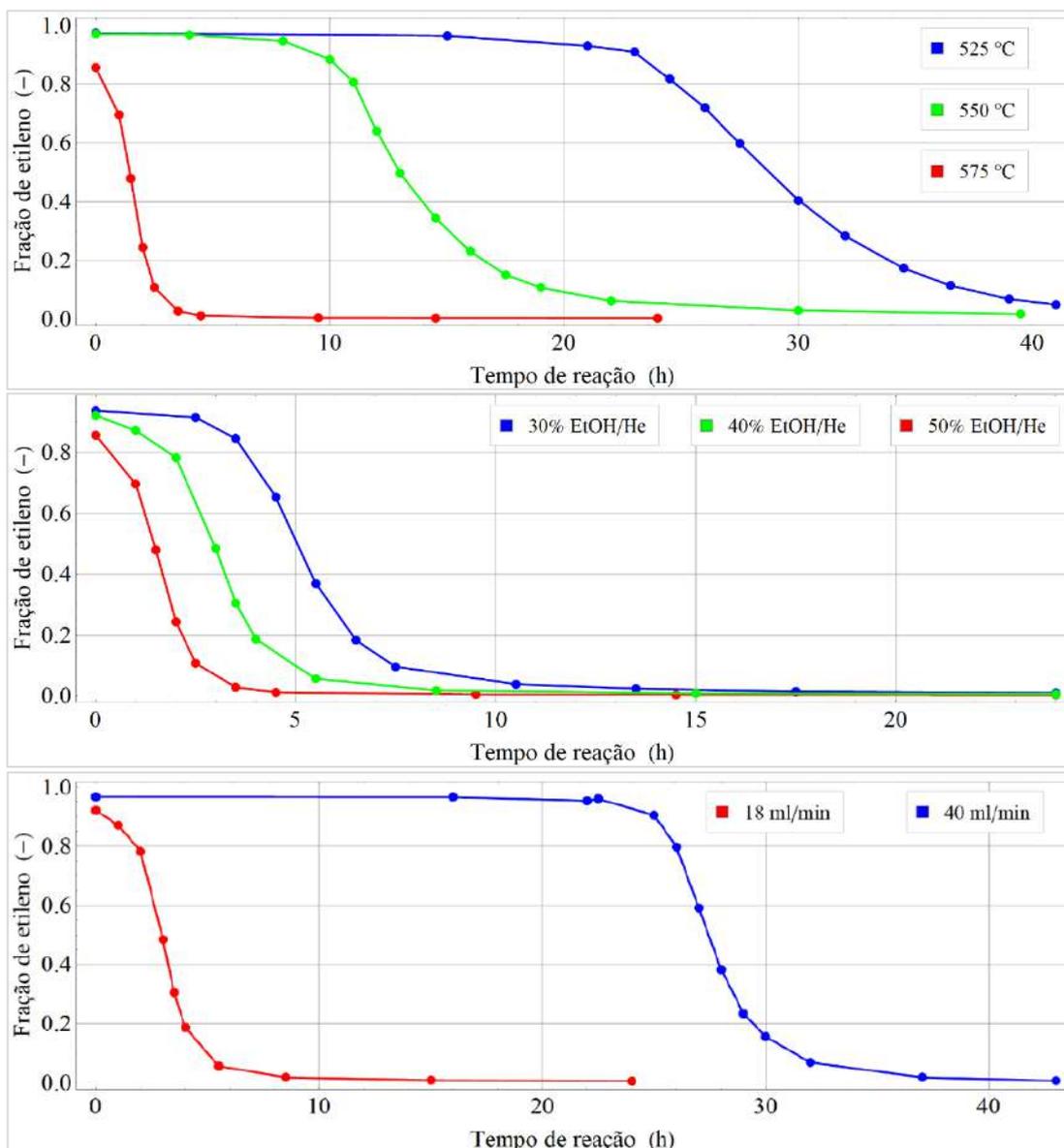


Figura 5.10 – Fração do etileno ao longo do tempo de reação.

Na Figura 5.11 são apresentados os perfis de fração de éter dietílico. Durante a redução da conversão de etanol a 575 °C a fração do éter dietílico aumenta com a redução da fração de etanol na alimentação, tal que os níveis mais baixos de éter dietílico foram obtidos para as condições mais severas de 50% etanol em gás hélio (EtOH/He). Como pode ser observado na Figura 5.11, as condições mais severas levam a menores picos de

concentração de éter dietílico, diferentemente do acetaldeído. A mesma tendência em condições mais severas é observada no caso de vazões diferentes, tal que maiores tempo de residência diminuem as frações formadas de éter dietílico.

Esses resultados não representam uma resposta contundente se o éter dietílico é um dos principais precursores da formação de coque. No estudo de GHOSH *et al.* (1986), o efeito do éter dietílico é negligenciado na desativação, assumindo que o éter dietílico não envolve reações de formação de coque.

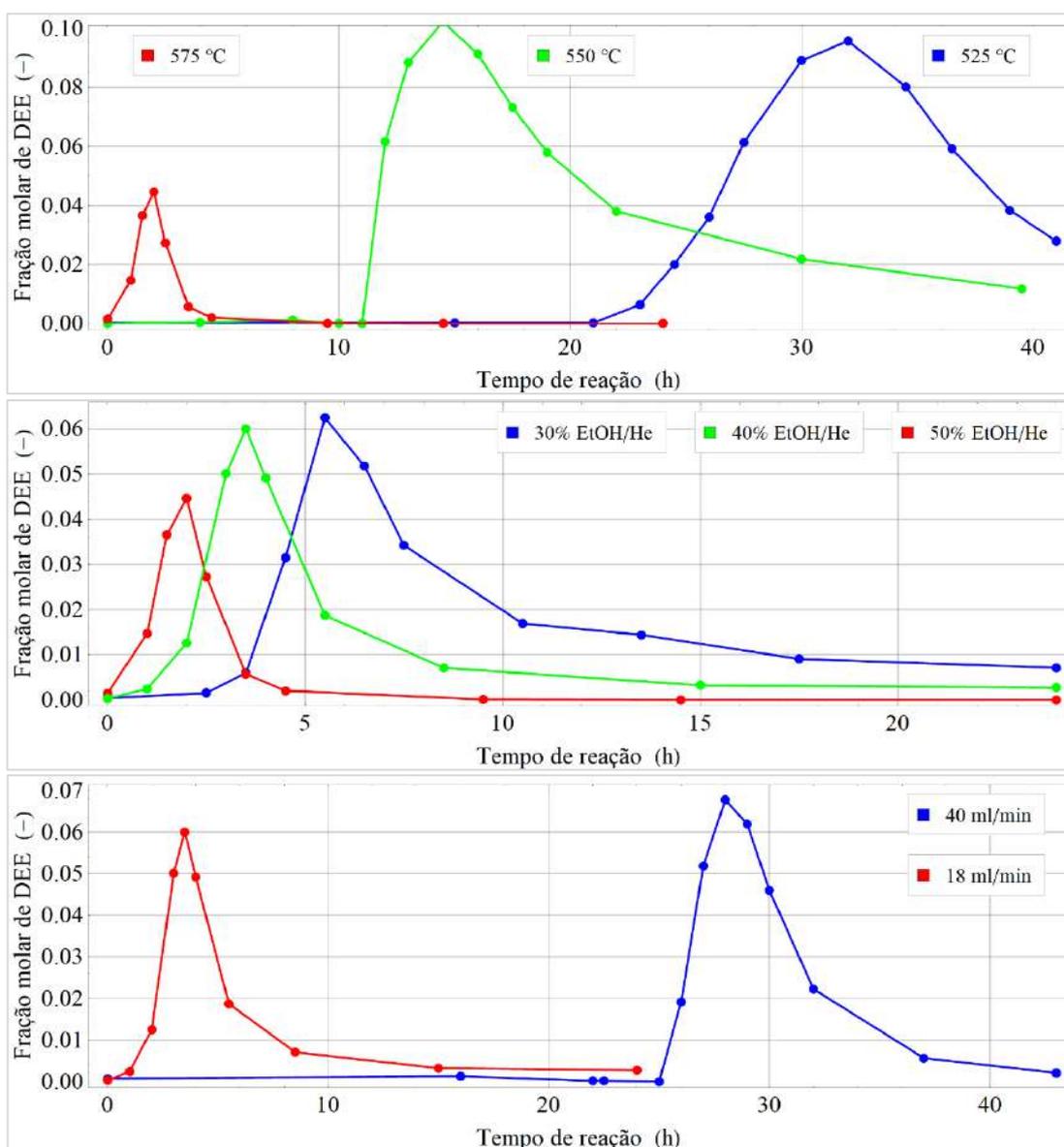


Figura 5.11 – Fração do éter dietílico ao longo do tempo de reação.

Além disso, foi observado em todos os experimentos que as concentrações de acetaldeído e éter dietílico têm seu ponto máximo quando a conversão de etanol está entre 40-60%. O efeito da desativação nos demais componentes pesados (C4+) e nos componentes leves (H₂, CO, CO₂, etc.) é apresentado no Apêndice I. Não foi identificado contribuições destes componentes pesados e leves na desativação do catalisador e, portanto, considera-se que essas espécies não são precursores da formação de coque.

A partir dos resultados obtidos, considerou-se que os componentes etanol e acetaldeído são os principais precursores da desativação, seguidos pelas olefinas leves.

Devido à escassez de tempo para a execução dos ensaios laboratoriais para avaliação do catalisador a partir do planejamento experimental desenvolvido neste trabalho, os mesmos não foram realizados, tão pouco a estimação dos parâmetros cinéticos dos modelos mecanicistas. Dessa forma, trabalhos futuros podem utilizar da metodologia desenvolvida e apresentada para a realização das etapas abstraídas.

5.3 PARÂMETROS DO PROCESSO INDUSTRIAL

Para a realização das etapas de simulação e estimação de parâmetros do processo são necessários diversos parâmetros característicos das dimensões geométricas e estruturas físicas da planta industrial analisada. Estes dados fornecidos não podem ser divulgados por razões de confidencialidade. Sendo esses: diâmetro dos reatores (D_R), diâmetro aparente da partícula catalítica (d_p), massa específica do catalisador (ρ_{cat}) e as porosidades das camadas inerte e catalítica (ϵ_i e ϵ). Contudo, como o modelo matemático foi adimensionado, essa restrição não prejudicou a análise dos resultados.

Na Tabela 5.7 são apresentados os parâmetros termodinâmicos necessários para os cálculos realizados nas simulações. Como principal base de dados, utilizou-se a referência POLING; PRAUSNITZ e O'CONNELL (2001).

Tabela 5.7 – Parâmetros termodinâmicos das espécies

Parâmetro	Etanol	Etileno	Água	Etoxietano	Etanal	Hidrogênio	1-Buteno	Etano	Propanol	Propenos
M_i – (g/mol)	46,069	28,0538	18,0153	74,1228	44,0532	2,01588	56,1075	30,0696	60,0959	42,0806
α_i – (J/mol/K)	9,014	3,806	0,3224	21,42	7,71	34,74	-2,994	5,409	2,47	3,71
$\beta_i \times 10^1$ – (J/mol/K ²)	2,141	1,566	0,01924	3,359	1,82	0,3067	3,532	1,781	3,325	2,345
$\gamma_i \times 10^5$ – (J/mol/K ³)	-8,39	-8,348	1,055	-10,35	-10	-6,418	-19,9	-6,938	-18,55	-11,6
$\delta_i \times 10^9$ – (J/mol/K ⁴)	1,373	17,55	-3,596	-9,357	23,8	57,53	44,63	8,713	42,96	22,05
ΔH_i° – (kJ/mol)	-234,95	52,51	-241,818	-252,1	-171	0	-0,5	-83,82	-254,6	20,43
ΔG_i° – (kJ/mol)	-167,85	68,44	-228,572	-122,1	-137,8	0	70,41	-31,92	-159,9	62,76
T_C – (K)	514	282,34	647,096	466,7	466	33,19	419,5	305,32	536,8	364,85
P_C – (bar)	61,37	50,41	220,64	36,4	55,7	13,13	40,2	48,72	51,69	46
w – (-)	0,649	0,087	0,344	0,281	0,303	-0,217	0,21	0,099	0,647	0,142
T_b – (K)	351,44	169,41	373,15	307,58	294,15	20,39	266,91	184,55	370,35	225,45
V_b – (cm ³ /mol)	62,6953	49,3214	18,8311	106,367	56,4935	28,5681	89,6971	55,2291	82,1269	68,8009
V_C – (cm ³ /mol)	166,917	130,9427	55,94807	280	154	64,48093	235,8491	145,8388	219,5	184,6
σ – (Å)	4,63	4,163	2,641	5,678	4,6	2,827	4,687	4,443	4,549	4,678
μ_p – (D)	1,6908	0,0000	1,8497	1,1512	2,6891	0,0000	0,3388	0,0000	1,6788	0,3657
ε/k_B – (K)	362,6	224,7	809,1	313,8	560,2	59,7	531,4	215,7	576,7	298,9

Continuação – Parâmetros termodinâmicos das espécies

Parâmetro	Butadieno	Metano	CO	CO ₂	Butano	Propano	Metanol	c-2-buteno	t-2-buteno	Isobuteno
M_i – (g/mol)	54,0916	16,0428	28,0104	44,0098	58,1234	44,0965	32,0422	56,1075	56,1075	56,1075
α_i – (J/mol/K)	11,2	19,25	19,8	30,87	9,487	-4,224	21,15	0,4396	18,32	16,05
$\beta_i \times 10^1$ – (J/mol/K ²)	2,724	0,5213	0,7344	-0,1285	3,313	3,063	0,7092	2,953	2,564	2,804
$\gamma_i \times 10^5$ – (J/mol/K ³)	-14,68	1,197	-5,602	2,789	-11,08	-15,86	2,587	-10,18	-7,013	-10,91
$\delta_i \times 10^9$ – (J/mol/K ⁴)	30,89	-11,32	17,15	-12,72	-2,822	32,15	-28,52	-0,616	-8,989	9,098
ΔH_i° – (kJ/mol)	109,24	-74,52	-110,53	-393,51	-125,79	-104,68	-200,94	-7,4	-11	-17,1
ΔG_i° – (kJ/mol)	149,72	-50,49	-137,15	-394,37	-16,7	-24,39	-162,32	65,36	63,2	58,08
T_C – (K)	425	190,564	132,92	304,21	425,12	369,83	512,5	435,5	428,6	417,9
P_C – (bar)	43,2	45,99	34,99	73,83	37,96	42,48	80,84	42,1	41	40
w – (-)	0,195032	0,011548	0,048162	0,223621	0,200164	0,152291	0,565831	0,201877	0,217592	0,19484
T_b – (K)	268,74	111,66	81,7	194,7	272,65	231,11	337,85	276,87	274,03	266,25
V_b – (cm ³ /mol)	83,0282	37,9694	35,4426	35,0189	96,4836	75,7	42,7452	87,4105	89,4117	89,5495
V_C – (cm ³ /mol)	221	98,6	94,4	94	255	120	117	234	238	239
σ – (Å)	4,687	3,758	3,69	3,941	4,687	5,118	3,626	4,687	4,687	4,687
μ_p – (D)	0	0	0,112123	0	0	0	1,69983	0,299793	0	0,500655
ε/k_B – (K)	531,4	148,6	91,7	195,2	531,4	237,1	481,8	531,4	531,4	531,4

5.3.1 CONFORMAÇÃO DA FREQUÊNCIA DE MEDIÇÃO

Algumas hipóteses simplificadoras foram adotadas durante o procedimento de tratamento dos dados. Foi considerado como água pura as correntes: corrente de soda diluída (F18) para controle de pH na torre *Quench* (Env#3) e a corrente de fundo (F23) da torre de lavagem (Env#6) destinada à torre *Quench* (Env#3) – vide

Figura 4.5. Outra premissa assumida foi em relação à composição dos tanques de estocagem de etanol (Env#1), tal que a composição foi normalizada em relação a apenas 5 espécies: *etanol*, *água*, *propanol*, *acetaldeído* e *metanol*. Por último, a corrente do etileno produto (F7) foi normalizada em relação a apenas 2 espécies: *etileno* e *etano*. As demais correntes podem apresentar significativamente os 20 componentes considerados.

Devido à baixa frequência de medição do hidrogênio na corrente de topo da torre *quench* (NTR: 155; TAG: 211SC016; PFD: F29) e do etileno na corrente de recirculação do leito superior da torre *quench* (NTR: 112; TAG: 211SC015; PFD: F10), foi realizado um procedimento para obter esses dados com igual frequência de medição dos demais componentes nessas correntes. Para tal foi utilizado um algoritmo chamado *Random Forest* (HO; BASU e MEMBER, 2002), que pertence à classe dos métodos do tipo árvore de decisão.

Para obter a fração de hidrogênio no topo, com a mesma frequência dos demais componentes, foi realizado o cálculo do Coeficiente Correlação de Pearson (CCP) entre a fração de hidrogênio e as frações das demais espécies, a partir da restrita quantidade de dados contendo medições do hidrogênio no topo. Uma lista contendo as frações médias de cada componente no topo e o CCP em relação ao hidrogênio pode ser visualizada na Tabela E.4 do Apêndice E. As espécies que foram utilizadas para o treinamento da árvore de decisão compreendem o intervalo do componente em maior quantidade no topo (etileno), até o décimo nono componente de maior quantidade (propano), naturalmente com ausência do componente hidrogênio, totalizando 18 composições.

O número de pontos utilizados para o treinamento foram 2293 e o Coeficiente de Determinação foi de: 0,9975. Na Figura 5.12 é possível verificar uma comparação entre os valores preditos e observados para a fração de hidrogênio no topo.

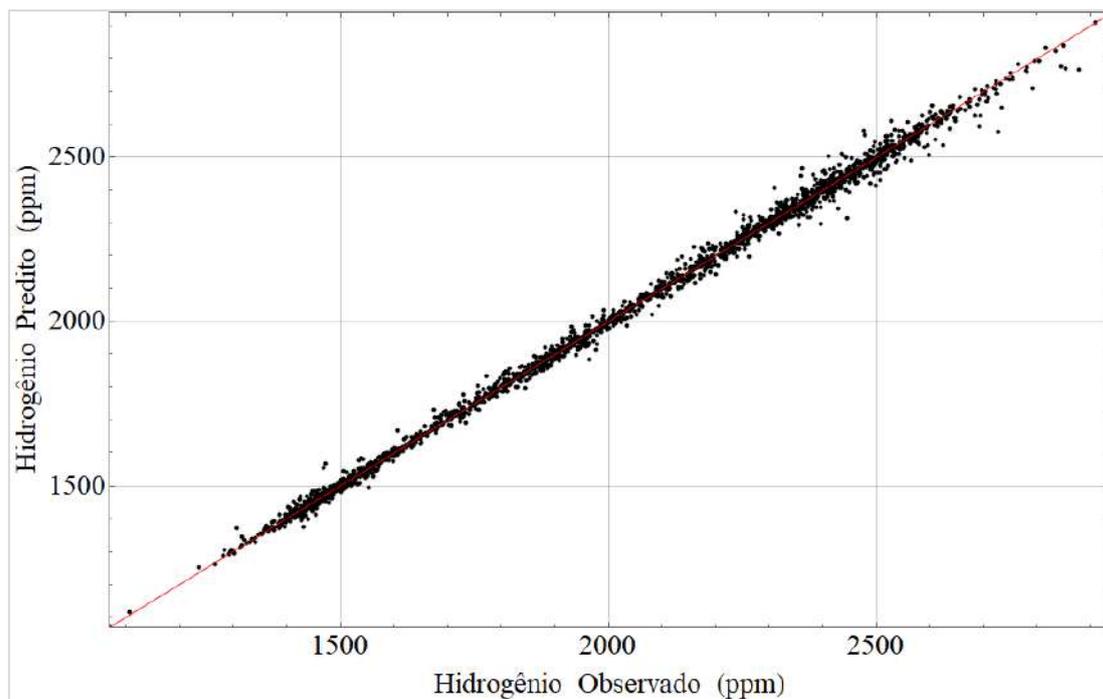


Figura 5.12 – Fração de hidrogênio no topo predita versus observada.

A partir desses resultados usou-se as 18 composições em um total de 233008 dados cada para prever a composição do hidrogênio no topo. Na Figura 5.13 podemos observar essa predição.

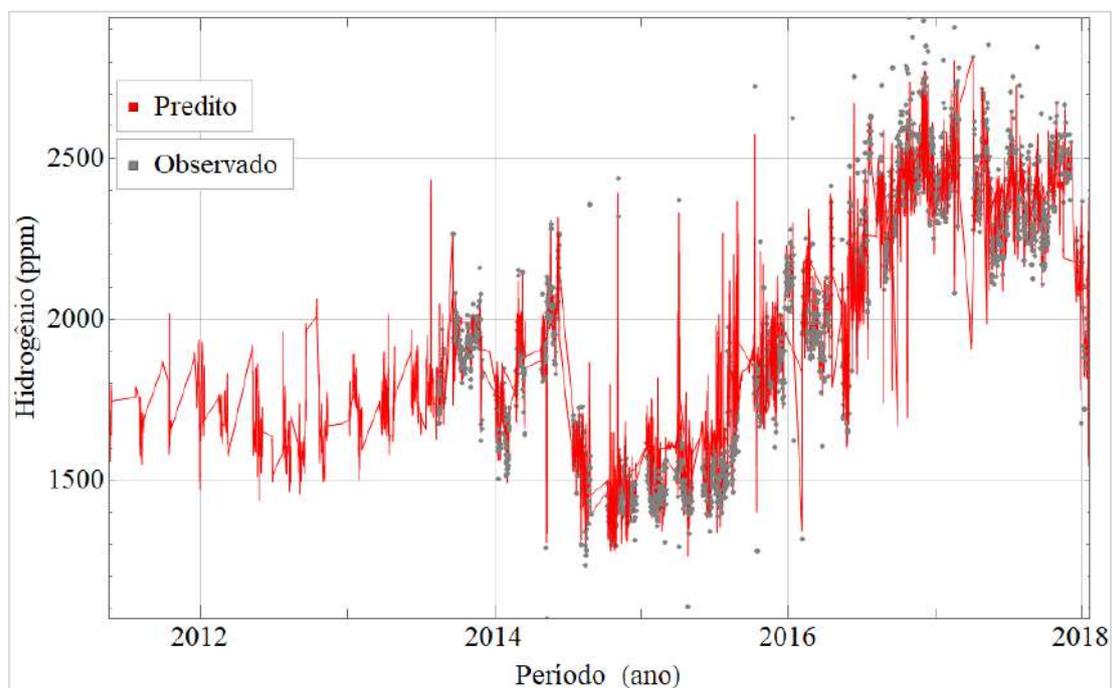


Figura 5.13 – Predição do hidrogênio no topo ao longo do tempo.

Para se obter a fração de etileno no fundo, com a mesma frequência dos demais componentes, foi realizado o cálculo do CCP entre a fração de etileno e as frações das demais espécies, a partir da restrita quantidade de dados contendo medições do etileno no fundo. Uma lista contendo as frações médias de cada componente no fundo e o CCP em relação ao etileno pode ser visualizada na Tabela E.5 do Apêndice E.

As espécies que foram utilizadas para o treinamento da árvore de decisão compreendem o intervalo do componente medido em maior quantidade no fundo (etanol), até o terceiro componente de maior quantidade (metanol), totalizando 3 composições.

O número de pontos utilizados para o treinamento foram 2041 e o Coeficiente de Determinação foi de: 0,9828. Na Figura 5.14 é possível observar os valores previstos pelos observados.

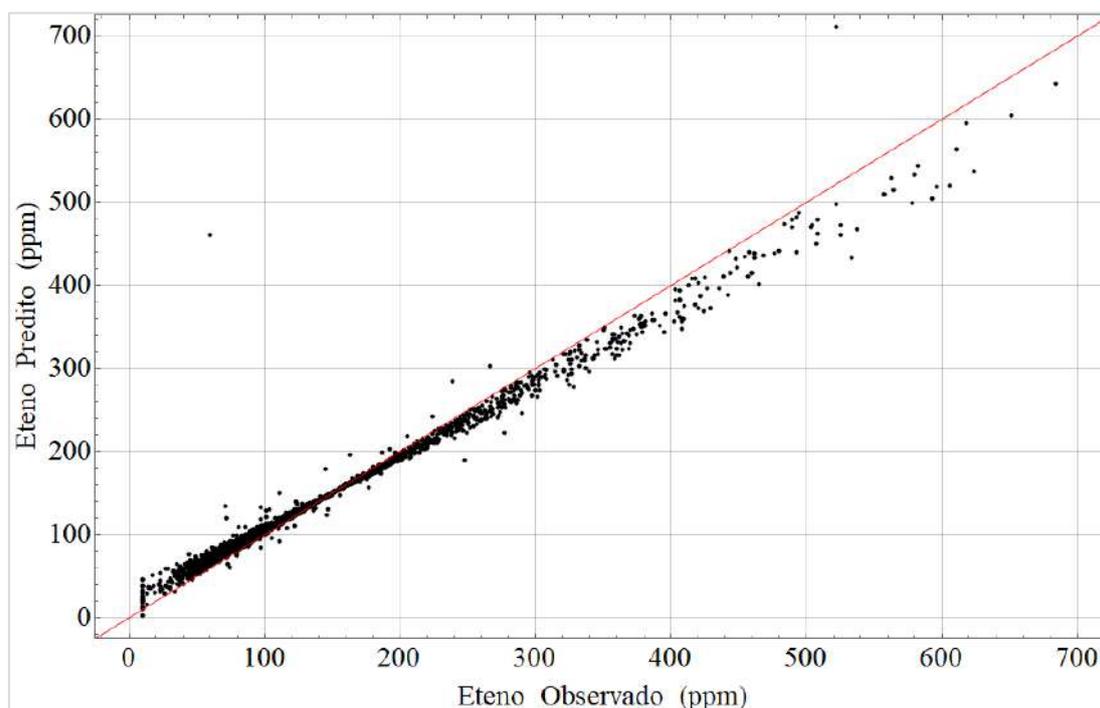


Figura 5.14 – Fração de etileno no fundo predita versus observada.

A partir desses resultados usou-se as 3 composições em um total de 233065 dados cada para prever a composição do etileno no fundo. Na Figura 5.15 podemos observar essa predição.

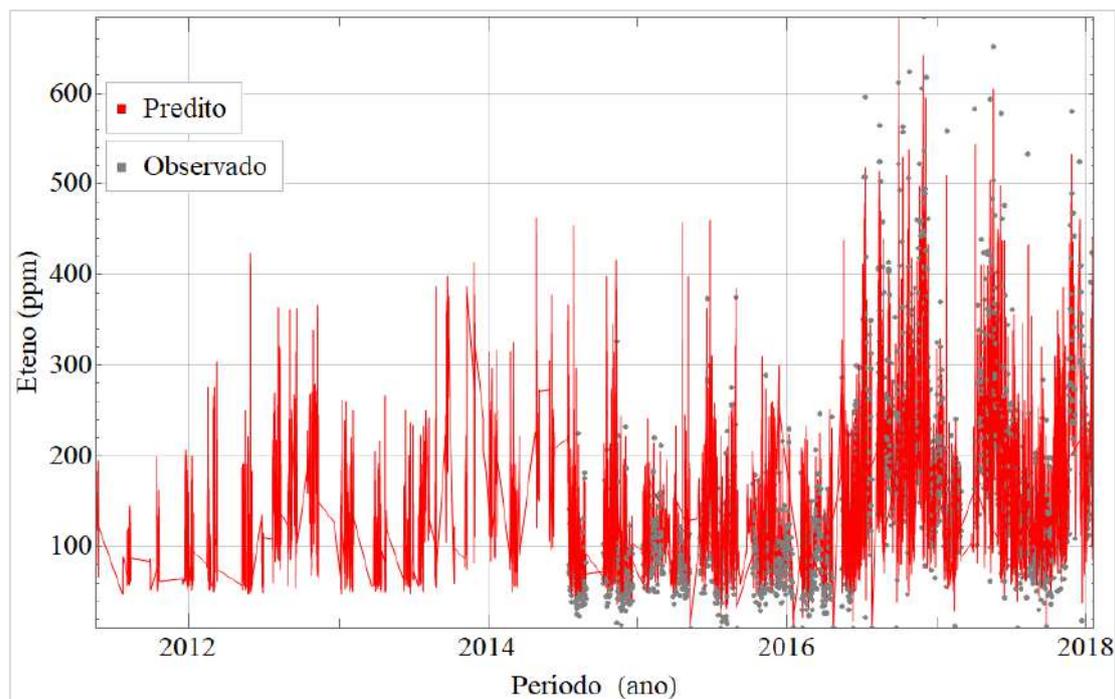


Figura 5.15 – Predição do etileno no fundo ao longo do tempo.

5.3.2 FILTRAGEM DOS DADOS

Foram disponibilizados dados de aproximadamente 2.437 dias de operação entre os períodos de 19/01/2011 e 19/01/2018, tal que a maior frequência de medição foi a cada 5 minutos, sendo que algumas variáveis apresentaram periodicidade de medição menor. As variáveis com maior frequência apresentam um total de 233.185 amostragens. Como o número de variáveis a serem filtradas foi igual a 171, a matriz de dados total apresenta 39.874.635 elementos.

Inicialmente, foi realizado uma pré-filtragem para a remoção dos dados considerados como uma situação de planta parada ou partida da planta. Classificou-se essas duas situações como vigentes quando a vazão de etanol a ser processada era inferior a metade da carga nominal de projeto. Dessa forma, foram removidas 15.395 amostragens. Após a pré-filtragem foi aplicado o procedimento de filtragem e determinação dos patamares estacionários, descrito na Seção 4.6.1, obtendo-se um total de **428** condições operacionais. Portanto, o procedimento reduziu em 99,8% o número de dados amostrais. Uma comparação entre os dados brutos e os obtidos após os procedimentos de filtragem podem ser observados nas Figura 5.16 e Figura 5.17 para as vazões de etanol total e vapor de diluição, respectivamente.

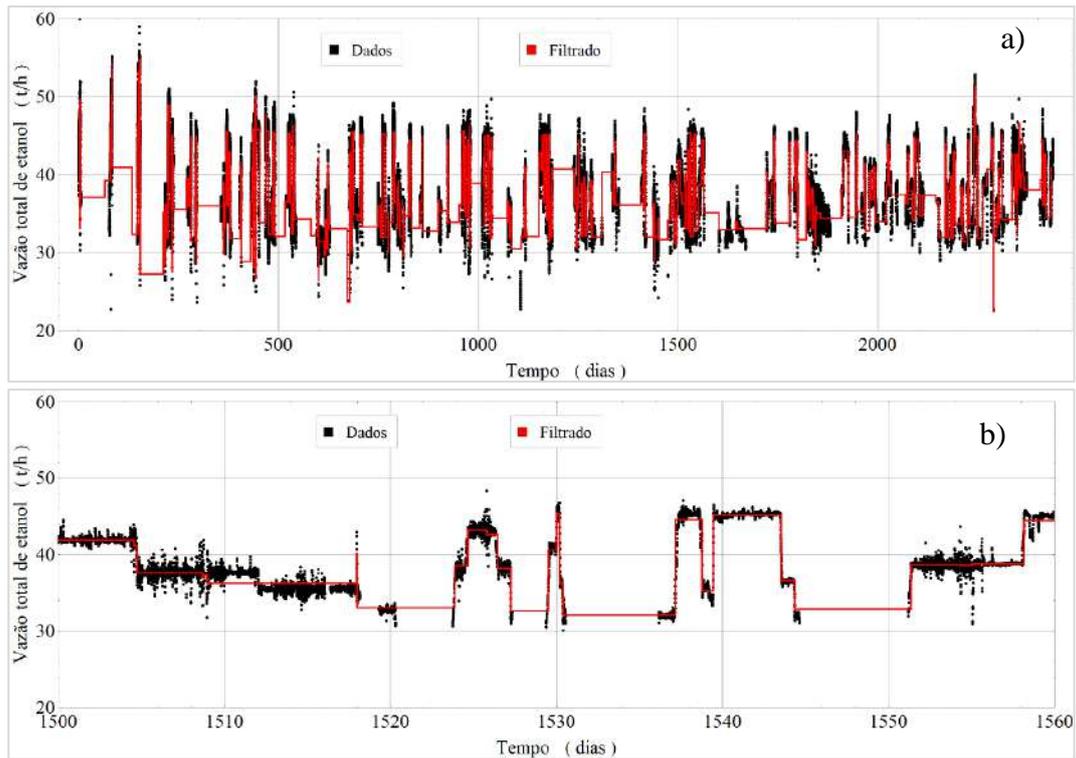


Figura 5.16 – Comparação entre os dados brutos e filtrados para a vazão total de etanol, a) em todo o tempo de campanha; b) em um intervalo arbitrário.

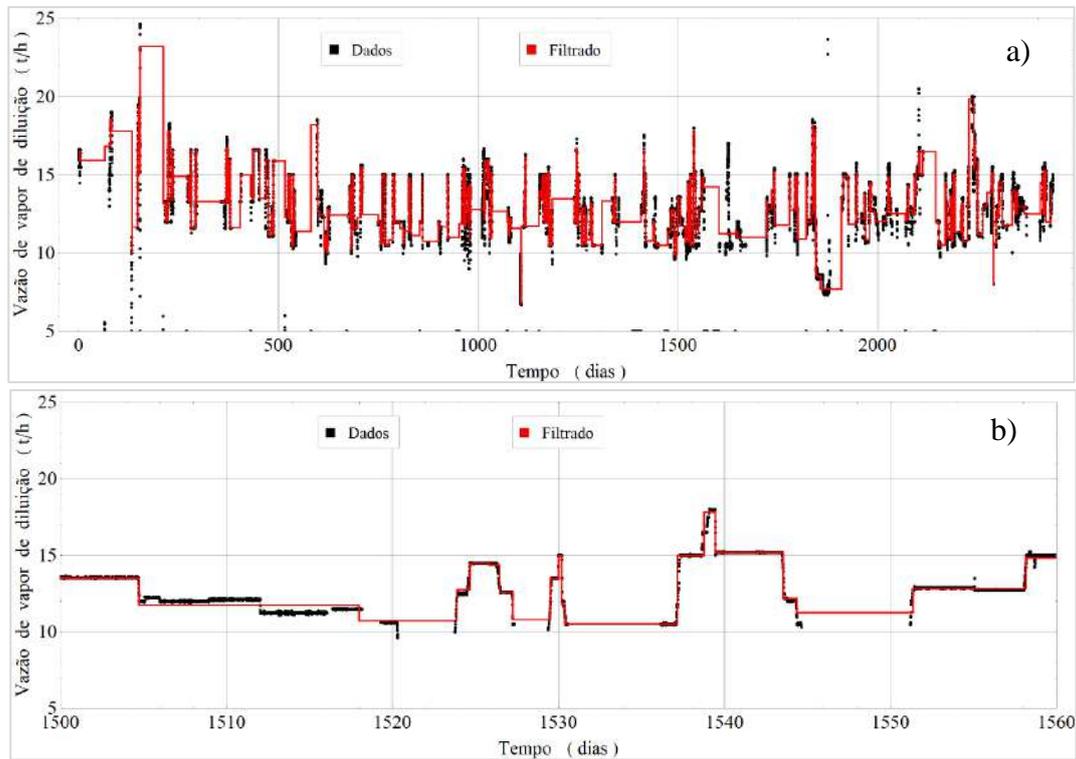


Figura 5.17 – Comparação entre os dados brutos e filtrados para a vazão de vapor de diluição, a) em todo o tempo de campanha; b) em um intervalo arbitrário.

A partir da análise dos resultados apresentados nas Figura 5.16 e Figura 5.17 é possível verificar visualmente o bom desempenho do procedimento de filtragem, pois os patamares obtidos representam estatisticamente bem os dados experimentais, tanto para a variável padrão (vazão de etanol), como para as demais variáveis, a exemplo vazão de vapor. Portanto, a premissa que apenas uma única variável é determinante na dinâmica de operação da planta (vazão de etanol), mostrou-se aceitável para os resultados obtidos, conforme observado na Figura 5.18.

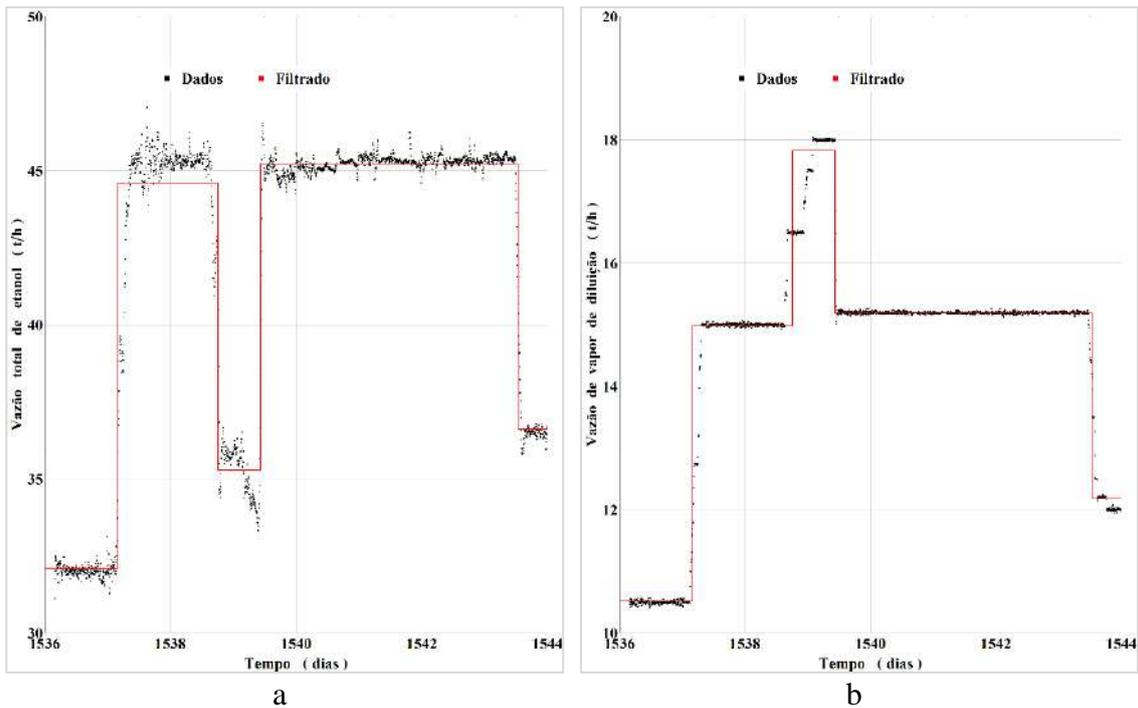


Figura 5.18 – Comparação entre os patamares da vazão de etanol e da vazão de vapor.

5.3.3 RECONCILIAÇÃO DE DADOS

O procedimento de reconciliação de dados foi aplicado como descrito na Seção 4.6.2 para as **428** condições operacionais estacionárias obtidas na filtragem de dados. Como mencionado anteriormente, foi realizado inicialmente a reconciliação usando apenas informações do balanço de massa global e, posteriormente, adicionou-se dados acerca do balanço de massa por componente. Vale ressaltar que, além da reconciliação das 64 variáveis de interesse medidas, foram estimadas 27 variáveis observáveis em todos os **428** patamares. Dessa forma, é possível observar na Figura 5.19 comparações entre os dados brutos fornecidos, os dados filtrados e os dados reconciliados para a vazão total de etanol.

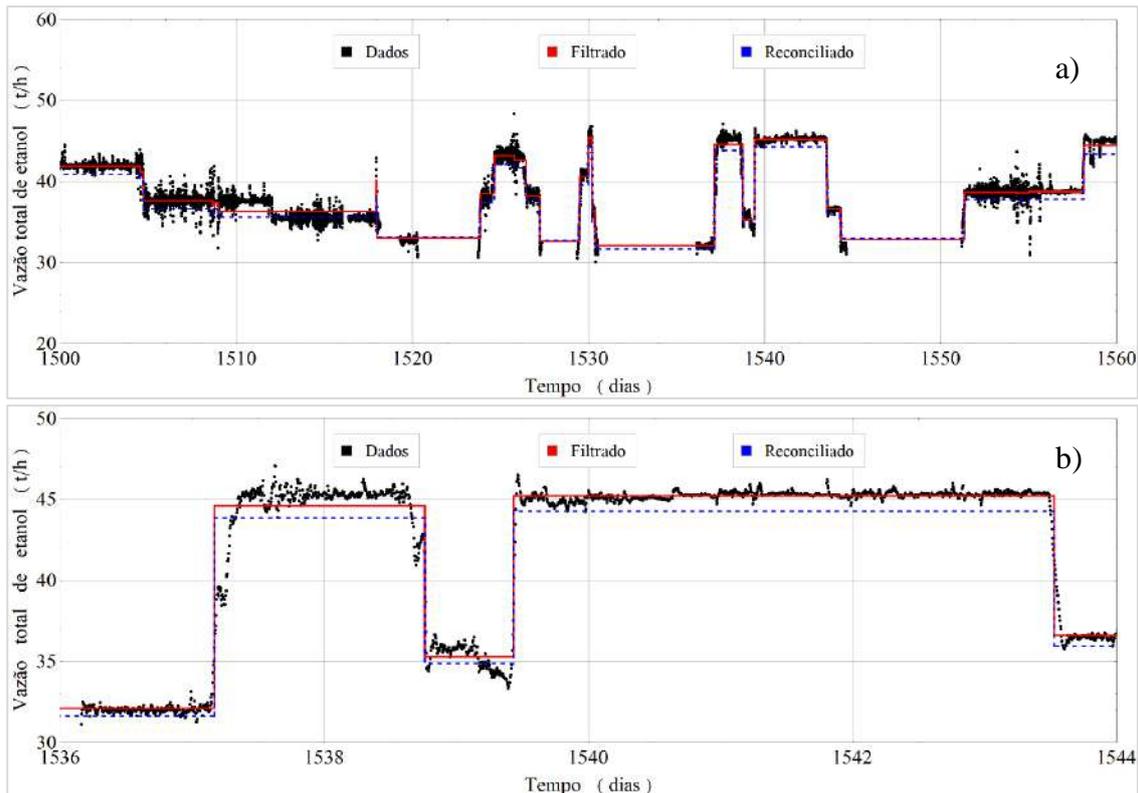


Figura 5.19 – Comparação entre os dados brutos, filtrados e reconciliados para a vazão total de etanol, a) em todo o tempo de campanha; b) em um intervalo arbitrário.

É possível observar na Figura 5.19 um desvio entre os patamares obtidos usando apenas o procedimento de filtragem e usando a filtragem seguido da reconciliação. Esse desvio é uma consequência da adequação da variável medida às restrições provenientes dos balanços de massa aplicados. Dessa forma, as variáveis reconciliadas apresentam, teoricamente, um erro inferior à medida verdadeira quando comparadas às variáveis somente filtradas.

A soma de todas as vazões de etanol que alimenta cada um dos reatores (\dot{m}_{102} , \dot{m}_{103} , \dot{m}_{103} e \dot{m}_{104}) é comparada com a vazão total de etanol (\dot{m}_{101}) a partir da Figura 5.20, tanto em termos de variáveis filtradas quanto de variáveis reconciliadas (vide Tabela 4.6).

Além disso, a soma de todas as vazões que alimentam a torre *quench* (\dot{m}_{91} , \dot{m}_{101} , \dot{m}_{106} , \dot{m}_{108} e \dot{m}_{111}) é comparada com a soma de todas as vazões de saem da torre *quench* (\dot{m}_{107} e \dot{m}_{110}) a partir da Figura 5.21, tanto em termos de variáveis filtradas quanto de variáveis reconciliadas (vide Tabela 4.6).

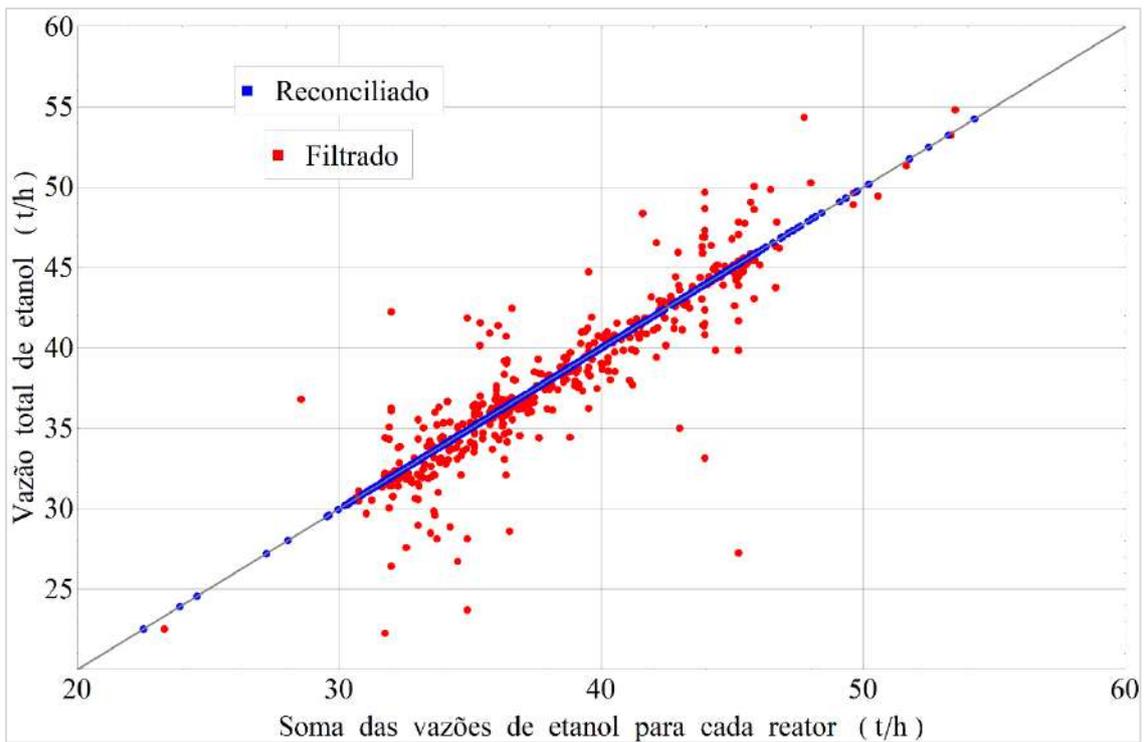


Figura 5.20 – Comparação entre a vazão total de etanol e a soma de cada vazão de etanol para as variáveis filtradas e reconciliadas.

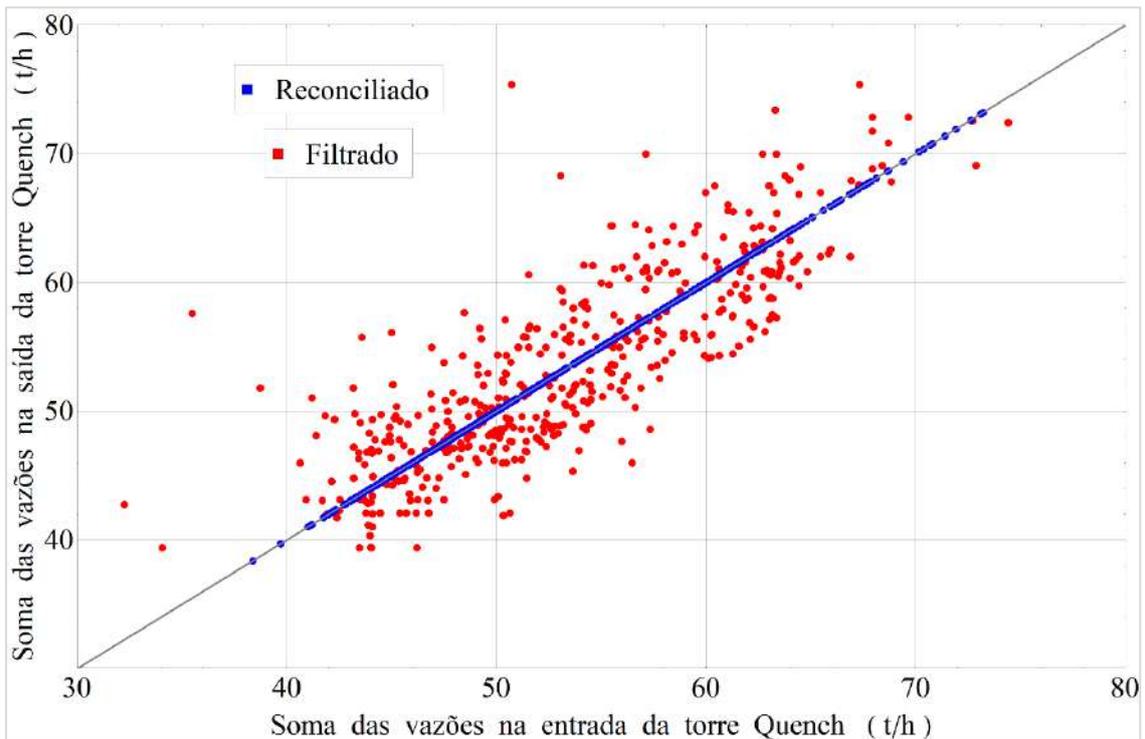


Figura 5.21 – Comparação entre as vazões que entram e saem da torre *quench* para as variáveis filtradas e reconciliadas.

É possível verificar que as variáveis reconciliadas apresentam a conformação necessária e esperada, portanto, o procedimento de reconciliação de dados foi eficaz.

5.3.4 PARÂMETROS ESTIMADOS NO PROCESSO ESTACIONÁRIO

a) Etapa I

A estimação dos parâmetros realizada na Etapa I considerou 8 reações descritas pelas Equações (4.35) a (4.42), que envolvem 10 componentes: (etanol, etileno, água, etoxietano, etanal, hidrogênio, butenos, etano, propanol e propeno). Portanto, o modelo matemático utilizado nesta etapa trata-se de uma versão reduzida em relação à apresentada na Seção 4.4.1. Dessa forma, além dos fatores pré-exponenciais ($k_{0,j,D}$) e energias de ativação ($E_{a,j,D}$) de cada uma das 8 reações, foram estimados os parâmetros adimensionais relativos à correção da resistência à transferência de massa (α_{TM}, β_{TM}) e calor (α_{TC}, β_{TC}), de sintonização para a perda de carga na camada porosa de inerte (f_{RM}^i) e de catalisador (f_{RM}^{cat}), e correspondente à desativação inicial (λ).

Portanto, para todo o sistema considerado, um total de $16+7m$ parâmetros foram estimados, tal que m é o número total de reatores presentes na seção de reação. Três períodos (patamares) foram utilizados na Etapa I de estimação, estando em ordem cronológica e sendo chamados de períodos 1, 2 e 3. A vazão de etanol é distinta em cada período, correspondendo às condições de alta, baixa e moderada vazão, respectivamente, quando comparado à vazão nominal do processo. Além disso, esses períodos são muito próximos da partida da planta, de tal forma que, os efeitos de desativação catalítica são minimizados.

Para cada período, os dados utilizados consistem em medições de temperatura dada por termopares em diferentes posições axiais para cada um dos reatores, da composição química na saída da seção de reação e da pressão na saída da seção de reação, totalizando $3(9+1+10m)$ medições disponíveis, sendo 3 condições operacionais, 9 dados de composição na saída da seção reacional, 1 dado de pressão na saída da seção reacional, e o restante dos dados são relativos aos perfis axiais de temperatura. Desta forma, é possível escrever a função objetivo em termos de três contribuições relativas: a medição das temperaturas para cada reator, à composição na saída da seção de reação e uma última relativa à pressão na saída da seção de reação.

A Função Objetivo é apresentada de acordo com a seguinte equação:

$$F_{OBJ}(\boldsymbol{\alpha}) = w_T \sum_{m=1}^4 \sum_{k=1}^{10} \frac{(\mathbf{T}_{k,m}^{\text{exp}} - \mathbf{T}_{k,m}^{\text{mod}})^2}{\sigma_{T_{k,m}}^2} + \sum_{i=1}^9 w_{y_i} \frac{(y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{mod}})^2}{\sigma_{y_i}^2} + w_P \frac{(\mathbf{P}_{\text{out}}^{\text{exp}} - \mathbf{P}_{\text{out}}^{\text{mod}})^2}{\sigma_P^2} \quad (5.1)$$

tal que $\mathbf{T}_{k,m}^{\text{exp}}$ e $\mathbf{T}_{k,m}^{\text{mod}}$ são as temperaturas medidas e previstas no k-ésimo termopar do m-ésimo reator, respectivamente, $\sigma_{T_{k,m}}$ é o desvio padrão da temperatura medida, y_i^{exp} e y_i^{mod} são as frações molares medidas e previstas do i-ésimo componente na saída da seção de reação, σ_{y_i} é o desvio padrão da fração molar do i-ésimo componente na saída da seção de reação, $\mathbf{P}_{\text{out}}^{\text{exp}}$ e $\mathbf{P}_{\text{out}}^{\text{mod}}$ é a pressão total na saída de seção de reacional medida e prevista, respectivamente, w_T , w_y e w_P são os pesos para os termos de temperatura, composição por componente e pressão, respectivamente. Buscou-se usar valores dos pesos de maneira a normalizar cada termo de desvio quadrático ponderado da Eq. (5.1).

O problema de estimação de parâmetros foi resolvido no *software Mathematica* v. 11 e o sistema algébrico diferencial foi integrado numericamente a partir de um método tipo BDF (*Backward Differentiation Formula*) utilizando o pacote SUNDIALS (HINDMARSH *et al.*, 2005) com tolerância absoluta e relativa de 10^{-6} e 10^{-8} , respectivamente.

Utilizou-se um algoritmo de otimização não determinístico do tipo evolucionário, conhecido por PSO, *Particle Swarm Optimization* (KENNEDY e EBERHART, 1995), com 50 gerações e 100 partículas, fornecendo uma estimativa inicial da região de busca dos algoritmos determinísticos utilizados posteriormente. O algoritmo determinístico poliedros flexíveis, conhecido como SIMPLEX (NELDER e MEAD, 1965), qual não faz uso de derivadas, foi utilizado para obter a uma estimativa mais acurada dos valores. A solução dada por esse algoritmo, foi utilizada como chute inicial ao algoritmo de métrica variável de Brent, conhecido como PRAXIS, *Principal Axis* (GEGENFURTNER, 1992), para refinar a solução. O nível de confiança considerado foi de 95%.

Os valores médios dos parâmetros cinéticos estimados são apresentados na Tabela 5.8. Na Tabela 5.9 são apresentados os parâmetros adimensionais estimados para cada um dos reatores.

Tabela 5.8 – Parâmetros cinéticos estimados

Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio	Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio
$k_{01,D} - [m^3 / (kg s)]$	$7,169 \times 10^{11}$	$Ea_{1,D} - [J/mol]$	164.145
$k_{02,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$2,384 \times 10^{-3}$	$Ea_{2,D} - [J/mol]$	32.921,1
$k_{03,D} - [m^3 / (kg s)]$	$1,723 \times 10^3$	$Ea_{3,D} - [J/mol]$	94.681,0
$k_{04,D} - [m^3 / (kg s)]$	$1,689 \times 10^{-5}$	$Ea_{4,D} - [J/mol]$	25.217,5
$k_{05,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$4,859 \times 10^0$	$Ea_{5,D} - [J/mol]$	78.660,8
$k_{06,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$4,705 \times 10^1$	$Ea_{6,D} - [J/mol]$	40.240,8
$k_{07,D} - [m^3 / (kg s)]$	$1,355 \times 10^3$	$Ea_{7,D} - [J/mol]$	50.684,8
$k_{08,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$1,454 \times 10^{-2}$	$Ea_{8,D} - [J/mol]$	52.790,0

Tabela 5.9 – Parâmetros adimensionais de ajuste estimados

Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
$\lambda \times 10^{-2}$	4,985	5,251	4,914	5,248
$\alpha_{TM} \times 10^{-3}$	6,419	3,424	5,626	15,66
$\beta_{TM} \times 10^{-1}$	3,189	3,434	2,725	1,960
$\alpha_{TC} \times 10^{-3}$	2,752	1,536	3,884	12,36
$\beta_{TC} \times 10^{-1}$	3,122	3,456	2,511	1,728
f_{RM}^i	11,51	8,786	7,721	3,581
f_{RM}^{cat}	0,058	0,061	0,034	0,201

Para a realização do teste F de Fischer foi necessário o cálculo da variância de predição média ($\hat{\sigma}_m^2$) e o cálculo da variância experimental média (σ_e^2), tal que os valores obtidos foram de 0,811 e 1,055, respectivamente. Com base no número de experimentos (3) e de graus de liberdade (106), chegou-se à relação: $0,306 < F = 0,769 < 13,964$. Portanto, o modelo consegue representar a contento os dados experimentais. Isso significa que os erros de predição não são significativamente maiores que os erros experimentais considerados e que o modelo não leva a previsões melhores do que os dados usados para gerá-lo. Logo, não é necessário esforço para aperfeiçoar o modelo e pode se considerar que os erros experimentais obtidos não estão subestimados tampouco superestimados.

Outra avaliação de quão satisfatório foi a qualidade do ajuste é através do

coeficiente de determinação (R^2) que indica quão proximamente os dados calculados acompanham os dados experimentais. O valor encontrado no processo de estimação foi de 0,938, que representa um ajuste muito bom do modelo aos dados industriais. Usualmente, se o coeficiente de determinação é superior a 0,9, o modelo é considerado satisfatório, indicando que os valores preditos pelo modelo variam de forma aproximadamente linear e proporcional com as medidas experimentais.

Em relação à qualidade dos parâmetros estimados, inicialmente verificou-se a matriz de correlação dos parâmetros, sendo esta apresentada com escala de cores na Figura 5.22.

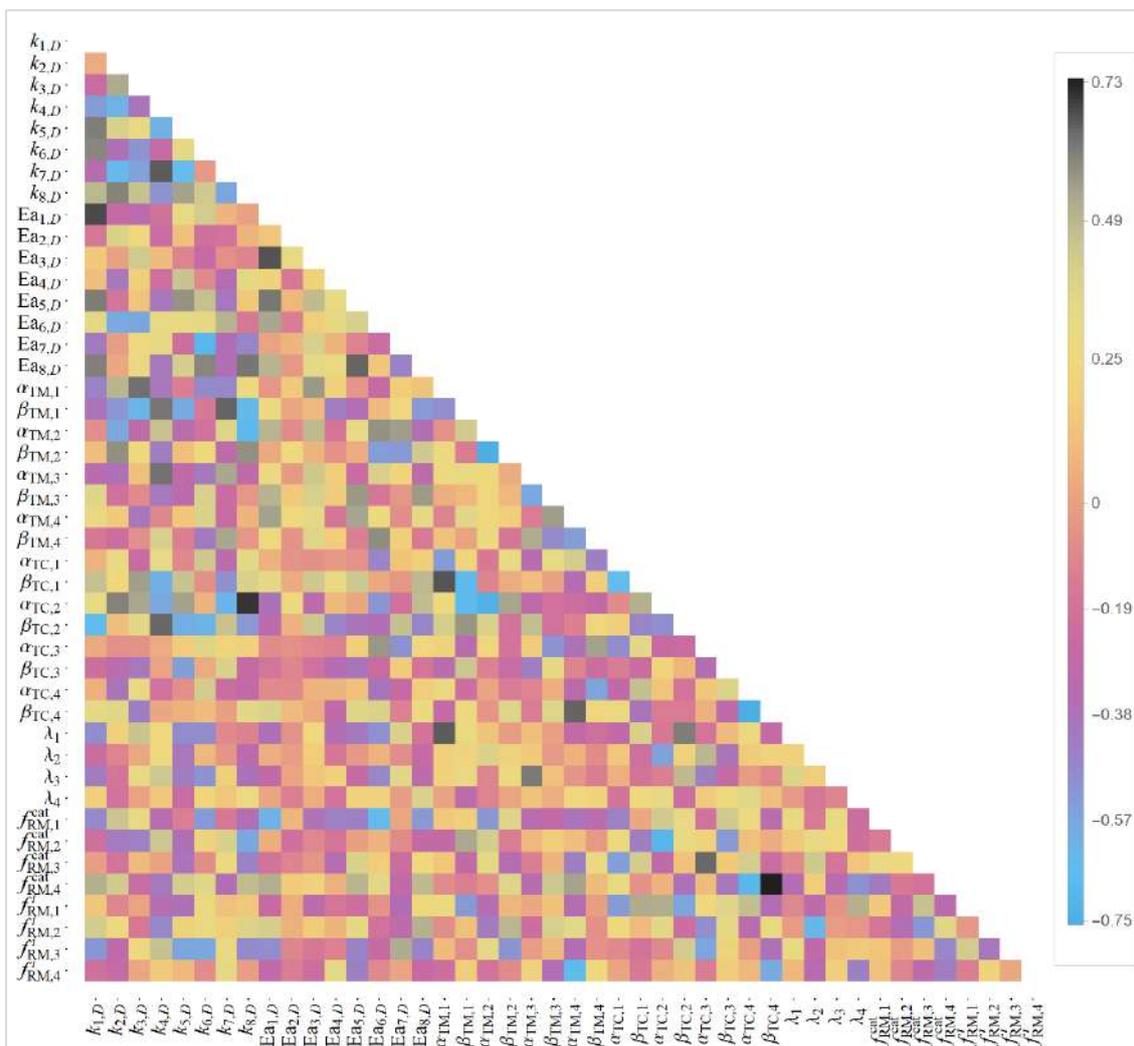


Figura 5.22 – Matriz de correlação dos parâmetros estimados.

Ao se observar a Figura 5.22 verifica-se que os parâmetros apresentam baixa correlação entre si. A correlação paramétrica média foi igual a 0,184, portanto, é possível

considerar que o processo de estimação dos 44 parâmetros foi eficiente, facilitando a identificação dos diferentes efeitos no modelo.

A partir do conhecimento dos desvios padrão associados à estimativa dos parâmetros ($\sigma_{p,n}$) e do grau de significância paramétrica, foi calculado o intervalo de confiança relativo dos parâmetros. Esses valores são apresentados nas Tabela 5.10 e Tabela 5.11.

Tabela 5.10 – Intervalo de confiança dos parâmetros cinéticos estimados

Parâmetro	Intervalo de Confiança Relativo (%)	Parâmetro	Intervalo de Confiança Relativo (%)
$k_{01,D}$	8,520	$Ea_{1,D}$	8,350
$k_{02,D}$	37,68	$Ea_{2,D}$	7,888
$k_{03,D}$	7,685	$Ea_{3,D}$	4,410
$k_{04,D}$	47,17	$Ea_{4,D}$	3,082
$k_{05,D}$	12,73	$Ea_{5,D}$	6,214
$k_{06,D}$	44,29	$Ea_{6,D}$	2,563
$k_{07,D}$	6,437	$Ea_{7,D}$	3,908
$k_{08,D}$	13,77	$Ea_{8,D}$	5,020

Tabela 5.11 – Intervalo de confiança dos parâmetros adimensionais estimados

Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
Intervalo de Confiança Relativo (%)				
λ	9,944	17,36	5,466	15,23
α_{TM}	33,50	28,88	36,92	29,35
β_{TM}	19,72	14,76	21,61	19,22
α_{TC}	2,586	3,522	4,855	3,22
β_{TC}	32,83	35,37	49,65	46,97
f_{RM}^i	20,30	27,91	31,26	23,96
f_{RM}^{cat}	30,95	41,47	54,72	48,91

Ao observar a Tabela 5.10 verifica-se que o intervalo de confiança para os fatores pré-exponenciais são consideravelmente baixos para as reações 1, 3, 5, 7 e 8 e moderados para as reações 2, 4 e 6, tal que essas últimas estão relacionadas com os componentes que apresentaram os maiores valores de desvio-padrão: éter etílico, acetaldeído e hidrogênio. Já para o intervalo de confiança das energias de ativação foram observados para todas as

reações valores consideravelmente baixos, caracterizando uma boa significância a esses parâmetros.

Os intervalos de confiança para os parâmetros adimensionais foram moderados em sua maioria, sendo exceções para λ e α_{TC} que apresentaram valores consideravelmente baixos. Vale destacar que o perfil de temperatura axial do modelo apresenta sua maior sensibilidade paramétrica exatamente a esses dois parâmetros.

Para a comparação entre os resultados obtidos pelo modelo e os dados experimentais, foram consideradas as três condições operacionais usadas na estimação. Vale ressaltar que os períodos mencionados estão muito próximos da data de partida da planta, sendo então períodos iniciais, tal que os efeitos da desativação catalítica, até então, são moderados. Esses períodos são subsequentes temporalmente, mas apresentam uma grande variação na carga total de etanol virgem processado.

As principais variáveis de entrada do processo real, que foram especificadas na simulação, em cada um dos períodos, foram: a distribuição e vazão mássica de etanol virgem e de vapor de diluição para cada reator/forno, a pressão no evaporador, as temperaturas de alimentação em cada um dos reatores (saída de cada forno) e a composição da corrente de etanol virgem. A comparação com os dados da planta é feita a partir da avaliação da capacidade de predição do modelo em relação às variáveis presentes na Função Objetivo. No que concerne a capacidade de predição dos perfis axiais de temperatura dos reatores, uma análise visual pode ser feita através das Figura 5.23 até a Figura 5.34, relativos aos Reatores 1, 2, 3 e 4 e aos Períodos 1, 2 e 3, respectivamente.

É possível perceber que, independente da condição operacional, o modelo proposto consegue descrever os perfis de temperatura para cada um dos reatores, apresentando boa adequação aos dados experimentais. É importante mencionar que as condições operacionais relativas aos Períodos 1 e 2 são, de fato, condições extremas do processo em questão, tratando-se de faixas de vazão muito distintas. Um total de 105 pontos de comparação foi usado em relação aos perfis de temperatura, cada um deles refere-se a um termopar em cada reator para cada período, de maneira que todos os valores preditos pelo modelo estão dentro do intervalo de confiança dos dados experimentais.

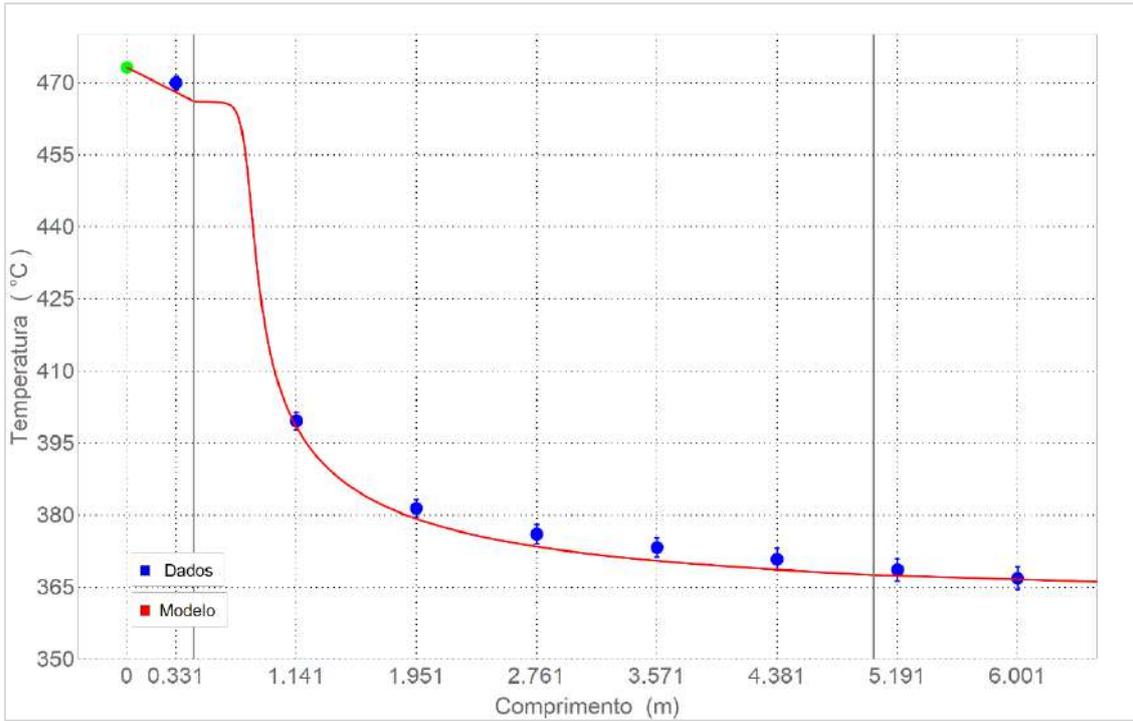


Figura 5.23 – Perfil axial de temperatura do Reator 1 no Período 1.

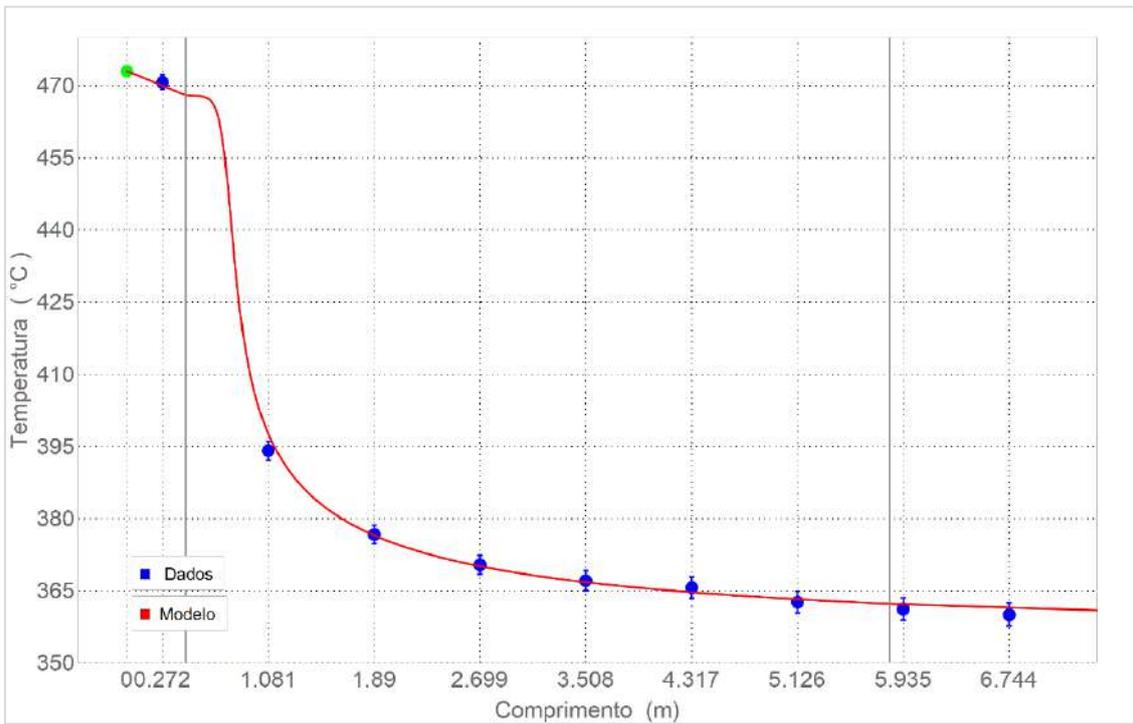


Figura 5.24 – Perfil axial de temperatura do Reator 2 no Período 1.

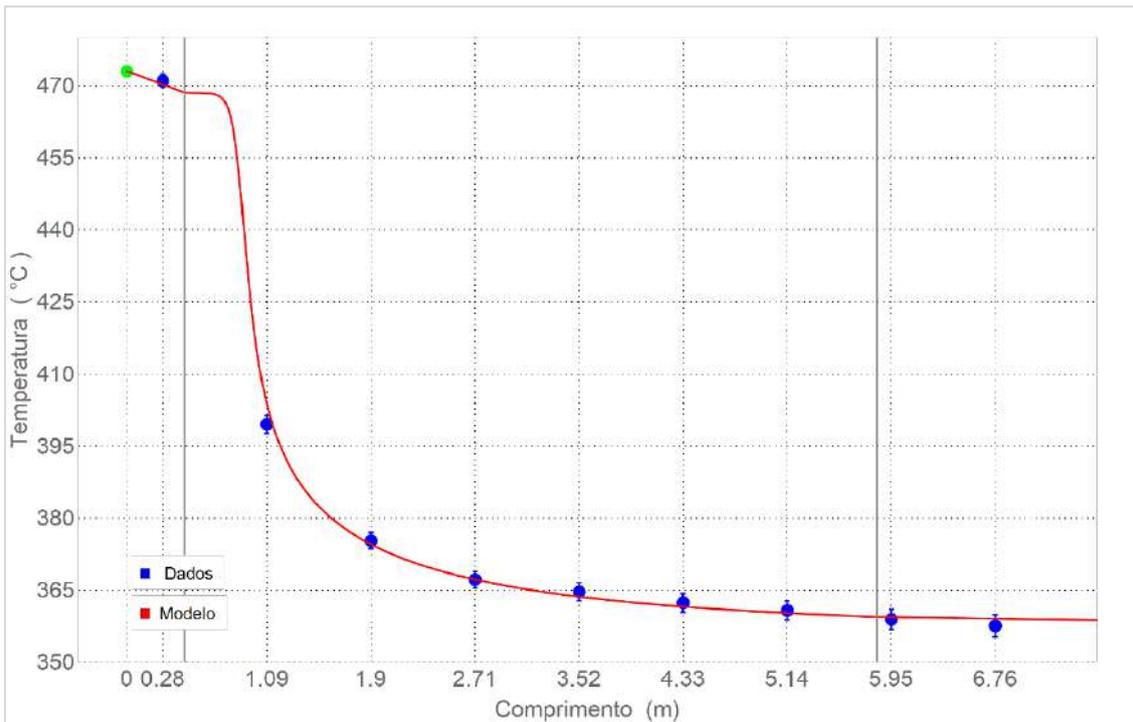


Figura 5.25 – Perfil axial de temperatura do Reator 3 no Período 1.

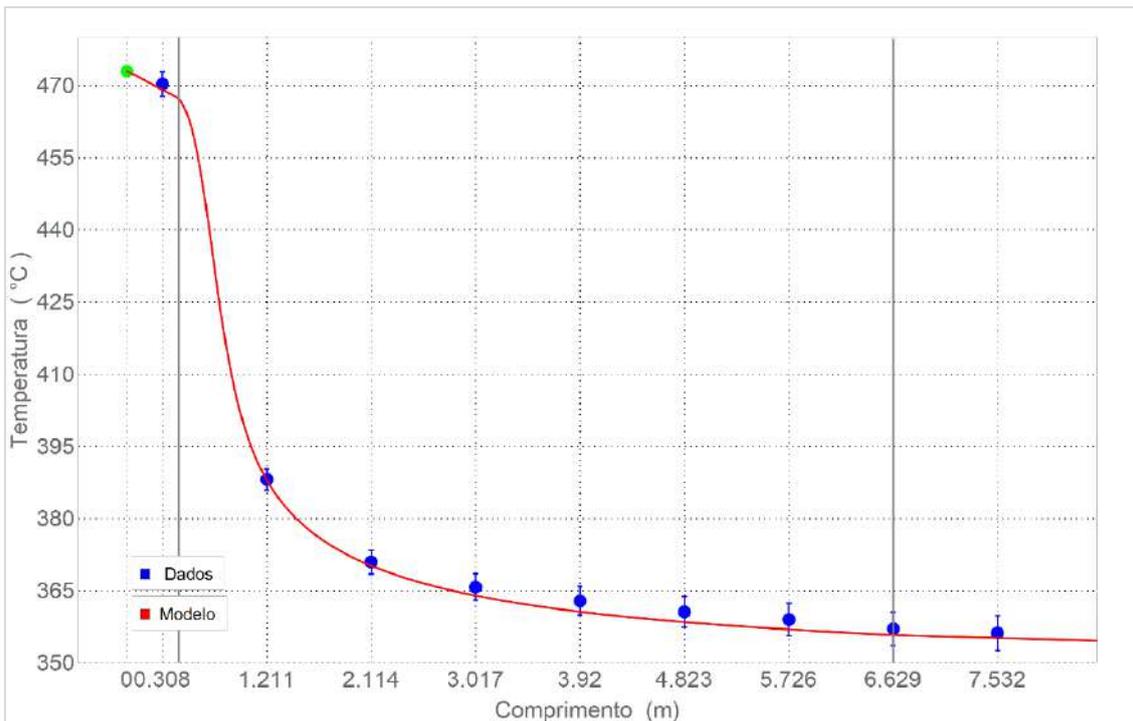


Figura 5.26 – Perfil axial de temperatura do Reator 4 no Período 1.

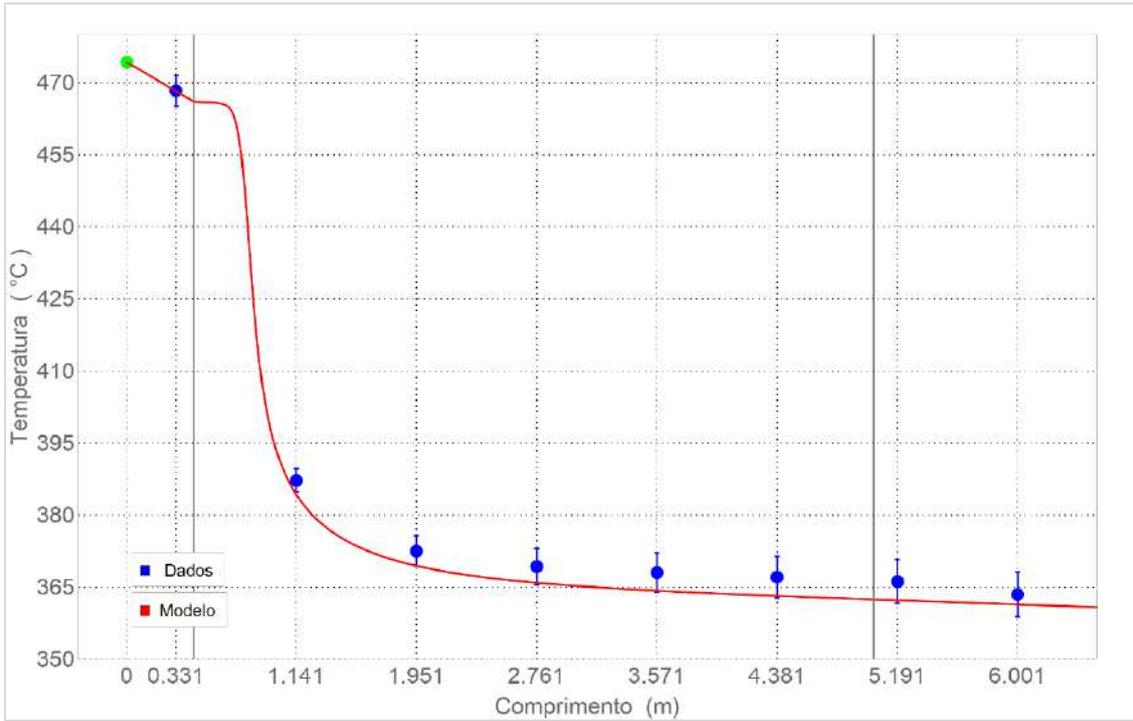


Figura 5.27 – Perfil axial de temperatura do Reator 1 no Período 2.

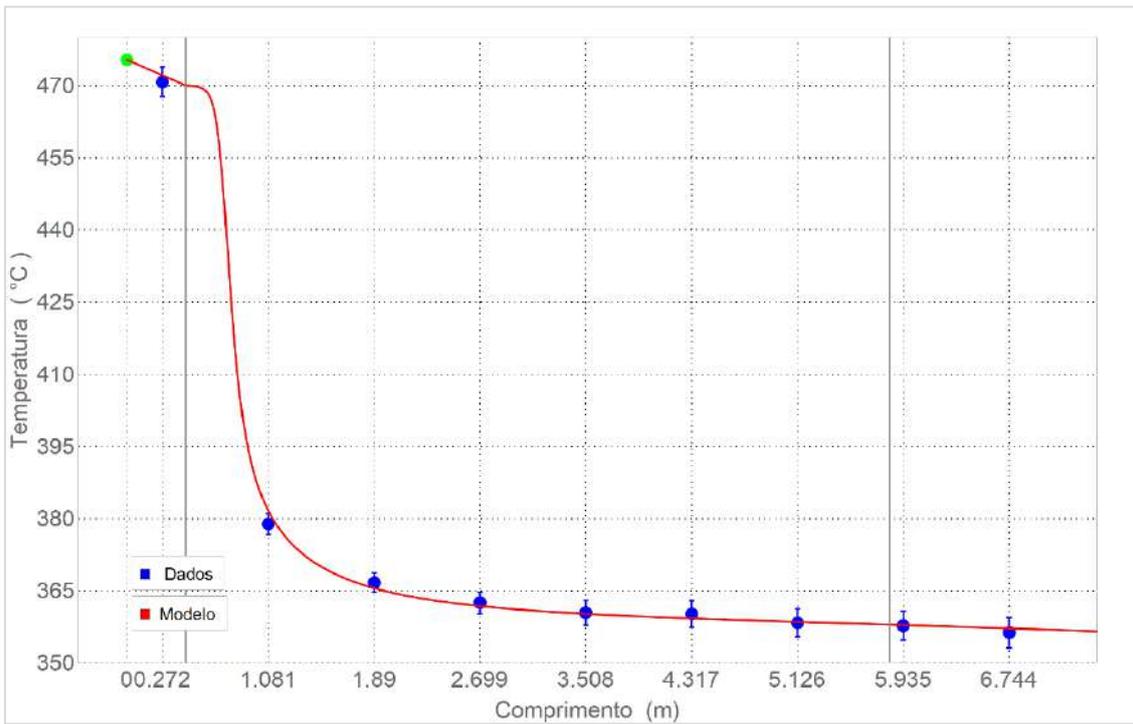


Figura 5.28 – Perfil axial de temperatura do Reator 2 no Período 2.

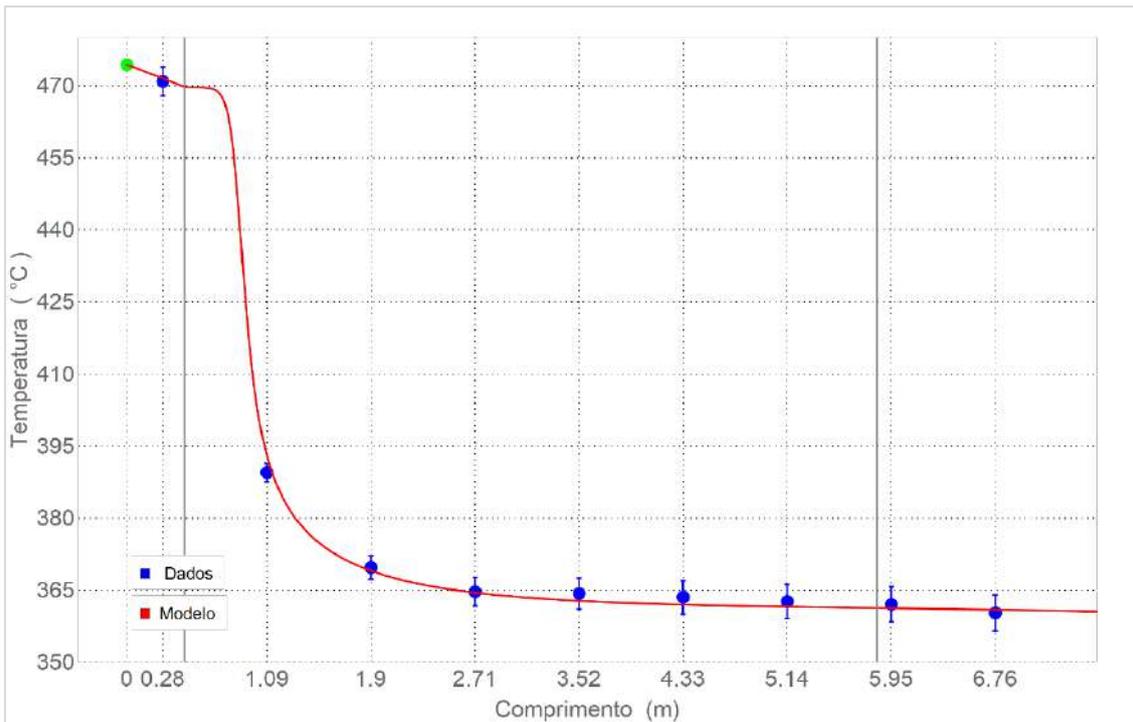


Figura 5.29 – Perfil axial de temperatura do Reator 3 no Período 2.

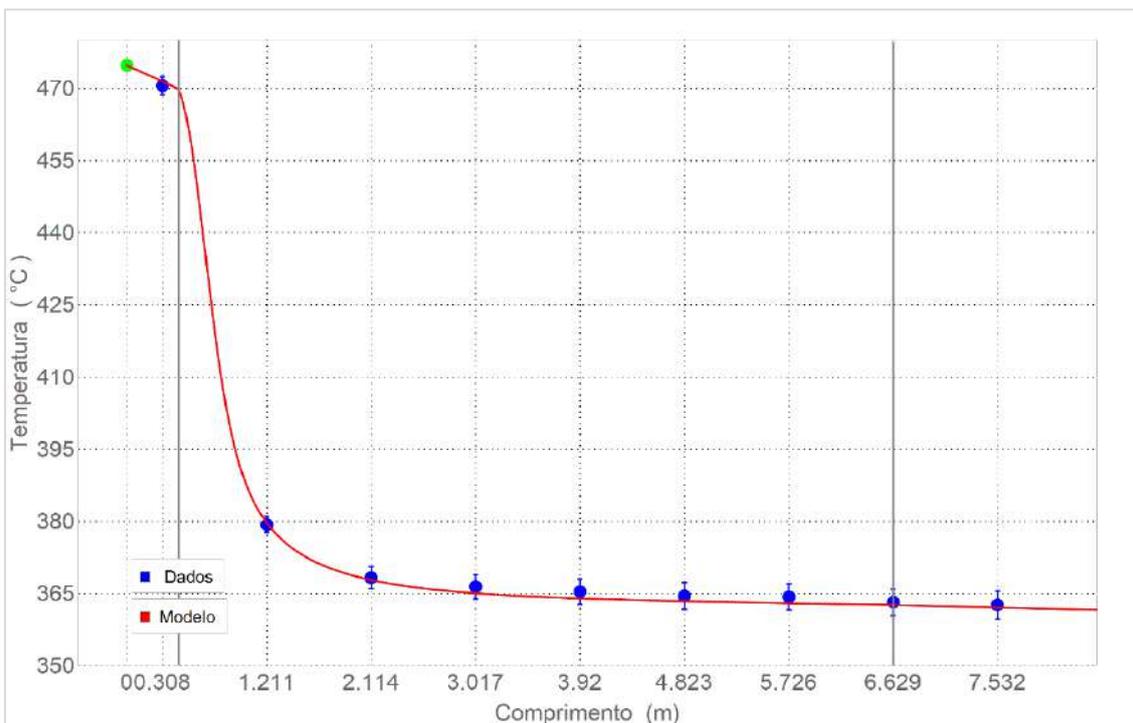


Figura 5.30 – Perfil axial de temperatura do Reator 4 no Período 2.

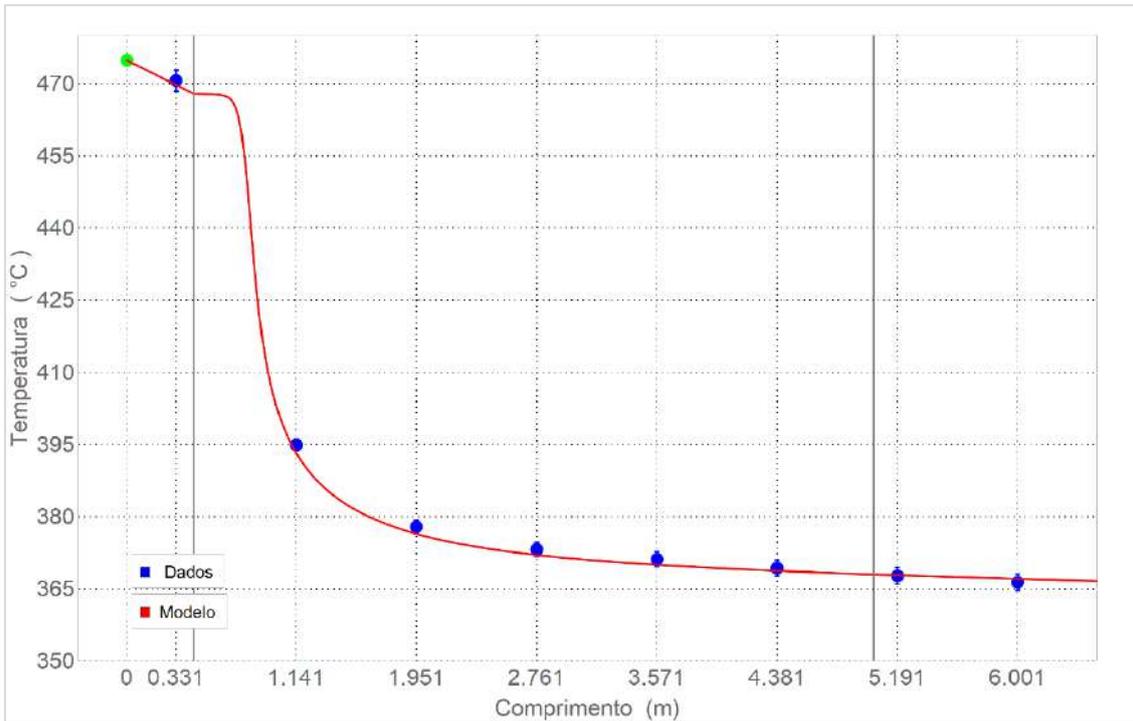


Figura 5.31 – Perfil axial de temperatura do Reator 1 no Período 3.

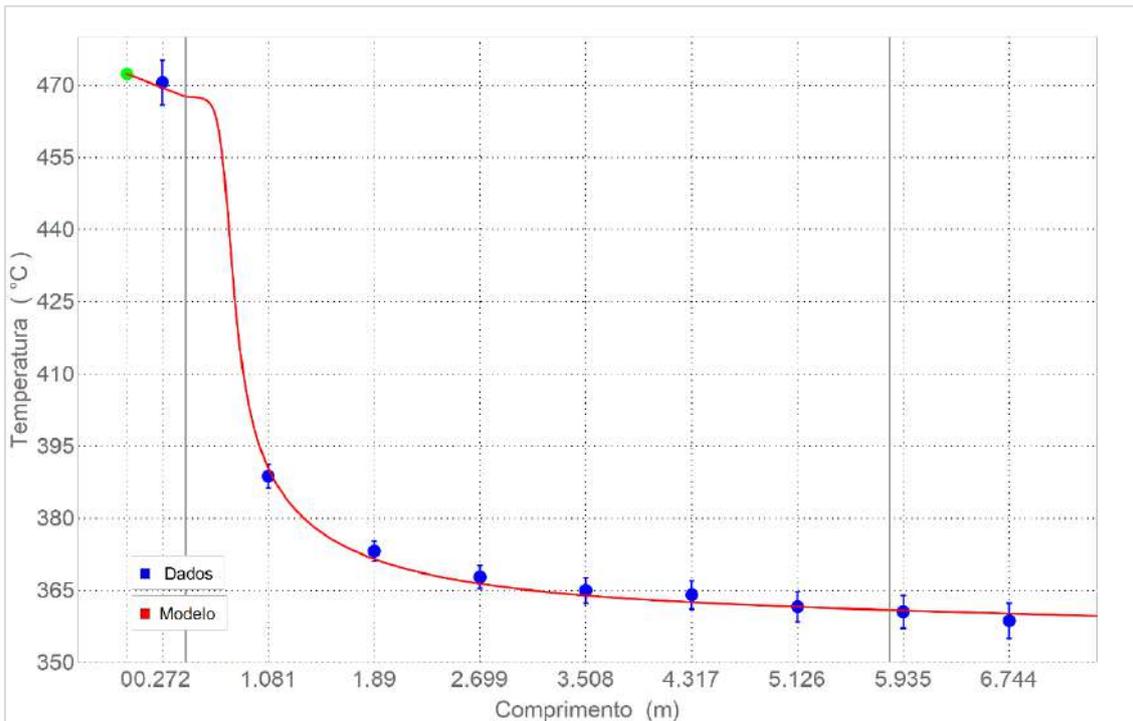


Figura 5.32 – Perfil axial de temperatura do Reator 2 no Período 3.

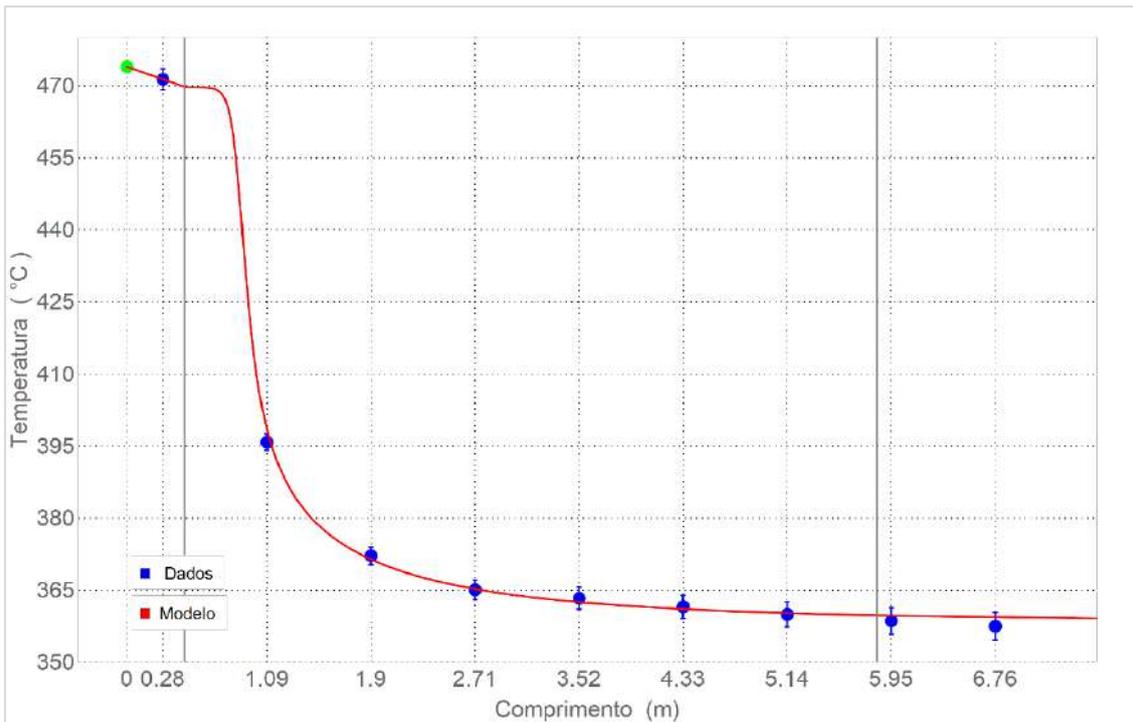


Figura 5.33 – Perfil axial de temperatura do Reator 3 no Período 3.

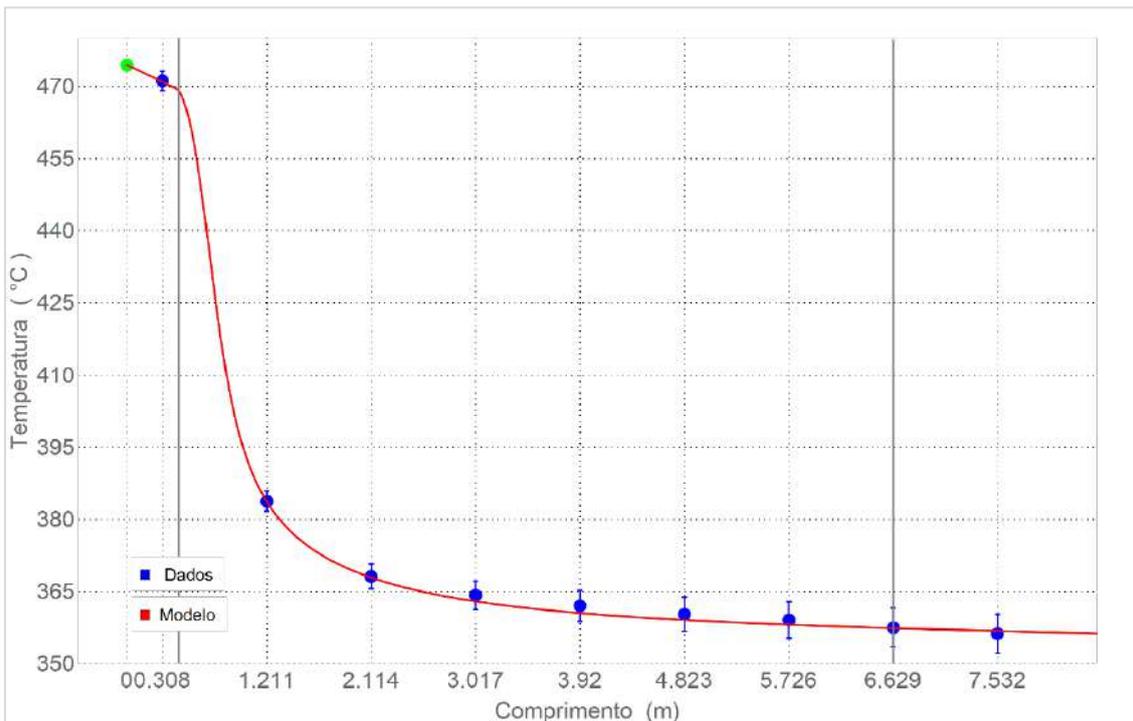


Figura 5.34 – Perfil axial de temperatura do Reator 4 no Período 3.

Além disso, na Tabela 5.12 é apresentado o erro relativo médio para um determinado período de operação e o erro relativo máximo e mínimo para um determinado reator considerando todos os três períodos, calculados de acordo com as seguintes expressões:

$$\text{ER médio} = \frac{1}{9} \sum_{k=1}^9 \frac{|(T_{k,m}^e - T_{k,m}^m)|}{T_{k,m}^e} \quad (5.2)$$

$$\text{ER máximo} = \max \frac{|(T_{k,m}^e - T_{k,m}^m)|}{T_{k,m}^e} \quad (5.3)$$

$$\text{ER mínimo} = \min \frac{|(T_{k,m}^e - T_{k,m}^m)|}{T_{k,m}^e} \quad (5.4)$$

Tabela 5.12 – Comparação do perfil de temperatura axial

	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
ER médio – Período 1 (%)	0,16	0,39	0,18	0,13
ER médio – Período 2 (%)	0,14	0,17	0,13	0,17
ER médio – Período 3 (%)	0,17	0,24	0,13	0,12
ER máx. (%)	0,78	0,36	0,43	0,38
ER min. (%)	0,02	0,00	0,01	0,04

Analisando os erros calculados e apresentados na Tabela 5.12, é possível notar que o erro máximo é de 0,78%, obtido no Reator 1, o que indica a excelente concordância com os valores preditos do modelo com dados industriais. Além disso, o valor máximo para o erro absoluto relativo médio é de 0,39%, obtido no Reator 2 para o período 1, mostrando que o modelo tem a capacidade de prever todos os valores de termopares, com pequeno desvio. A média de todos os erros relativos médios foi igual a 0,178%, o que equivale a um erro absoluto entre o modelo e os dados experimentais de 0,6 a 0,8 °C.

Em relação à capacidade de predição da composição pelo modelo, são apresentados nas Tabela 5.13, Tabela 5.14 e Tabela 5.15, o erro absoluto, o erro relativo e o intervalo de confiança das variáveis para cada um dos períodos analisados, respectivamente.

Tabela 5.13 – Comparação da composição na saída da seção de reação no Período 1

Componente	Erro Absoluto (ton/h)	Erro Relativo (%)	Intervalo de Confiança (%)
Etanol	0,038	10,2	±33,1
Etileno	0,127	0,5	±8,2
Água	-0,299	-0,8	±3,8
Etoxietano	0,006	80,3	±39,0
Etanal	0,018	17,1	±26,1
Butenos	0,065	33,7	±51,9
Etano	0,025	33,2	±44,5
Propeno	0,017	23,6	±45,8

Tabela 5.14 – Comparação da composição na saída da seção de reação no Período 2

Componente	Erro Absoluto (ton/h)	Erro Relativo (%)	Intervalo de Confiança (%)
Etanol	0,013	30,0	±32,9
Etileno	-0,866	-7,3	±19,4
Água	0,862	4,4	±7,5
Etoxietano	0,000	35,0	±208,6
Etanal	-0,007	-21,5	±15,0
Butenos	-0,005	-8,6	±30,5
Etano	0,000	1,0	±19,9
Propeno	0,000	1,2	±21,6

Tabela 5.15 – Comparação da composição na saída da seção de reação no Período 3

Componente	Erro Absoluto (ton/h)	Erro Relativo (%)	Intervalo de Confiança (%)
Etanol	-0,014	-13,4	±46,5
Etileno	-0,221	-1,1	±13,1
Água	0,214	0,7	±5,7
Etoxietano	0,000	-4,5	±19,7
Etanal	0,005	7,2	±26,7
Butenos	0,006	6,2	±14,6
Etano	0,005	12,8	±14,2
Propeno	0,002	5,0	±12,9

Ao examinar a Tabela 5.15, é possível verificar que, para o Período 3, os valores das frações molares preditas encontram-se dentro do intervalo de confiança dos dados experimentais, para todas as espécies consideradas no sistema. Para os demais períodos, o valor da fração molar do etoxietano não se encontra dentro do intervalo de confiança no Período 1 (Tabela 5.13), assim como o valor da fração molar do etanal no Período 2 (Tabela 5.14). Vale ressaltar que, em termos de ordem de grandeza, as vazões mássicas do etoxietano e do etanal representam valores pequenos quando comparados ao componente principal (etileno). Nota-se que o maior erro relativo obtido no Período 3 é de 13,4% para o etanol, mostrando que o modelo apresenta boa predição, apresentando erros inferiores a 2% para o etileno e a água, que são os componentes majoritários do sistema. Para esses componentes, os maiores erros de predição são obtidos no Período 2 (vazão baixa). Ademais, nota-se que os valores preditos pelo modelo em qualquer período são muito próximos aos valores médios observados, o que demonstra que o modelo apresenta boa acurácia. Portanto, o modelo também é capaz de prever as composições na saída do processo.

b) Etapa II

A estimação dos parâmetros realizada na Etapa II considerou as demais 10 reações descritas pelas Equações (4.43) a (4.52), envolvendo todos os 20 componentes apresentados na Tabela 4.3. Dessa forma, foram mantidos constantes os valores obtidos na Etapa I, sendo estimados na Etapa II os fatores pré-exponenciais ($k_{0,j,D}$) e energias de ativação ($E_{a,j,D}$) de cada uma das 10 reações adicionais. Além disso, os parâmetros adimensionais para os fatores de correção da resistência às transferências massa e calor para cada reator foram reestimados. Portanto, para todo o sistema considerado, um total de 28 parâmetros foram estimados. Dez períodos (10 patamares) foram utilizados na Etapa II de estimação, estando em ordem cronológica e sendo chamados de períodos 11 a 20. Esses períodos são próximos da partida da planta, presentes nos dois primeiros meses de operação. A Função Objetivo utilizada foi a mesma que na Etapa I, descrita pela Eq. (5.1), atualizando-se a quantidade de componentes considerando, sendo a metodologia de integração numérica e a estratégia de estimação as mesmas já adotadas. Além disso, também foi realizado, como anteriormente, a reparametização aplicada à velocidade específica das demais 10 reações.

Os valores médios dos parâmetros cinéticos estimados são apresentados na Tabela 5.16 e os parâmetros adimensionais de ajuste reestimados são apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.16 – Parâmetros cinéticos adicionais estimados

Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio	Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio
$k_{09,D} - [m^3 / (kg s)]$	$1,855 \times 10^3$	$Ea_{1,D} - [J/mol]$	49.227,7
$k_{010,D} - [m^3 / (kg s)]$	$1,139 \times 10^4$	$Ea_{2,D} - [J/mol]$	106.075
$k_{011,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$8,885 \times 10^1$	$Ea_{3,D} - [J/mol]$	77.155,4
$k_{012,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$6,814 \times 10^{-2}$	$Ea_{4,D} - [J/mol]$	12.212,6
$k_{013,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$3,943 \times 10^4$	$Ea_{5,D} - [J/mol]$	52.087,2
$k_{014,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$6,690 \times 10^{-9}$	$Ea_{6,D} - [J/mol]$	391.750
$k_{015,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$3,296 \times 10^{-8}$	$Ea_{7,D} - [J/mol]$	35.448,2
$k_{016,D} - [m^6 / (kg mol s)]$	$2,197 \times 10^4$	$Ea_{8,D} - [J/mol]$	74.782,8
$k_{017,D} - [m^3 / (kg s)]$	$1,048 \times 10^{-4}$	$Ea_{8,D} - [J/mol]$	17.649,8
$k_{018,D} - [m^3 / (kg s)]$	$1,345 \times 10^2$	$Ea_{8,D} - [J/mol]$	80.335,8

Tabela 5.17 – Parâmetros adimensionais de ajuste reestimados

Parâmetros	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
$\alpha_{TM} \times 10^{-3}$	6,609	3,267	5,718	15,24
$\beta_{TM} \times 10^{-1}$	3,119	3,217	2,517	1,921
$\alpha_{TC} \times 10^{-3}$	2,870	1,653	3,994	12,18
$\beta_{TC} \times 10^{-1}$	3,286	3,634	2,623	1,847

Os parâmetros adimensionais não apresentaram significativas alterações em seus valores quando comparado aos obtidos na Etapa I.

Para a comparação entre os resultados obtidos pelo modelo e os dados experimentais, foram consideradas as dez condições operacionais usadas na estimação. A comparação com os dados da planta é feita a partir da avaliação da capacidade de predição do modelo em relação às variáveis presentes na Função Objetivo. No que concerne a capacidade de predição dos perfis axiais de temperatura dos reatores, uma análise visual pode ser feita através das Figura 5.35, Figura 5.36, Figura 5.37 e Figura 5.38 para os reatores 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

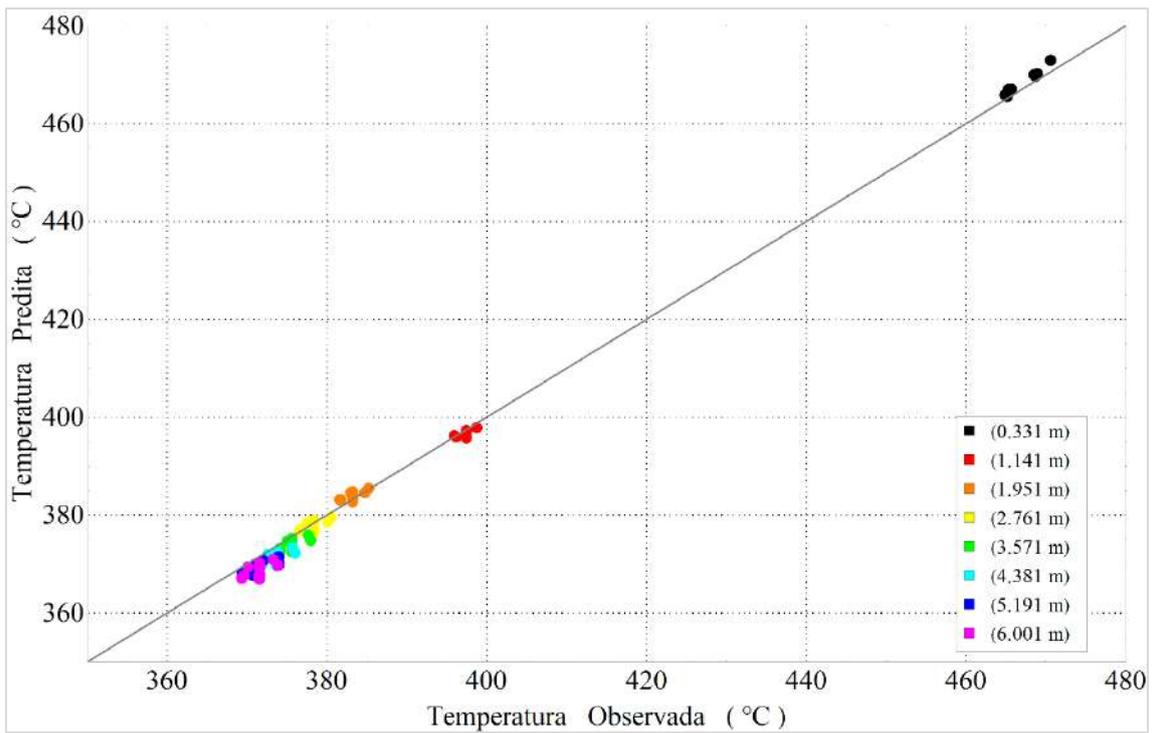


Figura 5.35 – Comparação entre a temperatura observada e predita no Reator 1.

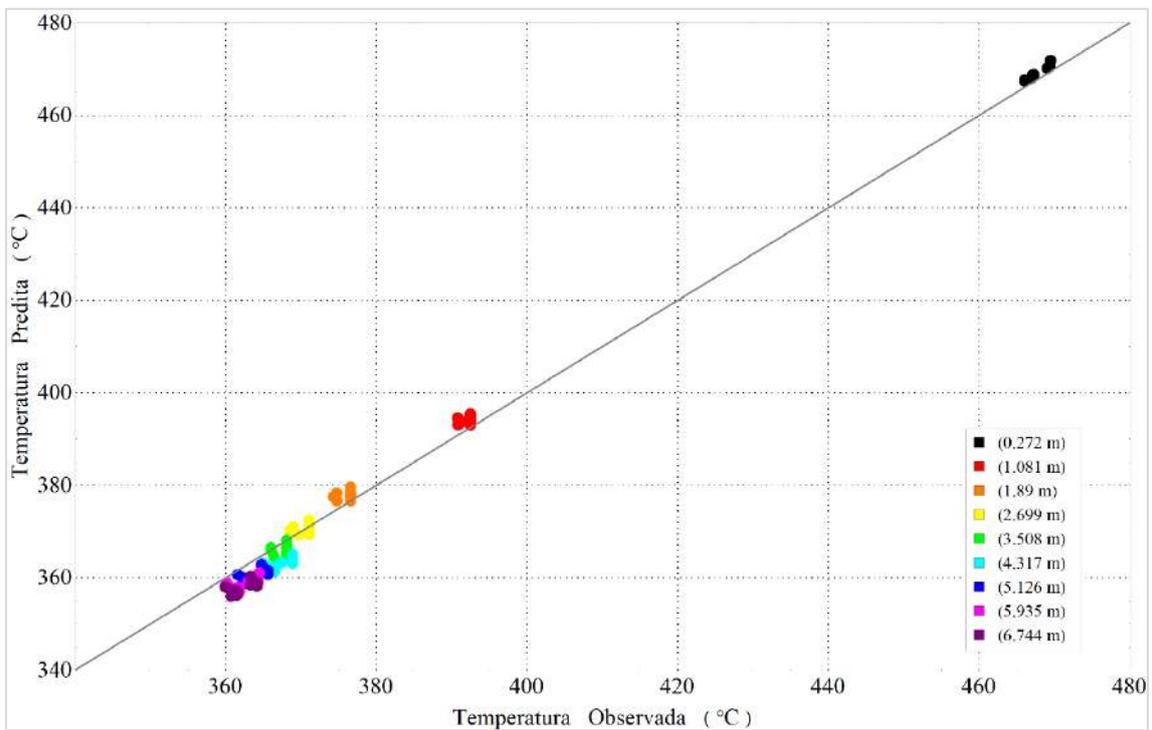


Figura 5.36 – Comparação entre a temperatura observada e predita no Reator 2.

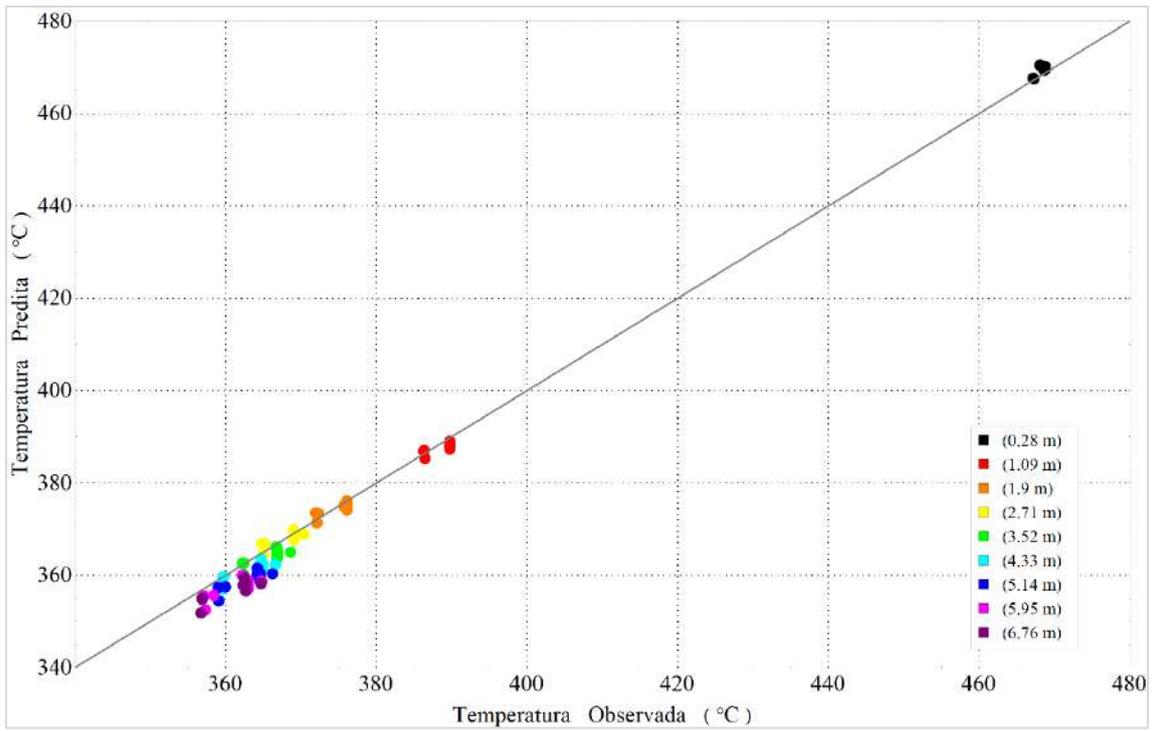


Figura 5.37 – Comparação entre a temperatura observada e predita no Reator 3.

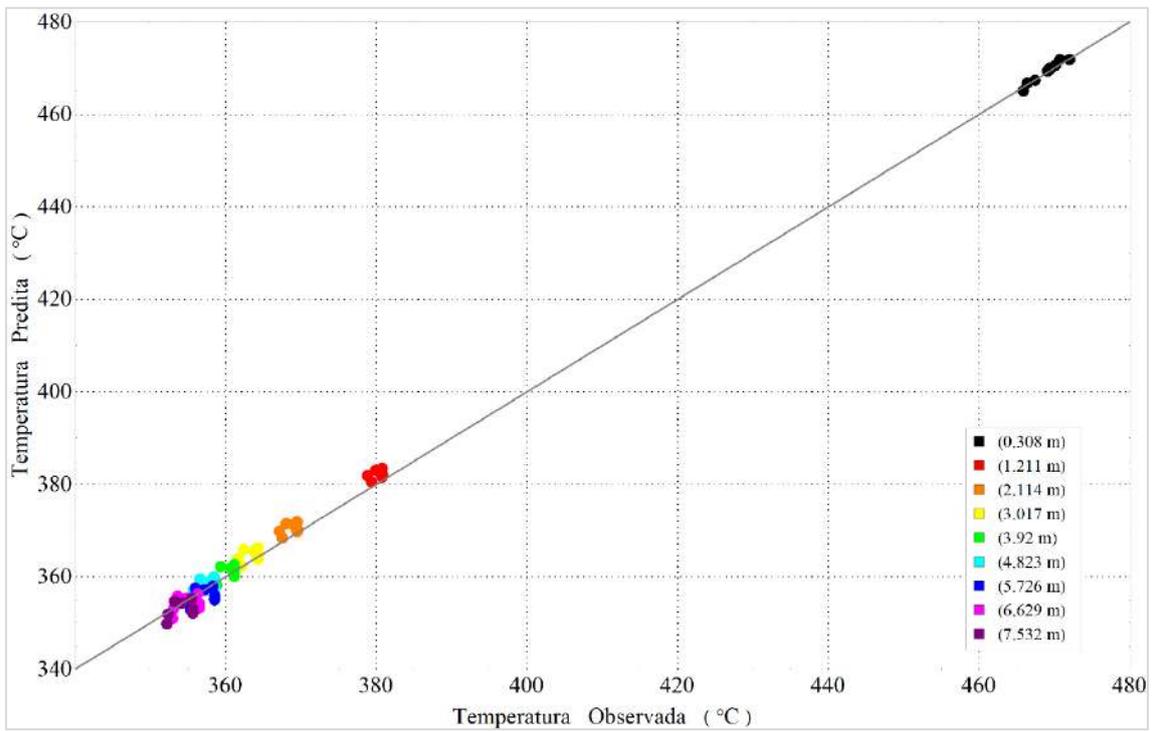


Figura 5.38 – Comparação entre a temperatura observada e predita no Reator 4.

É possível perceber que, independente do período, o modelo proposto consegue descrever os perfis de temperatura para cada um dos reatores, apresentando boa adequação aos dados experimentais. Um total de 400 pontos de comparação foi usado em relação aos perfis de temperatura, cada um deles refere-se a um termopar em cada reator para cada período. Além disso, na Tabela 5.18 é apresentado o erro relativo médio para um determinado período de operação e o erro relativo máximo e mínimo para um determinado reator considerando todos os dez períodos.

Tabela 5.18 – Comparação do perfil de temperatura nos demais períodos de estimação.

	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
ER médio – Período 11 (%)	0,374	0,498	0,320	0,371
ER médio – Período 12 (%)	0,185	0,741	0,666	0,651
ER médio – Período 13 (%)	0,294	0,584	0,356	0,330
ER médio – Período 14 (%)	0,599	0,666	0,640	0,300
ER médio – Período 15 (%)	0,511	0,798	0,939	0,404
ER médio – Período 16 (%)	0,683	0,704	0,709	0,348
ER médio – Período 17 (%)	0,250	0,665	0,784	0,447
ER médio – Período 18 (%)	0,402	0,766	0,595	0,344
ER médio – Período 19 (%)	0,589	0,833	0,974	0,442
ER médio – Período 20 (%)	0,425	0,638	0,375	0,349
ER máx. (%)	1,235	1,623	1,786	0,985
ER min. (%)	0,030	0,014	0,002	0,001

Analisando os erros calculados e apresentados na Tabela 5.18, é possível notar que o erro máximo é de 1,623%, obtido no Reator 2, o que indica a excelente concordância com os valores preditos do modelo com dados industriais. Além disso, o valor máximo para o erro relativo médio é de 0,974%, obtido no Reator 3 para o período 19, mostrando que o modelo tem a capacidade de prever todos os valores de termopares, com pequeno desvio. A média de todos os erros relativos médios foi igual a 0,542%, o que equivale a um erro absoluto entre o modelo e os dados experimentais de 2,2 a 1,7 °C, sendo superior ao obtido na Etapa I de estimação. O aumento do erro de predição do perfil de temperatura da Etapa II (modelo completo) em relação a Etapa I (modelo reduzido) não é representativo e, portanto, é possível atribuir pouca influência das rotas adicionais no calor de reação global do processo.

Referente à capacidade de predição da composição pelo modelo, são apresentados nas Figura 5.39 até Figura 5.44, a relação entre o desvio absoluto obtido pelo modelo e o

valor observado para a vazão mássica de cada componente considerado. Vale ressaltar que os valores aferidos para a composição dos componentes minoritários são da mesma ordem de grandeza da incerteza das medições. Além disso, os valores dos desvios obtidos para os componentes na Etapa II não foram superiores significativamente aos encontrados na Etapa I.

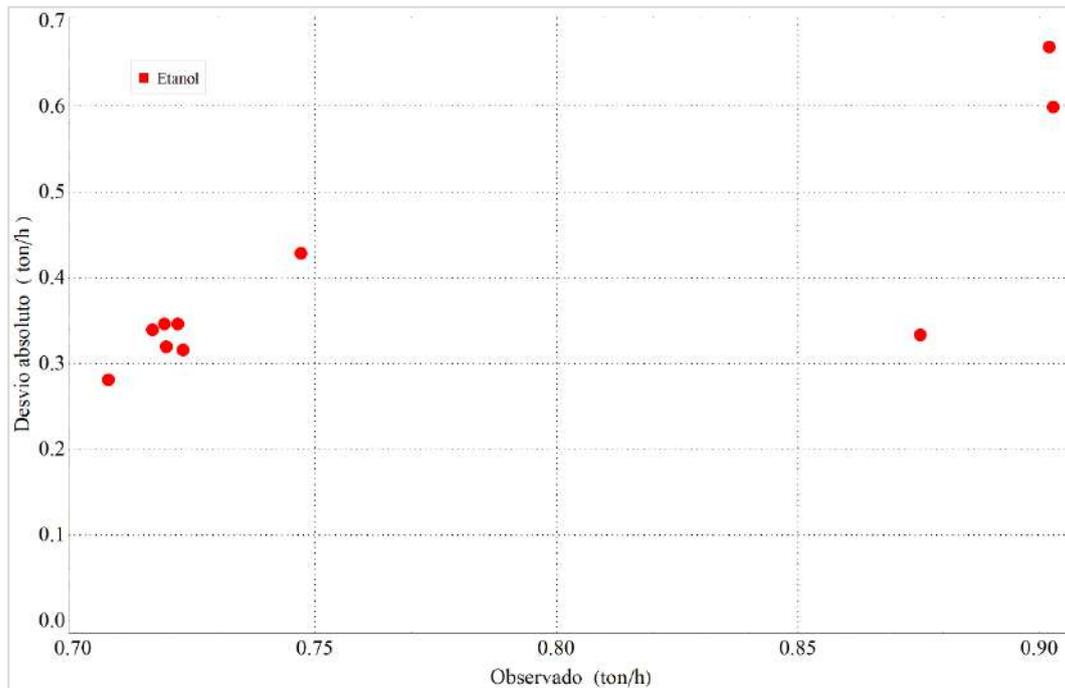


Figura 5.39 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para a vazão de etanol.

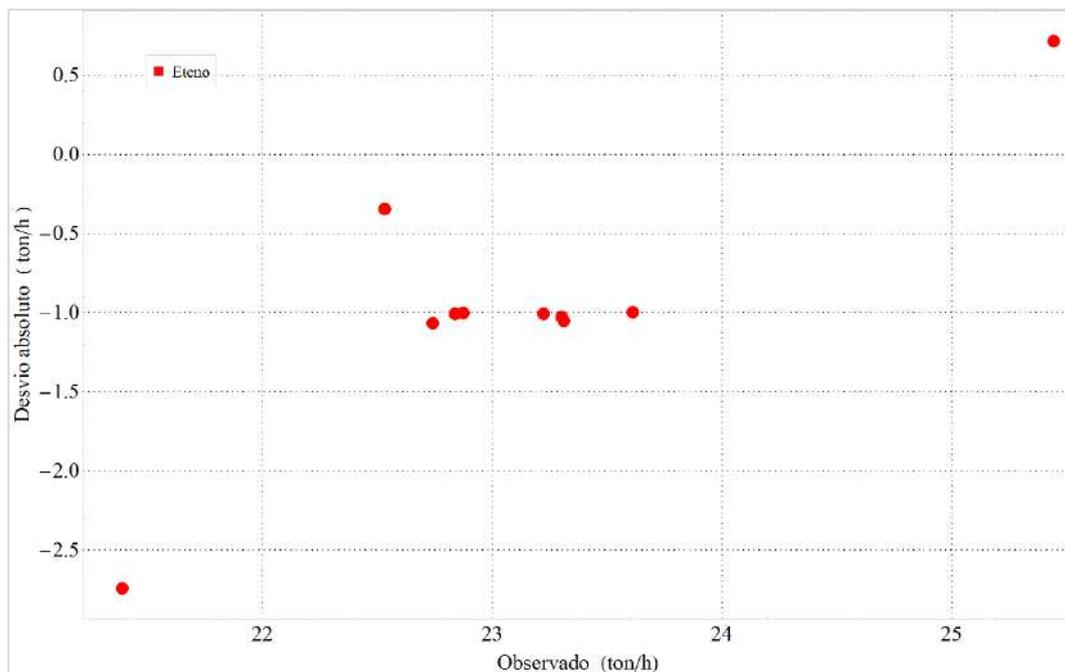


Figura 5.40 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para a vazão de etileno.

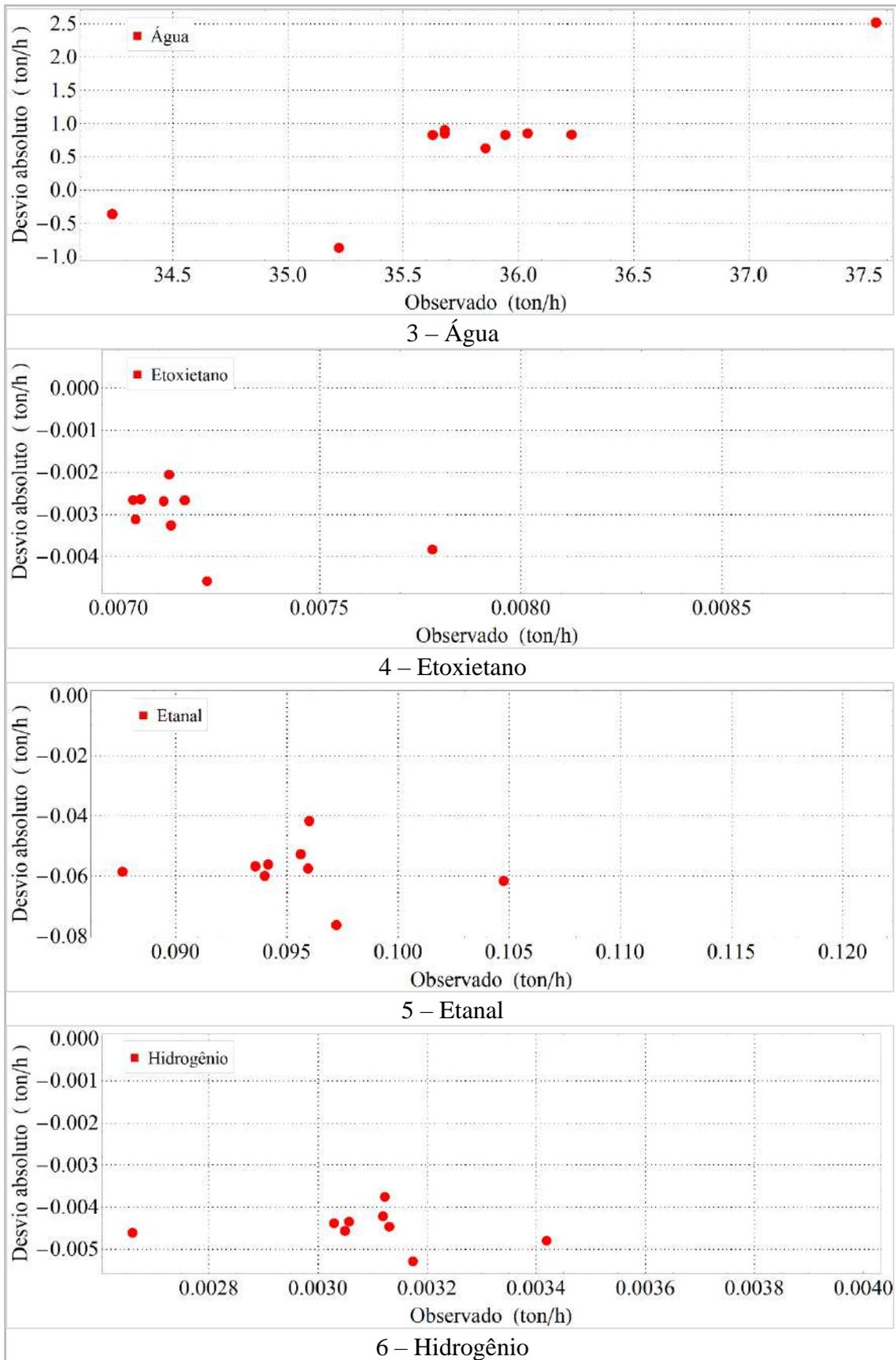


Figura 5.41 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para 3, 4, 5 e 6.

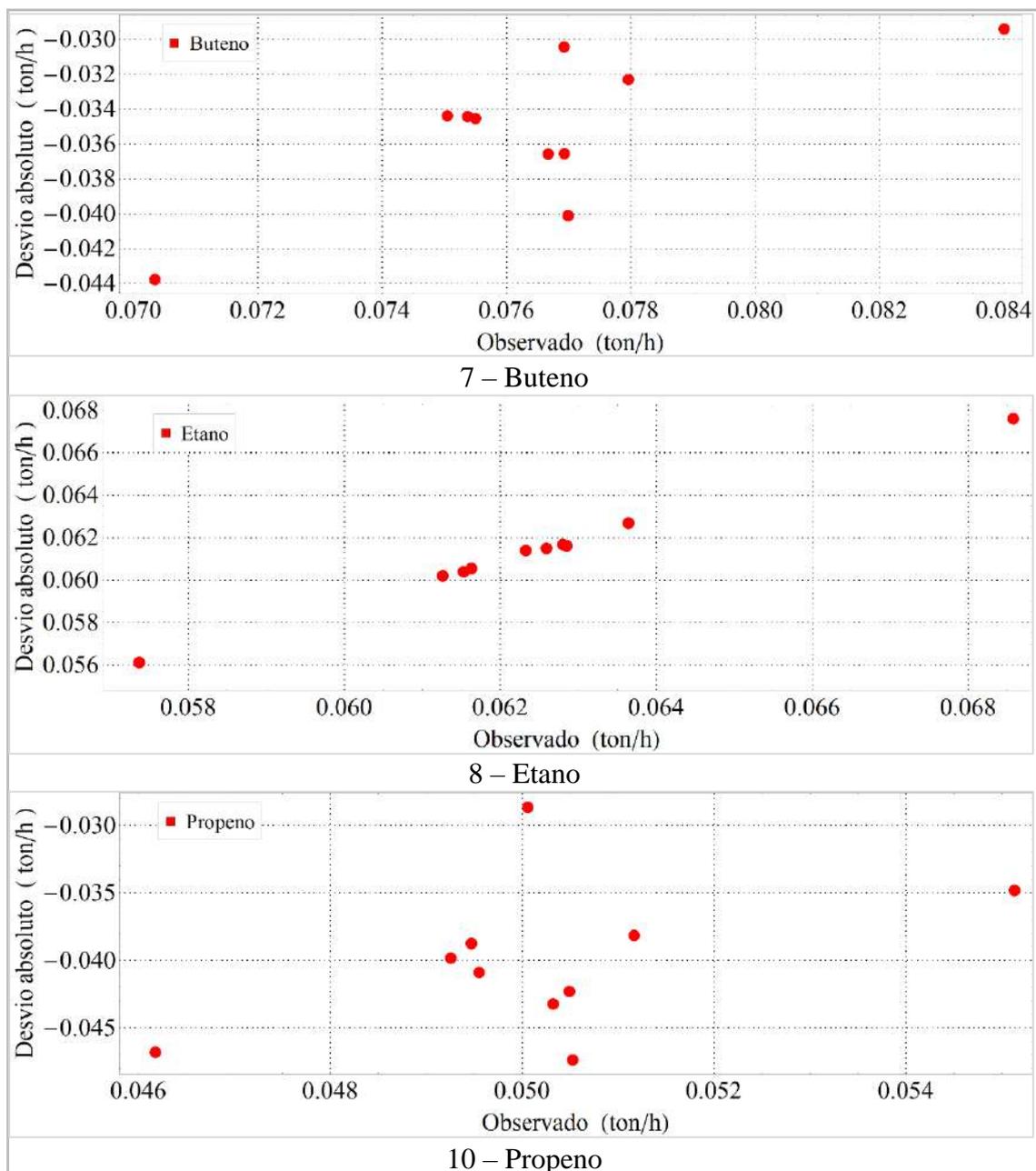


Figura 5.42 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para 7, 8 e 10.

Ao examinar a Figura 5.39 até a Figura 5.44, é possível verificar que para os componentes majoritários (água, etileno, etanol e acetaldeído) o modelo apresenta uma boa predição, ajustando-se bem aos dados experimentais, com baixos desvios relativos. Para os componentes de magnitude intermediária (1-buteno, cis-buteno, trans-buteno, etano, propeno, butadieno e metanol) os desvios relativos são moderados, sendo aceitáveis. Por fim, para os demais componentes minoritários, o modelo não apresentou um ajuste satisfatório e esforços devem ser realizados para encontrar as causas dessas discrepâncias.

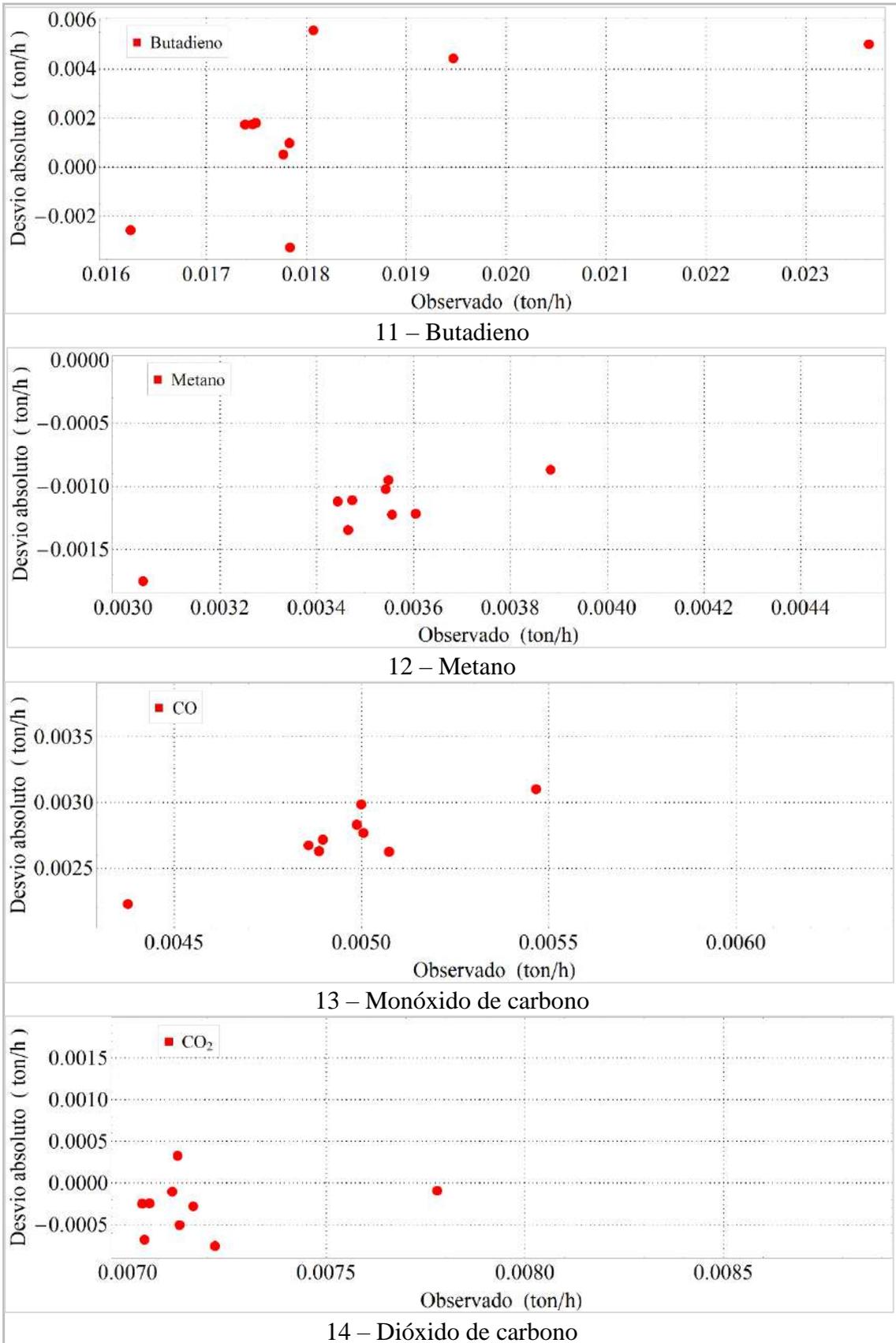
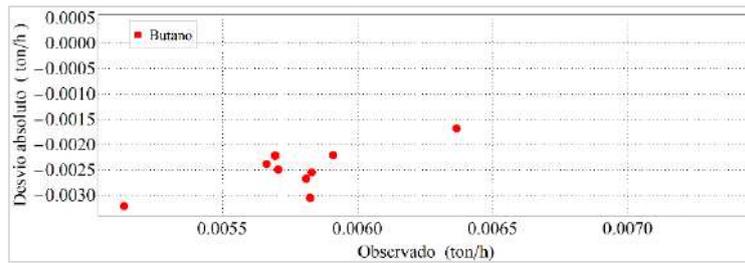
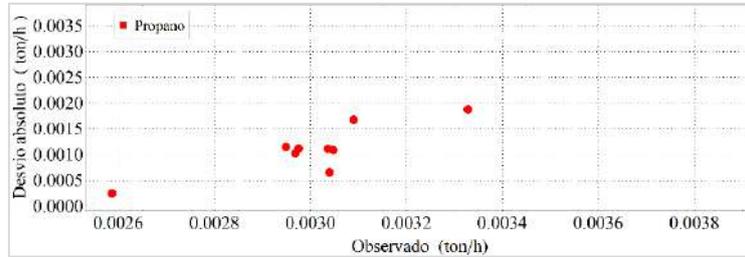


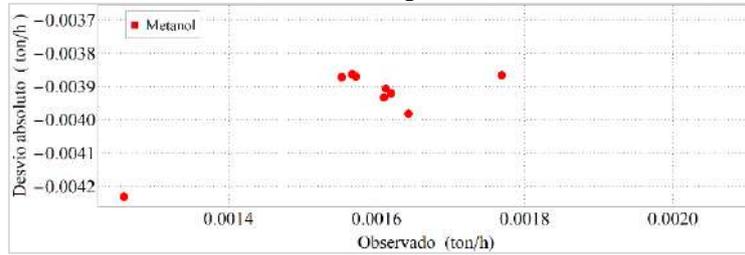
Figura 5.43 – Desvio absoluto obtenido versus valor observado para 11, 12, 13 e 14.



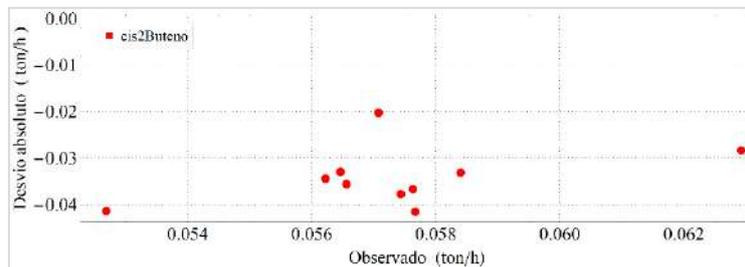
15 – Butano



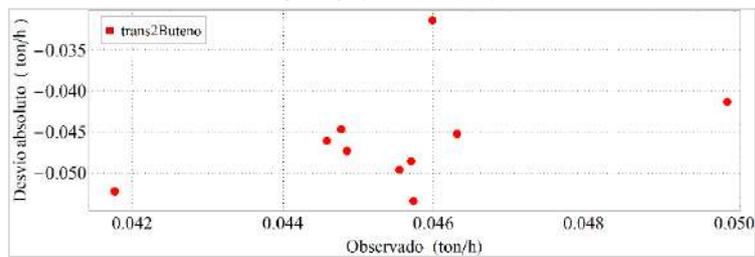
16 – Propano



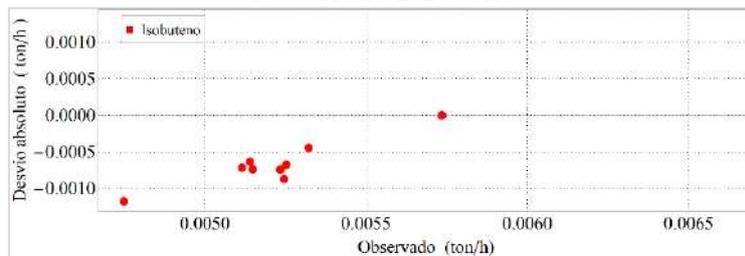
17 – Metanol



18 – Cis-2-Buteno



19 – Trans-2-Buteno



20 – Isobuteno

Figura 5.44 – Desvio absoluto obtido versus valor observado para as demais espécies.

c) Etapa III

A estimação dos parâmetros realizada na Etapa III considerou que todos os parâmetros obtidos na Etapa I e II não são reestimados, com exceção do parâmetro de ajuste axial do perfil inicial de atividade catalítica (λ). Esse parâmetro tem um valor estimado para cada um dos 8 patamares definidos e, portanto, o problema a ser resolvido trata-se de uma atualização periódica da desativação catalítica.

Os 8 patamares selecionados contemplam um período entre dois meses após a partida da planta até a primeira operação de regeneração do catalisador (aproximadamente 34 meses). Vale ressaltar que o período dos dois primeiros meses de operação da planta foi utilizado nas Etapas I e II de estimação. É possível observar na Figura 5.45 a Temperatura Adimensional Média de Desativação (TAMD) em relação aos períodos operacionais utilizados nos procedimentos de estimação e validação aplicados. Portanto, nesta etapa é realizado a obtenção da condição inicial da atividade catalítica do modelo dinâmico a partir de patamares estacionários.

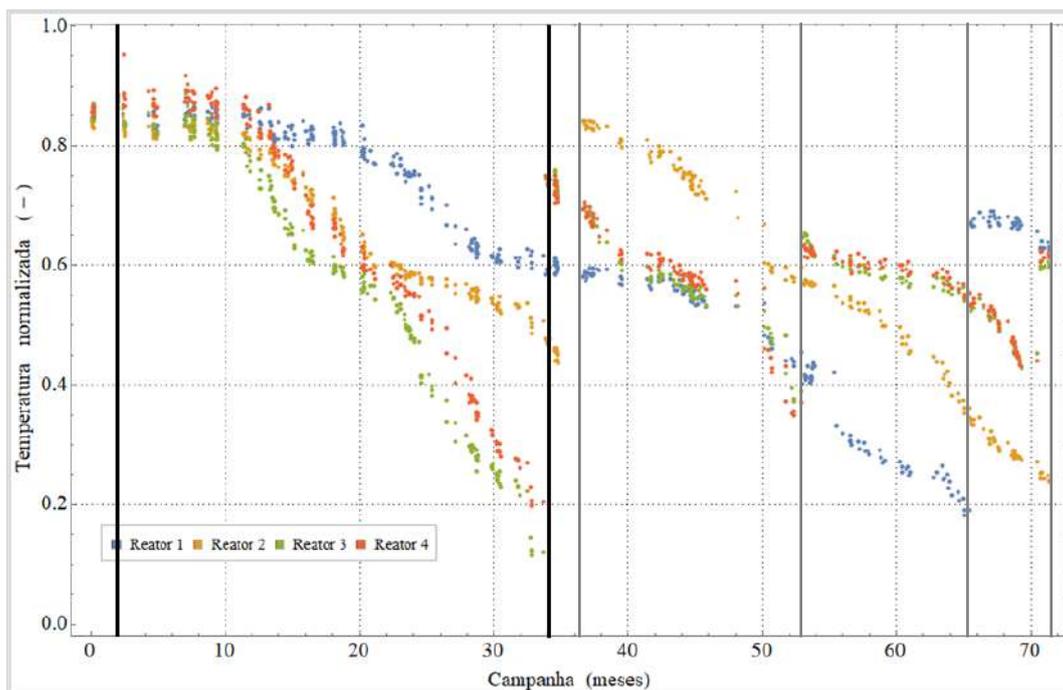


Figura 5.45 – Temperatura adimensional em função do tempo de campanha.

As linhas verticais em preto representam os instantes no qual a Etapa III é avaliada, ou seja, entre a estabilização operacional até a primeira parada da planta para primeira regeneração do leito. As demais linhas verticais em cinza representam os instantes após as outras regenerações realizadas.

Os 8 patamares utilizados na Etapa III de estimação equivalem aos seguintes períodos: 2, 9, 13, 16, 19, 23, 25 e 34 meses. Portanto, para todo o sistema considerado, um total de 9 parâmetros foram estimados. A Função Objetivo utilizada foi a mesma que nas Etapas I e II, descrita pela Eq. (5.1), sendo a metodologia de integração numérica e a estratégia de estimação as mesmas já adotadas. Os valores médios estimados para os parâmetros de deslocamento axial do perfil inicial de atividade catalítica e a TAMD de cada reator obtida nos períodos selecionados, podem ser verificados na Figura 5.18.

Tabela 5.19 – Parâmetros estimados de deslocamento axial de atividade

Mês	TAMD	Valor médio do parâmetro - (λ)
Reator 1		
2	0,874	0,001
9	0,841	0,008
13	0,840	0,008
16	0,814	0,017
19	0,784	0,028
23	0,750	0,044
25	0,645	0,099
34	0,604	0,122
Reator 2		
2	0,862	0,009
9	0,827	0,020
13	0,793	0,033
16	0,711	0,072
19	0,626	0,115
23	0,583	0,137
25	0,561	0,148
34	0,497	0,179
Reator 3		
2	0,881	0,010
9	0,819	0,012
13	0,741	0,013
16	0,607	0,065
19	0,557	0,088
23	0,491	0,119
25	0,294	0,208
34	0,124	0,277
Reator 4		
2	0,886	0,002
9	0,880	0,002
13	0,824	0,003
16	0,669	0,057
19	0,596	0,093
23	0,552	0,115
25	0,375	0,201
34	0,208	0,273

A partir dos resultados reportados na Figura 5.18 e da Equação (4.105), apresentada na Seção 4.2.4, foram estimados os valores para os parâmetros τ e ω para cada um dos reatores, sendo seus valores médios e o coeficiente de determinação apresentados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 – Parâmetros de ajuste do deslocamento axial de atividade

	τ	ω	R^2
Reator 1	2,659	1,857	0,997
Reator 2	2,594	1,729	0,992
Reator 3	2,307	1,589	0,994
Reator 4	2,444	1,688	0,992

Na Figura 5.46 é apresentado o perfil axial da atividade catalítica para o Reator 1 durante diferentes tempos considerados, que foram descritos em termos de porcentagem do tempo total da primeira campanha do leito catalítico.

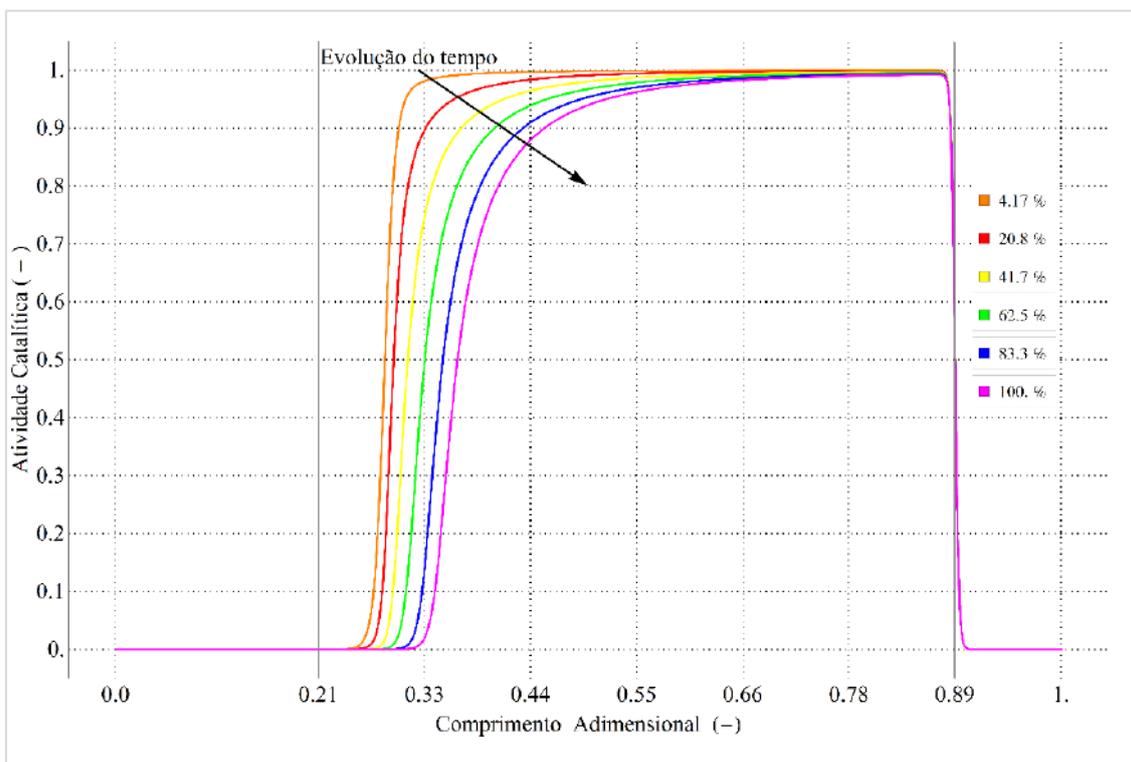


Figura 5.46 – Evolução temporal da atividade catalítica ao longo do reator.

Nos primeiros 20% do tempo de campanha, verifica-se que ocorre uma súbita desativação do início do leito catalítico, principalmente próximo à entrada do leito, como por exemplo, no comprimento adimensional de 0,33 a atividade catalítica varia do valor inicial de 1 para 0,9. Subsequentemente, as frações iniciais do leito são também completamente desativadas, ocorrendo o deslocamento axial do perfil de atividade, tal

como uma onda, tipicamente descrita como uma “onda de desativação”. É também notado que o efeito da desativação catalítica nas porções finais do leito é ínfimo, atingindo valores próximos de 0,97 na saída. Este resultado é uma consequência da hipótese de que o etanol é o principal precursor da formação de coque, pois uma vez que as concentrações dessa espécie são maiores no início do leito, a taxa de formação de coque também será e, portanto, a desativação também.

Além disso, uma vez que os valores de temperatura são mais elevados no início do leito, este efeito também contribui para uma maior desativação nessa região. A Figura 5.47 mostra a evolução temporal do perfil de temperatura axial para o Reator 1, mostrando que ocorre o movimento do perfil de temperatura axial, tal que as frações iniciais do leito atingem o valor unitário, o que corresponde ao valor da alimentação. De fato, o perfil de temperatura, para diferentes tempos de análise, desloca-se paralelamente ao perfil inicial, em função da deposição de coque no sistema.

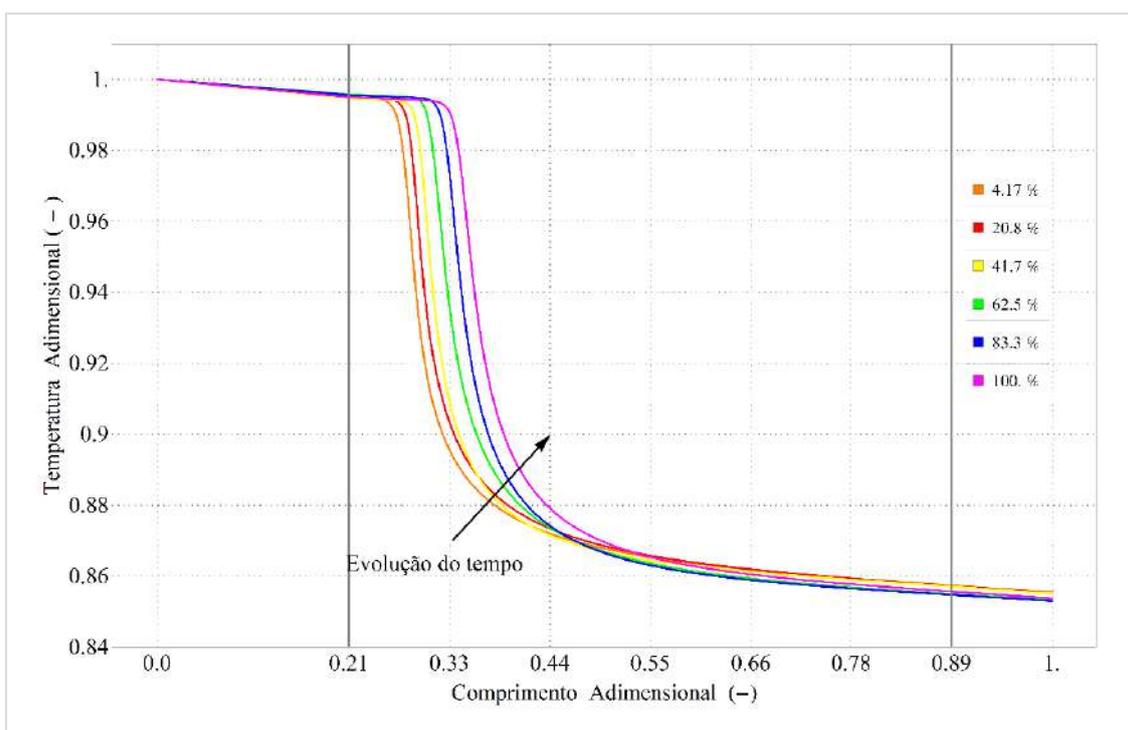


Figura 5.47 – Evolução temporal do perfil de temperatura ao longo do reator.

No que concerne a capacidade de predição dos perfis axiais de temperatura dos reatores, uma análise visual pode ser feita através das Figura 5.48, Figura 5.49, Figura 5.50 e Figura 5.51 para os reatores 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

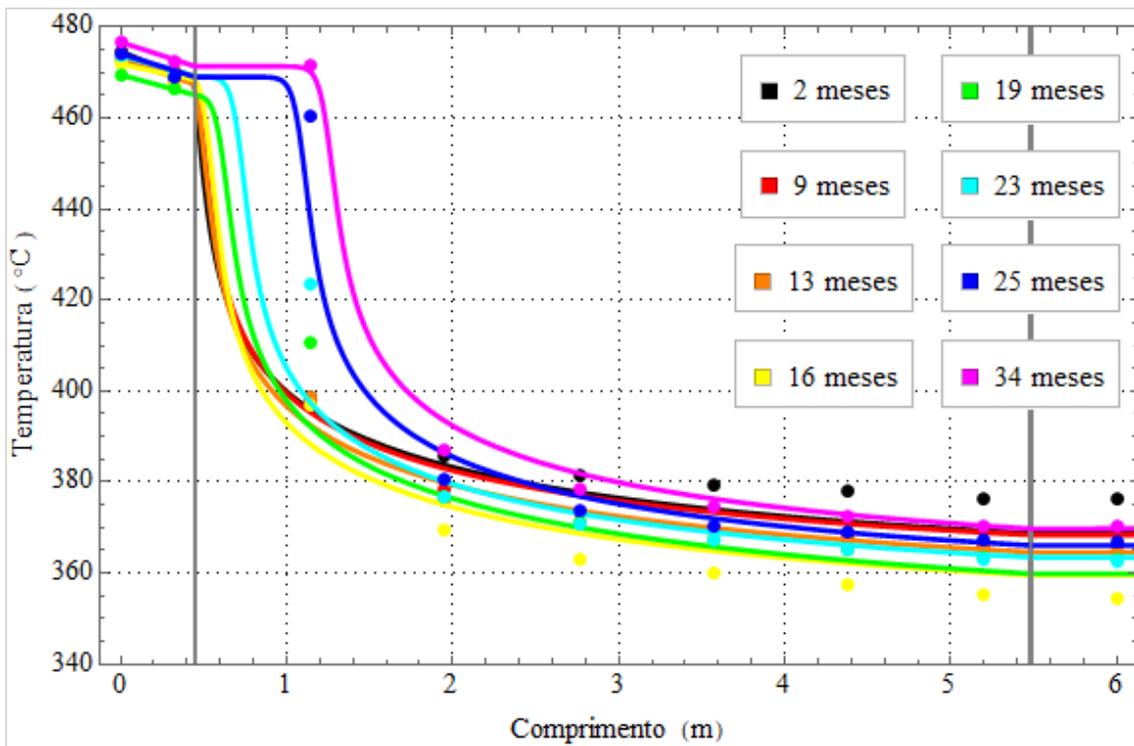


Figura 5.48 – Temperatura nos termopares do Reator 1 ao longo da campanha. (modelo: -, dados experimentais: •).

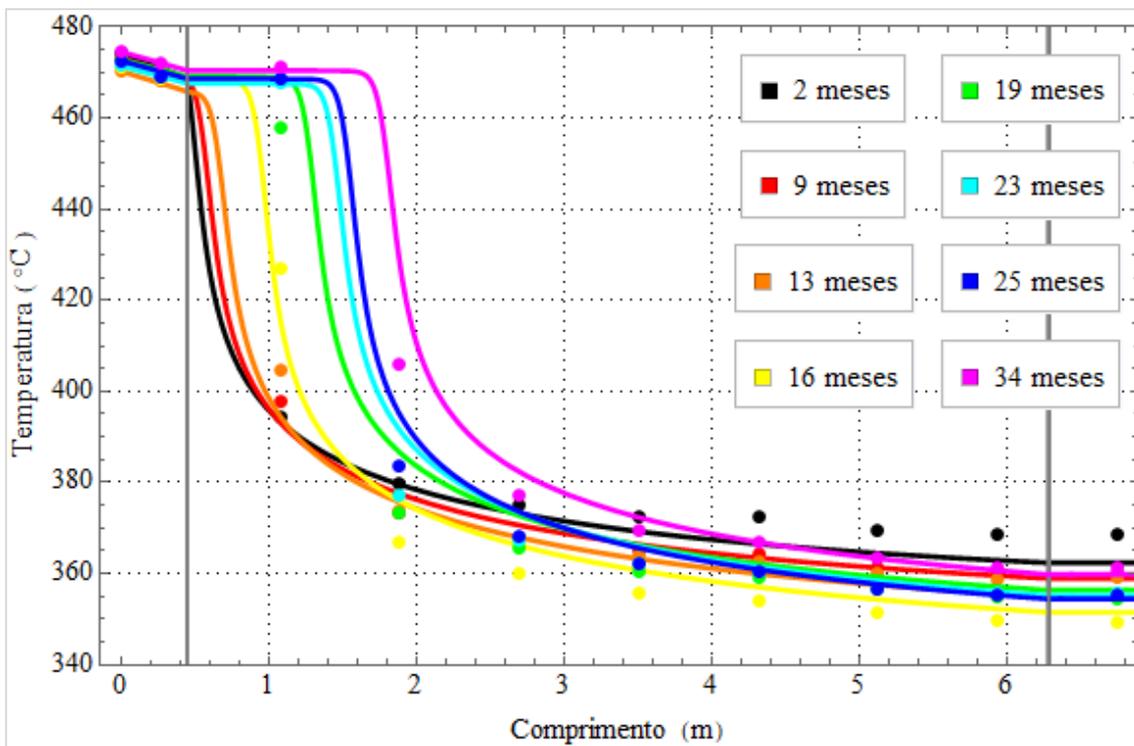


Figura 5.49 – Temperatura nos termopares do Reator 2 ao longo da campanha. (modelo: -, dados experimentais: •).

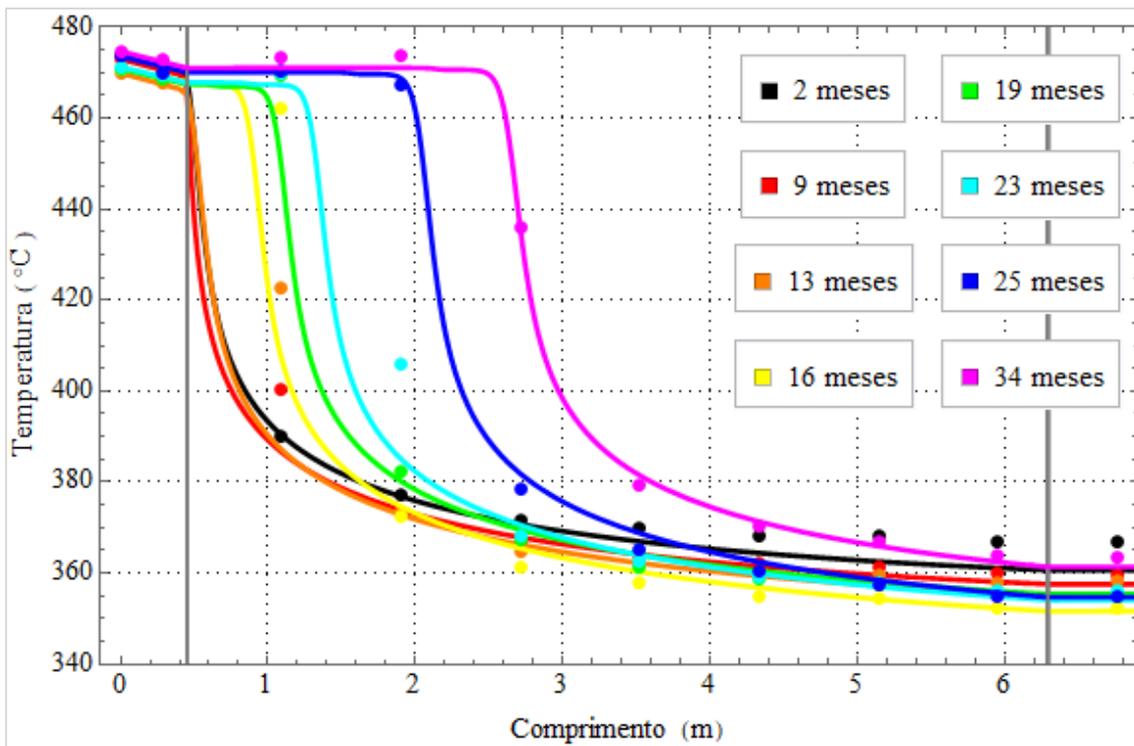


Figura 5.50 – Temperatura nos termopares do Reator 3 ao longo da campanha.
(modelo: –, dados experimentais: ●).

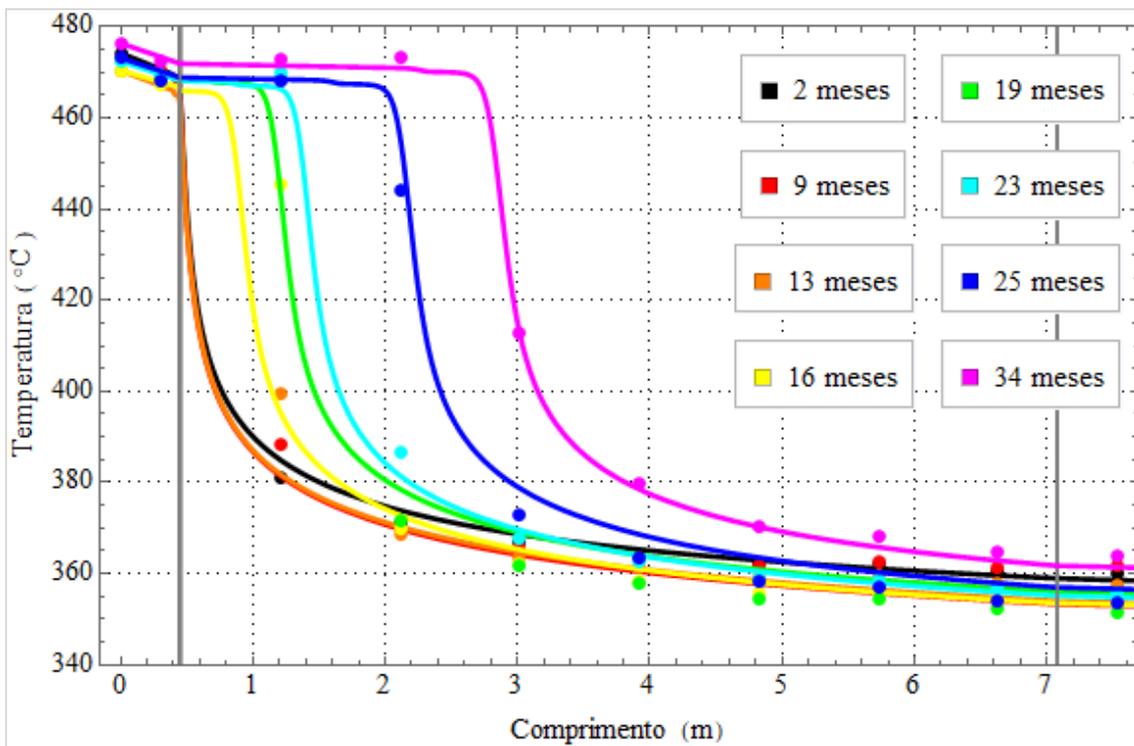


Figura 5.51 – Temperatura nos termopares do Reator 4 ao longo da campanha.
(modelo: –, dados experimentais: ●).

Uma comparação entre os dados experimentais e predição do modelo para a temperatura na Etapa III de estimação, verificou que, ao longo do tempo de campanha, o desvio médio foi de $3,2 \pm 0,5$ °C, sendo o desvio máximo igual a 34,2 °C para o terceiro termopar do Reator 3 no décimo terceiro mês de operação.

Referente à capacidade de predição da composição pelo modelo, é apresentado na Tabela 5.21, o desvio relativo médio entre o modelo e o valores observados para a fração mássica percentual de cada componente para todos os períodos analisados, além do valor médio observado para a vazão mássica de todos os componentes nos patamares usados.

Tabela 5.21 – Desvio relativo entre o predito e observado e a vazão mássica média

Espécie mês	2	9	13	16	19	23	25	34	
Espécie mês	2	9	13	16	19	23	25	34	\dot{m} [t / h]
Etanol	15,5	16,1	2,8	10,2	30,7	35,7	44,9	16,9	0,388
Etileno	6,26	2,19	0,76	4,36	6,05	1,14	8,94	8,45	22,23
Água	7,07	5,92	1,52	6,93	5,29	0,63	8,36	16,8	30,52
Etoxietano	80,4	92,5	81,5	92,5	34,8	1,17	19,1	94,2	0,056
Etanal	30,3	44,8	40,8	45,8	18,3	9,07	8,48	65,7	0,223
Hidrogênio	85,9	91,5	88,5	91,0	5,98	99,9	99,8	95,2	0,049
n-Buteno	10,5	31,8	0,25	25,9	29,0	24,9	12,9	53,9	0,117
Etano	99,2	99,3	98,8	99,2	98,5	98,6	98,6	99,5	0,104
Propanol	62,9	72,2	51,7	74,5	74,8	72,8	76,6	74,7	0,001
Propeno	17,1	37,3	2,14	32,1	43,1	36,7	12,1	66,5	0,094
Butadieno	73,8	82,4	68,9	73,5	0,99	1,78	16,9	88,2	0,062
Metano	92,6	93,8	93,4	93,3	80,2	68,9	85,1	97,7	0,060
CO	96,2	96,9	97,1	96,7	69,8	52,3	43,7	98,6	0,051
CO ₂	87,6	88,8	90,9	88,6	11,2	4,15	5,95	96,5	0,056
Butano	87,9	92,6	85,0	91,8	40,7	2,59	1,96	97,0	0,051
Propano	97,6	98,9	94,7	98,3	84,8	65,3	2,25	98,9	0,049
Metanol	90,8	94,7	90,8	93,2	81,1	63,2	99,9	98,0	0,058
Cis-2-Buteno	23,2	40,2	3,03	37,6	23,7	14,8	13,8	73,1	0,099
Trans-2-Buteno	14,0	35,7	7,97	32,1	50,1	44,8	8,76	71,4	0,089
Isobuteno	91,1	92,6	91,2	91,6	34,6	0,16	19,4	97,3	0,051

As cores utilizadas na Tabela 5.21 indicam que o ajuste do modelo aos dados experimentais são ótimo (azul), aceitáveis (vermelho), moderados (preto e itálico) e ruins (preto e negrito). Observa-se, mais uma vez, uma boa concordância para os componentes majoritários, sendo necessário adequações para os componentes minoritários.

Vale-se ressaltar que os resultados encontrados nesta etapa foram gerados por meio do uso de um modelo estacionário, sendo o perfil de atividade catalítica inicial

($a_0(z)$), obtido nesta etapa, uma condição inicial do problema transiente apresentado a seguir, utilizando o modelo dinâmico.

5.3.5 PARÂMETROS ESTIMADOS NO PROCESSO DINÂMICO

Os parâmetros estimados nesta etapa foram os parâmetros cinéticos de desativação para as duas rotas consideradas. Assim, foram estimados os fatores pré-exponenciais da desativação ($k_{0des,j}$), energias de ativação da desativação ($Ea_{des,j}$), fator pré-exponencial da atenuação da água ($K_{0des,w}$) e a entalpia de adsorção da atenuação da água ($\Delta H_{des,w}$), totalizando 6 parâmetros na Etapa IV.

A Função Objetivo utilizada foi a dos mínimos quadrados ponderados, comparando-se os valores de temperatura nas posições axiais dos termopares para cada um dos tempos de amostragem considerados (NI , número total de intervalos). Assim, a Função Objetivo é escrita como:

$$F_{OBJ}(\mathbf{a}) = \sum_{t=1}^{NI} \sum_{m=1}^{NR} \sum_{k=1}^9 \frac{(T_{k,m,t}^e - T_{k,m,t}^m)^2}{\sigma_{T_{k,m,t}}^2} \quad (5.5)$$

O problema de estimação dos parâmetros da desativação foi resolvido no mesmo ambiente computacional e seguindo o mesmo procedimento que no problema de estimação no regime estacionário. Os valores médios estimados são apresentados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 – Parâmetros cinéticos da desativação estimados

Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio	Parâmetro - [Unidade]	Valor Médio
$k_{0des,1} - [m^3 / (kg s)]$	93,69	$Ea_{des,1} - [J/mol]$	39.504,2
$k_{0des,2} - [m^3 / (kg s)]$	158,1	$Ea_{des,2} - [J/mol]$	85.333,3
$K_{0des,w} - [m^3 / kg]$	1,528	$\Delta H_{des,w} - [J/mol]$	-52.130,8

Para a realização do teste F de Fischer foi necessário o cálculo da variância de predição média ($\hat{\sigma}_m^2$) e o cálculo da variância experimental média (σ_e^2), tal que os valores obtidos foram de 8,672 e 14,109 respectivamente. Com base no número de experimentos (24) e de graus de liberdade (830), chegou-se à relação: $0,603 < F = 0,615 < 1,946$. Portanto, o modelo consegue representar a contento os dados experimentais. Outra avaliação da qualidade do ajuste foi feita através do coeficiente de

determinação (R^2). O valor encontrado no processo de estimação foi de 0,969, que representa um ajuste muito bom do modelo aos dados industriais.

Em relação à qualidade dos parâmetros estimados, inicialmente verificou-se a matriz de correlação dos parâmetros, sendo esta apresentada em escala de cores na Figura 5.52.

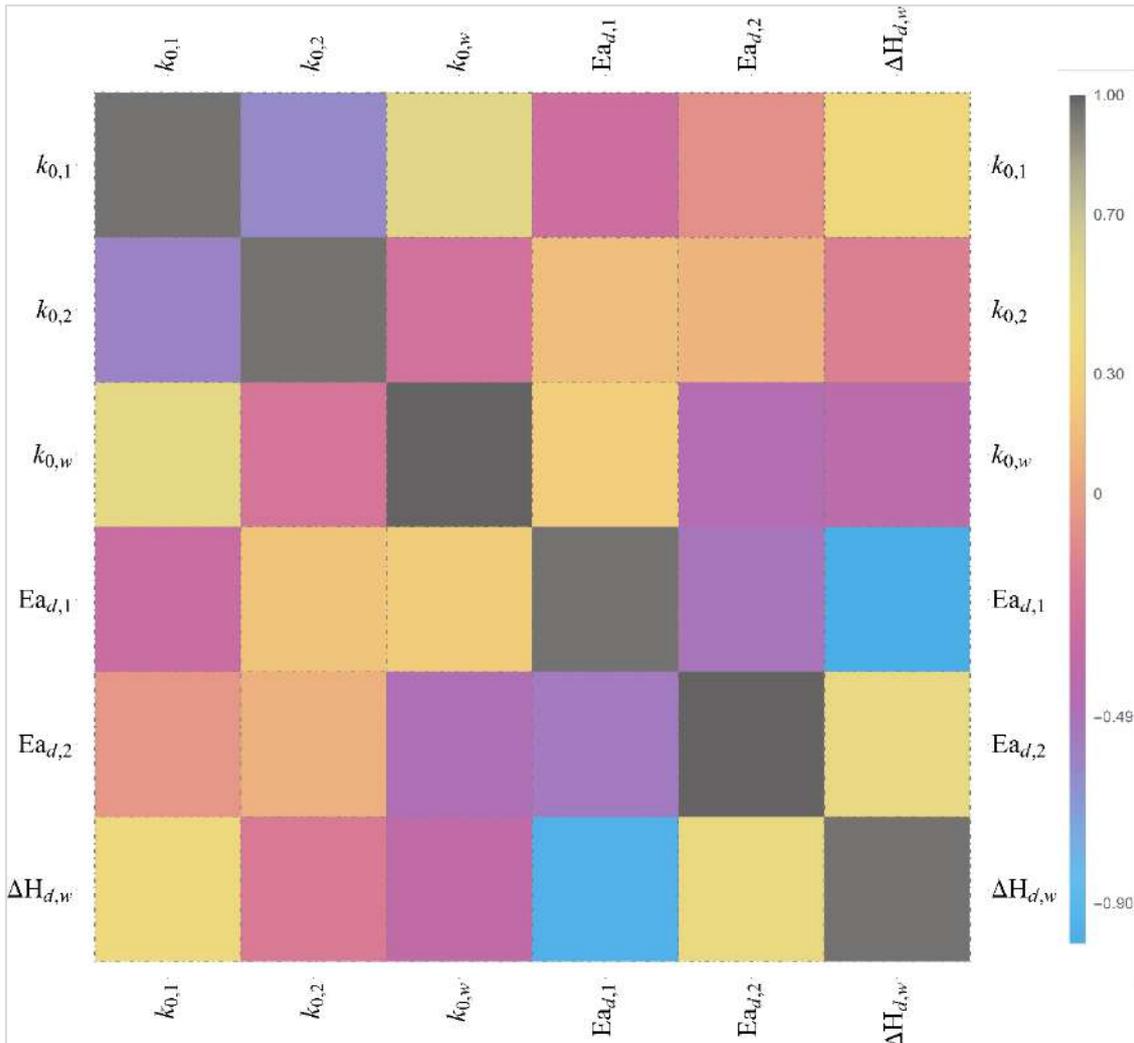


Figura 5.52 – Matriz de correlação dos parâmetros estimados.

Ao se observar a Figura 5.52 verifica-se que os parâmetros apresentam baixa correlação entre si. A correlação paramétrica média foi igual a 0,283, portanto, é possível considerar que o processo de estimação dos 6 parâmetros foi eficiente, facilitando a identificação dos diferentes efeitos no modelo. Estabelecendo um nível de confiabilidade de 95% todos os parâmetros apresentaram significância estatística, pois para esse nível de confiabilidade seus intervalos de confiança não incluíram o valor nulo. A partir do conhecimento dos desvios padrão associados à estimativa dos parâmetros e do grau de

significância paramétrica foi calculado o intervalo de confiança relativo dos parâmetros, esses valores são apresentados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23 – Intervalo de confiança dos parâmetros da desativação estimados

Parâmetro	Intervalo de Confiança Relativo (%)	Parâmetro	Intervalo de Confiança Relativo (%)
$k_{0des,1} - [m^3 / (kg \ s \ K)]$	1,920	$Ea_{des,1} - [J/mol]$	8,501
$k_{0des,2} - [m^3 / (kg \ s \ K)]$	12,691	$Ea_{des,2} - [J/mol]$	11,108
$K_{0des,w} - [m^3 / kg]$	6,084	$\Delta H_{des,w} - [J/mol]$	10,800

Calculando como os erros paramétricos se propagam e viram erros de predição é possível definir os intervalos de confiança de predição do modelo e, portanto, avaliar a qualidade das previsões realizadas. Esses intervalos são usados para detectar pontos experimentais suspeitos (*outliers*), que não podem ser explicados, além de definir a faixa em que o modelo e a medida experimental são equivalentes do ponto de vista estatístico, definindo assim a região de validade do modelo. Assumindo um nível de confiança de 95%, a média do intervalo de confiança de predição relativo para o perfil de temperatura é de 1,3%.

A seguir são apresentados os resultados obtidos durante a campanha do leito catalítico até sua primeira regeneração, envolvendo perturbações nas condições operacionais ao longo do tempo e o efeito da desativação catalítica, que foi predito pelo modelo proposto na Seção 4.3.3 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** As condições operacionais selecionadas e simuladas correspondem a um certo número de dias úteis de operação da planta, desconsiderando dados de planta parada. Esse período produtivo foi dividido uniformemente em 24 intervalos de operação, logo, cada intervalo de operação corresponde a uma quantidade de dias úteis (patamares). Para as condições operacionais e as variáveis de resposta mensuráveis foram considerados valores médios em cada um dos 24 intervalos (patamares).

Para cada reator, as Figura 5.53, Figura 5.54, Figura 5.55 e Figura 5.56 apresentam a evolução temporal das medições de temperatura em cada um dos termopares distribuídos axialmente no leito catalítico, contendo os resultados preditos pelo modelo (linhas) e os dados experimentais (pontos) para todo o tempo de campanha considerado.

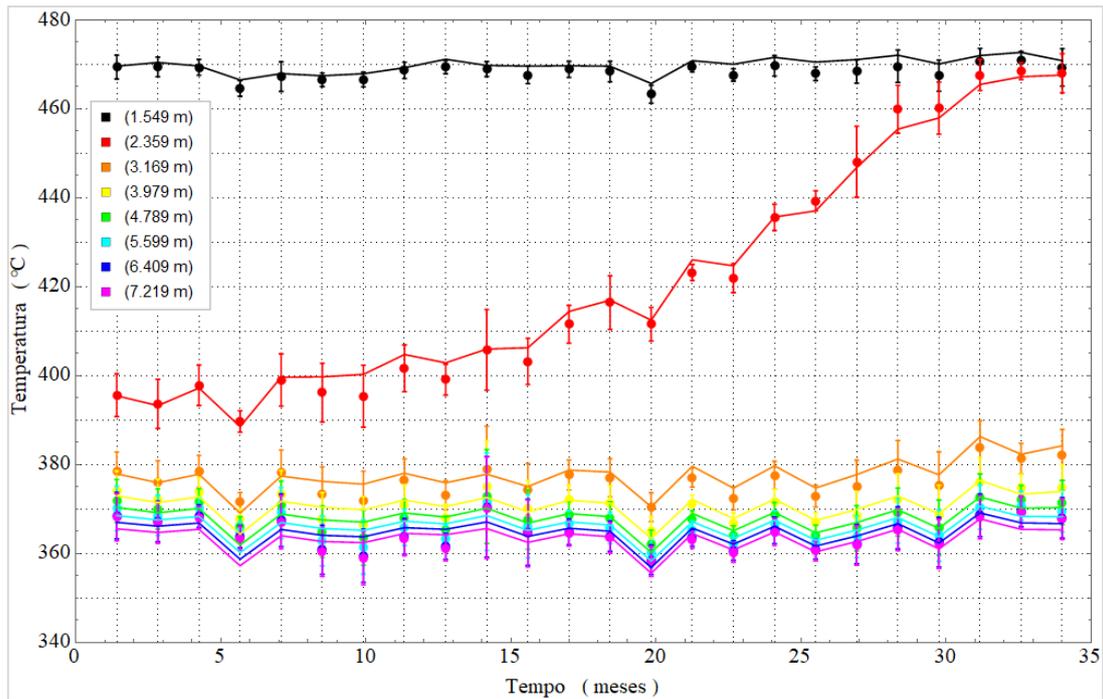


Figura 5.53 – Evolução temporal da temperatura nos termopares do Reator 1 (modelo: –, dados experimentais: ●).

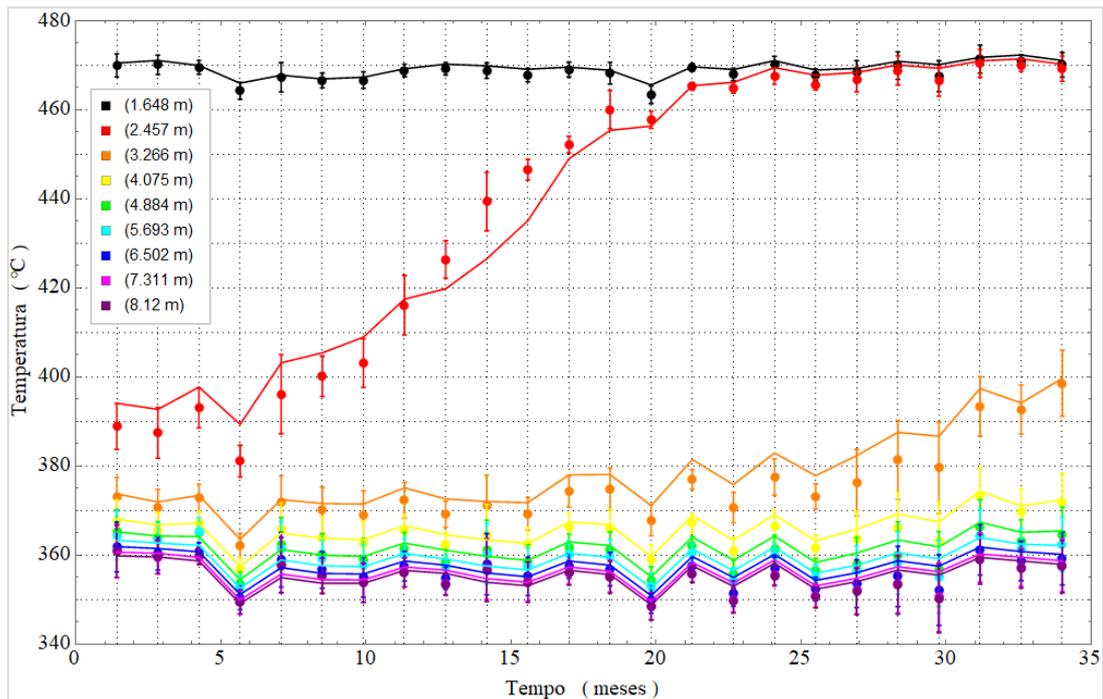


Figura 5.54 – Evolução temporal da temperatura nos termopares do Reator 2 (modelo: –, dados experimentais: ●).

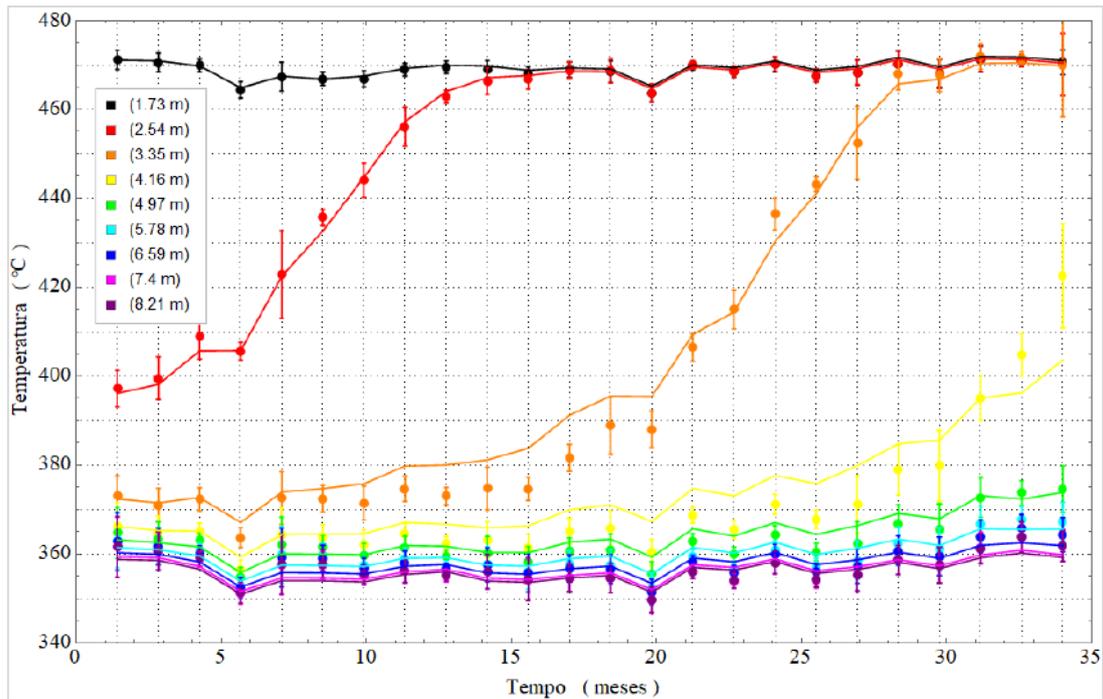


Figura 5.55 – Evolução temporal da temperatura nos termopares do Reator 3 (modelo: –, dados experimentais: ●).

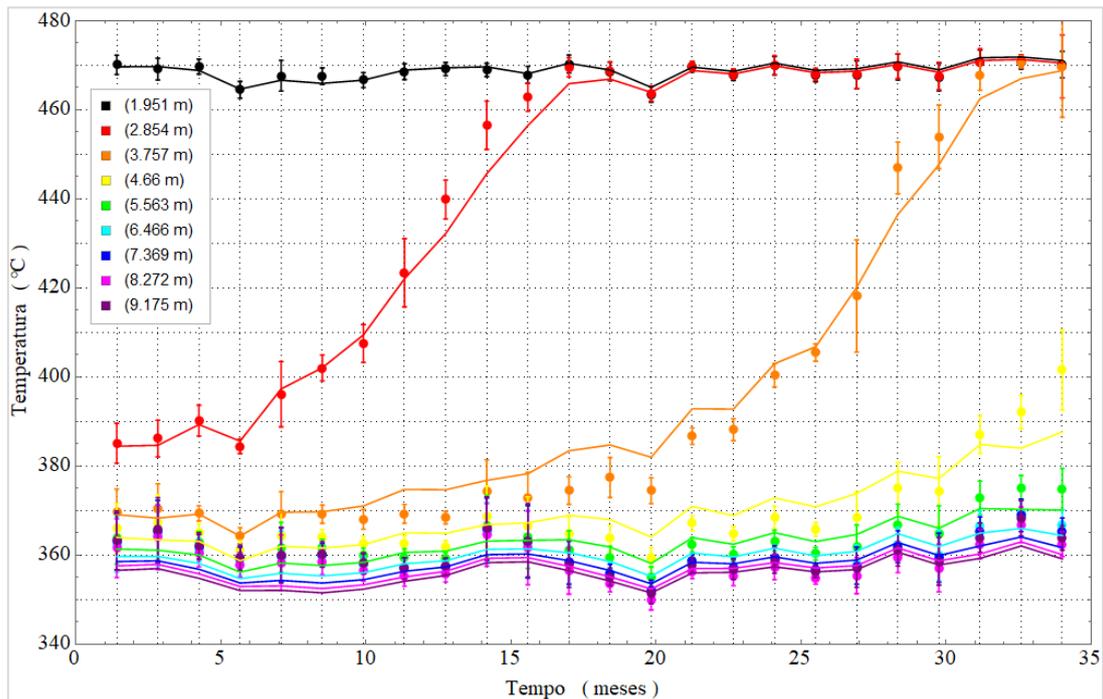


Figura 5.56 – Evolução temporal da temperatura nos termopares do Reator 4 (modelo: –, dados experimentais: ●).

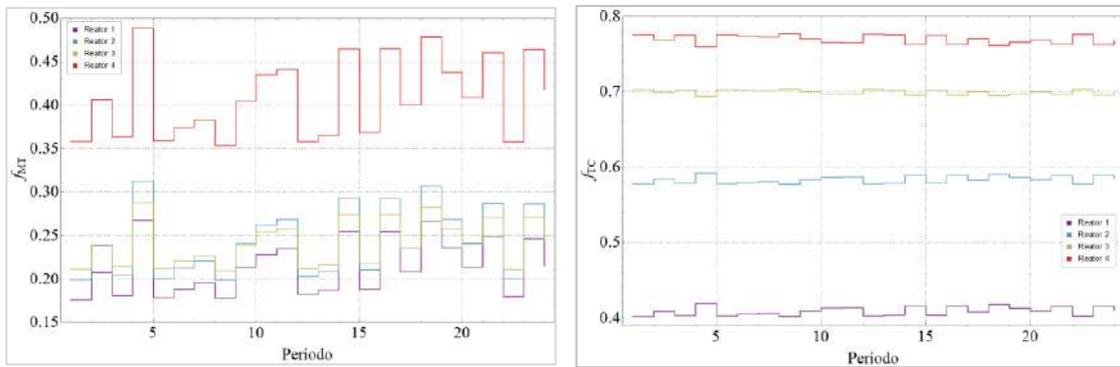
Ao examinar as Figura 5.53, Figura 5.54, Figura 5.55 e Figura 5.56 é possível perceber que os resultados preditos pelo modelo apresentam boa acurácia aos dados experimentais, sendo capaz de prever a evolução dinâmica dos termopares nas distintas

24 condições operacionais. É importante ressaltar que os valores dos dados experimentais de temperatura também foram obtidos através do cálculo da média temporal no mesmo intervalo de tempo considerado para as variáveis de entrada do modelo.

Como consequência da desativação catalítica, verifica-se que os valores de temperatura dos termopares localizados mais próximos ao início do leito catalítico apresentam uma tendência de aumento, de maneira que ocorre uma completa desativação em certas posições axiais do leito, uma vez que o valor medido de temperatura alcança o valor da temperatura de alimentação. Essa completa desativação ocorre para o termopar 2 nos reatores 1 e 2 e nos termopares 2 e 3 para os reatores 3 e 4. Com base na evolução da temperatura axial média é possível afirmar que o reator que sofre maior desativação é o terceiro, seguido do quarto, segundo e primeiro. O termopar 1 encontra-se na interseção entre as camadas de inerte inicial e o leito catalítico, em que não ocorre reação, sendo que o desvio dos seus valores em relação à temperatura de alimentação deve-se ao fato da expansão do gás na camada de inerte inicial, o que reduz a temperatura da carga. Além disso, os termopares nas posições finais praticamente não sofrem efeitos da desativação.

Em função das perturbações realizadas nas variáveis de entrada, o perfil de temperatura também se modifica. Verifica-se que, quanto mais próximo o termopar está do início do leito, maior também é a amplitude da resposta à perturbação, o que mostra maior sensibilidade dos termopares no início do leito em relação às variáveis de entrada. De fato, as alterações nas condições operacionais afetam o sistema reacional, que apresentam maior extensão nas posições iniciais do leito, levando a respostas mais evidentes nessas posições. Ademais, ao passo que, por exemplo, o termopar 2 é desativado, as respostas do termopar 3 frente às perturbações passam a ser maiores do que as respostas do termopar 2, em consequência das reações praticamente deixarem de se processar nas posições axiais iniciais do leito. Existem alguns pontos em que os desvios para as temperaturas dos termopares são maiores, como, por exemplo, para o período 4. Verifica-se que, neste ponto, a vazão mássica de etanol e vapor atingiram seus valores mínimos, mostrando que os parâmetros estimados para o modelo apresentam limitação de extrapolação para essa condição operacional. Atribui-se tal responsabilidade para os fatores de correção da resistência externa à transferência de massa e calor (DEMUNER *et al.*, 2019). Na Figura 5.57 apresenta a evolução temporal desses fatores, mostrando a

influência das variáveis de entrada e os valores que foram calculados com a correlação proposta.



Fator para a Transferência de massa

Fator para a Transferência de calor

Figura 5.57 – Efeito das perturbações operacionais nos fatores de correção.

Na Figura 5.58 mostra a relação desses fatores com os números adimensionais nas condições de alimentação. Valores diferentes para números adimensionais resultam da influência das variáveis de entrada. Por exemplo, conforme a vazão da corrente de alimentação de etanol muda, a velocidade de entrada do reator também muda e, conseqüentemente, o número de Reynolds. Além disso, se a temperatura de entrada e a mudança de pressão, as propriedades físicas e de transporte variam, afetando os números de Schmidt e Prandtl.

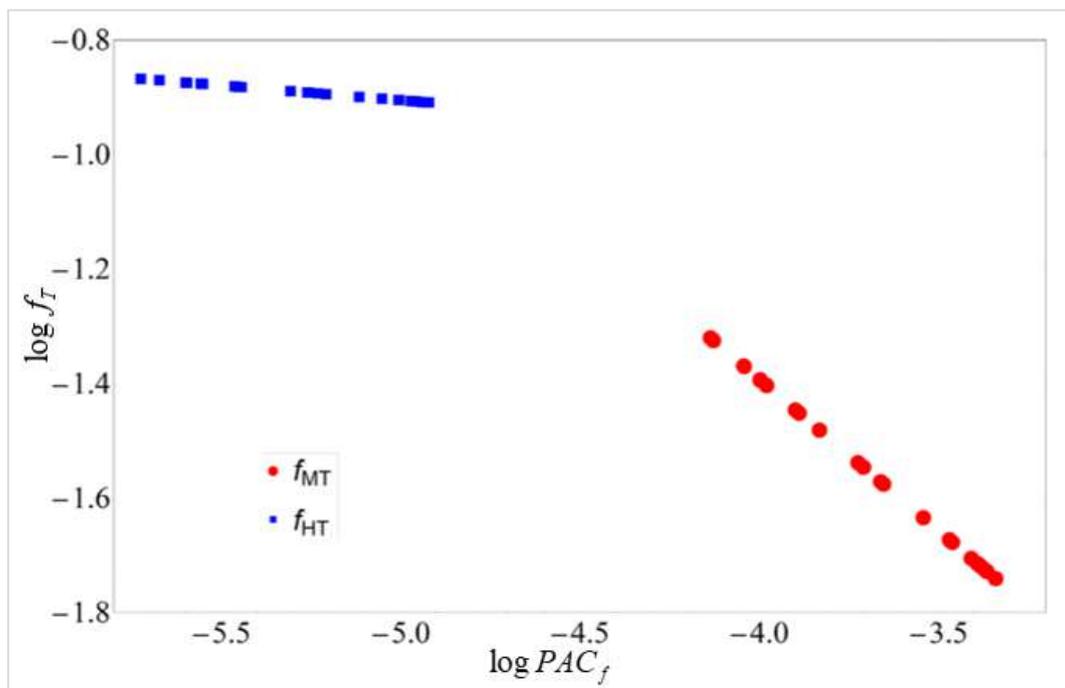


Figura 5.58 – Fatores de correção de transferência de calor e massa em cada intervalo de tempo, como uma função de números adimensionais nas condições de alimentação.

Por fim, é apresentado na Figura 5.59 a comparação entre o modelo e os dados experimentais para a pressão total ao final da seção de reação.

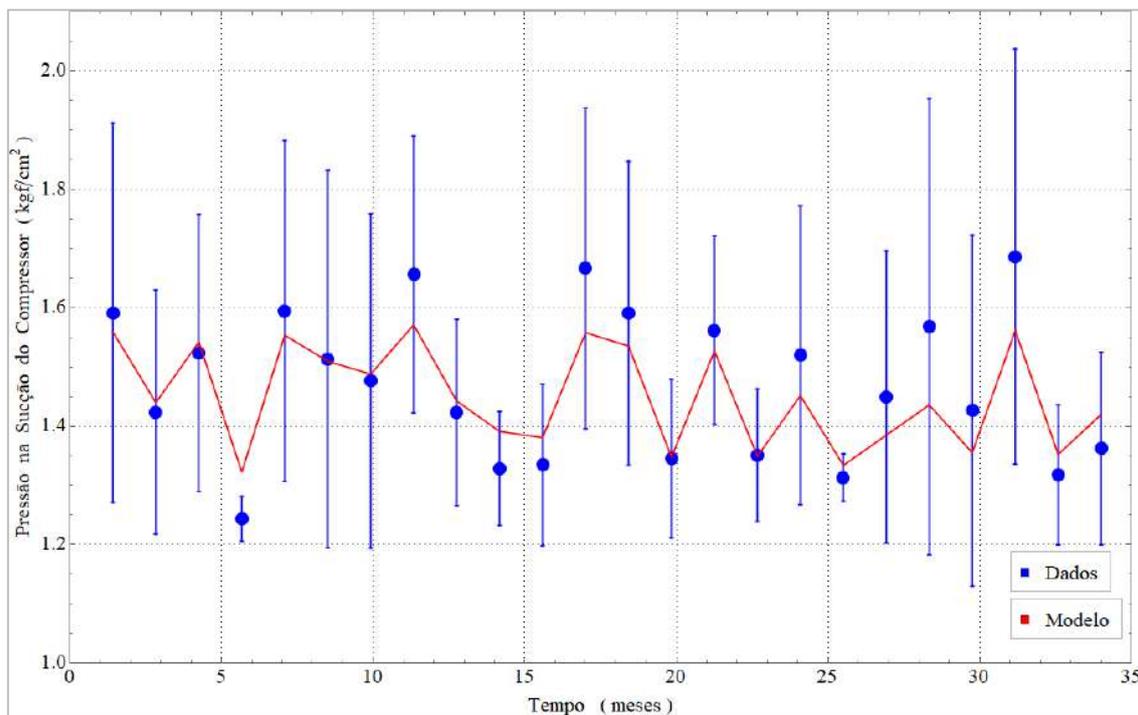


Figura 5.59 – Comparação para a pressão total na saída da seção de reação.

Os resultados alcançados e ilustrados na Figura 5.59 são muito satisfatórios, pois o modelo proposto apresenta uma excelente concordância com os dados experimentais no que se refere à pressão total na saída da seção de reação, tendo um único ponto fora do intervalo de confiança (Período 4), momento em que a planta se encontrava em baixa carga operacional.

5.4 VALIDAÇÃO DO MODELO INDUSTRIAL

5.4.1 REGIME ESTACIONÁRIO

Após a etapa de estimação dos parâmetros, a fim de analisar a capacidade de previsão do modelo em condições diferentes das utilizadas para o ajuste, o modelo foi testado sob sete novas condições operacionais do processo em escala industrial, não utilizadas na etapa de estimação. Além disso, o modelo também foi testado com dados de planta piloto do trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) buscando a comparação do perfil axial de temperatura e composição de saída.

a) Planta Industrial (FASE 1)

Para a validação do modelo, sete condições operacionais da planta industrial em estado estacionário foram consideradas, sendo diferentes das condições utilizadas na etapa de estimação, denominadas de Períodos 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10. Esses períodos também estão próximos da data de partida da planta, de modo que a desativação catalítica pode ser considerada moderada. Esses períodos são temporalmente subsequentes, mas apresentam uma grande variação na vazão total de etanol virgem processado; além disso, também são posteriores aos períodos 1, 2 e 3 utilizados na Etapa I de estimação, como pode ser visto na Figura 5.60.

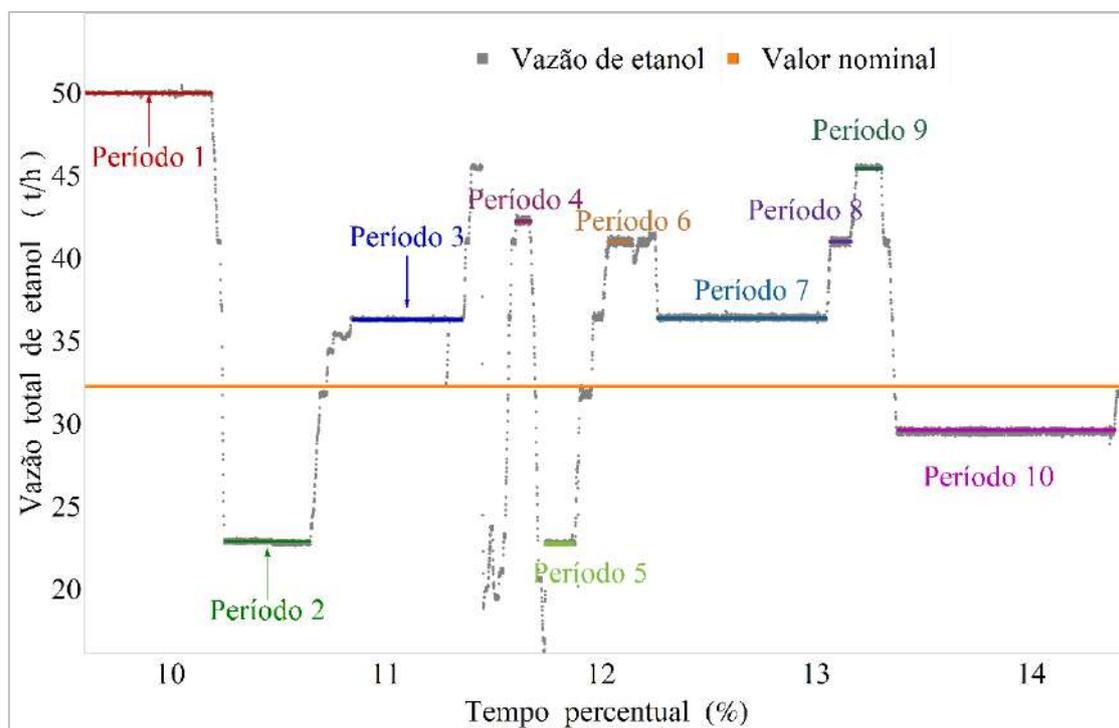


Figura 5.60 – Condições operacionais para estimação e validação.

Na comparação com os dados da planta, avaliou-se a capacidade de previsão do modelo em relação ao perfil axial de temperatura e em relação à composição química na saída. É apresentado na Tabela 5.24 o erro relativo médio para um determinado período operacional e o erro relativo máximo e mínimo para um determinado reator, considerando todos os sete períodos de validação.

Analisando os erros calculados e apresentados na Tabela 5.24, é possível observar que os erros relativos são inferiores a 4%, o equivale a um desvio médio de $4,3 \pm 1,1$ °C,

sendo o desvio máximo igual a 15,7 °C (no Período 5 para o Reator 2), indicando a excelente concordância dos valores previstos do modelo com dados industriais.

Tabela 5.24 – Validação do perfil axial de temperatura

	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
ER Médio - Período 4 (%)	0,560	1,196	0,246	0,242
ER Médio - Período 5 (%)	0,635	0,700	0,493	0,550
ER Médio - Período 6 (%)	1,646	1,189	0,491	0,778
ER Médio - Período 7 (%)	0,305	0,611	0,379	0,842
ER Médio - Período 8 (%)	0,798	0,493	0,576	0,290
ER Médio - Período 9 (%)	0,656	0,327	0,844	0,465
ER Médio - Período 10 (%)	0,449	0,377	0,415	0,704
ER máx. (%)	2,545	3,376	2,282	2,267
ER mín. (%)	0,002	0,061	0,001	0,021

Com relação à capacidade de previsão da composição pelo modelo, um erro relativo é apresentado na Tabela 5.25 em um determinado período de operação para cada um dos componentes.

Tabela 5.25 – Validação da composição química

	Etanol	Etileno	Água	DEE	Etanal	Butenos	Etano	Propeno
P 4 (%)	-38,1	-3,5	1,4	65,5	1,6	9,6	14,0	16,5
P 5 (%)	39,2	6,3	-3,3	51,4	-6,2	11,1	9,8	8,4
P 6 (%)	-38,1	8,6	-4,3	46,7	-2,6	8,9	13,3	0,8
P 7 (%)	-53,3	-2,3	1,0	44,8	-7,2	10,4	9,0	4,6
P 8 (%)	-3,1	0,7	-0,4	46,7	-3,3	11,8	12,6	5,5
P 9 (%)	-55,8	0,0	0,0	42,2	-6,6	13,3	9,6	7,7
P 10 (%)	-5,0	-2,4	0,9	48,6	-5,0	5,5	11,2	-2,3

Examinando a Tabela 5.25, pode-se observar que o maior erro relativo está relacionado ao DEE (etoxietano) no Período 4, de modo que, em termos absolutos, representa um desvio de 10^{-5} na fração molar. O maior erro relativo para o etileno foi de 8,6% e para o etanol, 55,8%, que em termos absolutos é da ordem de 10^{-2} e 10^{-4} na fração molar, respectivamente. Observa-se que os valores previstos pelo modelo em qualquer período apresentam valores muito próximos aos observados na planta industrial, demonstrando uma boa acurácia nas condições extrapoladas daquelas utilizadas no processo de estimação. Portanto, o modelo também é capaz de prever as composições na saída do processo.

b) Planta piloto (FASE 2)

O trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) foi utilizado para avaliar a capacidade de predição do modelo proposto em diferentes escalas, uma vez que esse estudo da literatura se refere à uma planta piloto usada na desidratação catalítica de etanol. Maiores detalhes sobre as condições operacionais para a simulação dessa planta podem ser encontrados em MAIA *et al.* (2016), sendo as principais: $T = 438 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 1,2 \text{ atm}$ e $F_f = 1,3 \text{ kg/h}$.

A comparação com os dados experimentais foi realizada em relação ao perfil de temperatura axial, conversão de etanol e fração molar do etileno em base seca. Na Figura 5.61 é ilustrada a comparação do perfil de temperatura axial entre o modelo proposto neste trabalho, o modelo proposto por KAGYRMANOVA *et al.* (2011) e dados experimentais da planta piloto.

Observando a Figura 5.61, verifica-se que o modelo proposto fornece um melhor ajuste aos dados experimentais do que o modelo proposto por KAGYRMANOVA *et al.* (2011), especialmente no final do reator. O desvio médio alcançado pelo modelo proposto neste trabalho foi de $0,53 \text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto o desvio máximo para o último termopar foi de $-1,83 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mostrando uma excelente previsão para o perfil de temperatura. O modelo apresentado na literatura alcançou um desvio médio $5,25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e um máximo de $6,05 \text{ }^{\circ}\text{C}$, também para o último termopar.

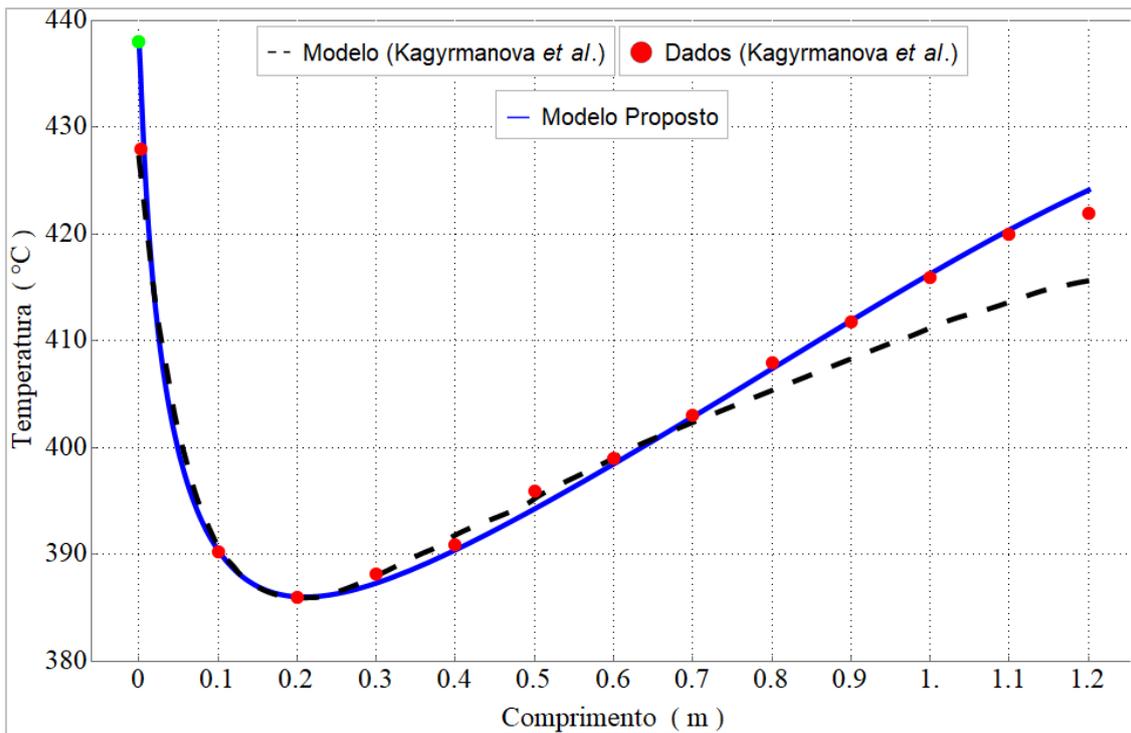


Figura 5.61 – Comparação entre o modelo proposto, os resultados experimentais e teóricos da literatura para o perfil axial de temperatura no estado estacionário.

Os valores para a conversão de etanol e a fração molar de etileno em base seca são apresentados na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 – Comparação da conversão e fração molar de etileno em base seca

	Modelo (Kagymanova <i>et al.</i>)	Dados experimentais (Kagymanova <i>et al.</i>)	Modelo proposto
$X_{C_2H_5OH}(\%)$	98,5	98,9	98,9
$S_{C_2H_4}(\%)$	98,8	98,6	98,6

Ao analisar a Tabela 5.26, podemos observar um ajuste perfeito em relação à composição química dos principais componentes e, mais uma vez, o modelo proposto apresentou melhor adesão aos dados experimentais do que o modelo proposto no trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011), possivelmente devido às diferentes premissas simplificadoras.

5.4.2 REGIME DINÂMICO

Após todas as quatro etapas de estimação, o modelo proposto foi testado em todos os 428 patamares obtidos a partir do procedimento de reconciliação de dados. Portanto, tem-se o objetivo de avaliar a capacidade de predição do modelo proposto em todas as

campanhas analisadas, principalmente após procedimentos de regeneração ou troca dos leitos catalíticos. Vale ressaltar a possibilidade de verificar na Figura 5.45, da Seção 5.4.2.c, os instantes de partida da planta, reestruturação dos leitos e o período de cada uma das quatro campanhas que foram validadas nesta FASE 3.

Para a comparação entre os resultados obtidos pelo modelo e os dados experimentais, algumas variáveis foram selecionadas, sendo essas: o perfil de temperatura axial dos reatores e a vazão mássica dos componentes na saída da seção de reação.

No que concerne a comparação entre os valores predito e observado para cada termopar presentes nos reatores, uma análise visual pode ser feita através da observação da Figura 5.62 até a Figura 5.63, relativos aos Reatores 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

É possível verificar maiores desvios entre os valores preditos e observados em determinados termopares. Esses termopares estão presentes nas regiões iniciais do leito no qual a influência da desativação catalítica é mais significativa, ou seja, da segunda à quarta posição em relação à entrada. Além disso, é observável o efeito da desativação catalítica a partir da dispersão dos valores das temperaturas em tais termopares.

É importante ressaltar que o primeiro termopar se encontra na camada de inerte do leito. Ademais, mudanças significativas para os valores dos termopares nas posições finais do leito não são perceptíveis.

Para algumas condições operacionais não houve convergência numérica do modelo implementado, isso resultou em temperaturas em todos os termopares iguais a temperatura de alimentação. Essas condições representam um número inferior a 1% do total de patamares simulados.

A partir dos resultados apresentados é crível afirmar que, para se obter desvios em relação aos dados observados equivalentes aos verificados com atividade catalítica elevada, aperfeiçoamentos do modelo dinâmico de desativação e sua condição inicial ainda se fazem necessários.

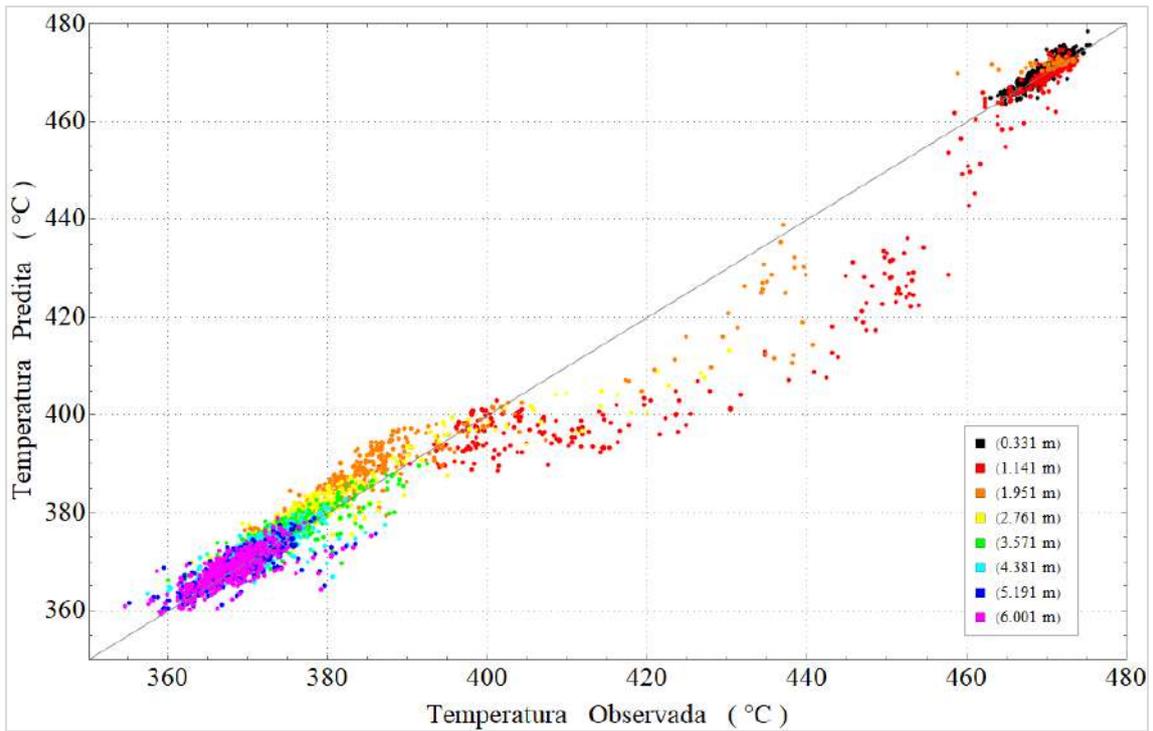


Figura 5.62 – Comparação entre o predito e observado para o perfil de temperatura em todo o tempo de campanha para o Reator 1.

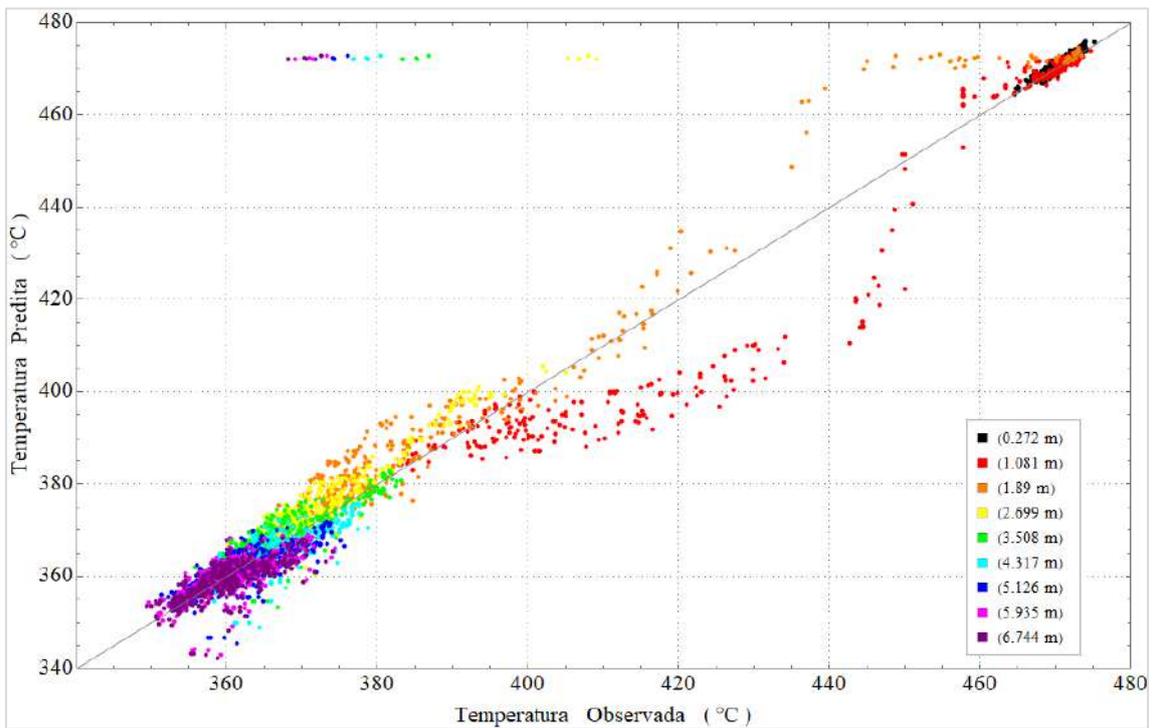


Figura 5.63 – Comparação entre o predito e observado para o perfil de temperatura em todo o tempo de campanha para o Reator 2.

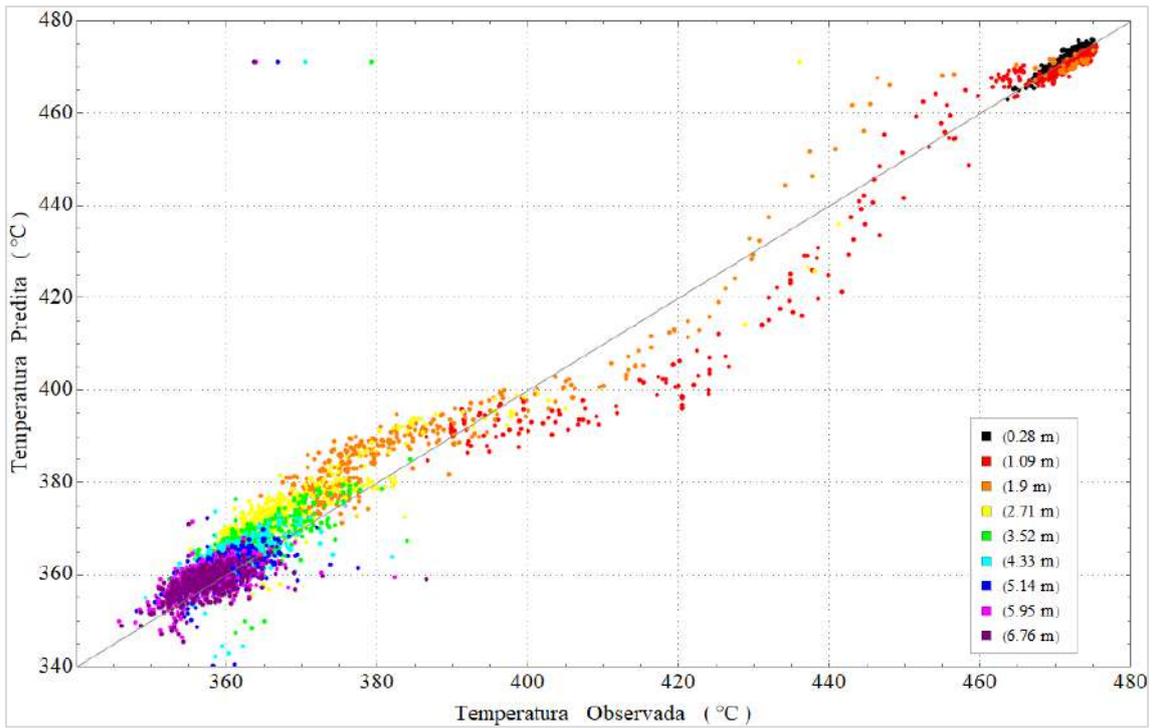


Figura 5.64 – Comparação entre o predito e observado para o perfil de temperatura em todo o tempo de campanha para o Reator 3.

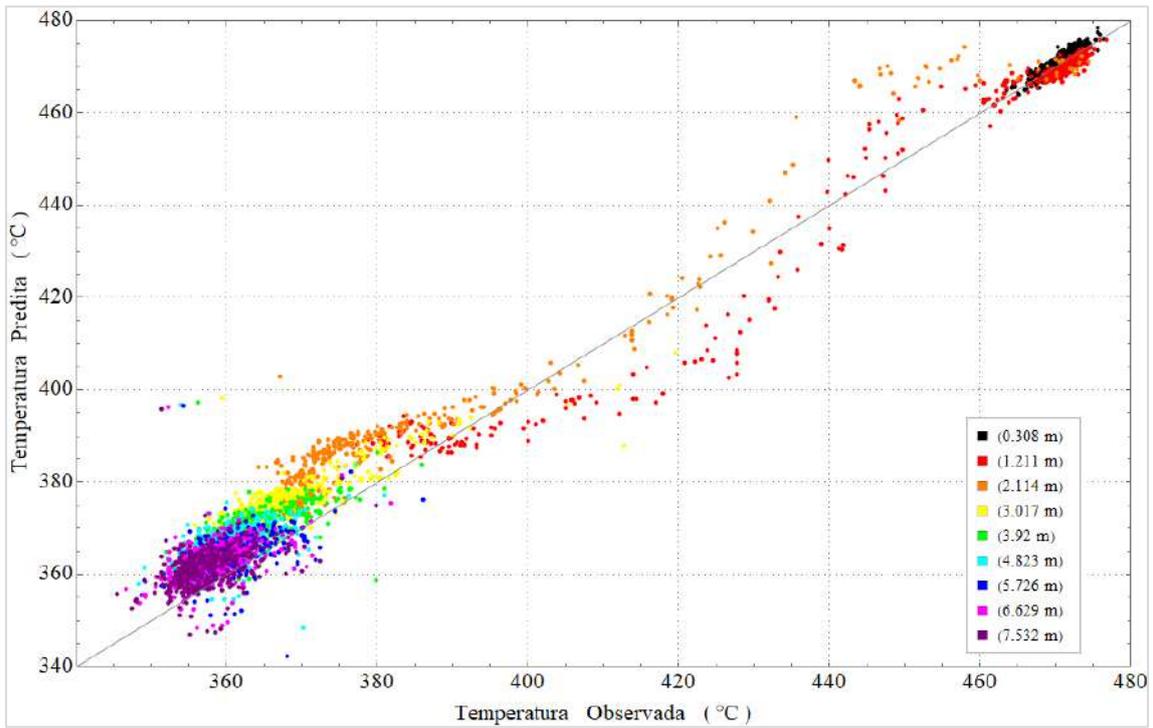


Figura 5.65 – Comparação entre o predito e observado para o perfil de temperatura em todo o tempo de campanha para o Reator 4.

Para um melhor entendimento do efeito da desativação na perda de desempenho do modelo, uma análise do desvio absoluto entre as temperaturas observadas e previstas pelo modelo ao longo de todas as campanhas pode ser observado nas Figura 5.66, Figura 5.67, Figura 5.68 e Figura 5.69.

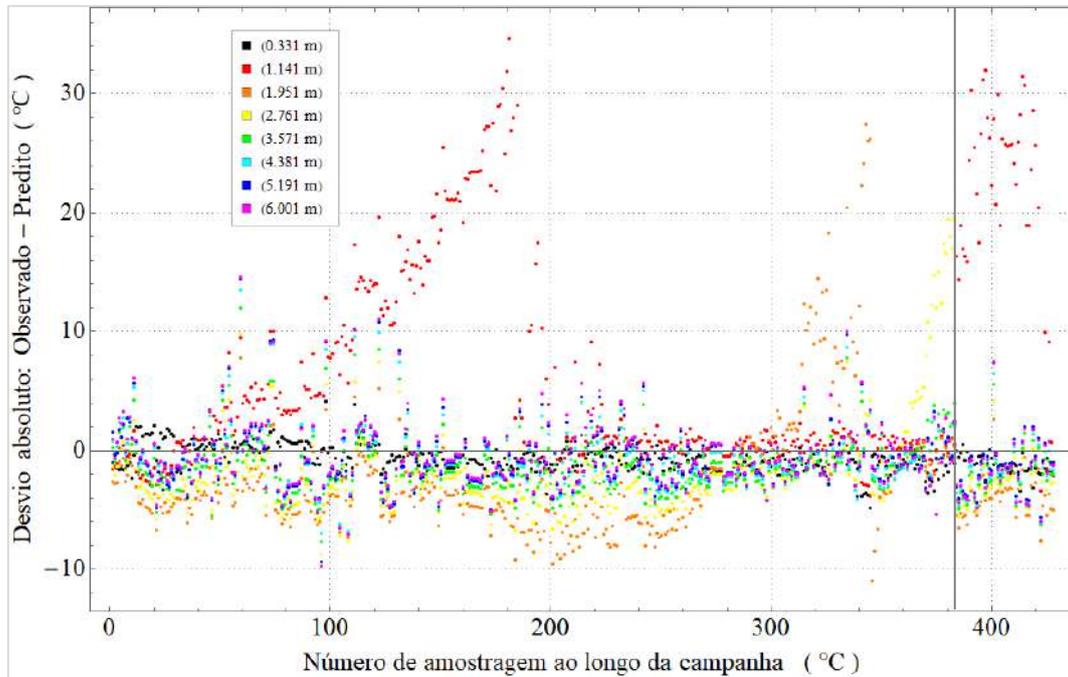


Figura 5.66 – Desvio absoluto entre as temperaturas observadas e previstas em todo o tempo de campanha para o Reator 1.

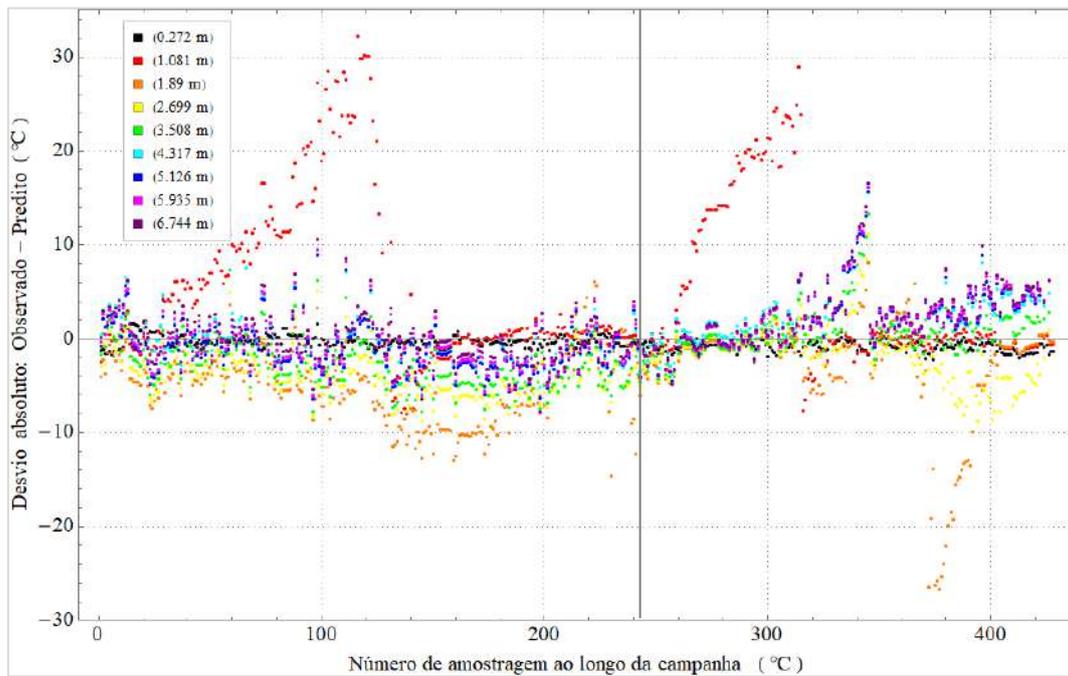


Figura 5.67 – Desvio absoluto entre as temperaturas observadas e previstas em todo o tempo de campanha para o Reator 2.

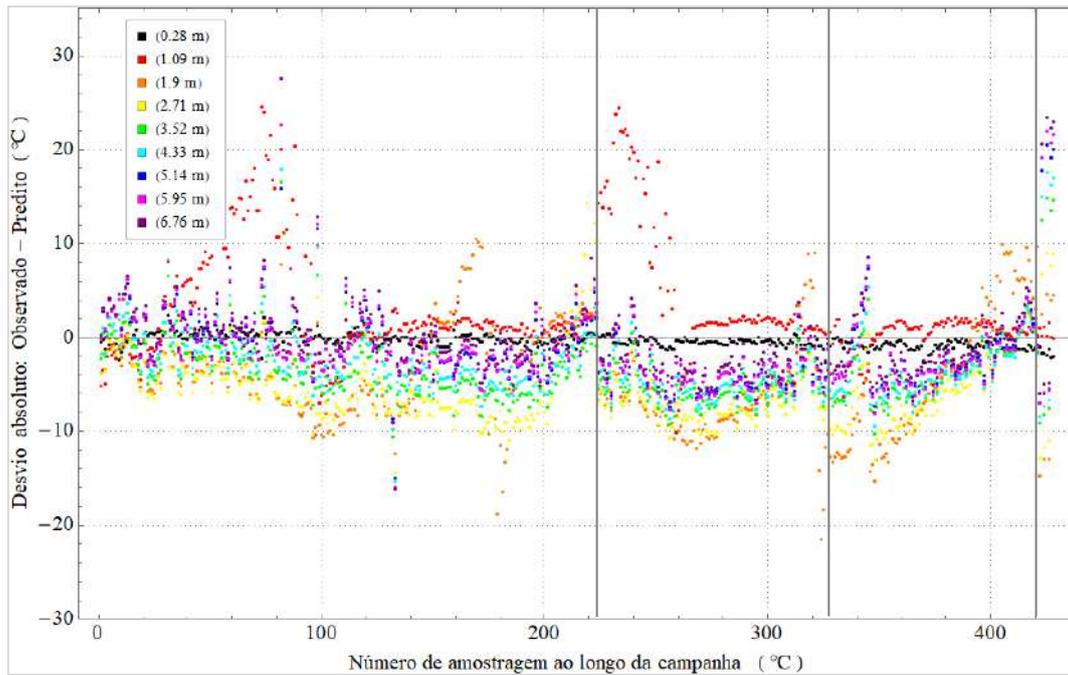


Figura 5.68 – Desvio absoluto entre as temperaturas observadas e previstas em todo o tempo de campanha para o Reator 3.

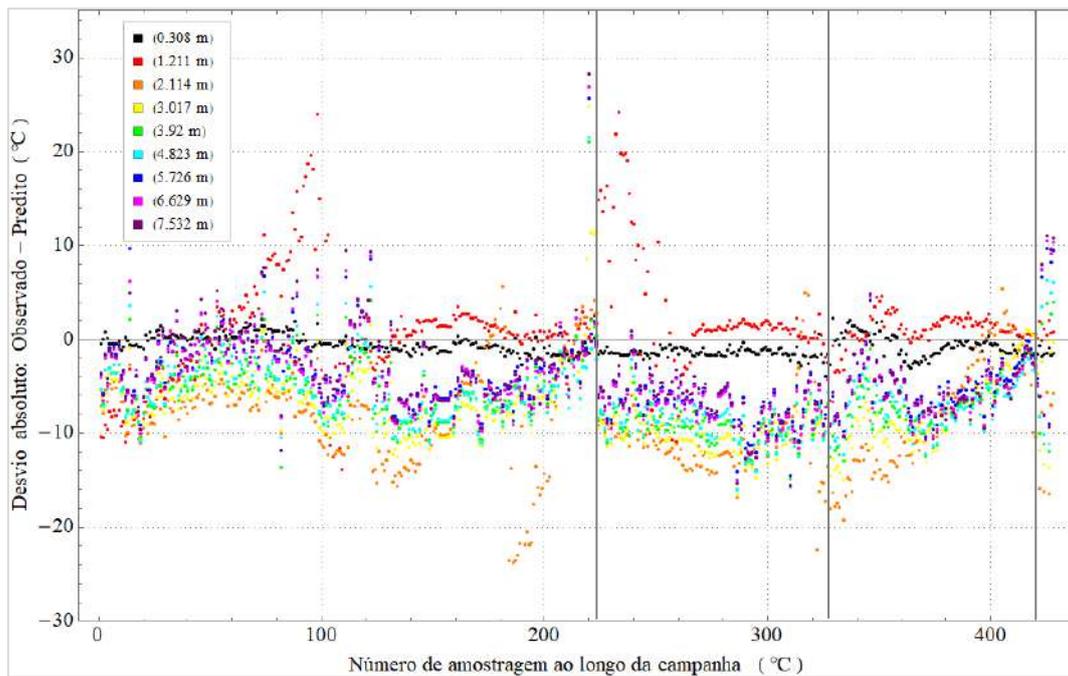


Figura 5.69 – Desvio absoluto entre as temperaturas observadas e previstas em todo o tempo de campanha para o Reator 4.

Vale ressaltar que as linhas verticais em cinza representam os instantes após as regenerações dos leitos, sendo esses os patamares de número 384 para o Reator 1, 243 para o Reator 2 e, 224, 327 e 421 para os Reatores 3 e 4, totalizando 6 campanhas no período avaliado.

Nota-se ao analisar as Figura 5.66, Figura 5.67, Figura 5.68 e Figura 5.69 que nos instantes após a regeneração dos leitos os desvios absolutos obtidos reduzem significativamente e, portanto, os maiores desvios se apresentam de maneira periódica.

Uma outra constatação refere-se à persistência do sinal dos desvios absolutos para cada termopar ao longo do tempo de campanha. Em outros termos, há termopares que apresentam valores observados maiores que preditos e, portanto, desvio positivo, em praticamente todo o período analisado, assim como o oposto é verídico (desvios negativos). Isto mostra um erro bruto de predição consistente, sistemático e tendencioso.

Na Tabela 5.27 é apresentado os erros absolutos de predição para todos os reatores em termos médios para cada termopar e máximo ao longo de todo tempo de campanha, desconsiderando as condições operacionais não convergidas (aproximadamente 1% das condições).

Tabela 5.27 – Erros absolutos de predição para o perfil de temperatura axial

	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
EA Médio – Termopar 1 (°C)	1,07	0,69	0,65	1,06
EA Médio – Termopar 2 (°C)	7,15	6,23	4,14	3,66
EA Médio – Termopar 3 (°C)	4,48	4,85	6,05	8,97
EA Médio – Termopar 4 (°C)	3,30	4,07	6,27	7,84
EA Médio – Termopar 5 (°C)	2,29	3,39	4,65	6,88
EA Médio – Termopar 6 (°C)	2,03	3,26	4,12	6,76
EA Médio – Termopar 7 (°C)	2,01	3,37	3,37	5,01
EA Médio – Termopar 8 (°C)	2,05	3,41	3,50	5,41
EA Médio (°C)	3,05	3,63	3,99	5,64
EA Máximo (°C)	34,6	32,2	27,6	44,7
Desvio padrão (°C)	4,21	8,02	5,02	4,29

Os resultados obtidos e apresentados na Tabela 5.27 para os termopares corroboram com as observações já realizadas anteriormente. Além disso, é possível verificar que o Reator 4 apresenta um maior erro médio e máximo, portanto, pior acurácia, no entanto a pior precisão foi do Reator 2, apresentando o maior erro padrão relativo.

Verifica-se nas Figura 5.70 e Figura 5.71 uma relação entre os desvios absolutos e relativos obtidos pela comparação das vazões dos componentes observadas e preditas. É possível observar nas Figura 5.70 e Figura 5.71 que em termos proporcionais a significativa maioria dos dados estão próximos a origem, ou seja, apresentam desvios menores.

Ao verificar as Figura 5.70 e Figura 5.71 é notável a relação direta de proporcionalidade entre os erros absolutos e relativos para todas as variáveis. Além disso, atenta-se para o fato que a grande maioria dos conjuntos de desvios se concentram nos menores valores. Por fim, é admissível afirmar que o modelo prevê com boa acurácia e precisão as composições químicas dos componentes majoritários, como etileno, etanol, água, etanal e etano. No entanto, para os componentes minoritários, como metano, propano, butano, CO e CO₂ o modelo não apresenta nem boa acurácia, tão pouco precisão. Para os demais componentes os modelo proposto apresenta acurácia aceitável em apenas algumas condições operacionais.

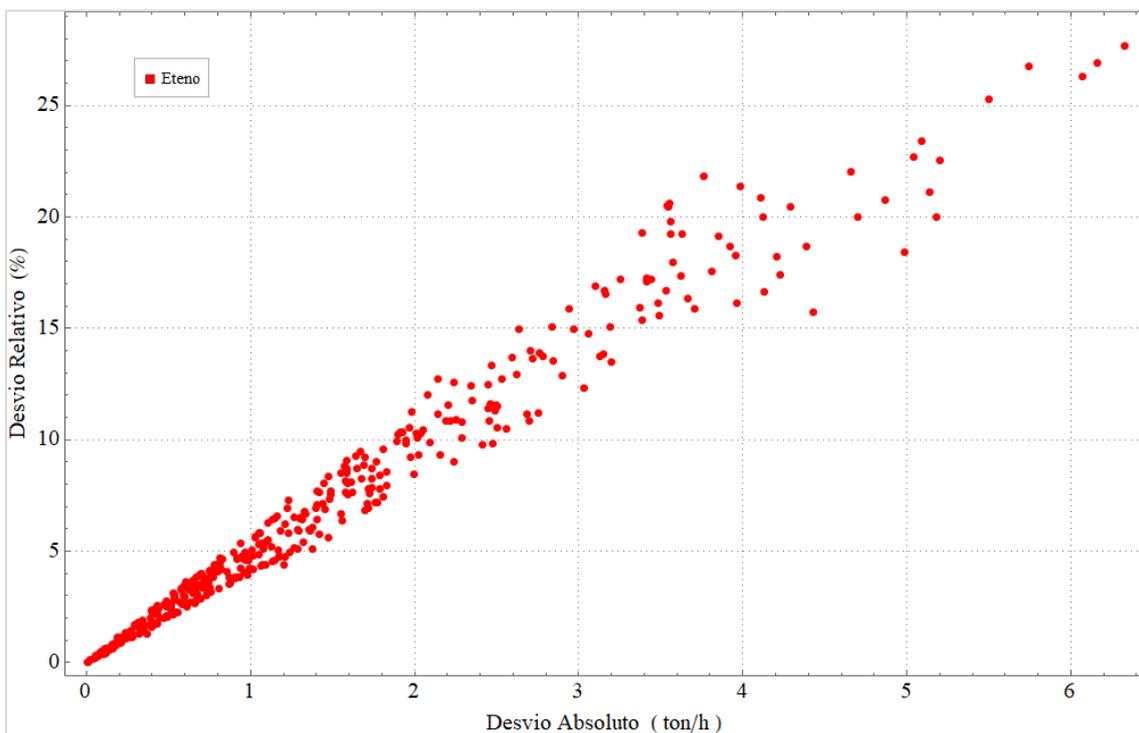
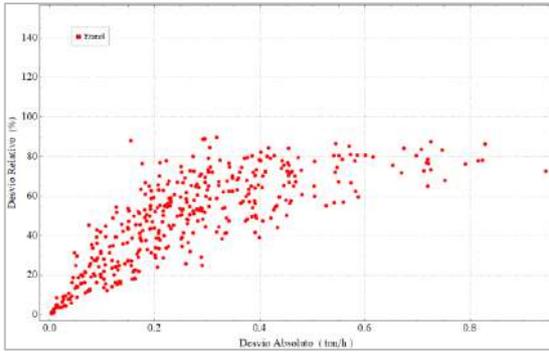
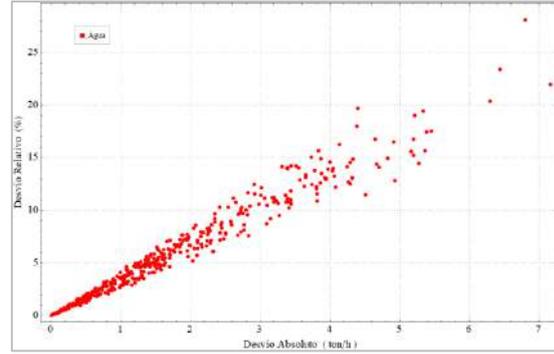


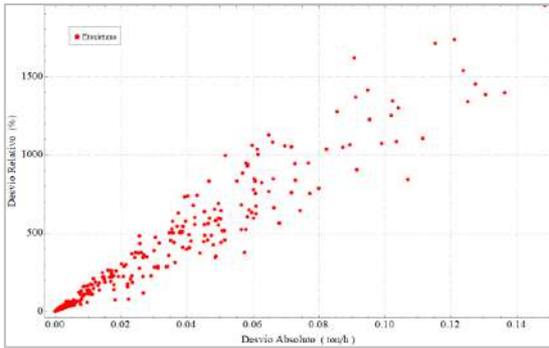
Figura 5.70 – Relação entre o desvio absoluto e o relativo para a vazão do etileno observados e preditos.



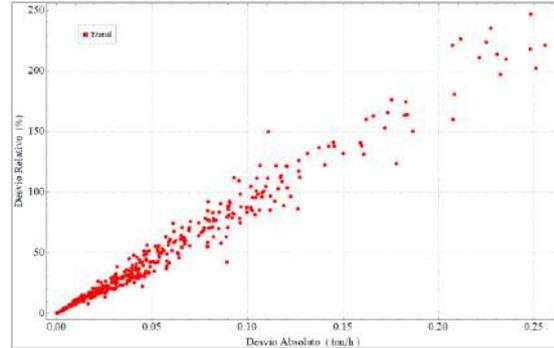
Etanol



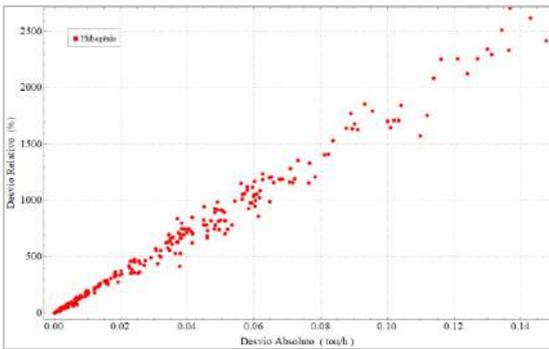
Água



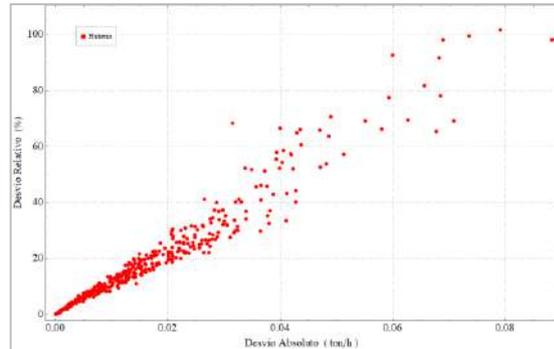
Etóxietano



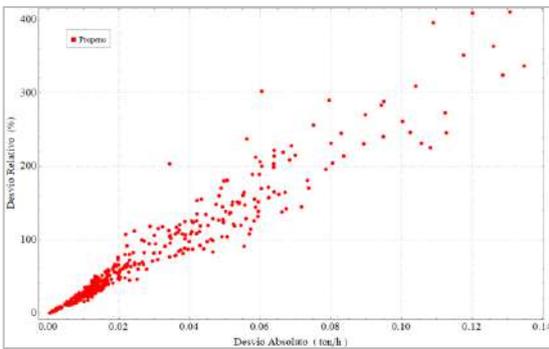
Etanal



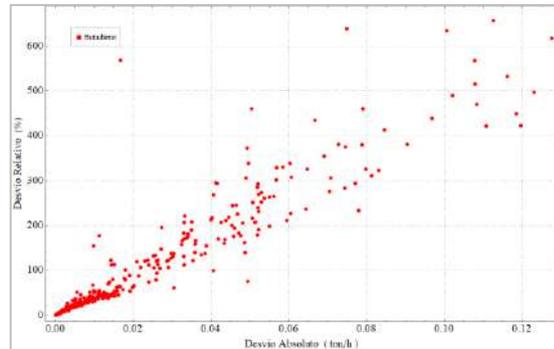
Hidrogênio



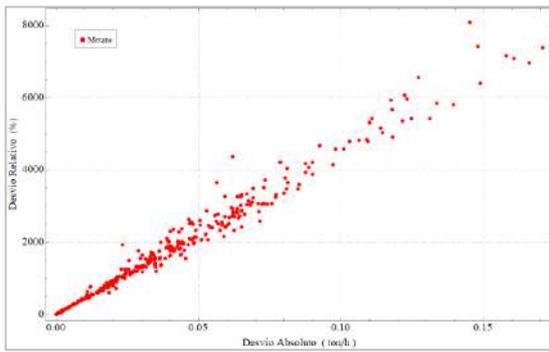
Etano



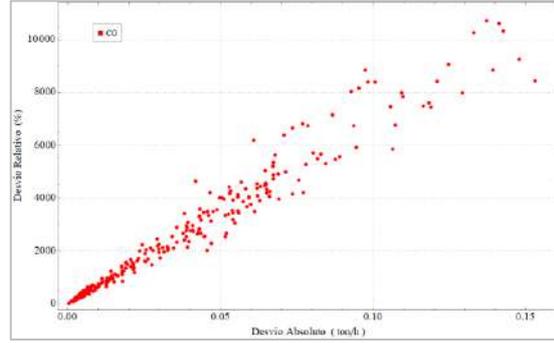
Propeno



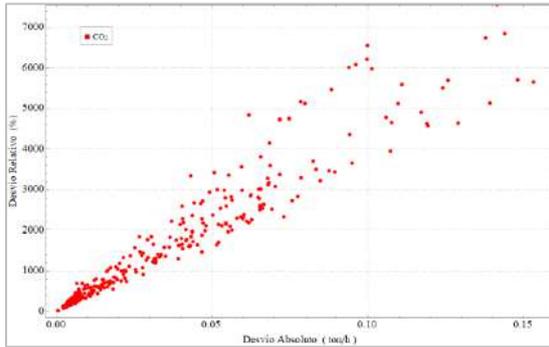
Butadieno



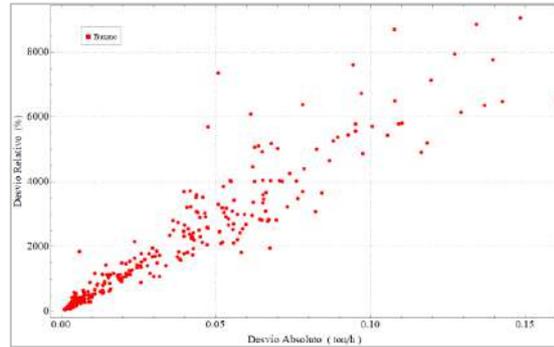
Metano



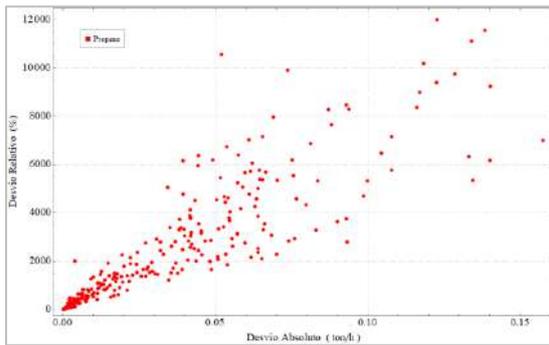
CO



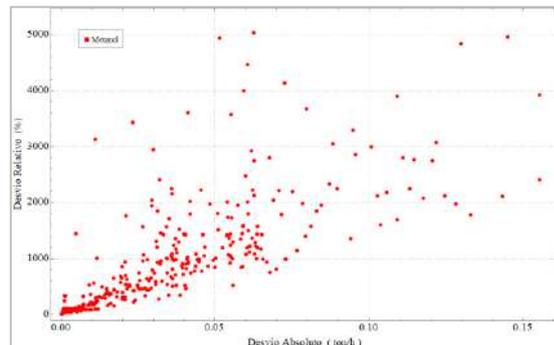
CO₂



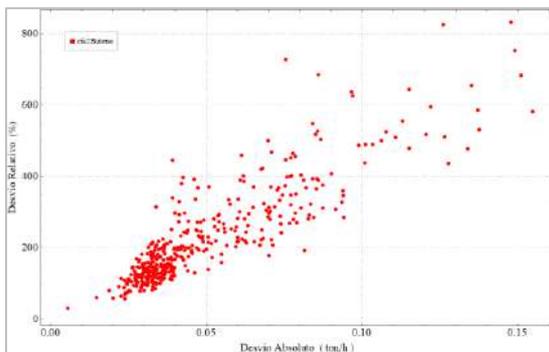
Butano



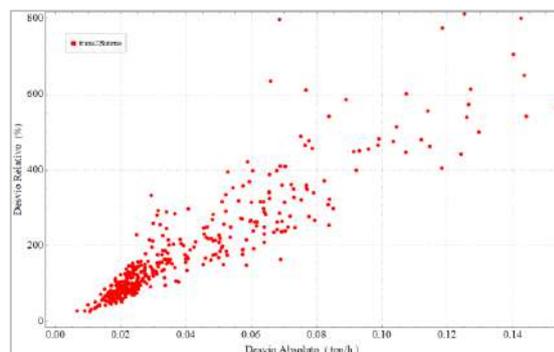
Propano



Metanol



2-Cis-Buteno



2-Trans-Buteno

Figura 5.71 – Relação entre o desvio absoluto e o relativo para as vazões dos componentes observados e preditos.

A partir dos resultados obtidos para a predição da composição dos componentes minoritários na saída da seção de reação é concebível admitir que aperfeiçoamentos nos modelos cinéticos para algumas reações se fazem necessários, além de um refinamento no procedimento de estimação de parâmetros. Por fim, nota-se que os valores observados para as vazões dos componentes são aproximadamente constantes ao longo das campanhas, pois a relação entre os desvios absolutos e relativos é praticamente uma reta identidade, com exceção para o etanol.

Com os resultados obtidos nesta etapa é possível usar o modelo dinâmico em qualquer instante operacional, ou seja, mesmo após a regeneração do leito catalítico, pois a partir do conhecimento dos dados operacionais de uma única condição se obtém a condição inicial da atividade catalítica ao longo da direção axial. Com a obtenção de um modelo matemático para os reatores validado por meio do uso de dados industriais, apresentando boa acurácia, foi realizado a simulação de todo o processo.

5.5 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Os resultados da simulação do processo completo (considerando as etapas de separação) descrito nas Seções 4.7.1 e 4.7.2, realizada no *software ASPEN Plus* e descrito no Apêndice F, para o caso base de 200 kta, podem ser comparados em termos de parâmetros de processo a alguns trabalhos que realizam avaliações computacionais semelhantes, como: MOHSENZADEH *et al.* (2017) e TRIPODI *et al.* (2019) . Dessa forma, os principais parâmetros do processo estão organizados na Tabela 5.28.

Tabela 5.28 – Comparação dos principais parâmetros de processo com a literatura

Parâmetros	Mohsenzadeh (2017)	Tripodi (2019)	Este trabalho
Fração de etanol na matéria-prima (% massa)	95%	46,06%	92,50%
Recuperação global de etileno (%)	93,33%	90,70%	98,97%
Vazão total de entrada (t/h)	42,19	165,00	45,60
Vazão de etanol puro na entrada (t/h)	40,08	76,00	42,23
Vazão de produto final (t/h)	21,88	40,90	25,00
Relação etanol puro/produto final (m/m)	1,832	1,858	1,687
Corrente de produto final			
Pureza de etileno (% massa)	99,97%	99,96%	99,97%
Concentração de etano (ppm)	129	Não reportado	43,0
Concentração de metano (ppm)	194	Não reportado	262,2
Concentração de CO ₂ (ppm)	menor que 1,3	Não reportado	2,1
Concentração de CO (ppm)	traços	Não reportado	0,2

Ao comparar os resultados obtidos para este trabalho com os únicos trabalhos disponíveis na literatura que realizaram a simulação completa do processo, pode-se levantar algumas discussões. A primeira delas é a variedade de concentrações de etanol que é utilizado como matéria-prima, ou seja, um estudo sobre a composição ótima de entrada pode ser realizado. Quanto à recuperação de etileno no processo, os resultados obtidos para este trabalho sobressaíram aos demais, com um valor aproximado de 99% em base massa. Além disso, obteve-se um índice técnico etanol/etileno (t/t) mais eficiente para este trabalho, de 1,687. Em relação à especificação do produto final, este trabalho apresentou semelhanças com o trabalho de MOHSENZADEH *et al.* (2017), tal que ambos atendem a especificação divulgada no portfólio de produtos da empresa Braskem S.A. (BRASKEM, 2017).

Vale ressaltar que o rendimento máximo teórico do etanol puro a etileno é 1,642 t/t, ou seja, 2,74% inferior ao encontrado neste trabalho. Isto indica que o processo em estudo apresenta pouca margem de melhoria em termos de produtividade, como: conversão do etanol, seletividade do etileno e perda de etileno nas seções de recuperação e purificação. Portanto, esforços técnico-científicos devem ser realizados buscando a manutenção da estabilidade catalítica (atividade), mas não no aumento do desempenho do catalisador.

5.6 AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA

5.6.1 ANÁLISE TÉCNICA

Nessa etapa, são abordados os índices técnicos, obtidos a partir da simulação, que foram utilizados no desenvolvimento da análise econômica. Neste contexto, o consumo de cada utilidade e matéria-prima foram normalizados em função do total de etileno renovável produzido. Como resultados, a Tabela 5.29 apresenta os indicadores de consumo para as principais utilidades e matérias-primas.

Ao observar a Tabela 5.29 verifica-se que o consumo específico de água de processo é significativo, sendo essa utilizada na torre *quench* e principal responsável pela geração de efluentes. Um outro consumo considerável ocorre em relação ao fluido refrigerante -65 °C, utilizado em uma das colunas de purificação e principalmente no sistema de armazenamento criogênico do etileno produto de grau polimérico.

Tabela 5.29 – Resultados para os índices técnicos do processo para o caso base

<i>Item</i>	<i>Capacidade horária</i>		<i>Capacidade anual</i>		<i>Índice técnico</i>	
Produtos						
Etileno	25	t/h	200.000	t/a	-	
Matérias-primas						
Etanol hidratado	45,6	t/h	364.800	t/a	1,824	t/t
Insumos						
Catalisador	5,68	kg/h	45,43	t/a	0,227	kg/t
NaOH	0,103	t/h	824	t/a	0,004	t/t
Utilidades						
Água de processo	35	t/h	283.481	t/a	1,42	t/t
Água de refrigeração	2818	t/h	22.543	kt/a	112,7	t/t
Gás Natural	0,8	t/h	6.060	t/a	0,030	t/t
Eletricidade	2722	kW	21.776	MWh/a	108,9	kWh/t
Fluido refrigerante -40 °C	662	kW	5.295	MWh/a	26,5	kWh/t
Fluido refrigerante -65 °C	9366	kW	74.925	MWh/a	374,6	kWh/t
Fluido refrigerante -103 °C	637	kW	5.098	MWh/a	25,5	kWh/t

5.6.2 CUSTO DE INVESTIMENTO (CAPEX)

A partir das premissas abordadas Seção 4.7.3, determinou-se o custo de capital para o caso base do projeto. Nessa perspectiva, realizou-se a contabilização dos custos referentes à aquisição e instalação dos equipamentos cotados em cada uma das áreas, englobando-se os custos secundários, mencionados no Apêndice K. Além disso, os custos das estruturas ao redor dos equipamentos para proteção ou facilidade de acesso também estão incluídos, bem como os custos de toda a área industrial. Desta forma, o detalhamento do CAPEX pode ser observado na Tabela 5.30.

Tabela 5.30 – Detalhamento do CAPEX estimado para o caso base

Componente	Custo (MMUSD)	Contribuição para o CAPEX total (%)
ISBL	123,7	46,7%
OSBL	40,3	15,2%
Equipamentos não previstos (ENP) = 10% (ISBL+OSBL)	16,4	6,2%
Custos totais do processo (CTP) = ISBL + OSBL + ENP	180,4	68,0%
Contingência = 25% do (CTP)	45,1	17,0%
CAPEX EUA	225,5	85,0%
Fator de localização para o Brasil (Out/2019) = 1,12	27,1	10,2%
CAPEX BR	252,6	95,2%
Capital adicional = 5% do CAPEX BR	12,6	4,8%
Custo total de investimento no Brasil	265,2	100,0%

Como pode ser observado, o custo de capital referente às áreas de ISBL e OSBL obtido foi de USD 180,4 milhões, enquanto que o CAPEX, considerando a contingência de processo, foi de USD 225,5 milhões. Incluindo o fator de localização, retirado do site da INTRATEC (Intratec Solutions, LLC, 2019), e o capital adicional de 5%, o custo total de investimento da planta no Brasil foi de USD 265,2 milhões. Ainda, o valor do CAPEX específico final da planta foi de 1326 USD/t de etileno renovável, e a faixa deste CAPEX específico, considerando os menores valores da faixa de acurácia do estudo de Classe 4 para a variação do CAPEX (-15/+20%), foi de 1074 – 1516 USD/t de etileno renovável. Para uma melhor visualização da distribuição dos custos de aquisição dos equipamentos, organizou-se os custos do ISBL e OSBL na forma de gráfico, como pode ser observado na Figura 5.72.

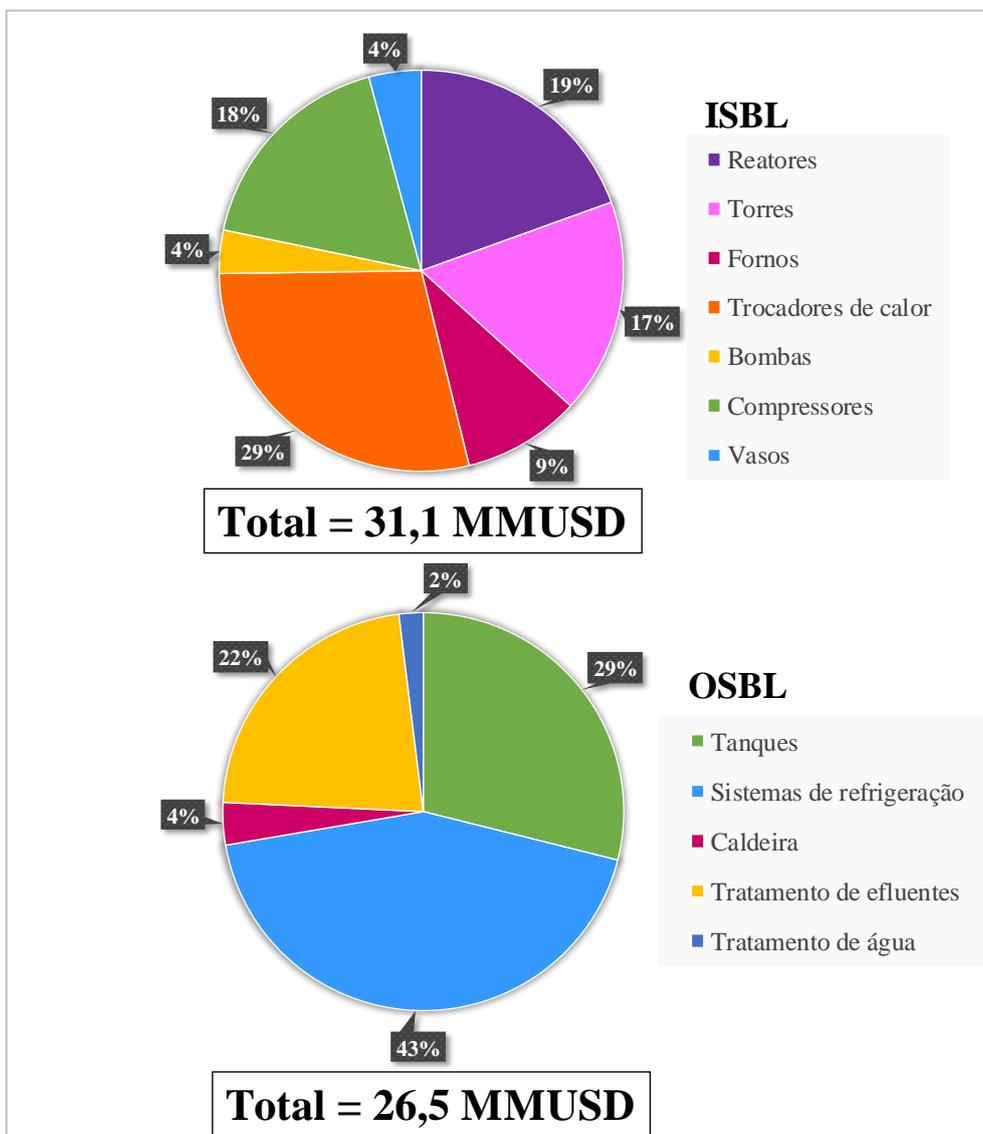


Figura 5.72 – Distribuição dos custos do ISBL e OSBL.

É importante ressaltar que os equipamentos que possuem maior impacto nos custos de ISBL são os trocadores de calor. Nessa parcela, foram considerados os trocadores que participam da estrutura das colunas, tal que a maior contribuição foi do condensador da primeira coluna criogênica, com um valor de USD 5,5 milhões, representando aproximadamente 62%. O alto valor apresentado para esse equipamento é reflexo do baixo valor de *approach*, correspondente a 5 °C. Em relação aos equipamentos do OSBL, o sistema de refrigeração representa a maior parte dos custos, com um valor de USD 11,5 milhões.

O custo de investimento divulgado pela Braskem (Braskem: PE verde I'm Green, 2010) para a planta de etileno renovável, foi de USD 290 milhões. Nessa perspectiva, o desvio relativo entre o resultado médio obtido para este trabalho e o valor divulgado em 2010 foi de, aproximadamente, 8%. O baixo valor obtido para o desvio relativo proporciona credibilidade para a análise de Classe 4 realizada, respaldando a metodologia de avaliação do CAPEX utilizada.

5.6.3 CUSTO DE OPERAÇÃO (OPEX)

Baseando-se nas premissas dos custos operacionais apresentados na Tabela 4.12, é possível verificar, Tabela 5.31, os valores considerados e resultados obtidos para cada componente do OPEX.

Vale ressaltar que o valor utilizado para o preço do etanol foi retirado do site da empresa Nova Cana (NOVA CANA, 2019), convertido de reais para dólares com a cotação do mesmo dia da publicação, de 3,99 USD/R\$, e convertido de volume para massa usando a densidade do etanol de 789 kg/m³. Para o preço do catalisador, utilizou-se uma cotação fornecida pela empresa fabricante Sasol (Contato com a empresa, 2018).

De acordo com os resultados observados, é possível obter um valor para os custos operacionais específicos de 1349 USD/t ou, levando em conta os limites mínimos da acurácia, obter uma faixa de custos operacionais específicos de 1312 – 1395 USD/t. Portanto, o OPEX estimado para a produção de 200 kta de etileno renovável é USD 269,7 milhões ao ano. Em relação as parcelas de contribuição para esse valor, os custos variáveis totais representam 79,85% (USD 215,4 milhões), os custos fixos totais 17,24% (USD 46,49 milhões), e as despesas gerais 2,91% (USD 7,86 milhões).

Tabela 5.31 – Resultados obtidos para os custos que compõem o OPEX

Item	Preço (USD/t ou kWh)	Valor (MMUSD/ano)	
Álcool etílico hidratado	575	209,76	
Custos totais com matérias-primas		209,76	
NaOH 50%	234	0,19	
Catalisador	41875,3	1,90	
Água de processo	0,025	0,01	
Eletricidade	0,156	3,40	
Gás Natural	21,98	0,13	
Custos totais com utilidades e insumos		5,63	
CUSTOS OPERACIONAIS VARIÁVEIS TOTAIS		215,39	
Item	Quantidade	Preço (USD/ano)	Valor (MMUSD/ano)
Operador	2 x 5 turnos	44.314,81	0,44
Supervisor	1 x 5 turnos	53.178,46	0,27
Equipe de laboratório	20% das equipes de operação e supervisão	-	0,14
Manutenção	-	2% do CAPEX BR	5,05
Custos totais com mão de obra			5,90
Almoxarifado	-	10% do custo de manutenção	0,51
Materiais de manutenção	-	2% do CAPEX BR	5,05
Custos totais com materiais			5,56
Overhead	-	80% do custo de mão de obra	4,72
Impostos e Seguros	-	2% do CAPEX BR	5,05
Depreciação	-	10% do CAPEX BR	25,26
Custos adicionais totais			35,03
CUSTOS OPERACIONAIS FIXOS TOTAIS			46,49
Item	Preço (USD/ano)	Valor (MMUSD/ano)	
Administração, Distribuição, Venda e PI&D	3% de [custos variáveis totais + custos fixos totais]	7,86	
DESPESAS GERAIS		7,86	
Componente	Valor (MMUSD/ano)	Contribuição para o OPEX total (%)	
Custos operacionais variáveis totais	215,39	79,85%	
Custos operacionais fixos totais	46,49	17,24%	
Despesas gerais	7,86	2,91%	
CUSTOS OPERACIONAIS TOTAIS NO BRASIL	269,74	100%	

5.6.4 RENTABILIDADE MÍNIMA DE VENDA

A partir da determinação dos custos de investimento e operação é possível determinar o preço mínimo de venda (PV) do etileno renovável, conforme as premissas adotadas na Seção 4.6.3. Nessas condições, obteve-se um PV para o etileno renovável de 1560,6 dólares por tonelada, tal que o retorno de investimento esperado (ROI) foi de 211,9 dólares por tonelada. A faixa do valor do produto, considerando a margem de erro da metodologia utilizada, é de 1494 – 1649 dólares por tonelada. A composição das parcelas que levaram ao preço mínimo de venda do etileno renovável é mostrada na Tabela 5.32 e suas contribuições percentuais na Figura 5.73.

Tabela 5.32 – Composição do valor mínimo de venda do etileno renovável

Componente do PV	Valor específico (USD/t de etileno renovável)
Matéria-prima (Etanol)	1048,8
Utilidades e Insumos	28,1
Custos variáveis totais	1076,9
Mão-de-obra	29,5
Materiais	27,8
Custos adicionais	175,2
Custos fixos totais	232,5
Despesas gerais	39,3
ROI	211,9
Valor mínimo de venda (PV)	1560,6

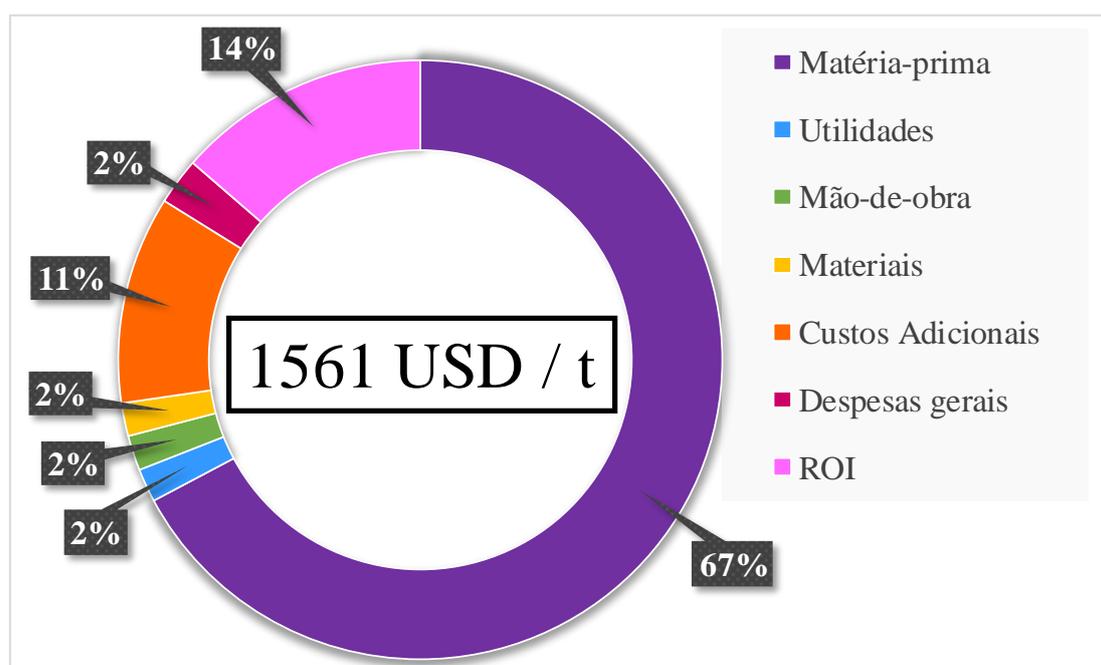


Figura 5.73 – Contribuição percentual das parcelas que compõem o PV.

Os custos relacionados à matéria-prima representam o maior impacto no preço do produto (67%), ou seja, o preço de venda do etileno é bastante sensível ao preço de aquisição do etanol. O valor divulgado para o preço do etileno petroquímico de grau polimérico no Brasil, segundo a Intratec (Intratec Solutions, LLC, 2019), é de 951 USD/t. Para uma capacidade de 200 kta de produção de etileno renovável, o valor mínimo de venda obtido é cerca de 64% maior que o etileno obtido através de rotas petroquímicas.

O resultado encontrado refere-se a uma capacidade de 200 kta de etileno renovável, a mesma praticada pela única planta atualmente em operação comercial. Dessa forma, para uma planta de capacidade tendendo ao infinito, os Custos Fixos Específicos, as Despesas Gerais Específicas e o ROI tenderiam a zero. Logo, mantendo-se os coeficientes técnicos, o valor mínimo de venda seria igual aos Custos Variáveis Específicos, ou seja, 1048,8 USD/t de etileno, sendo aproximadamente 9% mais caro que o etileno petroquímico. Portanto, quando não se considera políticas como crédito de carbono ou taxaço de carbono intensivo, o aumento de escala ainda não torna etileno renovável competitivo.

Considerando o rendimento máximo teórico do etanol puro a etileno, verifica-se que o preço máximo do etanol, para que o etileno renovável tenha o mesmo valor do petroquímico, desconsiderando demais custos e ROI, é de 580 USD/t. Visto que, esse valor máximo é condizente com os preços praticados pelo mercado nacional, deve-se buscar tecnologias que ofereçam a matéria-prima com um custo significativamente menor. Isso possivelmente poderia ser obtido a partir de um conceito de biorrefinaria, integrando uma unidade de destilaria autônoma, que processe cana-de-açúcar, à unidade de desidratação catalítica do etanol. Se esses dois complexos fossem integrados, dois custos expressivos provavelmente seriam reduzidos. Essa integração ocorreria por meio da corrente conhecida como flegma, que possui em torno de 50% (m/m) de etanol e o restante majoritariamente água. Logo, a redução dos custos poderia se dar por: 1) custo de investimento na coluna de destilação que processa a corrente de flegma para gerar álcool etílico hidratado, sendo esse o equipamento mais caro em uma destilaria; 2) custo operacional com vapor de média para diluição do etanol enviado aos fornos.

Essas alternativas apresentadas para o aumento da competitividade do etileno renovável envolvem, necessariamente, projetos novos de plantas maiores e melhor integradas, mas não atender a necessidade de plantas já existentes. Portanto, a partir dessa

conjuntura, o próximo tópico realiza uma abordagem frente à otimização econômica do processo, por meio da redução dos custos com utilidades, mantendo-se a alta produtividade de etileno renovável.

5.7 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

5.7.1 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Para realizar a otimização do processo em termos econômicos de maneira eficiente uma análise de sensibilidade paramétrica é recomendada. Para tal análise faz-se necessário indicar e definir quais são as variáveis a serem manipuladas (variáveis de entrada) e quais são as variáveis observáveis (variáveis de saída). A análise de sensibilidade foi realizada a partir do modelo para o processo completo (reação, recuperação e purificação) simulado no *software ASPEN Plus* v.11 apresentado na Seção 5.5. Além disso, o caso base a ser analisado considera as seguintes premissas:

- i. Processamento de 45 t/h da matéria-prima (etanol hidratado - 92,5% m/m);
- ii. Pureza molar do etileno produto = 99,9% (grau polímero – Triunfo/RS);
- iii. Concentração molar do etano no produto final ≤ 900 ppm;
- iv. Concentração molar do hidrogênio no produto final ≤ 20 ppm;
- v. Concentração molar do CO₂ no produto final ≤ 3 ppm;
- vi. Concentração molar do CO no produto final ≤ 1 ppm.

Na Tabela 5.33 é possível verificar as variáveis de entrada e saída a serem analisadas no estudo de sensibilidade, além de seus valores no caso base.

Tabela 5.33 – Variáveis de entrada e saída da análise de sensibilidade

Tipo	Variáveis	Valores para o caso base
Entrada	Temperatura dos fornos (°C)	475
	Razão do vapor de diluição (-)	2
Saída	Conversão do etanol (%)	98,8
	Rendimento molar ao etileno (-)	97,4
	Produção de etileno renovável (t/h)	24,5
	Consumo de vapor (t/h)	31,3
	Consumo de gás natural (t/h)	1,1
	Consumo de soda cáustica (kg/h)	52,5
	Consumo de água de resfr./aquec. (kt/h)	0,9
	Geração de efluentes para tratamento (kt/h)	31,8
	Consumo de fluidos refrigerantes (MW)	9,9
	Dispêndio de eletricidade (MW)	2,3

A seguir são apresentadas as influências de cada variável de entrada analisada.

a) Influência da temperatura dos fornos

Para avaliar a influência da temperatura dos fornos nas variáveis de saída foram simulados 4 cenários, além do caso base, e, portanto, os seguintes valores foram considerados: 375, 425, 475, 525, 575 °C. É importante enfatizar que nesta análise a razão de vapor de diluição foi constante e igual a 2 para cinco condições avaliadas. Na Tabela 5.34 são apresentados os resultados relativos ao caso base obtidos para o efeito da temperatura dos fornos.

Tabela 5.34 – Influência da temperatura dos fornos relativa ao caso base

Variáveis / Temperatura (°C)	375	425	525	575
Conversão do etanol	-13,72	-4,53	0,70	0,77
Rendimento molar ao etileno	-13,39	-4,24	-0,24	-3,29
Perda de carga R1	-5,18	-2,72	2,78	5,42
Perda de carga R2	-7,85	-3,98	3,80	7,05
Perda de carga R3	-10,60	-5,30	4,84	8,91
Perda de carga R4	-13,30	-6,46	5,58	10,59
Produção de etileno renovável	-13,56	-4,35	-0,11	-3,14
Consumo de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00
Consumo de gás natural	-58,55	-28,89	31,34	66,08
Consumo de soda cáustica	0,00	0,00	3,43	0,00
Consumo de água de resfr./aquec.	1,40	3,08	-9,22	-26,78
Tratamento dos efluentes	10,89	3,60	-0,51	-0,53
Consumo de fluidos refrigerantes	-10,69	-3,70	-0,98	-4,54
Consumo de energia elétrica	-11,09	-2,50	-0,23	-1,56

Ao analisar a influência da temperatura dos fornos em comparação com o caso base é possível verificar tendências não monotônicas para as variáveis: rendimento ao etileno, produção do etileno, e nos consumos de vapor, soda cáustica, água de resfriamento/aquecimento, refrigerantes e eletricidade. De maneira geral, é plausível afirmar que há uma temperatura dos fornos ótima que amplia a produção de etileno renovável, no entanto também intensifica majoritariamente o consumo de utilidades. A exceção é para o tratamento de efluentes que diminuiu com o acréscimo da temperatura dos fornos. Vale ressaltar a tendência monotônica de crescimento da conversão de etanol com o aumento da temperatura, sendo esse mesmo efeito observado para as perdas de cargas nos reatores.

b) Influência da razão do vapor de diluição

Para avaliar a influência da razão do vapor de diluição (RVD) nas variáveis de saída foram simulados 4 cenários, além do caso base, e, portanto, os seguintes valores foram considerados: 0, 1, 2, 3 e 4. É importante enfatizar que nesta análise a temperatura dos fornos foi constante e igual a 475 °C para as cinco condições avaliadas. Na Tabela 5.35 são apresentados os resultados relativos ao caso base obtidos para o efeito do vapor de diluição.

Tabela 5.35 – Influência do vapor de diluição relativa ao caso base

Variáveis / RVD (-)	0	1	3	4
Conversão do etanol	0,58	0,32	-0,25	-0,81
Rendimento molar ao etileno	-1,27	-0,19	-0,05	-0,36
Perda de carga R1	-51,70	-86,80	66,00	144,00
Perda de carga R2	-37,10	-67,20	44,20	93,90
Perda de carga R3	-25,90	-48,80	28,70	60,10
Perda de carga R4	-17,10	-32,90	18,50	38,10
Produção de etileno renovável	2,44	0,85	-0,23	-0,38
Consumo de vapor	1,95	0,69	-0,23	-0,40
Consumo de gás natural	0,93	0,37	-0,17	-0,38
Consumo de soda cáustica	0,33	0,12	-0,04	-0,06
Consumo de água de resfr./aquec.	-1,12	-0,11	-0,09	-0,45
Tratamento dos efluentes	-37,60	-18,80	12,53	37,61
Consumo de fluidos refrigerantes	-6,78	-3,26	2,03	5,84
Consumo de energia elétrica	-19,98	-9,48	7,84	21,27

Ao analisar a influência da RVD em comparação com o caso base é possível verificar tendências não monotônicas para as variáveis: rendimento ao etileno e consumo de água de resfriamento/aquecimento. Pode se admitir que a o aumento da RVD reduz a produção de etileno renovável, mesmo efeito observado para a conversão de etanol. Alguns consumos de utilidades ficaram menores com o aumento da RVD, como: consumo de vapor, consumo de gás natural, consumo de soda cáustica. Para os demais consumos de utilidade houve um aumento com o crescimento da RVD. Vale destacar que a RVD que apresentou a menor e maior perda de carga foram iguais a 1 e 4, respectivamente, e, portanto, tal variável apresentou um comportamento cabalístico.

Como pode ser observado, a partir dos resultados apresentados na análise das influências das variáveis de entrada, o aumento da receita do processo pode não estar na mesma direção funcional dos custos, ou seja, deve haver uma região operacional ótima

que maximiza a margem bruta econômica. Portanto, a seguir é apresentado a métrica econômica capaz de atender a esse critério.

5.7.2 OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA

Com o propósito de avaliar como as variáveis de entrada impactam na economia do processo foi proposta a seguinte função objetivo ($F_{OBJ,E}$):

$$F_{OBJ,E} = \frac{RECEITA - CUSTOS}{RECEITA DO CASO BASE} = \frac{P_{ETI} \times \$_{ETI} - C_{MP} \times \$_{MP} - \sum_{i=1}^{ND} C_{U,i} \times \$_{U,i}}{P_{ETI}^{CB} \times \$_{ETI}} \quad (5.6)$$

tal que P_{ETI} e P_{ETI}^{CB} são a produção mássica horária do etileno renovável em qualquer condição e no caso base, respectivamente, C_{MP} é o consumo de etanol, $C_{U,i}$ é o consumo de utilidades, $\$_{ETI}$, $\$_{MP}$ e $\$_{U,i}$ são os preços do etileno renovável, do etanol e das utilidades, nessa ordem. Na Tabela 5.36 são apresentados os valores utilizados como preço para avaliação da função objetivo margem bruta econômica (Intratec Solutions, LLC, 2019).

Tabela 5.36 – Preços assumidos para análise da margem econômica do processo	
Variáveis	Preço em dólares (USD)
Etileno renovável (\$/t) – PV obtido neste trabalho	1.561
Etanol hidratado (\$/t) – Matéria-prima	575
Vapor de média (\$/t) – (7,1 barg)	21,2
Gás natural (\$/t)	301
Soda cáustica (\$/kg) – (50%)	0,234
Regeneração da água de torre de resfriamento (\$/kt)	40
Custo com tratamento de efluentes líquidos (\$/kt)	20
Regeneração dos fluidos refrigerantes (\$/MWh)	50
Energia elétrica (\$/MWh)	156

A partir dos resultados reportados nas Tabela 5.33 e Tabela 5.36 é possível obter a receita e os custos horários, além do valor para a função objetivo no caso base. Esses valores podem ser observados a seguir:

- ✓ Receita (US\$/h) = 38.245,28
- ✓ Custos da matéria-prima (US\$/h) = 25.875,00
- ✓ Custos com utilidades (US\$/h) = 2.485,52
- ✓ Margem bruta (US\$/h) = 9.884,76
- ✓ $F_{obj,E}$ (%) = 25,85

Para compreender como a combinação das variáveis de decisão afetam a economia do processo, uma análise de sensibilidade do tipo superfície de resposta foi realizada, sendo apresentada a seguir.

a) Superfície de resposta paramétrica

Uma análise a partir de um planejamento fatorial ortogonal entre as variáveis de entrada foi realizada a fim de verificar as tendências da função objetivo econômica, tal que esses resultados são apresentados na Tabela 5.37 e na Figura 5.74.

Tabela 5.37 – Superfície de resposta para a função objetivo econômica

RVD/ Temperatura (°C)	375	425	475	525	575
0	19,33%	24,76%	26,08%	24,11%	17,69%
1	15,93%	23,56%	26,40%	25,47%	21,10%
2	12,66%	21,65%	25,85%	25,61%	22,49%
3	10,24%	20,24%	25,32%	25,50%	22,92%
4	5,60%	17,32%	24,07%	25,01%	23,19%

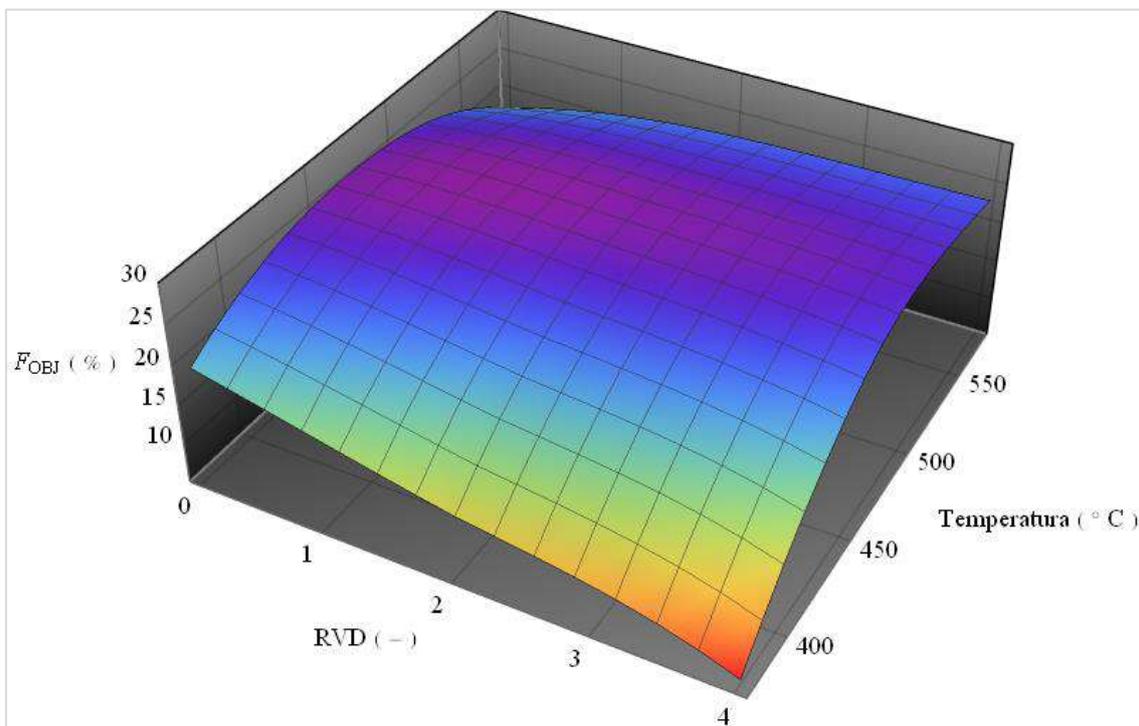


Figura 5.74 – Superfície de resposta para a função objetivo econômica.

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 5.37 e na Figura 5.74., nota-se a presença de regiões côncavas quando se varia a temperatura dos fornos para uma dada RVD, ademais, esse comportamento é observado para todas as RVD. Dessa forma, a temperatura dos fornos ótima deve estar próxima ao ponto central do intervalo observado. Além disso, observa-se que para temperaturas menores (375 e 425 °C) a função objetivo apresenta um comportamento inversamente proporcional à RVD, no entanto, para a maior temperatura (575 °C) essa relação torna-se diretamente proporcional. Por fim, nas temperaturas de 475 e 525 ° C, observa-se para a RVD um comportamento não monotônico.

Para se obter as condições ótimas de temperatura dos fornos e razão de vapor de diluição que maximizem a função objetivo econômica proposta, um problema de otimização foi implementado e resolvido no *software* Aspen Plus v.11 e é apresentado a seguir.

b) Condição operacional ótima

O problema de otimização concebido foi resolvido a partir do algoritmo BOBYQA, *Bound Optimization BY Quadratic Approximation* (POWELL, 2009), com critérios de parada de 500 iterações ou tolerância relativa de 10^{-4} na função objetivo. Os resultados encontrados para o ponto ótimo do problema de 45 t/h de processamento de etanol são exibidos a seguir:

- ✓ Temperatura dos fornos (°C) = 485,74
- ✓ RVD (-) = 0,685
- ✓ Receita (US\$/h) = 38.156,30
- ✓ Custos da matéria-prima (US\$/h) = 25.875,00
- ✓ Custos com utilidades (US\$/h) = 2.138,46
- ✓ Margem bruta (US\$/h) = 10.142,84
- ✓ $F_{obj,E}$ (%) = 26,52
- ✓ Ganho relativo da $F_{obj,E}$ em relação ao caso base – GR (%) = 2,60

O ponto ótimo apresentou uma temperatura dos fornos maior do que o caso base, no entanto, uma RVD menor. Essas condições ótimas reduziram tanto a receita quanto os custos com utilidades, de forma que a margem bruta ostenta um valor maior do que para o caso base em cerca de 258,08 US\$/h. Esse resultado significa um aumento de 2,6% em margem, ou seja, US\$ 2.064.625 em um ano de operação.

Difícilmente uma planta industrial opera permanentemente na mesma condição nominal de processamento de matéria-prima, sendo sua capacidade alterada devido a decorrências internas (manutenção, falhas e distúrbios) ou externas (mercado, estocagem, cadeia de valor) à produção. Portanto, buscou-se obter as condições ótimas operacionais em diferentes níveis de capacidade para a planta de produção de etileno renovável. Dessa forma, será possível verificar se a capacidade de processamento da matéria-prima (etanol) influencia nas condições operacionais ótimas (temperatura dos fornos e RVD).

c) Influência da capacidade de processamento no ótimo operacional

Para realizar o ensaio e a otimização das condições ótimas em diferentes capacidades operacionais da planta foi definido três níveis de processamento do etanol, a saber: 75%, 100% e 125%. O nível de processamento de 100% refere-se à capacidade nominal da planta, ou seja, o caso base de 45 ton/h de etanol. Dessa forma, os casos de baixa (75%) e alta (125%) capacidade processam 33,75 e 56,25 ton/h de etanol, respectivamente. Na Tabela 5.38 são apresentados os principais resultados obtidos.

Tabela 5.38 – Influência da capacidade nas condições ótimas

Capacidade de processamento de etanol (%)	75	100	125
Temperatura dos fornos (°C)	444	486	497
Razão do vapor de diluição (-)	0,953	0,685	0,756
Receita (US\$/h)	28.538	38.156	47.881
Custos da matéria-prima (US\$/h)	19.406	25.875	32.344
Custos com utilidades (US\$/h)	1.631	2.138	2.715
Margem bruta (US\$/h)	7.500	10.143	12.823
F _{obj,E} no caso base (%)	25,93	25,85	25,26
F _{obj,E} no ótimo (%)	26,15	26,52	27,06
Ganho relativo (%)	0,84	2,60	7,12

Ao analisar a Tabela 5.38 verifica-se que a temperatura dos fornos ótima é maior em capacidades superiores, ou seja, para altas vazões de etanol deve-se usar temperaturas mais elevadas. Já a razão de vapor apresentou seu valor mínimo na capacidade nominal e, portanto, exibe uma inflexão do ótimo em relação à carga de etanol. Todas as variáveis econômicas (receita, custos e margem) apresentam um comportamento diretamente proporcional à capacidade, ou seja, vazões maiores de processamento de etanol contribuem com o aumento da rentabilidade financeira do processo. A função objetivo no

caso base apresentou relação inversa com a capacidade, já para o caso ótimo essa relação foi direta com o processamento de matéria-prima e, portanto, caracterizou um maior ganho relativo para vazões maiores de etanol. Consequentemente, a planta operando nas condições do caso base encontra-se mais próxima ao ótimo econômico em vazões menores, tendo em capacidades superiores um maior potencial de ganho de rentabilidade financeira via otimização do processo.

Evidencia-se que o efeito da desativação catalítica não foi considerado nesses ensaios e, portanto, uma otimização dinâmica e sua atenuação podem conceber conclusões distintas, além de outras condições operacionais ótimas.

Capítulo VI

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização da rota de desidratação catalítica do etanol é uma realidade para a produção de etileno a partir de fontes renováveis, suportada pela existência de uma planta industrial. É de interesse obter uma planta virtual que tenha capacidade de monitorar, controlar e otimizar o processo em escala industrial, tornando-se uma ferramenta essencial nas tomadas de decisões e planejamento da produção comercial do etileno renovável. Diante desse cenário, cresce o interesse pelo desenvolvimento de modelos matemáticos fenomenológicos que estejam em concordância com os dados reais.

Uma condição imprescindível ao projeto do reator é o conhecimento das taxas cinéticas relevantes e, portanto, este trabalho propõe e desenvolve 13 modelos cinéticos. Esses estão fundamentados em mecanismos reacionais com base na abordagem da cinética dos processos catalíticos heterogêneos fluido-sólido, sob limitações cinéticas impostas pelas etapas de reação na superfície. Foram considerados mecanismos baseados em 1 ou 2 sítios com naturezas distintas. Os parâmetros cinéticos desses modelos poderão ser determinados por um processo de estimação utilizando-se os dados experimentais de uma unidade em escala laboratorial e seguindo o planejamento experimental proposto neste trabalho. Além disso, modelos cinéticos mais simplificados para dezoito rotas e envolvendo vinte componentes foram propostos e seus parâmetros estimados a partir de dados experimentais de uma planta nacional em escala industrial. As informações fornecidas foram submetidas a um tratamento estatístico a partir de procedimento de filtragem e reconciliação de dados. Em trabalhos futuros, os modelos cinéticos mecanicistas validados em escala laboratorial devem ser utilizados em escala industrial e comparado com a capacidade de predição do modelo cinético simplificado.

Para a realização dos experimentos na unidade em escala laboratorial buscou-se encontrar um material catalítico amorfo e anfotérico, apresentando características de sítios ácidos e básicos fracos, alta área específica, baixos níveis de impurezas, além de relativo baixo custo. A boemita comercial CATAPAL®C1 (SASOL) calcinada na temperatura de 500 °C, gerando γ -Al₂O₃, apresenta essas conformidades, tal que as caracterizações de suas propriedades físico-químicas mostraram que esse material possui um nível de pureza acima de 99,5% para o óxido de alumínio, índice de cristalinidade de 53% para seu pico característico, área específica de 266 m²g_{cat}⁻¹, acidez específica de 4,3 μmol_{NH₃} m⁻² com 38% de sítios ácidos fracos e basicidade específica de 0,1 μmol_{CO₂} m⁻² com 95% de sítios básicos fracos.

Para o teste de estabilidade do catalisador em escala laboratorial foi desenvolvido uma metodologia analítica para quantificação dos componentes via CG. Foi verificado que variáveis operacionais como temperatura de reação, tempo de residência e concentração de etanol na alimentação influenciam significativamente o tempo de campanha do leito catalítico. Os resultados alcançados sugerem que o acetaldeído é um principal precursor da desativação catalítica via mecanismos de condensação aldólica. Essas conclusões oferecem considerações cruciais no design de catalisadores mais estáveis quando aplicados à reação de desidratação do etanol, pois sugere uma redução de sítios com acidez do tipo Lewis na superfície da alumina. A desativação por formação de coque a partir da oligomerização das olefinas (etileno, buteno) devem ser em maior magnitude quando comparada a partir do acetaldeído, pois a alumina apresenta uma baixa concentração de sítios com acidez do tipo Brønsted na sua superfície.

Os parâmetros estimados para o processo em escala industrial foram auxiliados por uma rotina proposta para a identificação de períodos operacionais de interesse. A estimação apresentou um valor de 0,938 para o coeficiente de determinação e baixa correlação paramétrica o que representa um ajuste muito bom do modelo aos dados experimentais. O modelo para o processo em regime estacionário apresentou capacidade de prever os dados experimentais, com desvios inferiores a 5% para os principais componentes e temperatura nas diferentes condições operacionais, o que traduz a possibilidade de utilização do modelo proposto para etapas de controle e otimização do processo. Quando aplicado para um processo em escala piloto o modelo apresentou uma

capacidade de predição significativamente melhor do que demais propostas presentes na literatura referenciada. Além disso, verificou-se que o modelo para o processo em regime transiente apresentou previsibilidade da evolução temporal do perfil de temperatura, que se move em função da desativação catalítica, em diferentes condições operacionais, durante todo o tempo de campanha do catalisador analisado. Desta forma, seria possível usar o modelo proposto para monitoramento, bem como a determinação do tempo da campanha do catalisador, ou seja, um problema de otimização dinâmica. No entanto, a partir dos resultados obtidos para a predição da composição dos componentes minoritários conclui-se que aperfeiçoamentos nos modelos cinéticos para algumas reações se fazem necessários, ou mesmo, a realização de um refinamento nos procedimentos de tratamento dos dados e estimação de parâmetros.

Foi realizado uma avaliação técnico-econômica para uma capacidade nominal e já existente em escala industrial de produção de etileno renovável, a partir do conceito de processo proposto com base em dados disponíveis na literatura. Os principais índices técnicos obtidos foram uma conversão de etanol de 99,86%, um rendimento molar em etileno de 98,49% e uma relação mássica de etanol na corrente de entrada por produto final de 1,687. Para a avaliação econômica do caso base de 200 kta de etileno renovável, foi obtido um CAPEX igual a USD 265,2 milhões e um CAPEX específico de 1326 USD/t. O valor do CAPEX divulgado pela Braskem em 2010 para a planta de Etileno Verde foi de USD 288,2 milhões e, portanto, um desvio de aproximadamente 8%. Nessas condições, obteve-se um PV para o etileno renovável de 1560,6 dólares por tonelada, sendo este significativamente maior que o valor para o etileno petroquímico brasileiro no período da análise (950 USD/ton).

No entanto, novos horizontes podem se estabelecer em um futuro próximo, aumentando a competitividade do etileno renovável. Entre as diversas possibilidades, pode-se destacar um cenário de eletrificação das frotas automotivas, o que aumentaria a oferta no mercado de etanol e, conseqüentemente, ocasionaria a redução dos custos de aquisição da matéria-prima. Além disso, iniciativas governamentais como a redução de impostos e incentivos para a produção de produtos renováveis também podem beneficiar esse panorama. Por fim, a rota para a produção de etileno renovável agrega créditos de carbono ao produto final, o que, em perspectivas futuras, pode significar a competitividade frente à rota petroquímica.

Algumas sugestões para aumentar a competitividade do etileno renovável foram apresentadas na perspectiva de novas, maiores e melhores plantas industriais de desidratação catalítica do etanol. Já para a planta existente, buscou-se uma abordagem frente à otimização econômica do processo, por meio da redução dos custos com utilidades, mantendo-se a alta produtividade de etileno renovável. Foi realizado uma análise de sensibilidade frente as variáveis operacionais manipuláveis: temperatura dos fornos de aquecimento e razão do vapor de diluição em relação a carga de etanol no primeiro reator. As condições ótimas obtidas para a capacidade nominal indicam um aumento na temperatura do forno e uma redução na razão de vapor, em comparação ao caso base, tal que o ganho de margem bruta do processo foi de 2,6%. Para diferentes capacidades as condições operacionais ótimas são distintas. Além disso, foi identificado para capacidades superiores um maior potencial de ganho em rentabilidade financeira via a otimização das condições operacionais do processo.

A partir do conteúdo exposto conclui-se que os objetivos específicos propostos para este trabalho foram alcançados e que se obteve um conjunto de modelos matemáticos e procedimentos metodológicos capazes de simular, monitorar, otimizar e controlar o processo de desidratação catalítica de etanol em múltiplas escalas. O desempenho da ferramenta deve ser constatado em uma planta comercial a partir de um Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD) com o propósito de se realizar uma otimização em tempo real (RTO). Portanto, este trabalho trata-se de uma iniciativa do tipo *Digital Twin*.

6.2 CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO

As principais contribuições científicas realizadas (*highlight*) neste trabalho são:

- ✓ Modelos mecanicistas para as principais reações;
- ✓ Modelo matemático para reatores industriais de leito fixo;
- ✓ Metodologia para tratamento estatístico de dados industriais;
- ✓ Parâmetros cinéticos e de transporte;
- ✓ Conceito do processo industrial;
- ✓ Estratégias de simulação para o processo completo;
- ✓ Preço mínimo de venda do etileno renovável;
- ✓ Condições operacionais ótimas em escala comercial;
- ✓ Temperatura ótima de calcinação da alumina;
- ✓ Procedimento experimental para avaliação cinética;
- ✓ Precursores da desativação catalítica.

Na Tabela 6.1 são apresentados cronologicamente as produções científicas publicadas ou apresentadas, que o executor deste trabalho contribuiu como autor ou orientador e estão significativamente relacionados com o escopo desta tese.

Tabela 6.1 – Produções científicas do trabalho proposto

Atuação	Natureza	Título	Referência
Autor	Apresentação em congresso (XX COBEQ)	Modelagem e simulação do processo de desidratação de etanol a etileno	MAIA <i>et al.</i> , 2014
Autor	Dissertação de Mestrado (PEQ/COPPE/UFRJ)	Modelagem e simulação do processo de desidratação do etanol a etileno	MAIA, 2015
Autor	Periódico científico (BJChE)	Modeling and simulation of process of dehydration of bioethanol to ethylene	MAIA <i>et al.</i> , 2016a
Autor	Apresentação em congresso (XXI COBEQ)	Modelagem da desativação catalítica no processo de desidratação do etanol	DEMUNER <i>et al.</i> , 2016
Autor	Apresentação em congresso (XXI COBEQ)	Planta virtual do processo em escala industrial para a produção do etileno verde	MAIA <i>et al.</i> , 2016b
Orientador	Monografia em Engenharia Química (Escola de Química/UFRJ)	Modelo de fronteira móvel aplicado à desativação catalítica de reator de leito fixo para a desidratação de etanol	DIAS, 2017
Orientador	Projeto Final de Curso (Escola de Química/UFRJ)	Monitoramento e estimação de parâmetros do processo de desidratação do etanol	PEREIRA, 2017
Autor	Periódico científico (I&ECR)	Process modeling and simulation of an industrial-scale plant for green ethylene production	MAIA <i>et al.</i> , 2018
Orientador	Projeto Final de Curso (Escola de Química/UFRJ)	Controle do processo de desidratação do etanol a etileno	BRITO, 2018
Orientador	Apresentação em congresso (XXII COBEQ)	Avaliação técnico-econômica do processo de desidratação catalítica do etanol a etileno verde	MARQUES <i>et al.</i> , 2018
Orientador	Programa de iniciação científica (UFRJ)	Modelagem cinética da desidratação catalítica do etanol a etileno em alumina	ARAÚJO <i>et al.</i> , 2018
Orientador	Final Report (Technische Universität München)	Deactivation process of γ -Al ₂ O ₃ catalyst applied in bioethanol conversion into ethylene	ŞAHIN, 2018

Autor	Periódico científico (I&ECR)	Modeling of catalyst deactivation in bioethanol dehydration reactor	DEMUNER <i>et al.</i> , 2019
Orientador	Projeto Final de Curso (Escola de Química/UFRJ)	Avaliação técnico-econômica da produção de etileno via etanol obtido em uma usina <i>flex</i> de cana-de-açúcar e milho	MARQUES, 2019
Autor	Relatório técnico de PD&I junto à indústria	Projeto Etileno Verde	2013-2019
Orientador	Apresentação em congresso (PSE-BR)	Evaluation cost curves for bioethylene production bioethylene	MELLO <i>et al.</i> , 2019
Orientação	Trabalho de Conclusão de Curso (SENAI CETIQT)	Avaliação da economicidade de escala do processo de produção industrial de etileno renovável	MELLO, 2019
Autor	Relatório técnico de PD&I junto à indústria	Biorrefinaria Alcoolquímica	2020

6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos posteriores relacionados aos temas estudados nesta tese, sugere-se:

A proposição de mecanismos e modelos cinéticos que contemplem outras rotas não consideradas. Realização de uma discriminação entre os modelos cinéticos propostos usando técnicas de DFT (*Density Functional Theory*), buscando identificar os mecanismos que apresentem melhor conformidade energética e representação de observações experimentais.

A realização do procedimento experimental proposto para escala laboratorial, a fim de se obter uma avaliação rigorosa e extensa da natureza cinética das reações envolvidas no processo de desidratação do etanol. Buscar um melhor entendimento do efeito dos produtos nas reações paralelas e no fenômeno de desativação. De maneira que, os produtos devem ser aplicados no sistema catalítico separadamente e em concentrações puras, para se analisar a contribuição individual desses nas reações secundárias e de formação de coque. Avaliar o efeito da atenuação da água na cinética de desativação.

Validar os modelos mecanicistas em diferentes escalas de processo por meio de uma metodologia precisa e acurada de tratamento de dados para os componentes

minoritários e um procedimento robusto para o grande conjunto de parâmetros a serem estimados. Além da comparação com o modelo simplificado utilizado neste trabalho.

Buscar alternativas para aumentar a competitividade econômica do etileno renovável em comparação com etileno petroquímico. Isso poderia ser obtido a partir de conceitos de biorrefinaria, integrando unidades produtivas e gerando produtos de maior valor agregado. Estudar diferentes adaptações e melhorias do processo, como os arranjos dos reatores de leito fixo, a fim de se obter uma síntese ótima do projeto.

Realizações de estudo de otimização dinâmica que considerem a formação de coque e que busquem a maximização econômica do processo. Deve-se obter condições operacionais que atenuem os efeitos da desativação catalítica, aumentando o tempo de campanha e/ou reduzindo os custos com regeneração dos leitos.

Por fim, recomenda-se a adequação e implementação do conjunto de ferramentas desenvolvidas no monitoramento, controle e otimização em tempo real de plantas comerciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL-SALAAM, K.M.; HASSAN, E.A. “Active surface centres in a heterogeneous CdO catalyst for ethanol decomposition”. **Surface Technology**, v. 16, n. 2, p. 121–128, 1982.
- ALEXOPOULOS, K.; JOHN, M.; VAN DER BORGHT, K.; GALVITA, V.; REYNIERS, M.F.; MARIN, G.B. “DFT-based microkinetic modeling of ethanol dehydration in H-ZSM-5”. **Journal of Catalysis**, v. 339, p. 173–185, 2016.
- ANDRIGO, P.; BAGATIN, R.; PAGANI, G. “Fixed bed reactors”. **Catalysis Today**, v. 52, n. 2, p. 197–221, 1999.
- ARAI, H.; TAKE, J.-I.; SAITO, Y.; YONEDA, Y. “Ethanol Dehydration on Alumina Catalysts: I. The Thermal Desorption of Surface Compounds”. **Journal of Catalysis**, v. 9, p. 146–153, 1967.
- ARAÚJO, F. DOS S.; ŞAHIN, B.; MAIA, J.G.S.S.; TONIOLO, F.S. “Modelagem cinética da desidratação catalítica do bioetanol a eteno em alumina”. **Programa de Iniciação Científica**, v. UFRJ, n. Rio de Janeiro, p. Brasil, 2018.
- ARGAUER, R.J.; LANDOLT, G.R. **Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing The SameUS Patent**, 1972.
- ASTM INTERNATIONAL. “ASTM D6866-12: Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis”. p. 1–14, 2016.
- AUROUX, A.; MONACI, R.; ROMBI, E.; SOLINAS, V.; SORRENTINO, A.; SANTACESARIA, E. “Acid sites investigation of simple and mixed oxides by TPD and microcalorimetric techniques”. **Thermochimica Acta**, v. 379, n. 1–2, p. 227–231, 2001.
- BARATELLI, F.J. “Projeto Eteno de Álcool”. **Técnicas Petrobras**, v. 23, n. 2, p. 91–100, 1980.

- BARROCAS, H.V.V.; SILVA, J.B. DE C.M. DA; ASSIS, R.C. DE. **Process for preparing etheneUS Patent**4,232,179, , 1980.
- BASTIANONI, S.; MARCHETTINI, N. “Ethanol production from biomass: Analysis of process efficiency and sustainability”. **Biomass and Bioenergy**, v. 11, n. 5, p. 411–418, 1996.
- BEAUREPAIRE, E.; KRILL, G.; KAPPLER, J.P. “4f GROUND STATE PROPERTIES OF CERIUM IN AuCu₃ INTERMETALLIC COMPOUNDS STUDIED BY X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY”. **Solid State Communications**, v. 49, n. 1, p. 65–69, 1984.
- BELVÈZE, L.S.; BRENNECKE, J.F.; STADTHERR, M.A. “Modeling of Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Quaternary Ammonium Salts with the Electrolyte-NRTL Equation”. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 3, p. 815–825, 2004.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. “Transport Phenomena”. **Advances in Contraceptive Delivery Systems**, 2002.
- BLEKEN, F.L.; BARBERA, K.; BONINO, F.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K.P.; BORDIGA, S.; BEATO, P.; JANSSENS, T.V.W.; SVELLE, S. “Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons”. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 62–73, 2013.
- BOKHIMI, X.; TOLEDO-ANTONIO, J.A.; GUZMAHN-CASTILLO, M.L.; F. HERNAHNDEZ-BELTRÁN. “Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite”. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 159, p. 32–40, 2001.
- BRASKEM. “Eteno - Folha de dados”. v. 9, p. 5–7, 2017.
- BREY, S.; KRIEGER, K.A. “The Surface Area and Catalytic Activity of Aluminum Oxidel”. **Journal of the American Chemical Society**, v. 703, n. 4, p. 3637–3641, 1949.
- BRITO, R. DOS S.N. DE. “Controle do Processo de Desidratação do Etanol a Eteno”.

- Projeto Final de Curso**, v. UFRJ, n. Rio de Janeiro, p. Brasil, 2018.
- BROEREN, M. “Production of Bio-ethylene”. **Technology Brief, International Renewable Energy Agency (IRENA)**, v. Abu Dhabi, 2013.
- BRUSCINO, M. “Scientific Design’s Ethanol to Monoethylene Glycol Technology”. **Hidrocarbon World**, v. 5, n. 2, p. 12, 2010.
- BUN, S.; NISHIYAMA, S.; TSURUYA, S.; MASAI, M. “Ethanol conversion over ion-exchanged ZSM-5 zeolites”. **Applied Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 13–29, 1990.
- BUTT, J.B.; BLISS, H.; WALKER, C. A. “Rates of reaction in a recycling system—dehydration of ethanol and diethyl ether over alumina”. **AIChE Journal**, v. 8, n. 1, p. 42–47, 1962.
- CARMO, R.W. DO; BELLOLI, R.; MORSCHBACKER, A. “Polietileno Verde”. **Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens - CETEA**, v. 24, n. 1, p. 1–5, 2012.
- CHAVEZ DIAZ, C.D.; LOCATELLI, S.; GONZO, E.E. “Acetaldehyde adsorption on HZSM-5 studied by infrared spectroscopy”. **Zeolites**, v. 12, n. 7, p. 851–857, 1992.
- CHEN, B.; LU, J.; WU, L.; CHAO, Z. “Dehydration of bio-ethanol to ethylene over iron exchanged HZSM-5”. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p. 1941–1948, 2016.
- CHEN, G.; LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q. “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors”. **Catalysis Today**, v. 125, n. 1–2, p. 111–119, 2007.
- CHEN, Y. “Simulation and Synthesis of Heat Exchange Networks for Producing Ethylene from Ethanol”. **Tianjin University**, 2007.
- CHIANG, H.; BHAN, A. “Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites”. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 2, p. 251–261, 2010.
- CHRISTIANSEN, M.A.; MPOURMPAKIS, G.; VLACHOS, D.G. “DFT-driven multi-site microkinetic modeling of ethanol conversion to ethylene and diethyl ether on c-

- Al₂O₃ (111)”. **Journal of Catalysis**, v. 323, p. 121–131, 2015.
- COSTA, E.; UGUINA, A.; AGUADO, J.; HERNANDEZ, P.J. “Ethanol to gasoline process: effect of variables, mechanism, and kinetics”. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 2, p. 239–244, 1985.
- COUTINHO, P.L.A.; MORITA, A.T.; CASSINELLI, L.F.; MORSCHBACKER, A.; CARMO, R.W. “Braskem’s Ethanol to Polyethylene Process Development”. **Catalytic Process Development for Renewable Materials**, p. 149–165, 2013.
- CROWE, C.M. “Observability and redundancy of process data for steady state reconciliation”. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 12, p. 2909–2917, 1989.
- CROWE, C.M.; GARCIA CAMPOS, Y.A.; HRYMAK, A. “Reconciliation of Process Flow Rates by Matrix Projection”. **AIChE Journal**, v. 29, n. 6, p. 881–888, 1983.
- D’AGOSTINO, A.T. “Determination of thin metal film thickness by x-ray diffractometry using the Scherrer equation, atomic absorption analysis and transmission/reflection visible spectroscopy”. **Analytica Chimica Acta**, v. 262, n. 2, p. 269–275, 1992.
- DAHL, I.M.; WENDELBO, R.; ANDERSEN, A.; AKPORAIYE, D.; MOSTAD, H.; FUGLERUD, T. “The effect of crystallite size on the activity and selectivity of the reaction of ethanol and 2-propanol over SAPO-34”. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, n. 1–2, p. 159–171, 1999.
- DE MORAIS, E.R.; LUNELLI, B.H.; JAIMES, R.R.; DE SOUZA VICTORINO, I.R.; WOLF MACIEL, M.R.; MACIEL FILHO, R. “Development of an industrial multitubular fixed bed catalytic reactor as CAPE-OPEN unit operation model applied to ethene production by ethanol dehydration process”. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 403–408, 2011.
- DEMUNER, R.B. “Modelagem da desativação catalítica no processo de desidratação do bioetanol”. **Dissertação de Mestrado**, v. UFRJ, n. Rio de Janeiro, p. Brasil, 2016.
- DEMUNER, R.B.; MAIA, J.G.S.S.; SECCHI, A.R.; JR, P.A.M.; CARMO, R.; MENDONÇA, V.B. “Modelagem da Desativação Catalítica no Processo de Desidratação do Bioetanol”. **XXI - Congresso Brasileiro de Engenharia Química**,

n. Fortaleza, p. Brasil, 2016.

DEMUNER, R.B.; SOARES SANTOS MAIA, J.G.; SECCHI, A.R.; MELO, P.A.; DO CARMO, R.W.; GUSMAO, G.S. “Modeling of Catalyst Deactivation in Bioethanol Dehydration Reactor”. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 8, p. 2717–2726, 2019.

DEWILDE, J.F.; CZOPINSKI, C.J.; BHAN, A. “Ethanol dehydration and dehydrogenation on γ -Al₂O₃: Mechanism of acetaldehyde formation”. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 12, p. 4425–4433, 2014.

DIAS, G. DE R. “Modelo de Fronteira Móvel Aplicado à Desativação Catalítica de Reator de Leito Fixo para a Desidratação de Etanol a Eteno”. **Monografia em Engenharia Química**, v. UFRJ, n. Rio de Janeiro, p. Brasil, 2017.

DIETZ, W.A. **Response factors for gas chromatographic analyses** **Journal of Chromatographic Science**, 1967.

DJIEUGOUE, M.-A.; PRAKASH, A. M.; KEVAN, L. “Catalytic Study of Methanol-to-Olefins Conversion in Four Small-Pore Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Influence of the Structural Type, Nickel Incorporation, Nickel Location, and Nickel Concentration”. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 27, p. 6452–6461, 2000.

DÖMÖK, M.; TÓTH, M.; RASKÓ, J.; ERDOHELYI, A. “Adsorption and reactions of ethanol and ethanol-water mixture on alumina-supported Pt catalysts”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 3–4, p. 262–272, 2007.

DWYER, F.G.; JENKINS, E.E. **Crystalline silicates and method of preparing the same** **US Patent**, 1976.

EL-KATATNY, E.A.; HALAWY, S.A.; MOHAMED, M.A.; ZAKI, M.I. “Recovery of ethene-selective FeO_x/Al₂O₃ ethanol dehydration catalyst from industrial chemical wastes”. **Applied Catalysis A: General**, v. 199, n. 1, p. 83–92, 2000.

EZZO, E.M.; YOUSEF, N.A.; MAZHAR, H.S. “Studies of the mixed oxide catalyst Al₂O₃-Cr₂O₃ III: The catalytic conversion of isopropanol”. **Surface Technology**,

v. 19, n. 4, p. 373–378, 1983.

FAN, D.; DAI, D.J.; WU, H.S. “Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations”. **Materials**, v. 6, n. 1, p. 101–115, 2013.

FERREIRA, V.F.; ROCHA, D.R. DA; SILVA, F. DE C. DA. “POTENCIALIDADES E OPORTUNIDADES NA QUÍMICA DA SACAROSE E OUTROS AÇÚCARES Vitor”. **Química Nova Nova**, v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. “Catálise Heterogénea”. **Fundação Calouste Gulbenkian**, 1989.

FORSGREN, A.; GILL, P.E.; WRIGHT, M.H. “Interior methods for nonlinear optimization”. **SIAM Review**, v. 44, n. 4, p. 525–597, 2002.

FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B.; WILDE, J. DE. “Chemical Reactor Analysis and Design”. **John Wiley & Sons, Inc.**, 2011.

GALVITA; SEMIN; BELYAEV; SEMIKOLENOV; TSIKAKARAS, P.E.; SOBYANIN. “Synthesis gas production by steam reforming of ethanol”. **Applied Catalysis A: General**, v. 220, n. 1–2, p. 123–127, 2001.

GAUDARD, M.; RAMSEY, P.J. “Introduction to Statistical Quality Control”. **Taylor & Francis**, v. 39, n. 3, p. 332, 2016.

GAYUBO, A.G.; TARRIO, A.M.; AGUAYO, A.T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. “Kinetic Modelling of the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons on a HZSM-5 Zeolite”. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 2, p. 3467–3474, 2001.

GAYUBO, A.G.; ALONSO, A.; VALLE, B.; AGUAYO, A.T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. “Kinetic modelling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni-HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke”. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 262–277, 2011.

GEGENFURTNER, K.R. “PRAXIS: Brent’s algorithm for function minimization.” **Behavior Research Methods**, v. 24, p. 560–564, 1992.

- GEORGE, W.H.; SARA, I.; AVELINO, C. “Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering”. **Chemical Reviews**, v. 2, n. 106, p. 4044–4098, 2006.
- GOLAY, S.; DOEPPER, R.; RENKEN, A. “In-situ characterisation of the surface intermediates for the ethanol dehydration reaction over γ -alumina under dynamic conditions”. **Applied Catalysis**, v. 172, p. 97–106, 1998.
- GOLAY, S.; DOEPPER, R.; RENKEN, A. “Reactor performance enhancement under periodic operation for the ethanol dehydration over γ -alumina, a reaction with a stop-effect”. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 20, p. 4469–4474, 1999.
- GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T.; NASTARI, P.M.; LUCON, O. “Ethanol learning curve - The Brazilian experience”. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 3, p. 301–304, 2004.
- HABER, J.; PAMIN, K.; MATACHOWSKI, L.; NAPRUSZEWSKA, B.; POŁTOWICZ, J. “Potassium and Silver Salts of Tungstophosphoric Acid as Catalysts in Dehydration of Ethanol and Hydration of Ethylene”. **Journal of Catalysis**, v. 207, n. 2, p. 296–306, 2002.
- HAO, T. “Dehydration of dilute aqueous solution of ethanol into ethylene over ZSM-5 zeolite catalysts”. **Petrochemical Technology**, v. 14, n. 2, p. 92–93, 1985.
- HART, L.D. “Aluminas chemicals Science and technology handbook”. **Westerville**, v. OH, 1990.
- HENNE, A.L.; MATUSZA, A.H. “The Dehydration of Secondary and Tertiary Alcohols”. **Journal of the American Chemical Society (ACS Publications)**, v. 66, n. 10, p. 1649–1652, 1944.
- HENNING, G.P.; PEREZ, G.A. “Parametric sensitivity in fixed-bed catalytic reactors”. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 1, p. 83–88, 1986.
- HINDMARSH, A.C.; BROWN, P.N.; GRANT, K.E.; LEE, S.L.; SERBAN, R.; SHUMAKER, D.E.; WOODWARD, C.S. “SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers”. **ACM Transactions on Mathematical**

- Software**, v. 31, n. 3, p. 363–396, 2005.
- HIRA, A.; OLIVEIRA, L.G. “No substitute for oil? How Brazil developed its ethanol industry”. **Energy Policy**, v. 37, n. 6, p. 2450–2456, 2009.
- HO, T.K.; BASU, M.; MEMBER, S. “Complexity Measures of Supervised Classification Problems”. v. 24, n. 3, p. 289–300, 2002.
- JAIN, J.R.; PILLAI, C.N. “Catalytic Dehydration of Alcohols over alumina: Mechanism of Formation”. **Journal of Catalysis**, v. 9, p. 322–330, 1967.
- JEWUR, S.S. **Conversão catalítica do etanol** *Química Nova*, 1984.
- KAGYRMANOVA, A.P.; CHUMACHENKO, V.A.; KOROTKIKH, V.N.; KASHKIN, V.N.; NOSKOV, A.S. “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation”. **Chemical Engineering Journal**, v. 176–177, p. 188–194, 2011.
- KANIA, W.; JURCZYK, K. “Proton acidity in modified γ -alumina”. **Applied Catalysis**, v. 61, n. 1, p. 27–34, 1990.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R. “Particle swarm optimization”. **Proceedings of ICNN’95 - International Conference on Neural Networks**, v. 4, n. 2, p. 1942–1948, 1995.
- KNÖZINGER, H. “Dehydration of Alcohols on Aluminum Oxide”. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 7, n. 10, p. 791–805, 1968.
- KNÖZINGER, H.; BÜHL, H.; KOCHLOEFL, K. “The dehydration of alcohols on alumina. XIV. Reactivity and mechanism”. **Journal of Catalysis**, v. 24, n. 1, p. 57–68, 1972.
- KOCHAR, N.K.; MERIMS, R.; PADIA, A.S. “Ethylene from ethanol”. **Chemical Engineering Progress**, v. 77, n. 6, p. 66–70, 1981.
- KOJIMA, M.; TAKAHIRO, A.; YUKIO, A.; YOKOHAMA. **Catalyst for Production of Ethylene From Ethanol** *US Patent* Japan, 1981.

- LE VAN MAO, R.; DAO, L.H. **Ethylene light olefins from ethanolUS Patent**, 1987.
- LE VAN MAO, R.; NGUYEN, T.M.; MCLAUGHLIN, G.P. “The bioethanol-to-ethylene (B.E.T.E.) process”. **Applied Catalysis**, v. 48, n. 2, p. 265–277, 1989.
- LI, Y.; CHEN, X.C.; SUN, W.; LIU, S.W.; HOU, W. “Experimental study of the catalytic dehydration of ethanol to ethylene on a γ -Al₂O₃ catalyst”. **Journal-Beijing University Of Chemical Technology Natural Science Edition**, v. 34, n. 5, p. 449–452, 2007.
- LI, Y.; JIN, Z.; YANG, W. “Research status of dehydration of ethanol into ethylene over zeolite”. **Chemical Industry and Engineering Progress**, v. 1, p. 17, 2009.
- LIMA, A.M. DE. “Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno em alumina e óxido misto de cério-zircônio”. **Dissertação de Mestrado**, v. UFU, 2010.
- LOK, B.M.; MESSINA, C.A.; PATTON, R.L.; GAJEK, R.T.; CANNAN, T.R.; FLANIGEN, E.M. “Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids”. **Journal of the American Chemical Society (ACS Publications)**, v. 106, p. 6092–6093, 1984.
- LOPEZ, A.S.; LASA, H.I. DE; PORRAS, J.A. “Parametric sensitivity of a fixed bed catalytic reactor: cooling fluid flow influence”. **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 2, p. 285–291, 1981.
- MAIA, J.G.S.S.; OLIVEIRA, R.S.; SECCHI, A.R.; E. C. BISCAIA JR. “MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE BIOETANOL A ETENO”. **XX - Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, n. Florianópolis, p. Brasil, 2014.
- MAIA, J.G.S.S. “Modelagem e simulação do processo de desidratação do etanol a eteno”. **Dissertação de Mestrado**, v. UFRJ, 2015.
- MAIA, J.G.S.S.; DEMUNER, R.B.; SECCHI, A.R.; BISCAIA, E.C. “Modeling and simulation of the process of dehydration of bioethanol to ethylene”. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 479–490, 2016a.

- MAIA, J.G.S.S.; DEMUNER, R.; SECCHI, A.R.; CARMO, R.W. “PLANTA VIRTUAL DO PROCESSO EM ESCALA INDUSTRIAL PARA A PRODUÇÃO DO ETENO VERDE”. **XXI - Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, n. Fortaleza, p. Brasil, 2016b.
- MAIA, J.G.S.S.; DEMUNER, R.B.; SECCHI, A.R.; MELO, P.A.; CARMO, R.W. DO; GUSMÃO, G.S. “Process Modeling and Simulation of an Industrial-Scale Plant for Green Ethylene Production”. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 18, p. 6401–6416, 2018.
- MARCHI, A.J.; FROMENT, G.F. “Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves”. **Applied Catalysis**, v. 71, n. 1, p. 139–152, 1991.
- MARQUES, D.S.M.; MAIA, J.G.S.S.; DEMUNER, R.B.; BASTOS, J.B. V; SECCHI, A.R. “Avaliação Técnico-Econômica Do Processo De Desidratação Catalítica Do Bioetanol a Eteno Verde”. **XXII- Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, n. São Paulo, p. Brasil, 2018.
- MARQUES, D.S.M. “Avaliação Técnico-Econômica da Produção de Eteno via Etanol Obtido em uma Usina Flex de Cana-de-Açúcar e Milho”. **Projeto de Final de Curso**, v. UFRJ, n. Rio de Janeiro, p. Brasil, 2019.
- MATACHOWSKI, L.; ZIMOWSKA, M.; MUCHA, D.; MACHEJ, T. “Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over Ag 3PW 120 40 salt in nitrogen and air atmospheres”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123–124, p. 448–456, 2012.
- MELLO, R.V.P.; MAIA, J.G.S.S.; BASTOS, J.B. V.; SECCHI, A.R. “Technical-economic evaluation and cost curves for bioethylene production Bioethylene”. **I- Congresso Brasileiro em Engenharia de Sistemas em Processo**, n. Rio de Janeiro, p. Brasil, 2019.
- MELLO, R.V.P. “Avaliação da economicidade de escala do processo de produção industrial de bioetileno”. **Trabalho de Conclusão de Curso**, n. Rio de Janeiro, p. Brasil, 2019.

- MOHSENZADEH, A.; ZAMANI, A.; TAHERZADEH, M.J. "Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation". **ChemBioEng Reviews**, v. 4, n. 2, p. 75–91, 2017.
- MORSCHBACKER, A. "Bio-Ethanol Based Ethylene". **Polymer Reviews**, v. 49, n. March 2015, p. 79–84, 2009.
- NARASIMHAN, S. "Data Reconciliation & Gross Error Detection". p. 4–7, 2014.
- NELDER, J.A.; MEAD, R. "A simplex-method for function minimization". **Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.
- NOLLER, H.; THOMKE, K. "Transition states of catalytic dehydration and dehydrogenation of alcohols". **Journal of Molecular Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 375–392, 1979.
- NOVAES, L. DA R.; DE RESENDE, N.S.; SALIM, V.M.M.; SECCHI, A.R. "Modeling, simulation and kinetic parameter estimation for diesel hydrotreating". **Fuel**, v. 209, n. April, p. 184–193, 2017.
- OKUHARA, T.; ARAI, T.; ICHIKI, T.; LEE, K.Y.; MISONO, M. **Dehydration mechanism of ethanol in the pseudoliquid phase of H3-xC_sxPW12O₄₀** **Journal of Molecular Catalysis**, 1989.
- OLSON, D.H.; KOKOTAILO, G.T.; LAWTON, S.L.; MEIER, W.M. "Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5". **Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 2238–2243, 1981.
- OPPENHEIM, A. V.; WILLSKY, A.S.; NAWAB, H. **Signals and systems**. [s.l.: s.n.].
- PEARSON, D.E.; TANNER, R.D.; PLCCLOTTO, D.; SAWYER, J.S.; CLEVELAND, J.H.J. "Phosphoric Acid Systems. 2. Catalytic Conversion of Fermentation Ethanol to Ethylene". **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 20, p. 734–740, 1981.
- PEARSON, D.E. **Process for Catalytic Dehydration of Ethanol Vapor to Ethylene** **US Patent**, 1983.

- PEREIRA, L.R. “Monitoramento e estimação de parâmetros do processo de desidratação do etanol a eteno”. **Projeto Final de Curso**, v. UFRJ, n. Rio de Janeiro, p. Brasil, 2017.
- PHILLIPS, C.B.; DATTA, R. “Production of Ethylene from Hydrous Ethanol on H-ZSM-5 under Mild Conditions”. **Journal of the American Chemical Society**, v. 36, n. 5, p. 239–244, 1997.
- PINES, H.; HAAG, W. O. “Alumina: catalyst and support. I. Alumina, its intrinsic acidity and catalytic activity.” **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 10, p. 2471–2483, 1960.
- PINHO, A. DE R.; CABRAL, J.A.R.R.; LEITE, L.F. **Process for converting ethanol and hydrocarbons in a fluidized catalytic cracking unitEP Patent**, 2008.
- PINHO, A.R.; CABRAL, J.A.R.; LEITE, L.F. “Ethanol: A green raw material for the petrochemical industry”. **234th National Meeting and Exposition**, v. 73, p. 95, 2007.
- POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O’CONNELL, J.P. “The Properties of Gases and Liquids”. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 1, p. 803, 2001.
- POWELL, M. “The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives”. **NA Report NA2009/06**, p. 39, 2009.
- RACKETT, H.G. “Equation of State for Saturated Liquids”. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 15, n. 4, p. 514–517, 1970.
- RAJAKUMAR, B.; REDDY, K.; ARUNAN, E. “Thermal decomposition of 2-fluoroethanol: Single pulse shock tube and ab initio studies”. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 46, p. 9782–9793, 2003.
- RAMESH, K.; JIE, C.; HAN, Y.F.; BORGNA, A. “Synthesis, characterization, and catalytic activity of phosphorus modified H-ZSM-5 catalysts in selective ethanol dehydration”. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 9, p. 4080–4090, 2010.

- ROCA, F.F.; MOURGUES, L.; TRAMBOUZE, Y. “Catalytic dehydration of ethanol over silica-alumina”. **Journal of Catalysis**, v. 14, n. 2, p. 107–113, 1969.
- ROMAGNOLI, J.A.; SANCHEZ, M.C. “Data Processing and Reconciliation for Chemical Process Operations”. **Academic Press**, 1999.
- ŞAHİN, B. “Deactivation process of gamma-Al₂O₃ catalyst applied in bioethanol conversion into ethylene”. **Final Report**, v. München, n. Technische Universität München, p. Alemanha, 2018.
- SAITO, Y.; NIIYAMA, H. “Reaction mechanism of ethanol dehydration on/in heteropoly compounds: Analysis of transient behavior based on pseudo-liquid catalysis model”. **Journal of Catalysis**, v. 106, n. 2, p. 329–336, 1987.
- SCANLON, J.T.; WILLIS, D.E. “Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept”. **Journal of Chromatographic Science**, v. 23, n. 8, p. 333–340, 1985.
- SCHULZ, H. “‘Coking’ of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes”. **Catalysis Today**, v. 154, n. 3–4, p. 183–194, 2010.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. “Análise de Dados Experimentais I Fundamentos de Estatística de Parâmetros”. **E-PAPERS, Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ**, 2007.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. “Optimum reparameterization of power function models”. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 18, p. 4631–4635, 2008.
- SHEEHAN, J. “The Road to Bioethanol: A Strategic Perspective of the U.S. Department of Energy’s National Ethanol Program”. **Glycosyl Hydrolases for Biomass Conversion**, p. 2–25, 17 out. 2000.
- SHI, B.; DAVIS, B.H. **Mecanismo-Shi-1995.pdf** **Journal of Catalysis**, 1995.
- SMITH, S.W. “Digital Signal Processing for engineers and scientists”. **IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics**, v. 8, n. 2, p. 146–146, 1978.

- SMRCOK, L.; LANGER, V.; KRESTAN, J. “Gamma-Alumina : a single-crystal X-ray diffraction study”. **Crystal Structure Communnications**, v. 62, p. 83–84, 2006.
- SOARES, R. DE P.; SECCHI, A.R. “EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation”. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 14, n. C, p. 947–952, 2003.
- TAHERI, H.; SARIN, Y.; OZERO, B. **Reactor and process for dehydration of ethanol to ethyleneUS Patent**, 2013.
- TAKAHARA, I.; SAITO, M.; INABA, M.; MURATA, K. “Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts”. **Catalysis Letters**, v. 105, n. 3–4, p. 249–252, 2005.
- TAKEZAWA, N.; HANAMAKI, C.; KOBAYASHI, H. “The mechanism of dehydrogenation of ethanol on magnesium oxide”. **Journal of Catalysis**, v. 38, n. 1–3, p. 101–109, 1975.
- TOWLER, G.; SINNOTT, R. “Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design”. **ELSEVIER**, 2013.
- TRIPODI, A.; BELOTTI, M.; ROSSETTI, I. “Bioethylene production: From reaction kinetics to plant design”. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 15, p. 13333–13350, 2019.
- TSAO, U.; ZASLOFF, H.B. **Production of ethylene from ethanolUS Patent**, 1979.
- TSUDA, T.; GAMBE, H.; HOSHIKAWA, R. “Digital signal processor”. **Fujitsu Scientific and Technical Journal**, v. 25, n. 3, p. 171–193, 1989.
- TURTON, R.; SHAEIWITZ, J.A.; BHATTACHARYYA, D.; WHITING, W.B. “Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes”. **Prentice Hall**, v. 5 ed., n. s.1, 2018.
- VARISLI, D.; DOGU, T.; DOGU, G. “Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts”. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 18–20, p. 5349–5352, 2007.

- VÁZQUEZ, P.; PIZZIO, L.; CÁCERES, C.; BLANCO, M.; THOMAS, H.; ALESSO, E.; FINKIELSZTEIN, L.; LANTAÑO, B.; MOLTRASIO, G.; AGUIRRE, J. “Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions”. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 161, n. 1–2, p. 223–232, 2000.
- VERMEIREN, W. **Process to make alpha olefins from ethanolEP Patent**, 2010.
- WANG, D.Y.; LI, J.L.; FAN, M.G. “Synthesis of SAPO-34 molecular sieve and its application to the dehydration of ethanol”. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 13, n. 3, p. 234–236, 1992.
- WANG, J.; ZHANG, S.W. “Investigation on energy saving in the process of ethylene from fermented alcohol”. **Energy Conservation Technology**, v. 26, n. 148, p. 148–167, 2008.
- WANG, Y.; LI, C.H.; GU, C.X.; SUN, L.; SUN, B. “Recent developments in heteropoly acid and their supported catalysts”. **Industrial Catalysis**, v. 15, n. 10, p. 1–4, 2007.
- YAKOVLEVA, I.S.; BANZARAKTSAEVA, S.P.; OVCHINNIKOVA, E. V.; CHUMACHENKO, V.A.; ISUPOVA, L.A. “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene”. **Catalysis in Industry**, v. 8, n. 2, p. 152–167, 2016.
- YU, Y.X.; LIU, B.W. “Research and production of NC1301 type catalyst for ethanol dehydration to produce ethylene”. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 1995, 1995.
- ZHANG, M.; YU, Y. “Dehydration of ethanol to ethylene”. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 28, p. 9505–9514, 2013.
- ZHANG, X.; WANG, R.; YANG, X.; ZHANG, F. “Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene”. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1–3, p. 210–215, 2008.
- ZHOU, T.; SHI, X.X.; WU, L.N.; CUI, Q.; WANG, H.Y.; HU, Y.; HUANG, H. “Catalytic Properties of SAPO-11/HZSM-5 for ethanol dehydration to ethylene”. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, v. 3, p. 18, 2011.

APÊNDICE A – MECANISMOS PROPOSTOS

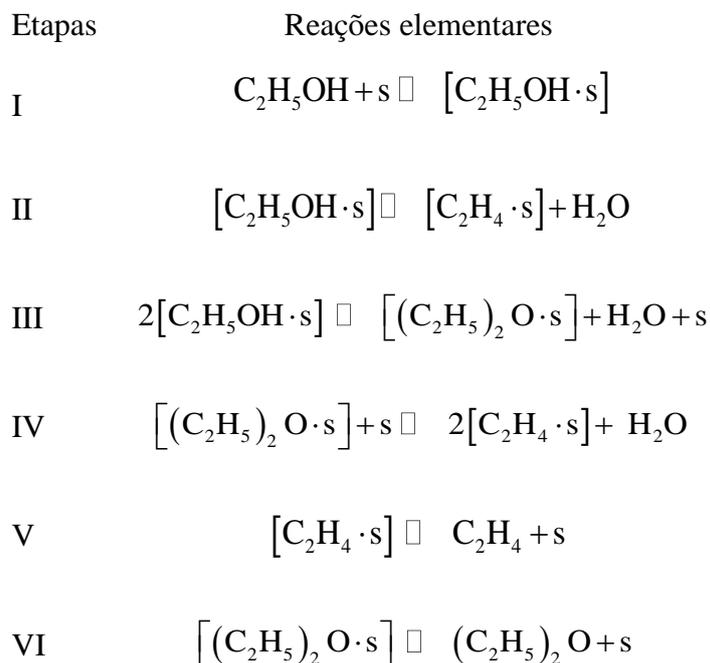
O conjunto do Mecanismo 2 ao Mecanismo 12 propostos são apresentados detalhadamente a seguir:

- Mecanismo 2:

Etapas	Reações elementares
I	$C_2H_5OH + s \rightleftharpoons [C_2H_5OH \cdot s]$
II	$[C_2H_5OH \cdot s] \rightleftharpoons [C_2H_4 \cdot s] + H_2O$
III	$[C_2H_5OH \cdot s] + C_2H_5OH \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2O \cdot s] + H_2O$
IV	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] + s \rightleftharpoons 2[C_2H_4 \cdot s] + H_2O$
V	$[C_2H_4 \cdot s] \rightleftharpoons C_2H_4 + s$
VI	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + s$

Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido reage formando uma molécula de etileno adsorvida e uma molécula de água livre. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre uma molécula de etanol adsorvida e outra molécula de etanol em fase gasosa formando o etoxietano adsorvido, uma molécula de água livre e um sítio ativo. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e um sítio ativo formando duas moléculas de etileno adsorvidas e uma molécula de água livre. Por fim, ocorre nas Etapa V e VI a dessorção das espécies etileno e etoxietano, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada.

- Mecanismo 3:



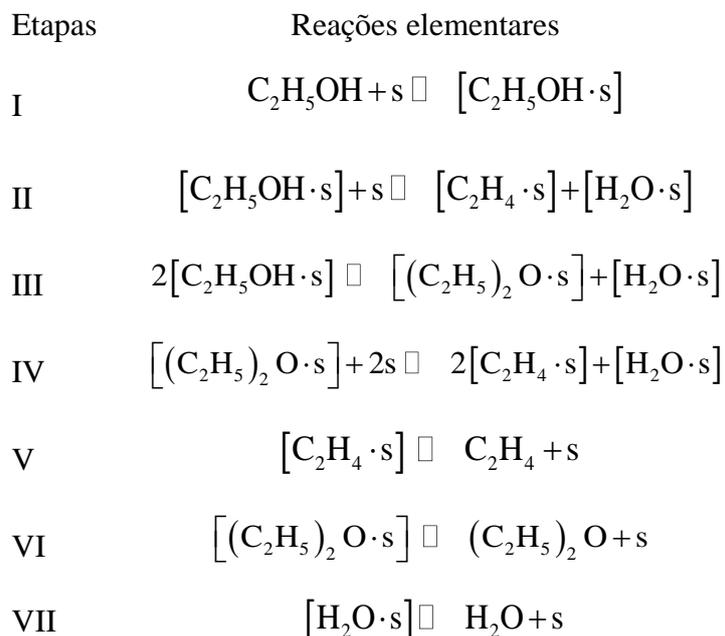
Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido reage formando uma molécula de etileno adsorvida e uma molécula de água livre. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre duas moléculas adsorvidas (duas moléculas de etanol) formando o etoxietano adsorvido, uma molécula de água livre e um sítio ativo. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e um sítio ativo formando duas moléculas de etileno, sendo uma adsorvida e outra na fase gasosa, além de uma molécula de água na fase gasosa. Por fim, ocorre nas Etapa V e VI a dessorção das espécies etileno e etoxietano, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada.

- Mecanismo 4:

Etapas	Reações elementares
I	$C_2H_5OH + s \rightleftharpoons [C_2H_5OH \cdot s]$
II	$[C_2H_5OH \cdot s] \rightleftharpoons [C_2H_4 \cdot s] + H_2O$
III	$[C_2H_5OH \cdot s] + C_2H_5OH \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2O \cdot s] + H_2O$
IV	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] \rightleftharpoons [C_2H_4 \cdot s] + C_2H_4 + H_2O$
V	$[C_2H_4 \cdot s] \rightleftharpoons C_2H_4 + s$
VI	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + s$

Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido reage formando uma molécula de etileno adsorvida e uma molécula de água livre. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre uma molécula de etanol adsorvida e outra molécula de etanol em fase gasosa formando o etoxietano adsorvido, uma molécula de água livre e um sítio ativo. Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e um sítio ativo formando duas moléculas de etileno, sendo uma adsorvida e outra na fase gasosa, além de uma molécula de água na fase gasosa. Por fim, ocorre nas Etapa V e VI a dessorção das espécies etileno e etoxietano, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada.

- Mecanismo 5:



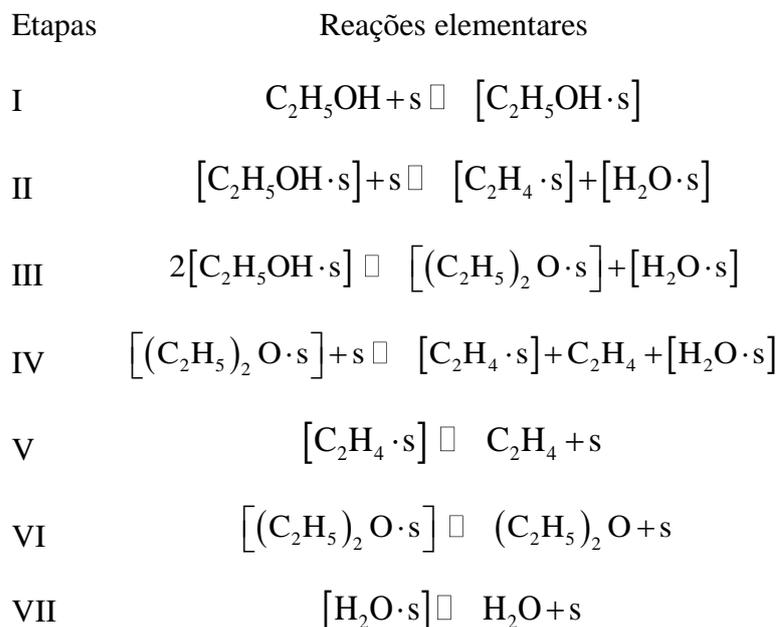
Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido e um sítio ativo formam uma molécula de etileno adsorvida e uma molécula de água adsorvida. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre duas moléculas adsorvidas (duas moléculas de etanol) formando o etoxietano adsorvido e uma molécula de água adsorvida. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e dois sítios ativos adjacentes formando duas moléculas de etileno adsorvidas e uma molécula de água adsorvida. Por fim, ocorre nas Etapa V, VI e VII a dessorção das espécies etileno, etoxietano e água, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada.

- Mecanismo 6:

Etapas	Reações elementares
I	$C_2H_5OH + s \rightleftharpoons [C_2H_5OH \cdot s]$
II	$[C_2H_5OH \cdot s] + s \rightleftharpoons [C_2H_4 \cdot s] + [H_2O \cdot s]$
III	$[C_2H_5OH \cdot s] + C_2H_5OH + s \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2O \cdot s] + [H_2O \cdot s]$
IV	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] + 2s \rightleftharpoons 2[C_2H_4 \cdot s] + [H_2O \cdot s]$
V	$[C_2H_4 \cdot s] \rightleftharpoons C_2H_4 + s$
VI	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + s$
VII	$[H_2O \cdot s] \rightleftharpoons H_2O + s$

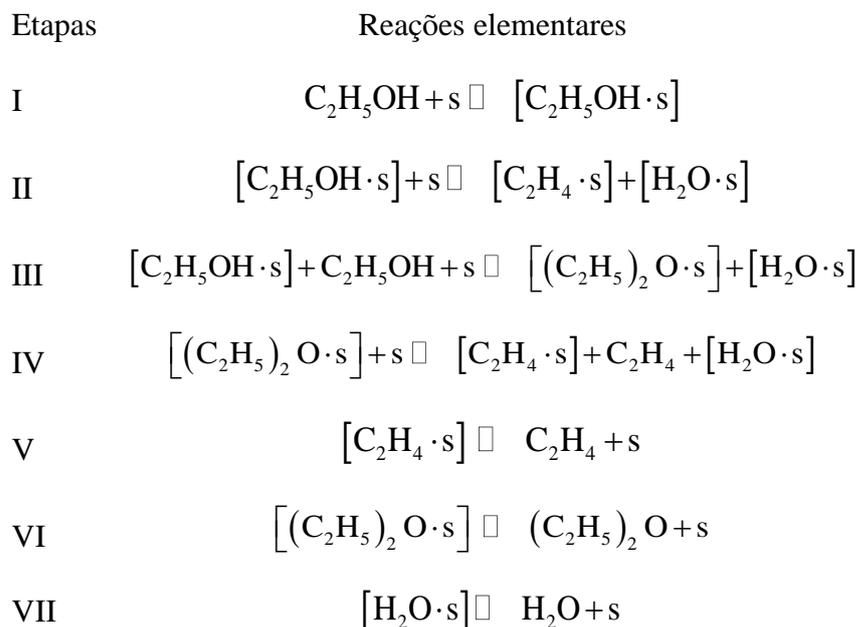
Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido e um sítio ativo formam uma molécula de etileno adsorvida e uma molécula de água adsorvida. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre uma molécula de etanol adsorvida e outra molécula de etanol em fase gasosa formando, além de um sítio ativo, formando uma molécula de etoxietano adsorvido e uma molécula de água adsorvida. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e dois sítios ativos adjacentes formando duas moléculas de etileno adsorvidas e uma molécula de água adsorvida. Por fim, ocorre nas Etapa V, VI e VII a dessorção das espécies etileno, etoxietano e água, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada.

- Mecanismo 7:



Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido e um sítio ativo formam uma molécula de etileno adsorvida e uma molécula de água adsorvida. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre duas moléculas adsorvidas (duas moléculas de etanol) formando o etoxietano adsorvido e uma molécula de água adsorvida. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e dois sítios ativos adjacentes formando duas moléculas de etileno, sendo uma adsorvida e outra na fase gasosa, além de uma molécula de água adsorvida. Por fim, ocorre nas Etapa V, VI e VII a dessorção das espécies etileno, etoxietano e água, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada.

- Mecanismo 8:



Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido e um sítio ativo formam uma molécula de etileno adsorvida e uma molécula de água adsorvida. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre uma molécula de etanol adsorvida e outra molécula de etanol em fase gasosa formando, além de um sítio ativo, formando uma molécula de etoxietano adsorvido e uma molécula de água adsorvida. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e dois sítios ativos adjacentes formando duas moléculas de etileno, sendo uma adsorvida e outra na fase gasosa, além de uma molécula de água adsorvida. Por fim, ocorre nas Etapa V, VI e VII a dessorção das espécies etileno, etoxietano e água, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada.

- Mecanismo 9:

Etapas	Reações elementares
I	$C_2H_5OH + s \rightleftharpoons [C_2H_5OH \cdot s]$
II	$[C_2H_5OH \cdot s] + 2s \rightleftharpoons [C_2H_4 \cdot s] + [H \cdot s] + [OH \cdot s]$
III	$2[C_2H_5OH \cdot s] + s \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2O \cdot s] + [H \cdot s] + [OH \cdot s]$
IV	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] + 3s \rightleftharpoons 2[C_2H_4 \cdot s] + [H \cdot s] + [OH \cdot s]$
V	$[C_2H_4 \cdot s] \rightleftharpoons C_2H_4 + s$
VI	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + s$
VII	$[H \cdot s] + [OH \cdot s] \rightleftharpoons H_2O + 2s$

Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido e com dois sítios ativos adjacentes formam uma molécula de etileno adsorvida, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre duas moléculas adsorvidas (duas moléculas de etanol) adjacentes a um sítio ativo formando o etoxietano adsorvido, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e três sítios ativos adjacentes formando duas moléculas de etileno adsorvidas, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Ocorre nas Etapa V e VI a dessorção das espécies etileno, etoxietano, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada. Na Etapa VII uma molécula de água adjacente a dois sítios ativos é adsorvida de forma dissociativa em um hidrogênio atômico e um íon de hidroxila.

- Mecanismo 10:

Etapas	Reações elementares
I	$C_2H_5OH + s \rightleftharpoons [C_2H_5OH \cdot s]$
II	$[C_2H_5OH \cdot s] + 2s \rightleftharpoons [C_2H_4 \cdot s] + [H \cdot s] + [OH \cdot s]$
III	$[C_2H_5OH \cdot s] + C_2H_5OH + 2s \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2O \cdot s] + [H \cdot s] + [OH \cdot s]$
IV	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] + 3s \rightleftharpoons 2[C_2H_4 \cdot s] + [H \cdot s] + [OH \cdot s]$
V	$[C_2H_4 \cdot s] \rightleftharpoons C_2H_4 + s$
VI	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + s$
VII	$[H \cdot s] + [OH \cdot s] \rightleftharpoons H_2O + 2s$

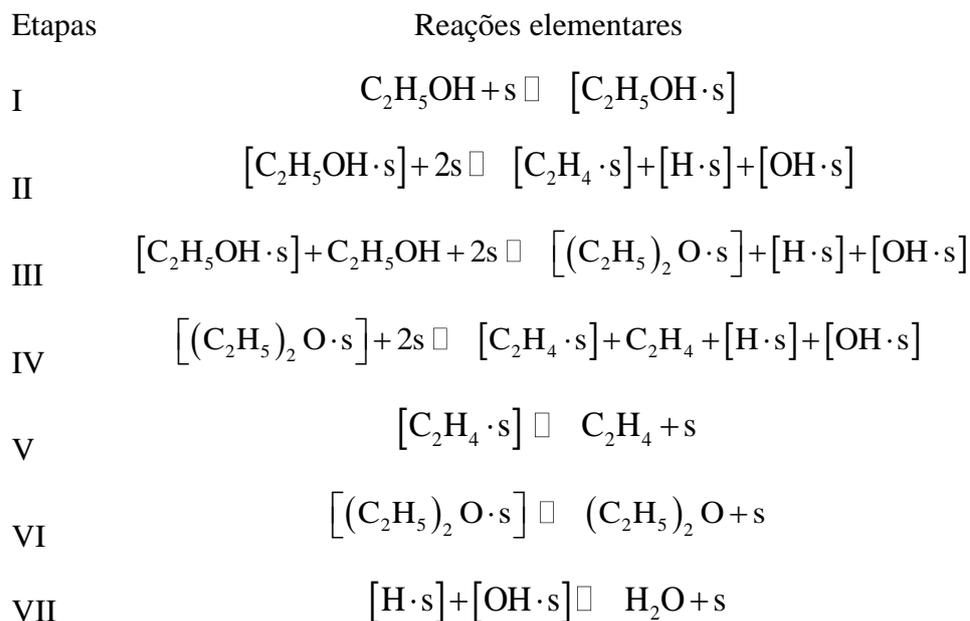
Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido e com dois sítios ativos adjacentes formam uma molécula de etileno adsorvida, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre uma molécula de etanol adsorvida e uma molécula de etanol na fase gasosa adjacentes a dois sítios ativos formando o etoxietano adsorvido, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e três sítios ativos adjacentes formando duas moléculas de etileno adsorvidas, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Ocorre nas Etapa V e VI a dessorção das espécies etileno, etoxietano, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada. Na Etapa VII uma molécula de água adjacente a dois sítios ativos é adsorvida de forma dissociativa em um hidrogênio atômico e um íon de hidroxila.

- Mecanismo 11:

Etapas	Reações elementares
I	$C_2H_5OH + s \rightleftharpoons [C_2H_5OH \cdot s]$
II	$[C_2H_5OH \cdot s] + 2s \rightleftharpoons [C_2H_4 \cdot s] + [H \cdot s] + [OH \cdot s]$
III	$2[C_2H_5OH \cdot s] + s \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2O \cdot s] + [H \cdot s] + [OH \cdot s]$
IV	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] + 2s \rightleftharpoons [C_2H_4 \cdot s] + C_2H_4 + [H \cdot s] + [OH \cdot s]$
V	$[C_2H_4 \cdot s] \rightleftharpoons C_2H_4 + s$
VI	$[(C_2H_5)_2O \cdot s] \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + s$
VII	$[H \cdot s] + [OH \cdot s] \rightleftharpoons H_2O + 2s$

Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido e com dois sítios ativos adjacentes formam uma molécula de etileno adsorvida, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre duas moléculas adsorvidas (duas moléculas de etanol) adjacentes a um sítio ativo formando o etoxietano adsorvido, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e dois sítios ativos adjacentes formando duas moléculas de etileno, sendo uma adsorvida e outra na fase gasosa, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Ocorre nas Etapa V e VI a dessorção das espécies etileno, etoxietano, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada. Na Etapa VII uma molécula de água adjacente a dois sítios ativos é adsorvida de forma dissociativa em um hidrogênio atômico e um íon de hidroxila.

- Mecanismo 12:



Na Etapa I o etanol é adsorvido de forma não dissociativa, obtendo-se um composto adsorvido. Na Etapa II ocorre uma reação de superfície no qual uma molécula de etanol adsorvido e com dois sítios ativos adjacentes formam uma molécula de etileno adsorvida, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Na Etapa III ocorre uma reação de superfície entre uma molécula de etanol adsorvida e uma molécula de etanol na fase gasosa adjacentes a dois sítios ativos formando o etoxietano adsorvido, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Na Etapa IV ocorre mais uma reação de superfície entre uma molécula de etoxietano adsorvida e dois sítios ativos adjacentes formando duas moléculas de etileno, sendo uma adsorvida e outra na fase gasosa, um hidrogênio atômico adsorvido e um íon hidroxila adsorvido. Ocorre nas Etapa V e VI a dessorção das espécies etileno, etoxietano, respectivamente, de forma não dissociativa, liberando um sítio ativo cada. Na Etapa VII uma molécula de água adjacente a dois sítios ativos é adsorvida de forma dissociativa em um hidrogênio atômico e um íon de hidroxila.

APÊNDICE B – MODELOS CINÉTICOS OBTIDOS

O conjunto do Modelo 2 ao Modelo 12 obtidos a partir dos mecanismos propostos são apresentados detalhadamente a seguir:

- Mecanismo 2:

Para o M2, a única diferença em relação ao M1 é para a taxa R_{III} , que passou a ser descrita do tipo Eley-Rideal, portanto:

$$R_{III} = k_{2,D} \left(\theta_A P_A - \frac{1}{K_{P2}} \theta_D P_C \right) \quad (B.1)$$

Portanto, com base no Mecanismo 2 as taxas das reações 1, 2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B P_B P_C \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D} \quad (B.2)$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[K_A P_A^2 - \frac{1}{K_2} K_D P_C P_D \right]}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D} \quad (B.3)$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_3} (K_B P_B)^2 P_C \right)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D)^2} \quad (B.4)$$

- Mecanismo 3:

Para o M3, a única diferença em relação ao M1 é para a taxa R_{IV} , que passou a ser descrita do tipo Eley-Rideal, portanto:

$$R_{IV} = k_{3,D} \left(\theta_D C_V - \frac{1}{K_{P3}} \theta_B P_B P_C \right) \quad (B.5)$$

Portanto, com base no Mecanismo 3 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B P_B P_C \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D} \quad (B.4)$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[(K_A P_A)^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_D P_C P_D \right]}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D)^2} \quad (B.5)$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} K_B P_B^2 P_C \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D} \quad (B.6)$$

- Mecanismo 4:

Para o M4, as únicas diferenças em relação ao M1 são para as taxas R_{III} e R_{IV} , que passaram ambas a serem descritas do tipo Eley-Rideal, portanto:

$$R_{III} = k_{2,D} \left(\theta_A P_A - \frac{1}{K_{P2}} \theta_D P_C \right) \quad (B.7)$$

$$R_{IV} = k_{3,D} \left(\theta_D C_V - \frac{1}{K_{P3}} \theta_B P_B P_C \right) \quad (B.8)$$

Portanto, com base no Mecanismo 4 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B P_B P_C \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D} \quad (B.9)$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[K_A P_A^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_D P_C P_D \right]}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D} \quad (B.10)$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} K_B P_B^2 P_C \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_D P_D} \quad (\text{B.11})$$

- Mecanismo 5:

Para o M5, as reações bimoleculares são descritas do tipo Langmuir-Hinshelwood e diferentemente do M1, considera-se que as moléculas de água se adsorvem de forma não dissociativa, possuindo então sete etapas elementares apresentadas a seguir:

$$R_I = k_{A,D} P_A C_V - k_{A,R} \theta_A = 0 \Rightarrow \theta_A = K_A P_A C_V \quad (\text{B.12})$$

$$R_2 = k_{1,D} \theta_A - k_{1,R} \theta_B \theta_C = k_{1,D} \left(\theta_A C_V - \frac{1}{K_{P1}} \theta_B \theta_C \right) \quad (\text{B.13})$$

$$R_{III} = k_{2,D} \theta_A^2 - k_{2,R} \theta_D \theta_C = k_{2,D} \left(\theta_A^2 - \frac{1}{K_{P2}} \theta_D \theta_C \right) \quad (\text{B.14})$$

$$R_{IV} = k_{3,D} \theta_D C_V^2 - k_{3,R} \theta_B^2 \theta_C = k_{3,D} \left(\theta_D C_V^2 - \frac{1}{K_{P3}} \theta_B^2 \theta_C \right) \quad (\text{B.15})$$

$$R_V = k_{B,R} \theta_B - k_{B,D} P_B C_V = 0 \Rightarrow \theta_B = K_B P_B C_V \quad (\text{B.16})$$

$$R_{VI} = k_{D,R} \theta_D - k_{D,D} P_D C_V = 0 \Rightarrow \theta_D = K_D P_D C_V \quad (\text{B.17})$$

$$R_{VII} = k_{C,R} \theta_C - k_{C,D} P_C C_V = 0 \Rightarrow \theta_C = K_C P_C C_V \quad (\text{B.18})$$

Todas as espécies A, B, C e D estão adsorvidas de forma não dissociativa e pode-se escrever o balanço de sítios por:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_C + \theta_D + C_V = 1 \Rightarrow C_V = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D} \quad (\text{B.19})$$

Portanto, com base no Mecanismo 5 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_2 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B K_C P_B P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D \right)^2} \quad (\text{B.20})$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[\left(K_A P_A \right)^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_C K_D P_C P_D \right]}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D \right)^2} \quad (\text{B.21})$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} \left(K_B P_B \right)^2 K_C P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.22})$$

- Mecanismo 6:

Para o M6, a única diferença em relação ao M5 é para a taxa R_{III} , que passou a ser descrita do tipo Eley-Rideal, portanto:

$$R_{III} = k_{2,D} \left(\theta_A P_A C_V - \frac{1}{K_{P2}} \theta_D \theta_C \right) \quad (\text{B.23})$$

Portanto, com base no Mecanismo 6 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B K_C P_B P_C \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D} \quad (\text{B.24})$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[K_A P_A^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_C K_D P_C P_D \right]}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D \right)^2} \quad (\text{B.25})$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} \left(K_B P_B \right)^2 K_C P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.26})$$

- Mecanismo 7:

Para o M7, a única diferença em relação ao M5 é para a taxa R_{IV} , que passou a ser descrita do tipo Eley-Rideal, portanto:

$$R_{IV} = k_{3,D} \left(\theta_D C_V - \frac{1}{K_{P3}} \theta_B P_B \theta_C \right) \quad (B.27)$$

Portanto, com base no Mecanismo 7 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B K_C P_B P_C \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D} \quad (B.28)$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[(K_A P_A)^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_C K_D P_C P_D \right]}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D)^2} \quad (B.29)$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} K_B K_C P_B^2 P_C \right)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D)^2} \quad (B.30)$$

- Mecanismo 8:

Para o M8, as únicas diferenças em relação ao M5 são para as taxas R_{III} e R_{IV} , que passaram ambas a serem descritas do tipo Eley-Rideal, portanto:

$$R_{III} = k_{2,D} \left(\theta_A P_A C_V - \frac{1}{K_{P2}} \theta_D \theta_C \right) \quad (B.31)$$

$$R_{IV} = k_{3,D} \left(\theta_D C_V - \frac{1}{K_{P3}} \theta_B P_B \theta_C \right) \quad (B.32)$$

Portanto, com base no Mecanismo 8 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B K_C P_B P_C \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D} \quad (\text{B.31})$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[K_A P_A^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_C K_D P_C P_D \right]}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D)^2} \quad (\text{B.32})$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} K_B K_C P_B^2 P_C \right)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D)^2} \quad (\text{B.33})$$

- Mecanismo 9:

Para o M5, as reações bimoleculares são descritas do tipo Langmuir-Hinshelwood e diferentemente do M5, considera-se que as moléculas de água se adsorvem de forma dissociativa, possuindo então sete etapas elementares apresentadas a seguir:

$$R_I = k_{A,D} P_A C_V - k_{A,R} \theta_A = 0 \Rightarrow \theta_A = K_A P_A C_V \quad (\text{B.34})$$

$$R_{II} = k_{1,D} \theta_A C_V^2 - k_{1,R} \theta_B \theta_C^2 = k_{1,D} \left(\theta_A C_V^2 - \frac{1}{K_{P1}} \theta_B \theta_C^2 \right) \quad (\text{B.35})$$

$$R_{III} = k_{2,D} \theta_A^2 C_V - k_{2,R} \theta_D \theta_C^2 = k_{2,D} \left(\theta_A^2 C_V - \frac{1}{K_{P2}} \theta_D \theta_C^2 \right) \quad (\text{B.36})$$

$$R_{IV} = k_{3,D} \theta_D C_V^3 - k_{3,R} \theta_B^2 \theta_C^2 = k_{3,D} \left(\theta_D C_V^3 - \frac{1}{K_{P3}} \theta_B^2 \theta_C^2 \right) \quad (\text{B.37})$$

$$R_V = k_{B,R} \theta_B - k_{B,D} P_B C_V = 0 \Rightarrow \theta_B = K_B P_B C_V \quad (\text{B.38})$$

$$R_{VI} = k_{D,R} \theta_D - k_{D,D} P_D C_V = 0 \Rightarrow \theta_D = K_D P_D C_V \quad (\text{B.39})$$

$$R_{VII} = k_{C,R} \theta_C^2 - k_{C,D} P_C C_V = 0 \Rightarrow \theta_C = (K_C P_C)^2 C_V \quad (\text{B.40})$$

As espécies A, B, D estão adsorvidas de forma não dissociativa e a espécie C se adsorve de forma dissociativa, portanto pode-se escrever o balanço de sítios por:

$$\theta_A + \theta_B + 2\theta_C + \theta_D + C_V = 1 \Rightarrow C_V = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D} \quad (\text{B.41})$$

Portanto, com base no Mecanismo 9 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{p1}} K_B K_C P_B P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.42})$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[(K_A P_A)^2 - \frac{1}{K_{p2}} K_C K_D P_C P_D \right]}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.43})$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{p3}} (K_B P_B)^2 K_C P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^4} \quad (\text{B.44})$$

- Mecanismo 10:

Para o M10, a única diferença em relação ao M9 é para a taxa R_{III} , que passou a ser descrita do tipo Eley-Rideal, portanto:

$$R_{III} = k_{2,D} \left(\theta_A P_A C_V^2 - \frac{1}{K_{p2}} \theta_D \theta_C^2 \right) \quad (\text{B.45})$$

Portanto, com base no Mecanismo 10 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B K_C P_B P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.46})$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[K_A P_A^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_C K_D P_C P_D \right]}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.47})$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} (K_B P_B)^2 K_C P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^4} \quad (\text{B.48})$$

- Mecanismo 11:

Para o M11, a única diferença em relação ao M9 é para a taxa R_{IV} , que passou a ser descrita do tipo Eley-Rideal, portanto:

$$R_{IV} = k_{3,D} \left(\theta_D C_V^2 - \frac{1}{K_{P3}} \theta_B P_B \theta_C^2 \right) \quad (\text{B.49})$$

Portanto, com base no Mecanismo 7 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B K_C P_B P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.50})$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[(K_A P_A)^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_C K_D P_C P_D \right]}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.51})$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} K_B P_B^2 K_C P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.52})$$

- Mecanismo 12:

Para o M12, as únicas diferenças em relação ao M9 são para as taxas R_{III} e R_{IV} , que passaram ambas a serem descritas do tipo Eley-Rideal, portanto:

$$R_{III} = k_{2,D} \left(\theta_A P_A C_V^2 - \frac{1}{K_{P2}} \theta_D \theta_C^2 \right) \quad (\text{B.53})$$

$$R_{IV} = k_{3,D} \left(\theta_D C_V^2 - \frac{1}{K_{P3}} \theta_B P_B \theta_C^2 \right) \quad (\text{B.54})$$

Portanto, com base no Mecanismo 12 as taxas das reações 1,2 e 3 podem ser descritas por:

$$R_{II} = R_1 = \frac{k_{1,D} \left(K_A P_A - \frac{1}{K_{P1}} K_B K_C P_B P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.55})$$

$$R_{III} = R_2 = \frac{k_{2,D} \left[K_A P_A^2 - \frac{1}{K_{P2}} K_C K_D P_C P_D \right]}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.56})$$

$$R_{IV} = R_3 = \frac{k_{3,D} \left(K_D P_D - \frac{1}{K_{P3}} K_B P_B^2 K_C P_C \right)}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + 2(K_C P_C)^{\frac{1}{2}} + K_D P_D \right)^3} \quad (\text{B.57})$$

APÊNDICE C – RESISTÊNCIAS EXTERNAS

A variação na concentração do reagente “A” de C_A (concentração no seio do fluido) para C_{AS} (concentração na superfície do catalisador), ocorre em uma camada de fluido muito estreita próxima à superfície esférica. Praticamente, toda a resistência à transferência de massa é encontrada nessa camada.

Uma maneira útil de modelar o transporte mássico difusivo é considerar a camada de fluido próxima à superfície sólida como um filme estagnado, de espessura δ . Consideramos que toda a resistência à transferência de massa é encontrada no interior desse filme estagnado hipotético e que as propriedades (i.e., concentração, temperatura) do fluido na extremidade externa do filme são idênticas às propriedades no seio do fluido. Essas considerações podem ser usadas diretamente para resolver a equação diferencial para a difusão através do filme estagnado. Se a espessura do filme for muito menor que o raio da partícula, os efeitos de curvatura podem ser negligenciados. Em consequência, apenas a equação de difusão unidirecional precisa ser resolvida.

O fluxo molar difusivo de “A” (W_{Az}) para a superfície pode ser descrito por:

$$W_{Az} = \frac{D_{AB}}{\delta} (C_A - C_{AS}) \quad (C.1)$$

tal que D_{AB} é coeficiente de difusividade mássica binário para as espécies genéricas “A” e “B”. Apesar da espessura da camada limite variar em torno da esfera, consideraremos a mesma como apresentando uma espessura média igual a δ . A razão entre a difusividade D_{AB} e a espessura do filme δ é o coeficiente de transferência de massa, k_C , isto é:

$$k_C = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (C.2)$$

Combinando as Equações C.1 e C.2 obtemos o fluxo molar médio do seio do fluido para a superfície:

$$W_{Az} = k_C (C_A - C_{AS}) \quad (C.3)$$

Correlações foram propostas para encontrar valores para o coeficiente de transferência de massa, sendo a mais notável a *correlação de Frössling*:

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (C.4)$$

em que Sh, Re e Sc são os números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt, respectivamente, definidos como:

$$Sh = \frac{k_C d_p}{D_{AB}} \quad (C.5)$$

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (C.6)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (C.7)$$

sendo d_p o diâmetro equivalente da partícula catalítica, ρ é a massa específica do fluido, μ é a viscosidade dinâmica do fluido e u é a velocidade superficial do fluido. Dessa forma, podemos calcular o coeficiente de transferência de massa por:

$$k_C = \frac{D_{AB}}{d_p} (2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3}) \quad (C.8)$$

Para baixos valores de Reynolds o segundo termo pode ser desprezado e para altos valores de Reynolds o primeiro termo pode ser desprezado, de forma que:

$$k_C = 2 \frac{D_{AB}}{d_p}, \quad Re \cong 0 \quad (C.9)$$

$$k_C = 0,6 \left(\frac{D_{AB}}{d_p} \right) Re^{1/2} Sc^{1/3}, \quad Re \gg 0 \quad (C.9)$$

Para nosso interesse, buscamos relacionar a resistência externa à transferência de massa com a reação na superfície do catalisador. Consideremos um caso geral de isomerização:



Essa reação genérica ocorre na superfície de uma esfera sólida, sendo a reação na superfície descrita por um mecanismo de sítio simples do tipo de Langmuir-Hinshelwood, para a qual a velocidade de reação é:

$$r_A = v_{A,i} R_1^I = - \frac{k_{i,D} C_{AS}}{1 + K_A C_{AS} + K_B C_{BS}} \quad (C.10)$$

Se a temperatura for suficientemente alta, de modo que podemos considerar adsorção muito fraca de “A” e “B”, então:

$$(K_A C_{AS} + K_B C_{BS}) \ll 1$$

Portanto:

$$r_A = -k_{i,D} C_{AS} \quad (C.11)$$

Um balanço de massa unidimensional e estacionário para a fase sólida é descrito por:

$$a_v W_{Az} = -r_A \quad (C.12)$$

$$a_v k_C (C_A - C_{AS}) = k_{i,D} C_{AS} \quad (C.13)$$

tal que a_v é a área superficial específica do catalisador. A concentração C_{AS} não é facilmente medida como concentração no seio do fluido, C_A . Consequentemente, pode-se escrever C_{AS} em função de C_A . Resolvendo a Eq. A.13 para obter-se:

$$C_{AS} = \frac{a_v k_C C_A}{a_v k_C + k_{i,D}} \quad (C.14)$$

Substituindo-se a Eq. A.14 na Eq. A. 13, chega-se:

$$-r_A = k_{i,D} \frac{a_v k_C C_A}{a_v k_C + k_{i,D}} C_A = \left(\frac{1}{a_v k_C} + \frac{1}{k_{i,D}} \right)^{-1} C_A = k_{\text{global}} C_A \quad (C.15)$$

tal que

$$k_{\text{global}} = f_{\text{MT}} k_{1,D} \quad (\text{C.16})$$

sendo

$$f_{\text{MT}} = \frac{a_v k_C}{a_v k_C + k_{1,D}} \quad (\text{C.17})$$

em que k_{global} é o coeficiente de velocidade específica global e f_{MT} é o fator de correção pela resistência externa à transferência de massa. Esse fator está relacionado por:

$$f_{\text{MT}} \propto a_v \frac{\underset{\text{termo 1}}{(D_{AB})^{2/3}}}{\underset{\text{termo 2}}{(\mu/\rho)^{1/6}}} \frac{\underset{\text{termo 3}}{(u)^{1/2}}}{(d_p)^{1/2}} \propto a_v \text{Re Sc} \quad (\text{C.18})$$

O termo 1 está relacionado com as conformações e dimensões geométricas do leito catalítico. Já o termo 2 é uma função da temperatura, pressão e composição. A difusividade sempre aumenta com o acréscimo de temperatura tanto para sistemas gasosos quanto para sistemas líquidos. No entanto, a viscosidade cinemática, μ/ρ , aumenta com a temperatura ($\mu/\rho \propto T^{3/2}$) para gases e decresce exponencialmente para líquidos. O último termo é uma função das condições do escoamento e do tamanho da partícula. Consequentemente, é possível aumentar a taxa cinética global de reação modificando-se adequadamente uma ou mais dessas variáveis.

Diversas correlações para o cálculo desse fator são apresentadas na literatura, geralmente relacionadas ao fator J de *Colburn* em função dos números de Reynolds e Schmidt, como por exemplo, FRÖSSLING (1938), THOENES E KRAMERS (1958), DWIDEVI e UPADHYAY (1977), FOGLER (2012), DEMUNER (2016), entre outros. Por fim, podemos concluir que a taxa cinética global de reação está relacionada com a taxa cinética ideal de reação através fator de correção pela resistência externa à transferência de massa, de maneira que:

$$R_j^G = f_{\text{TM}} R_j^I \quad (\text{C.19})$$

APÊNDICE D – PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO

Parte A Inicializar a unidade

1. No painel das válvulas

- 1.1 Ligar o ar comprimido seco;
- 1.2 Ligar o Hélio UP;
- 1.3 Ligar o H₂ UP;
- 1.4 Identificar, por meio das plaquinhas, o uso das válvulas para que ninguém as desligue.

2. No Software

2.1 Abrir o software

2.2 Primeiramente, ligar o sistema "GC System".

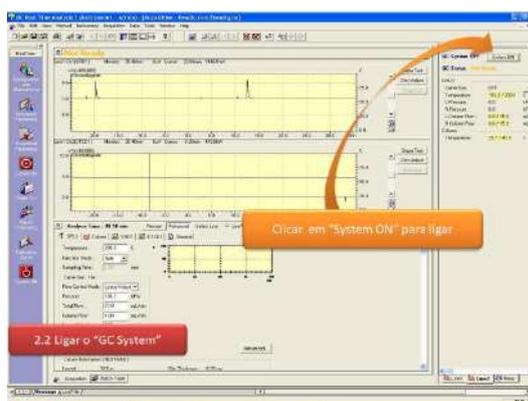
2.3.1 Na aba "Line 1" ligar:

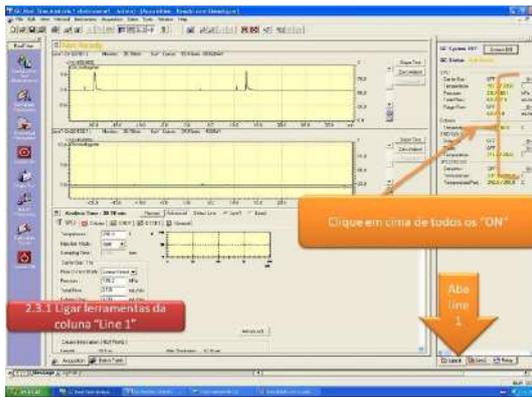
- Carrier gas (SPL1);
- Purge flow (SPL1);
- Detector (SFID(ch1));
- Flame (SFID(ch1)) (OBS.: Este pode voltar para off, caso aconteça aguarde alguns instantes e ligue novamente);
- Detector (DTCD1 (ch1).

2.3.2 Na aba "Line 2" ligar:

- Carrier gas.

Importante: Realizar todos esses passos antes de quaisquer outros procedimentos na unidade para que os detectores iniciem a estabilização.

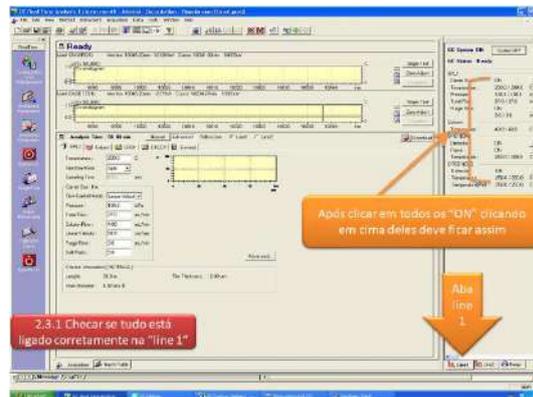




Clique em cima de todos os "ON"

Abra line 1

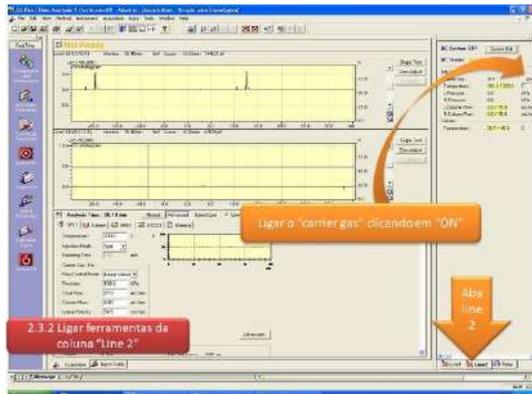
2.3.1 Ligar ferramentas da coluna "Line 1"



Após clicar em todos os "ON", clicando em cima deles deve ficar assim

Abra line 1

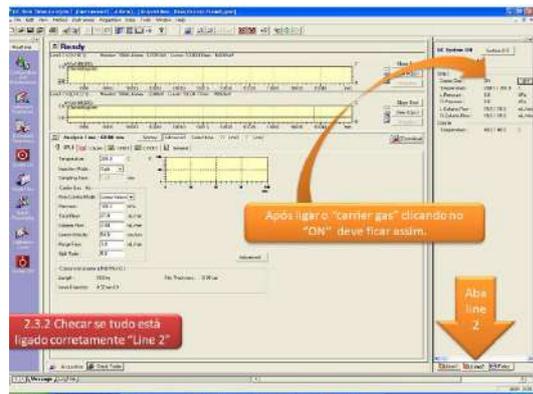
2.3.1 Checar se tudo está ligado corretamente na "line 1"



Ligar o "carrier gas" clicando em "ON"

Abra line 2

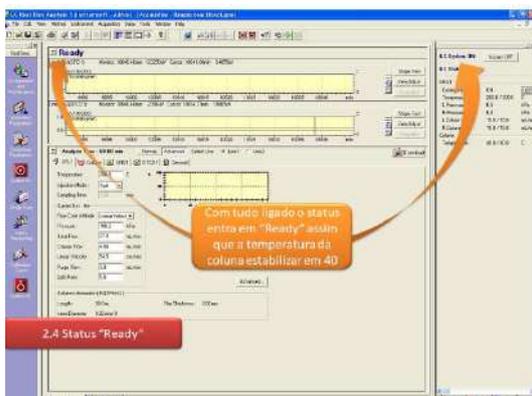
2.3.2 Ligar ferramentas da coluna "Line 2"



Após ligar o "carrier gas" clicando no "ON" deve ficar assim.

Abra line 2

2.3.2 Checar se tudo está ligado corretamente "Line 2"



Com tudo ligado o status entra em "Ready" assim que a temperatura da coluna estabilizar em 40

2.4 Status "Ready"

3. Banhos térmicos e Saturador

3.1 Se for utilizar banhos para a saturação, ligá-los e realizar o ajuste térmico (*set point* da temperatura).

➤ **Obs 1:** Verificar a temperatura necessária para atingir a concentração de etanol que sai do saturador de acordo com a equação de Antoine.

➤ **Obs 2:** A coluna TCD (detecta leves como CO, CO₂, N₂, H₂...), se usada, deve ser associada ao condensador e ao banho térmico a ela destinados.

3.2 Preencher o saturador com o reagente líquido até a altura adequada.

4. Na unidade

4.1 Ajustar a vazão de gás de arraste no MKS (atualmente a unidade opera com He);
➤ **Obs. NÃO** confie na vazão informada pelo MKS, sempre conferir com o boihômetro ou o flowmeter.

4.2 Virar a válvula dos saturadores;
➤ Primeiramente, colocar a válvula do saturador em *bypass* e mantê-la nessa posição até que ocorra a saturação/estabilização do sistema com o reagente em uso (realizar testes preliminares para identificar esse tempo);

➤ Virar a válvula dos saturadores de Posição *bypass* → posição saturador. Na posição saturador a corrente de He passa pelos dois saturadores. Caso deseje operar apenas com o saturador 1 feche a válvula micrométrica situada na parte superior da unidade.

4.3 Nos controladores de temperatura;
➤ Certificar que "Linha e válvula" estão aquecidas (**NUNCA DESLIGAR** esse aquecimento);

➤ Com o reator já devidamente carregado (leito adequado) e encaixado, certificar que o termpoar do reator está **DENTRO** do forno, a lâ térmica está em quantidade correta e as rosas de encaixe do reator estão bem apertadas;

➤ Ajustar a temperatura do reator para a temperatura de trabalho (aguarde até que o valor se estabilize).

Parte B

Realizar uma injeção e comparar com um padrão

Clique aqui para abrir criar uma nova injeção. A janela "Sample Login" vai abrir. Crie um nome no campo "Sample Name" repita o nome em "Sample ID" e escolha sua pasta em "Data File".

1.1 Programar uma nova injeção

Crie um programa de temperatura e altere como precisar (exceto o padrão). Neste exemplo esta programa do para:

- (Padrão) Início em 40°C
- Aqueça a uma taxa de 10°C/min até atingir 240°C
- Mantém essa temperatura de 240°C por 30 minutos
- Resfria a uma taxa de -10°C/min até atingir 40°C
- Mantém esta temperatura de 40°C para parar

1.2 Programação de temperatura

Após realizar todas as alterações desejadas clique em "Download" para transmitir as informações do software para o cromatógrafo.

1.3 Download do método

Clique no botão para iniciar

Obs: Entre uma injeção e outra a "Column Temperature" se altera. O status entra em "Ready" (pronto para injetar) assim que temperatura da coluna resfriar até o padrão de 40°C

2. Tudo pronto, inicia injeção

Clique em "Post-run" para abrir a interface de comparação de injeções já realizada com padrões previamente salvos no computador.

3. Comparar dados de uma injeção com padrões previamente salvos no computador

Clique aqui para escolher e carregar para a cromatograma uma injeção realizada que deseja comparar com um padrão. Clique em cima do arquivo desejado para carregar.

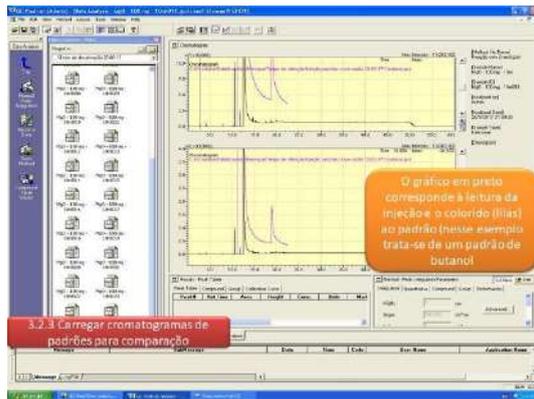
3.1 Carregar um cromatograma de uma injeção já realizada

Clique em "File" na sequência em "Open reference Data File" e escolha o(s) cromatograma(s) dos padrão(s) desejados para realizar a comparação

3.2.1 Carregar cromatogramas de padrões para comparação

Escolha os padrões para realizar a comparação

3.2.2 Carregar cromatogramas de padrões para comparação



2. Na unidade

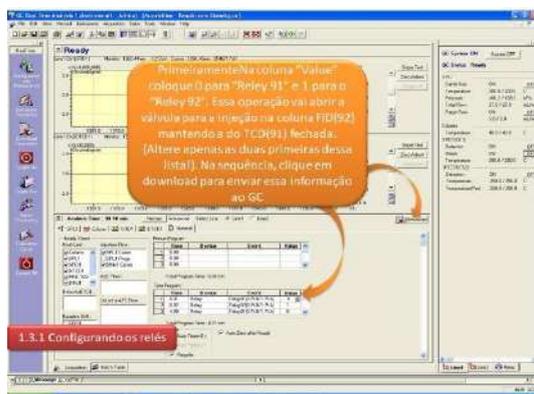
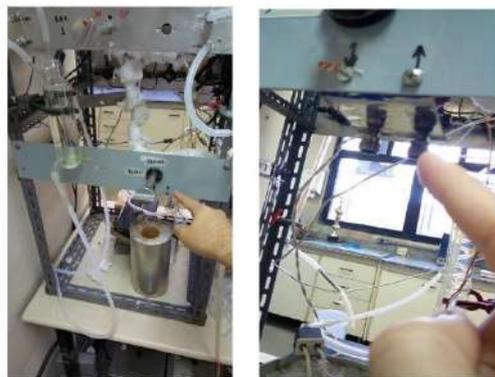
- 2.1 Desligar o controlador de temperatura do forno
- 2.2 Desligar os banhos térmicos
- 2.3 Desligar o MKS
- 2.4 Desligar o monitor do computador
- 2.5 Virar as válvulas dos saturadores e do reator para a posição *bypass*
- 2.6 No condensador localizado na entrada da coluna do TCD, abrir a torneira para aliviar a pressão e descartar os condensados coletados com esse procedimento. Na sequência fechar a torneira.

OBS: O cromatógrafo, o computador e os aquecimentos da linha e da válvula devem permanecer SEMPRE ligados.

Parte D

1. Padrões gasosos detectados pela coluna FID

- 1.1 Em um *bag*, armazene o analito que deseja detectar diluído em gás de arraste (He);
- 1.2 Acoplar a saída do *bag* na saída do reator conforme imagem a seguir:



Parte D

1. Padrões gasosos detectados pela coluna FID

- 1.4 Aperte o *bag* com cuidado para não estourá-lo;
- 1.5 Realize uma injeção e salve os dados conforme as instruções 1.1, 1.2, 1.3 e 2 da parte B deste guia;

Pronto, o padrão já está criado.

Parte C Procedimento para desligar a unidade

1. No software

- 1.1 Aba "Line 1" desligar:
 - Carrier gas (SPL1);
 - Purge flow (SPL1);
 - Detector (SFID(ch1));
 - Flame (SFID(ch1)) (OBS.: Este pode voltar para para on, caso aconteça aguarde alguns instantes e desligue novamente);
 - Detector (DTCD1 (ch1));
- 2.2 Na aba "Line 2" desligar:
 - Carrier gas;
- 3.3 APENAS APÓS desligar tudo nas linhas 1 e 2 desligar o sistema: "GC System".

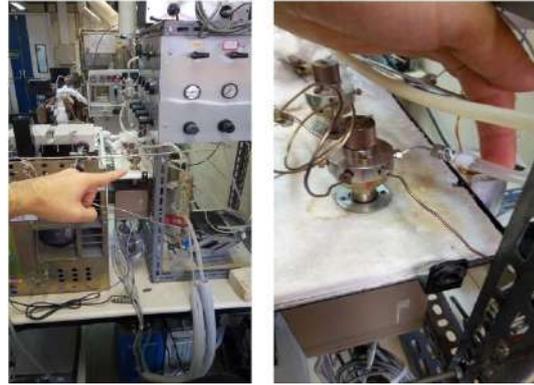
3. No painel de válvulas

- 3.1 Fechar o ar comprimido seco;
- 3.2 Fechar o Hélio UP;
- 3.3 Fechar o H₂ UP;
- 3.4 Retirar as placas de uso e guardá-las.

Parte D

2. Padrões gasosos detectados pela coluna TCD

- 2.1 Em um *bag*, armazene o analito que deseja detectar diluído em gás de arraste (He);
- 2.2 Acoplar a saída do *bag* na entrada da coluna do TCD, apenas desconecte a mangueira do encaixe metálico e conecte o *bag*, de acordo com as figuras a seguir:

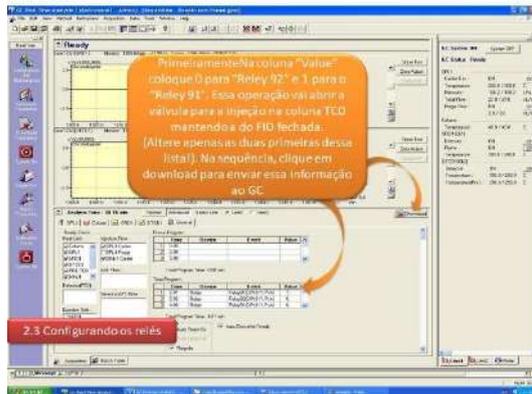


Parte D

2. Padrões gasosos detectados pela coluna TCD

- 1.4 Aperte o *bag* com cuidado para não estourá-lo;
- 1.5 Realize uma injeção e salve os dados conforme as instruções 1.1, 1.2, 1.3 e 2 da parte B deste guia;

Pronto, o padrão já está criado.



Parte D

3 Padrões líquidos detectados pela coluna FID

- 3.1 Em uma microseringa Hamilton, insira uma alíquota de 0,5 microlitro do analito que deseja identificar devidamente diluído em etanol, (A diluição é característica para cada composto) conforme instrução na fotografia a seguir:

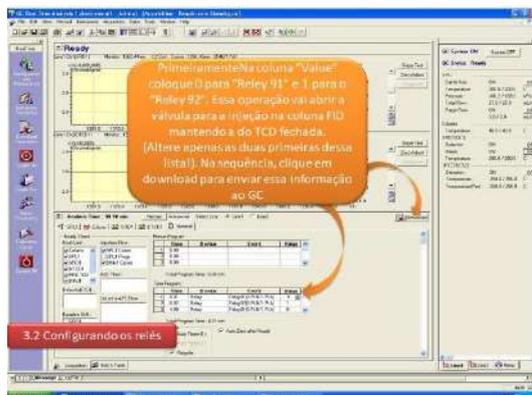


Parte D

3 Padrões líquidos detectados pela coluna FID

- 3.3 CUIDADOSAMENTE, injete o conteúdo da seringa conforme a figura anterior;
- 3.4 Realize uma injeção e salve os dados conforme as instruções 1.1, 1.2, 1.3 e 2 da parte B deste guia;

Pronto, o padrão já está criado.



APÊNDICE E – VARIÁVEIS DE INTERESSE

Os dados disponíveis para a validação do modelo referem-se às variáveis de interesse nesse estudo, totalizando 218 variáveis. Deste número, 97 variáveis foram submetidas apenas a um procedimento de filtragem de dados, enquanto 74 variáveis foram submetidas, além do mesmo procedimento de filtragem de dados, a um procedimento de reconciliação de dados (discutido no APÊNDICE J), entre variáveis medidas redundantes e não redundantes. As demais 47 variáveis foram calculadas a partir do procedimento de reconciliação de dados realizado, sendo, portanto, variáveis não medidas observáveis.

Estas variáveis estão apresentadas a seguir, tal que as variáveis que foram apenas filtradas estão dispostas na Tabela E.1. Já as variáveis que foram filtradas e posteriormente reconciliadas estão apresentadas na Tabela E.2. Por fim, as variáveis que foram estimadas a partir dos balanços de massas estão descritas na Tabela E.3.

Para obter a fração de hidrogênio no topo, com a mesma frequência dos demais componentes, foi realizado o cálculo do Coeficiente Correlação de Pearson (CCP) entre a fração de hidrogênio e as frações das demais espécies, a partir da restrita quantidade de dados contendo medições do hidrogênio no topo. Uma lista contendo as frações médias de cada componente no topo e o CCP em relação ao hidrogênio pode ser visualizada na Tabela E.4.

Para se obter a fração de etileno no fundo, com a mesma frequência dos demais componentes, foi realizado o cálculo do CCP entre a fração de etileno e as frações das demais espécies, a partir da restrita quantidade de dados contendo medições do etileno no fundo. Uma lista contendo as frações médias de cada componente no fundo e o CCP em relação ao etileno pode ser visualizada na Tabela E.5.

Tabela E.1 – Variáveis de interesse filtradas		1	2	3	4	5
TAG		211TI011	<u>211TIC171</u>	211TI312	211TI173	211TI175
Descrição		Temp. da corrente de etileno impuro para a 211-T-01	Temp. da corrente de topo da 211-T-01	Temp. da corrente de condensado para a 211-T-01	Temp. da corrente de fundo da 211-T-01	Temp. da corrente de recirculação do leito superior da 211-T-01
		6	7	8	9	10
TAG		211TI178	<u>211TIC172</u>	211TI261	211TI281	211TI283
Descrição		Temp. da corrente de recirculação do leito inferior da 211-T-01	Temp. entre leitos da 211-T-01	Temp. da corrente na sucção do 1º estágio do 211-C-01/01	Temp. da corrente na descarga do 1º estágio do 211-C-01/01	Temp. da corrente na sucção do 2º estágio do 211-C-01/02
		11	12	13	14	15
TAG		211TI282	211TI280	211TI277	211TI007	211TI012
Descrição		Temp. da corrente na descarga do 2º estágio do 211-C-01/02	Temp. da corrente na sucção do 3º estágio do 211-C-01/03	Temp. da corrente na descarga do 3º estágio do 211-C-01/03	Temp. da corrente de entrada do aquecedor (lado do etanol)	Temp. da corrente de entrada do aquecedor (lado do etileno)
		16	17	18	19	20
TAG		211PI175	211PI181	211PI182	211PI183	211PI262
Descrição		Pressão da corrente de recirculação para a 211-T-01 na descarga da bomba	Pressão abaixo do leito inferior da 211-T-01	Pressão entre leitos da 211-T-01	Pressão acima do leito superior da 211-T-01	Pressão da corrente na sucção do 1º estágio do 211-C-01/01

	21	22	23	24	25
TAG	211PI278	211PI280	211PI279	211PI276	211PI263
Descrição	Pressão da corrente na descarga do 1º estágio do 211-C-01/01	Pressão da corrente na sucção do 2º estágio do 211-C-01/02	Pressão da corrente na descarga do 2º estágio do 211-C-01/02	Pressão da corrente na sucção do 3º estágio do 211-C-01/03	Pressão da corrente na descarga do 3º estágio do 211-C-01/03
	26	27	28	29	30
TAG	<u>211PIC261</u>	<u>211PIC266</u>	211PI100	211PI145	211PI374
Descrição	Pressão da corrente na sucção do sistema de compressão 211-C-01	Pressão da corrente na descarga do sistema de compressão 211-C-01	Pressão de entrada no Forno 01	Pressão de entrada no Forno 02	Pressão de entrada no Forno 03
	31	32	33	34	35
TAG	211PI394	211PI216	211PI163	211PI154	211PI166
Descrição	Pressão de entrada no Forno 04	Pressão na descarga do 211-R-01	Média das pressões na descarga do 211-R-01 antes do bloqueio	Pressão na descarga do 211-R-02	Média das pressões na descarga do 211-R-02 antes do bloqueio
	36	37	38	39	40
TAG	211PI157	211PI167	211PI160	211PI170	211PDI181
Descrição	Pressão na descarga do 211-R-03	Média das pressões na descarga do 211-R-03 antes do bloqueio	Pressão na descarga do 211-R-04	Média das pressões na descarga do 211-R-04 antes do bloqueio	Queda de pressão no leito inferior da 211-T-01

	41	42	43	44	45
TAG	211PDI182	211PDI152	211PDI155	211PDI158	211PDI161
Descrição	Queda de pressão no leito superior da 211-T-01	Queda de pressão no leito do 211-R-01	Queda de pressão no leito do 211-R-02	Queda de pressão no leito do 211-R-03	Queda de pressão no leito do 211-R-04
	46	47:54	55	56	57:65
TAG	<u>211TIC035</u>	211TI151-1:8	211TI152	<u>211TIC075</u>	211TI153-1:9
Descrição	Temperatura de saída Forno 01	Perfil de temperatura do leito do 211-R-01	Temperatura na saída do 211-R-01	Temperatura de saída Forno 02	Perfil de temperatura do leito do 211-R-02
	66	67	68:76	77	78
TAG	211TI154	<u>211TIC115</u>	211TI155-1:9	211TI156	<u>211TIC335</u>
Descrição	Temperatura na saída do 211-R-02	Temperatura de saída Forno 03	Perfil de temperatura do leito do 211-R-03	Temperatura na saída do 211-R-03	Temperatura de saída Forno 04
	79:87	88			
TAG	211TI157-1:9	211TI158			
Descrição	Perfil de temperatura do leito do 211-R-04	Temperatura na saída do 211-R-04			
	92	93	94:98	99:100	
TAG	<u>211FIC003</u>	<u>211FIC022</u>	232TQ21–232TQ22	212SC007 (F7)	
Descrição	Vazão de vapor de média pressão para 211-P-04	Vazão de vapor de MP para regeneração dos leitos dos 211-R-01/02/03/04	Composição mássica do etanol nos tanques (5 componentes considerados)	Composição molar da corrente de etileno produto (2 componentes considerados)	

Tabela E.2 – Variáveis de interesse filtradas e reconciliadas	101	102	103	104	105
TAG	<u>211FIC001 (F1)</u>	<u>211FIC031</u>	<u>211FIC071</u>	<u>211FIC111</u>	<u>211FIC331</u>
Descrição	Vazão total da carga de etanol virgem para 211-V-01	Vazão parcial de etanol para Forno 01	Vazão parcial de etanol para Forno 02	Vazão parcial de etanol para Forno 03	Vazão parcial de etanol para Forno 04
	106	107	108	109	110
TAG	<u>211FIC032 (F21)</u>	<u>211FIC175 (F10)</u>	<u>211FIC176 (F18)</u>	<u>211FIC265 (F12)</u>	<u>211FIC61 (F2)</u>
Descrição	Vazão do vapor de média pressão para Forno 01	Vazão de produto de fundo da 211-T-01 para efluente	Vazão da corrente de soda diluída para controle de pH na 211-T-01	Vazão do <i>mini-flow</i> das bombas 211-B-13A/B	Vazão da corrente na descarga do sistema de compressão 211-C-01
	111	112:131	132:151	152:171	
TAG	<u>212FIC016 (F7)</u>	211SC015 (F10)	211SC019 (F2)	211SC016 (F29)	
Descrição	Vazão do etileno produto que recircula para o 211-C-01	Composição da corrente de recirculação do leite superior da 211-T-01	Composição da corrente de descarga do sistema de compressão 211-C-01	Composição da corrente de topo da 211-T-01	
	89	90	91		
TAG	<u>211FIC171</u>	<u>211FIC174</u>	<u>211FIC178 (F23)</u>		
Descrição	Vazão da corrente de recirculação no leite superior 211-T-01	Vazão da corrente de recirculação no leite inferior 211-T-01	Vazão de água condensada da 211-B-04A/B para 211-T-01		

Tabela E.3 –Variáveis de interesse não mediadas e estimadas

	172	173	174	175:194	195:214
TAG	(F22)	-	(F29)	211SC020 (F12)	(F22-SC)
Descrição	Vazão da corrente de etileno impuro para a 211-T-01	Vazão de Fundo da Quench	Vazão da corrente de topo da 211-T-01	Composição da corrente do mini-flow das bombas 211-B-13A/B	Composição da corrente de etileno impuro para a 211-T-01
	109A	109B	110A	110B	
TAG	-	-	-	-	
Descrição	Vazão da corrente de reciclo nocaute-quench	Vazão da mini-flow da bomba	Vazão do Compressor/ Lavagem	Vazão anti-surge	

Tabela E.4 – Composições médias e CCP no topo da torre *quench*

	Espécie	Média (ppm)	C. C. Pearson (%)
1	ETENO	98.3799	-3.95295
2	ACETALDEIDO	3032.21	21.8194
3	ETANO	2346.89	24.2722
4	HIDROGENIO	2013.81	100.
5	1-BUTENO	1663.17	-4.55319
6	PROPENO	1441.96	1.80274
7	2-CISBUTENO	1273.73	-6.69502
8	2-TRANSBUTENO	1057.26	-8.06101
9	ETANOL	758.753	-5.4412
10	1.3-BUTADIENO	394.375	-5.85121
11	CO	294.33	-5.29553
12	METANO	256.591	18.5285
13	CO2	241.794	4.18896
14	DEE	184.587	3.19693
15	OXIDO DE ETILENO	162.148	-1.77908
16	ISOBUTENO	133.365	-6.529
17	N-BUTANO	114.225	17.0819
18	METANOL	100.024	-7.31884
19	PROPANO	82.897	-0.361293
20	ACETONA	17.3867	-19.8355
21	DME	17.2379	-3.34472
22	CICLOPROPANO	17.0519	-3.57441
23	N-PENTANO	21.804	-0.0246601
24	ISOPENTANO	11.8494	-7.20445
25	NEOPENTANO	11.3151	-9.54151
26	MEK	8.49323	-4.04282
27	ACETATO DE ETILA	8.189	3.39355
28	1.2-BUTADIENO	6.05936	0.153988
29	METILACETILENO	5.99127	-4.94481
30	ISOBUTANO	5.78001	-2.46072
31	PROPADIENO	5.42296	-2.16146
32	CICLOBUTANO	5.15539	-0.781607
33	ACETILENO	5.01048	0.0526261
34	TBA/SBA	2.8385	-7.88091
35	ISOPROPANOL	2.36447	-6.47692
36	ETBE	1.78306	-6.72696

Tabela E.5 – Composições médias e CCP no fundo da torre *quench*

Espécie	Média (ppm)	C. C. Pearson (%)
1 ETANOL	9898.35	14.4
2 ACETALDEIDO	2193.42	37.9259
3 METANOL	1218.51	27.7313
4 ETENO	151.305	100.
5 ACETONA	55.2663	20.9771
6 BUTANAL	27.9534	39.3482
7 ACIDO ACETICO	17.925	8.32929
8 N-BUTANOL	19.254	27.6346
9 ACIDO PENTANOICO	14.8749	18.3078
10 BUTANOL	9.96224	-31.3574
11 DEE	12.331	6.20328
12 ACIDO PROPANOICO	11.5689	5.3715
13 ACIDO BUTANOICO	10.9446	5.76258
14 3-METIL 1-BUTANOL	12.411	7.34788
15 ETBE	7.09907	0.508488
16 PENTANAL	6.67386	50.6439
17 PROPANAL	6.78077	38.8688
18 ACETATO DE ETILA	4.76704	6.05168
19 N-PROPANOL	4.61942	7.91034
20 ISOPROPANOL	4.19372	4.56712
21 SBA	3.25797	23.2007
22 ACETATO DE ETILGLICOL	2.14174	-23.8235
23 ACETATO DE ISOPENTILA	1.56989	-42.5964

APÊNDICE F – DESCRITIVO DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Neste apêndice, cada área é descrita individualmente, de acordo com as estratégias de convergência e artifícios de simulação adotados, como resultado da adaptação do PFD ao PSD. Os resultados de simulação apresentados nessa etapa são os obtidos para o caso base de 200 kta.

❖ DESCRITIVO DA SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE REAÇÃO – ÁREA 100

Conforme a descrição do conceito do processo Seção 4.6.1, a corrente de etanol hidratado (101) é enviada para uma bomba (P-101), que tem como finalidade fornecer pressão suficiente para vencer a perda de carga referente a seção de reação. Assim, foi desenvolvido um *design spec* (P-101) que tem como objetivo definir a pressão de descarga da bomba (P-101), de modo que a corrente de etileno bruto (123), após a bateria de reatores e trocadores de calor, atinja uma pressão de 1,7 bar. O PSD da seção de reação pode ser observado na Figura F.1.

Em seguida, a corrente de etanol pressurizado (102) segue para os trocadores de calor (E-101, E-102 e E-103), integrando-se energeticamente com a corrente de etileno cru (121 e 122) e vaporizando-se. Para o evaporador (E-102), adotou-se uma perda de carga de 0,5 bar, fração de vaporização de 1 e, como fluido quente de utilidade, foi utilizado vapor de média a 9 bar. Para o economizador e integrador (E-101 e E-102), foi considerado uma perda de carga de 0,5 bar, tanto para o lado quente, quanto para o lado frio. O economizador foi especificado de modo que a corrente do lado quente deixasse o trocador com uma temperatura de 118 °C. Enquanto que o integrador foi especificado de forma que a diferença entre a entrada do fluido frio e a saída do fluido quente fosse de 115 °C.

Após essa etapa, a corrente de etanol vaporizado (105) segue para um *splitter*, onde a corrente é dividida de modo que uma relação de aumento de volume entre os reatores de 60% seja estabelecida. A definição das frações do *splitter* podem ser observadas na Em seguida, foi desenvolvido um *calculator* (ÁGUA) que tem como

objetivo definir a vazão da corrente de vapor (124) que se mistura com a corrente de etanol que segue para o primeiro reator (106), como pode ser observado:

$$VAPOR = 2,6 * SPLIT_1 \quad (F.1)$$

tal que *VAPOR* é a vazão da corrente de vapor de média (124) (kg/h) e *SPLIT₁* é a vazão total da corrente que segue para o primeiro forno (106) (kg/h).

Tabela F.1.

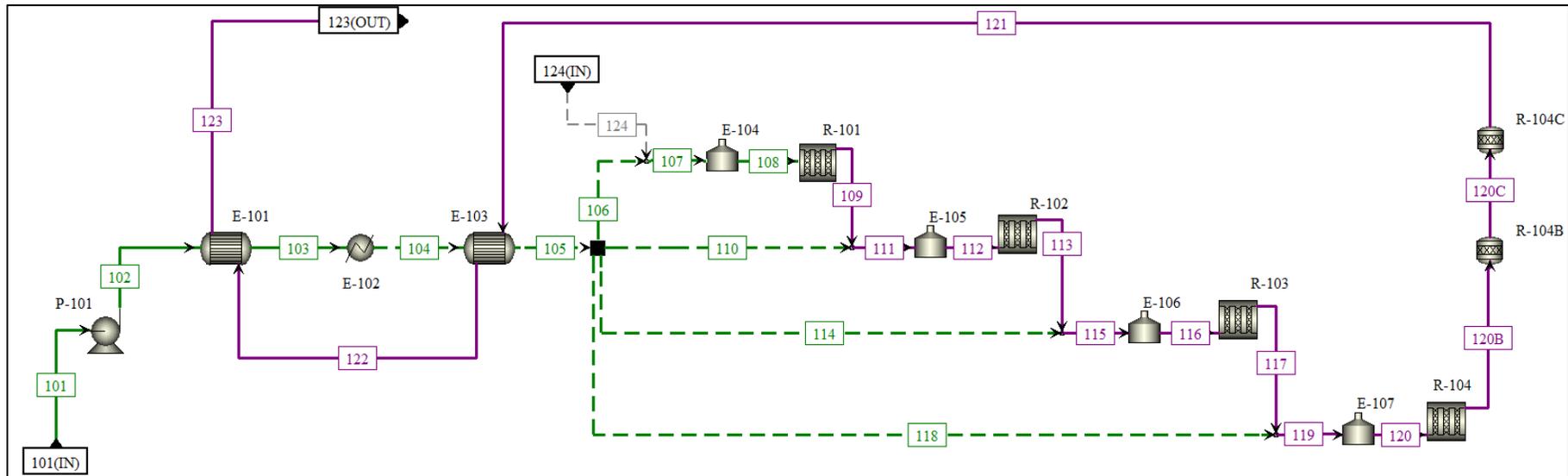


Figura F.1 – Fluxograma de simulação da seção de reação (Área 100).

Em seguida, foi desenvolvido um *calculator* (ÁGUA) que tem como objetivo definir a vazão da corrente de vapor (124) que se mistura com a corrente de etanol que segue para o primeiro reator (106), como pode ser observado:

$$VAPOR = 2,6 * SPLIT_1 \quad (F.1)$$

tal que *VAPOR* é a vazão da corrente de vapor de média (124) (kg/h) e *SPLIT₁* é a vazão total da corrente que segue para o primeiro forno (106) (kg/h).

Tabela F.1 – Frações definidas para o *splitter*.

Corrente	Fração
106	0,10751
110	0,17243
114	0,27654
118	1-(0,10751+0,17243+0,27654)

Em seguida, a corrente de etanol (108) segue para o forno (E-104), que foi especificado com uma temperatura de saída de 475 °C. Desse modo, a corrente de etanol aquecida (109) segue para o primeiro reator cinético (R-101), simulado a partir do módulo ACM por meio da modelagem desenvolvida neste trabalho. As especificações dos reatores e fornos para o caso base pode ser Tabela F.2.

Tabela F.2 – Especificações adotadas para os fornos.

Fornos	E-104	E-105	E-106	E-107
Temperatura (°C)		475		
Perda de carga (bar)	-0,3	-0,5	-0,8	-1,3
Fases válidas		Vapor		
Utilidade		Gás natural		

Após a seção de reatores, obtêm-se a corrente de etileno cru (120B), a qual segue para dois reatores estequiométricos (R-104B e R-104C). Esses reatores foram incorporados como um artifício de simulação para representar a formação de CO₂ e CO da etapa reacional. Em seguida, a corrente de etileno cru que deixa os reatores estequiométricos (121) segue para os trocadores de calor (E-103 e E-101), com o objetivo de integrar energeticamente a planta. Após essa etapa, o etileno cru é enviado para a seção de recuperação (Área 200). Os principais parâmetros de processo obtidos como resultado da seção de reação (Área 100) estão destacados na Tabela F.3.

Tabela F.3 – Resultados principais da seção de reação (Área 100).

Parâmetros	Resultados
Etanol hidratado [101] (t/h)	45,6
Etanol [123] (t/h)	0,058
Conversão de etanol (% mol)	99,86%
Rendimento em etileno (% mol)	98,49%
Etileno cru [123] (t/h)	58,51
Etileno [123] (t/h)	25,26
Índice técnico Etanol [101] /Etileno [123] (m/m)	1,805
Etanol [123] (% m)	0,10%
Etileno [123] (% m)	43,17%
Água [123] (% m)	55,98%

❖ *DESCRITIVO DA SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO – ÁREA 200*

Ao deixar a seção de reação, a corrente de etileno bruto (201) segue para a torre de resfriamento rápido (V-201), como pode ser observado na Figura F.2. Essa torre foi configurada como uma coluna absorvedora e possui um total de 11 estágios. Dessa forma, a corrente de etileno bruto que chega à área é alimentada no último estágio, enquanto as correntes de recirculação (212 e 211) são alimentadas, respectivamente, nos estágios 6 e 1. As principais configurações da coluna estão organizadas na Tabela F.4.

Tabela F.4 – Opções para configuração da torre de resfriamento rápido (V-201).

Parâmetros	Torre de resfriamento rápido (V-201)
Tipo de cálculo	Equilíbrio
Tipo de coluna	Absorvedora
Estágios	11
Condensador	Nenhum
Reboiler	Nenhum
Pressão de topo (bar)	1,7

Para as temperaturas de fundo e topo da torre, adotou-se valores de 32 °C para a corrente de topo (202) e 86 °C para a corrente de fundo (204). Para efetuar esse controle, foram utilizadas duas estratégias de simulação. A primeira estratégia consistiu em configurar o trocador (E-202) para uma temperatura de saída de 32 °C, utilizando água fria como utilidade. A segunda estratégia foi desenvolver um *design spec* (T204), que tem como objetivo controlar a temperatura da corrente de fundo da coluna (204), a partir da variação da vazão da corrente de água de *make-up* (227).

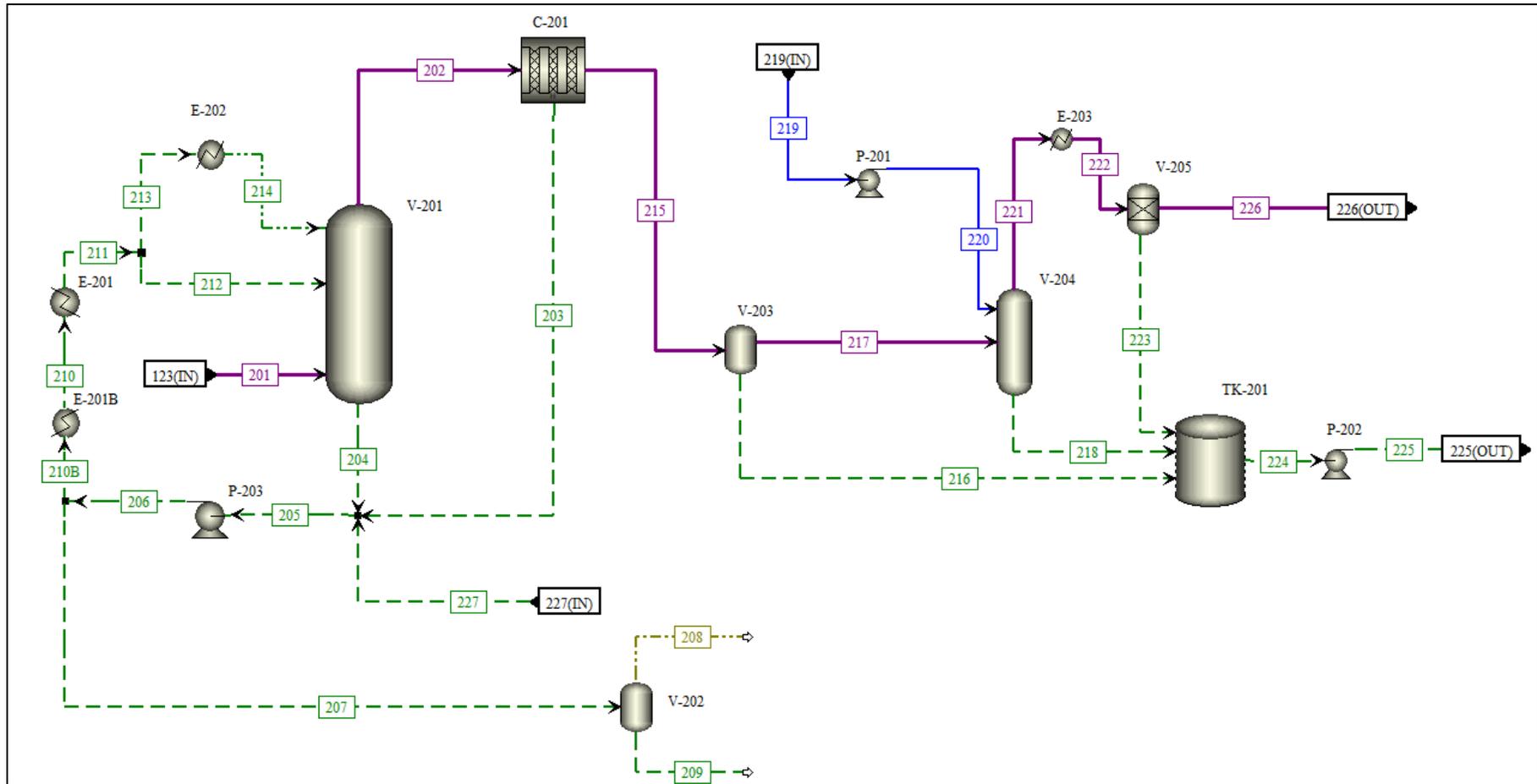


Figura F.2 – Fluxograma de simulação da seção de recuperação (Área 200).

Em relação ao sistema de recirculação da torre de resfriamento, é adicionada à corrente de fundo (204), as correntes de condensado do sistema de compressão (203) e água de *make-up* (227). A corrente de condensado resultante (205) é enviada para uma bomba (P-203). Após isso, foi definido que 6% dessa corrente seria destinada a corrente de purga (207), a qual é enviada para um vaso flash (V-202), onde ocorre a separação das correntes de condensado (209) e não condensáveis (208).

O restante da corrente (210B) é recirculada e enviada para um trocador de calor (E-201B). Esse trocador foi adicionado como um artifício de simulação para integrar energeticamente a planta. Dessa forma, a energia necessária para o funcionamento do reboiler da primeira coluna criogênica (T-301) é exportada para esse bloco. Em seguida, a corrente de condensado (210) segue para outro trocador de calor (E-201), que foi configurado para entregar uma temperatura de 35 °C. Após isso, a corrente é dividida pela metade, através de um *splitter*, e a corrente de condensado (213) é resfriada até temperatura de 32 °C. No topo da torre de resfriamento rápido (V-201), a corrente de etileno (202), que se encontra a 32 °C e 1,7 bar é enviada para o sistema de compressão, que foi representado como um bloco de hierarquia (C-201). Essa estratégia foi adotada para facilitar a visualização do fluxograma de simulação. O conjunto de blocos e correntes pertencentes a esse bloco de hierarquia pode ser observado na Figura F.3.

Para o desenvolvimento do sistema de compressão, algumas estratégias de simulação foram adotadas. Para a definição da eficiência isentrópica dos compressores, foram desenvolvidos 3 *designs spec* (C201B, C201C e C201D), que tem como objetivo entregar as respectivas temperaturas de saída: 96 °C, 93 °C e 96 °C, a partir da variação da eficiência isentrópica. Ademais, todos os trocadores de calor inter-estágios (E-201B, E-201C e E-201D) foram configurados para uma temperatura de saída de 32 °C, porém com perdas de carga diferentes. Para o vaso flash e vasos inter-estágios (V-201B, V-201C e V-201D), todos foram definidos como adiabáticos e isobáricos.

As configurações e resultados para o sistema de compressão podem ser observados na Tabela F.5.

Tabela F.5 – Parâmetros do sistema de compressão (C-201).

Parâmetros	C-201B	C-201C	C-201D
Pressão de entrada (bar)	1,70	4,51	10,38
Pressão de saída (bar)	4,81	10,98	21,77
Razão de compressão	2,83	2,43	2,10
ΔP inter-estágios (bar)	0,30	0,60	0,90
Eficiência isentrópica	0,988	0,884	0,675
Eficiência mecânica	0,98	0,98	0,98
Temperatura de saída (°C)	95,9	92,8	95,9

Após o sistema de compressão, obtêm-se a corrente de etileno comprimida (215), a qual é enviada para o último vaso flash (V-203). A corrente gasosa (217) segue para a torre de lavagem com soda (V-204), enquanto a corrente de condensado (216) é enviada para o tanque de efluentes (Tk-201). Semelhante a torre de resfriamento rápido (V-201), a torre de lavagem com soda também foi simulada como uma coluna absorvedora (V-204). As principais configurações da torre de lavagem com soda estão organizadas na Tabela F.6. No entanto, algumas estratégias de simulação foram adotadas para essa etapa. A primeira estratégia foi a criação de um *calculator* (SCRUB), que tem como objetivo definir a pressão de saída da corrente de topo (221), conforme a seguir:

$$P_{Out} = P_{Stream} - 0,5 \quad (F.2)$$

tal que P_{Out} é a configuração da pressão definida para o topo da coluna (bar) e P_{Stream} é a pressão da corrente de entrada (217) (bar).

Tabela F.6 – Opções para configuração da torre de lavagem com soda (V-204).

Parâmetros	Torre de lavagem com soda (V-204)
Tipo de cálculo	Equilíbrio
Tipo de coluna	Absorvedora
Estágios	5
Condensador	Nenhum
Reboiler	Nenhum
Pressão de topo (bar)	P_{Out}

Como segunda estratégia, foi desenvolvido um *optimization* (SCRUBBER), que tem como objetivo controlar a fração mássica de CO₂ na corrente de topo (221), a partir

da variação da vazão da corrente de soda (219). Dessa forma, em conjunto com a ferramenta *optimization*, foi definida uma *constraint* (CO₂) que, para ser atendida, a fração mássica de CO₂ na corrente de topo (221) deve ser de 2 ppm. A justificativa para a escolha de um *optimization* ao invés de um *design spec* foi a maior facilidade de convergência apresentada.

Em seguida, a corrente de topo (221) é enviada para um trocador de calor (E-203) e resfriada até a temperatura de 32 °C. Na sequência, a corrente resfriada (218) é enviada para uma peneira molecular (V-205), cujo objetivo é retirar os traços residuais de água. Dessa forma, as correntes de condensado da torre de lavagem (218) e da peneira molecular (223) são enviadas ao tanque de efluentes (Tk-201). A corrente resultante do tanque de efluentes (224) segue para uma bomba (P-202) e, após isso, deixa o sistema. Por fim, obtêm-se a corrente de etileno grau químico (226), a qual segue para a seção de purificação (Área 300). Os principais resultados obtidos para essa etapa da simulação estão organizados na Tabela F.7.

Tabela F.7 – Resultados principais da seção de recuperação (Área 200).

<u>Parâmetros</u>	<u>Resultados</u>
Vazão de etileno [201] (t/h)	25,26
Vazão de etileno [202] (t/h)	25,17
Vazão de etileno [226] (t/h)	25,14
Recuperação de etileno (%m)	99,52
Make-up de água [227] (t/h)	4,56
Vazão de NaOH [219] (t/h)	0,10
CO ₂ [226] (ppm)	2,05
CO ₂ [201] (ppm)	756

Como principais resultados da seção de recuperação, pode-se notar a redução da concentração de CO₂ na entrada, de 756 ppm, para uma concentração de saída de 2 ppm, atingindo-se a especificação desejada. Além disso, obteve-se uma recuperação de etileno para essa etapa de 99,52% em base massa.

❖ DESCRITIVO DA SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE PURIFICAÇÃO – ÁREA 300

Após a seção de recuperação (Área 200), a corrente de etileno grau químico (301) é enviada para um trocador de calor (E-301) e refrigerada até a condição de -20 °C. Na sequência, a corrente refrigerada (302) segue para uma válvula de expansão (VALV-301), onde há uma perda de carga de 1 bar e o fluido sofre uma expansão adiabática. Após

isso, a corrente segue para a primeira coluna criogênica (**T-301**), onde é alimentada acima do estágio número 42, como pode ser observado na Figura F.4. As principais configurações da coluna estão organizadas na Tabela F.8.

Tabela F.8 – Opções para configuração da coluna criogênica (**T-301**).

Opções	Primeira coluna criogênica (T-301)
Tipo de cálculo	Equilíbrio
Tipo de coluna	Fracionadora
Estágios	80
Condensador	Parcial líquido-vapor
Reboiler	<i>Kettle</i>
Pressão de topo (bar)	17,1
Perda de carga da coluna (bar)	2,5
Razão de refluxo do condensador (base massa)	1,71
Razão de refluxo do <i>reboiler</i> (base massa)	114,1

O número de estágios foi definido de modo a garantir a especificação da corrente de produto final (313), divulgado no portfólio da Braskem. Para a definição das razões de refluxo da primeira coluna criogênica (**T-301**), foram desenvolvidos 2 *design spec* internos da coluna. O primeiro *design spec* tem como objetivo garantir uma recuperação mássica de etano no fundo de 95%, a partir da variação da razão de refluxo do reboiler, enquanto que o segundo *design spec* tem como objetivo garantir uma recuperação molar de etileno no fundo de 0,25%, a partir da variação da razão de refluxo do condensador.

Na corrente de fundo da primeira coluna (305), 95% do etano e os compostos mais pesados são removidos, enquanto que na corrente de leves (304) perde-se uma pequena quantidade de etileno e os compostos mais leves são eliminados. Após a primeira coluna (**T-301**), a corrente de condensado (306) é enviada para a segunda coluna criogênica (**T-302**). Para essa coluna, foi desenvolvido um *design spec* interno, que tem como objetivo garantir uma pureza de 99,95% em base mol da corrente de produto final (313), a partir da variação da razão de refluxo do *reboiler*.

Na corrente de topo da segunda coluna (307), ainda se encontra uma quantidade razoável de metano e CO. Dessa forma, essa corrente é enviada para um compressor (**C-301**) e, em seguida, recirculada para a primeira coluna (**T-301**), com a finalidade de eliminar esses compostos pela corrente de leves (304).

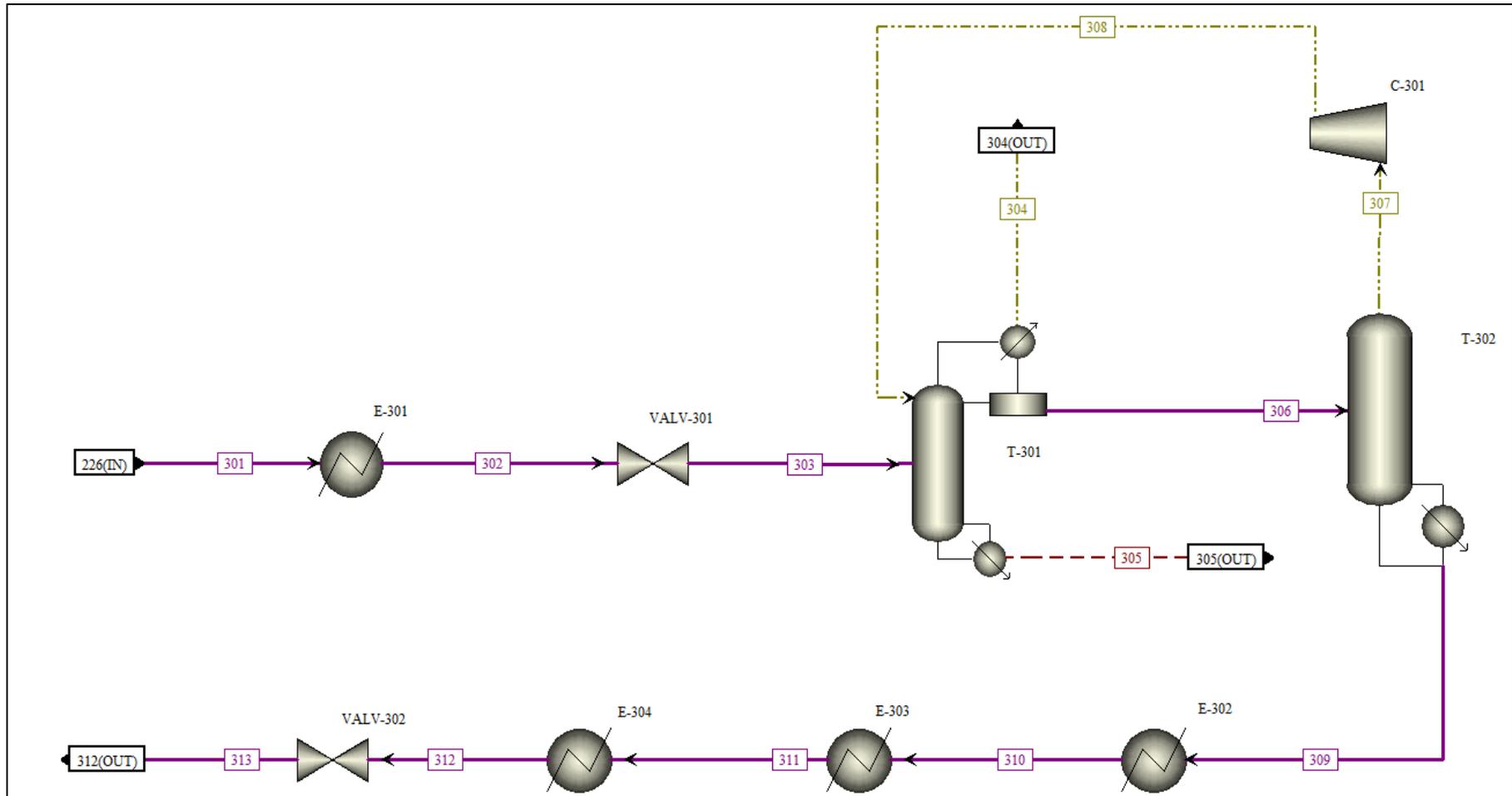


Figura F.4 – Fluxograma de simulação da seção de purificação (Área 300).

No fundo da coluna, a corrente de produto (309) é enviada para uma bateria de refrigeradores (E-302, E-303 e E-304), cuja finalidade é adequar a corrente de produto final (313) para estocagem em tanques criogênicos. Dessa forma, na saída dos refrigeradores são entregues temperaturas de -60 °C, -72 °C e -98 °C. Por fim, a corrente que deixa o ultimo refrigerador (312) segue para uma válvula de expansão (VALV-302) e expande adiabaticamente até a temperatura de estocagem do tanque criogênico, de -103 °C.

Os principais resultados da seção de purificação (Área 300) podem ser observados na Tabela F.9.

Tabela F.9 – Resultados principais da seção de purificação (Área 300)

Parâmetros	Resultados
Vazão de etileno [301] (t/h)	25,14
Vazão de produto final [313] (t/h)	25,00
Pureza de etileno (%massa)	99,97%
Concentração de etano (ppm)	43,0
Concentração de metano (ppm)	262,2
Concentração de CO2 (ppm)	2,1
Índice técnico Etanol [101] /Etileno [313] (m/m)	1,824
Recuperação global de etileno (%)	98,97%

APÊNDICE G – DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS

TAG	Equipamento	Material	Observações
Reatores			
A100.R-101	DTW PACKED	SS304	Aplicação Adsorção gasosa
A100.R-102	DTW PACKED	SS304	Aplicação Adsorção gasosa
A100.R-103	DTW PACKED	SS304	Aplicação Adsorção gasosa
A100.R-104	DTW PACKED	SS304	Aplicação Adsorção gasosa
Torres			
A200.V-201-tower	DTW PACKED	SS304	Aplicação Absorção
A200.V-204-tower	DTW PACKED	SS304	Aplicação Absorção
A200.V-205-sieve	DTW PACKED	SS304	Aplicação Adsorção gasosa
A300.T-301-tower	DTW TRAYED	SS304	Aplicação: Destilação Tipo de prato: Sieve
A300.T-302-tower	DTW TRAYED	SS304	Aplicação: Destilação Tipo de prato: Sieve
Fornos			
A100.E-104	EFU BOX	304LW	Processamento: Gás
A100.E-105	EFU BOX	CS	Processamento: Gás
A100.E-106	EFU BOX	304LW	Processamento: Gás
A100.E-107	EFU BOX	304LW	Processamento: Gás
Trocadores de calor			
A100.E-101	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 Tubo: 304LW	
A100.E-102	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 Tubo: 304LW	
A100.E-103	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 Tubo: 304LW	

A200.C-201.E-201B	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : CS Tubo:
A200.C-201.E-201C	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : CS Tubo:
A200.C-201.E-201D	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : CS Tubo:
A200.E-201	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : CS Tubo:
A200.E-201B	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : 304LW Tubo:
A200.E-202	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : CS Tubo:
A200.E-203	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : 304LW Tubo:
A300.E-301	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : 304LW Tubo:
A300.E-302	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : 304LW Tubo:
A300.E-303	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : 304LW Tubo:
A300.E-304	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : 304LW Tubo:
A300.T-301- condenser	DHE TEMA EXCH	Casco : SS304 : 304LW Tubo:
A300.T-301-reb	DRB U TUBE	Casco : SS304 : 304LW Tubo:
A300.T-302-reb	DRB U TUBE	Casco : SS304 : 304LW Tubo:
Bombas		
A100.P-101	DCP CENTRIF	SS304
A200.P-201	DCP CENTRIF	SS304
A200.P-202	DCP CENTRIF	SS304
A200.P-203	DCP CENTRIF	SS304
A300.T-301-pump	DCP CENTRIF	SS304

Compressores

A200.C-201.C-201B	DGC CENTRIF	SS304	Driver:	Motor
A200.C-201.C-201C	DGC CENTRIF	SS304	Driver:	Motor
A200.C-201.C-201D	DGC CENTRIF	SS304	Driver:	Motor
A300.C-301	DGC CENTRIF	SS304	Driver:	Motor

Vasos

A200.C-201.V-201B	DVT CYLINDER	SS304
A200.C-201.V-201C	DVT CYLINDER	SS304
A200.C-201.V-201D	DVT CYLINDER	SS304
A200.TK-201	DVT CYLINDER	SS304
A200.V-202-vessel	DVT CYLINDER	SS304
A200.V-203-vessel	DVT CYLINDER	SS304
A300.T-301-cond Vessel	DHT HORIZ DRUM	SS304

OSBL

Caldeira	ESTBSTM BOILER	CS		
Sistema de abrandamento	EWTSSOFTENI NG	CS		
Sistema de desmineralização	EWTSDEMINER AL	CS	Operação:	Automático
Sistema de refrigeração de água fria	ERU CENT COMPR	CS		
Sistema de refrigeração de etileno	ERU MECHANICAL	CS		
Sistema de refrigeração de propeno	ERU CENT COMPR	CS		
Sistema de tratamento de efluentes	C			
Tanque de etanol	DVT STORAGE	CS	Telhado:	Flutuante
			Residência:	5 dias
Tanque de etileno	DVT LNG TANK	A553	Residência:	7 dias
			Telhado:	Fixo
Tanque de soda	DVT STORAGE	CS	Residência:	5 dias

APÊNDICE H – CUSTOS DE AQUISIÇÃO

Equipamento	USD
Reatores	
A100.R-101	843700
A100.R-102	1350200
A100.R-103	1856700
A100.R-104	2003700
Torres	
A200.V-201-tower	1332800
A200.V-204-tower	227400
A200.V-205-sieve	225200
A300.T-301-tower	3210500
A300.T-302-tower	394700
Fornos	
A100.E-104	520500
A100.E-105	565800
A100.E-106	769000
A100.E-107	1075300
Trocadores de calor	
A100.E-101	130100
A100.E-102	389000
A100.E-103	137100
A200.C-201.E-201B	95600
A200.C-201.E-201C	95400
A200.C-201.E-201D	98000
A200.E-201	256200
A200.E-201B	225400
A200.E-202	76700
A200.E-203	93600
A300.E-301	287700
A300.E-302	503200
A300.E-303	192600
A300.E-304	504700
A300.T-301-condenser	5509900
A300.T-301-reb	175900
A300.T-302-reb	123700
Bombas	
A100.P-101	207700
A200.P-201	110500
A200.P-202	73500
A200.P-203	504100
A300.T-301-pump	192200
Compressores	

A200.C-201.C-201B	2138100
A200.C-201.C-201C	1314600
A200.C-201.C-201D	1287800
A300.C-301	720600
Vasos	
A200.C-201.V-201B	212200
A200.C-201.V-201C	166300
A200.C-201.V-201D	156900
A200.TK-201	146900
A200.V-202-vessel	222800
A200.V-203-vessel	146900
A300.T-301-vessel	249200
OSBL	
Caldeira	911000
Sistema de abrandamento	439700
Sistema de desmineralização	74800
Sistema de refrigeração de água fria	3432600
Sistema de refrigeração de etileno	7494700
Sistema de refrigeração de propeno	549200
Sistema de tratamento de efluentes	5903000
Tanque de etanol	1880000
Tanque de etileno	5712300
Tanque de soda	58800
Total	57.576.700

APÊNDICE I – DESATIVAÇÃO NOS DEMAIS COMPONENTES

O efeito da desativação nos componentes pesados (C4+) e nos componentes leves (H₂, CO, CO₂, etc.) é apresentado nas Figuras I.1 e I.2, respectivamente.

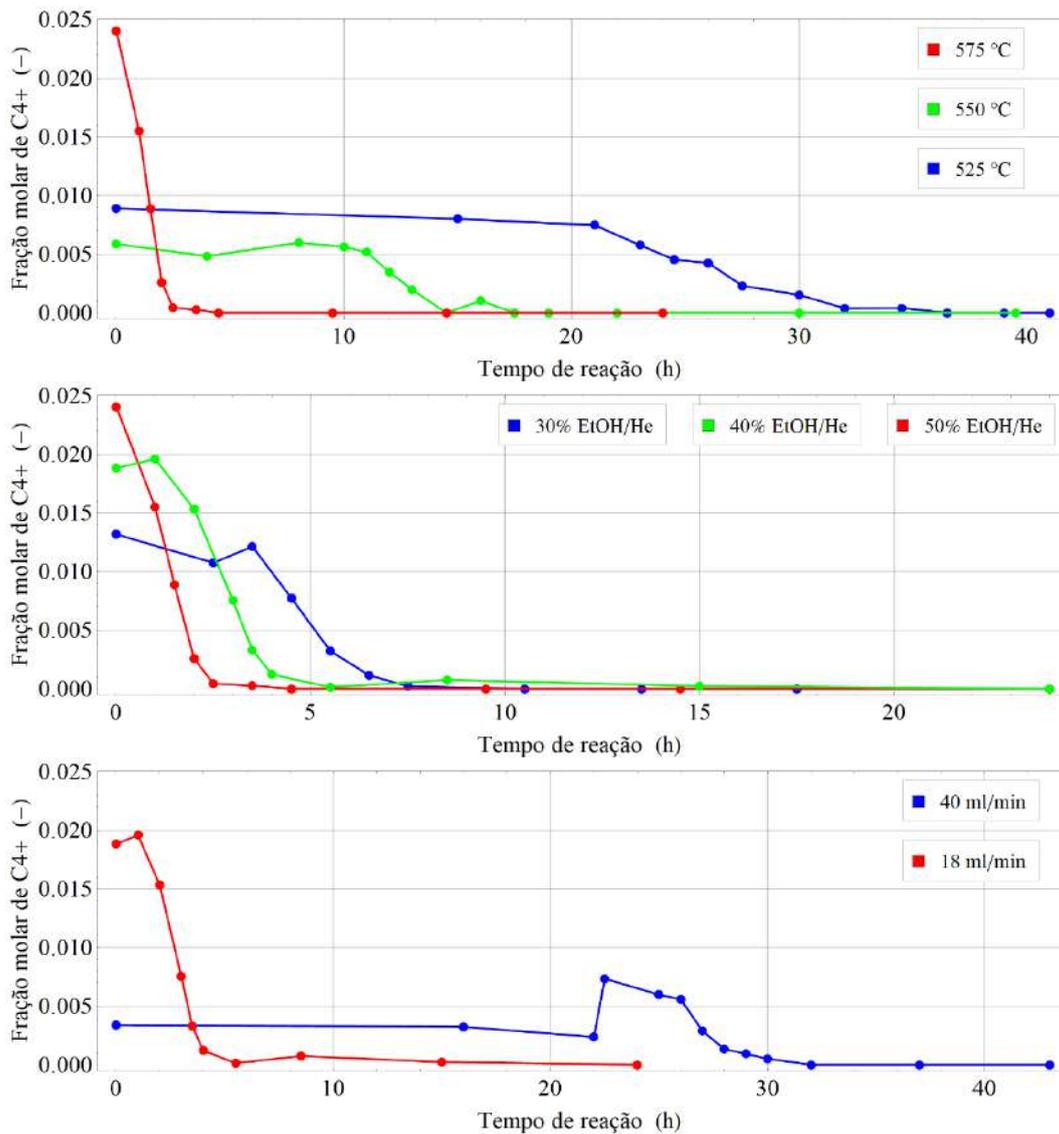


Figura I.1 – Fração dos componentes pesados ao longo do tempo de reação.

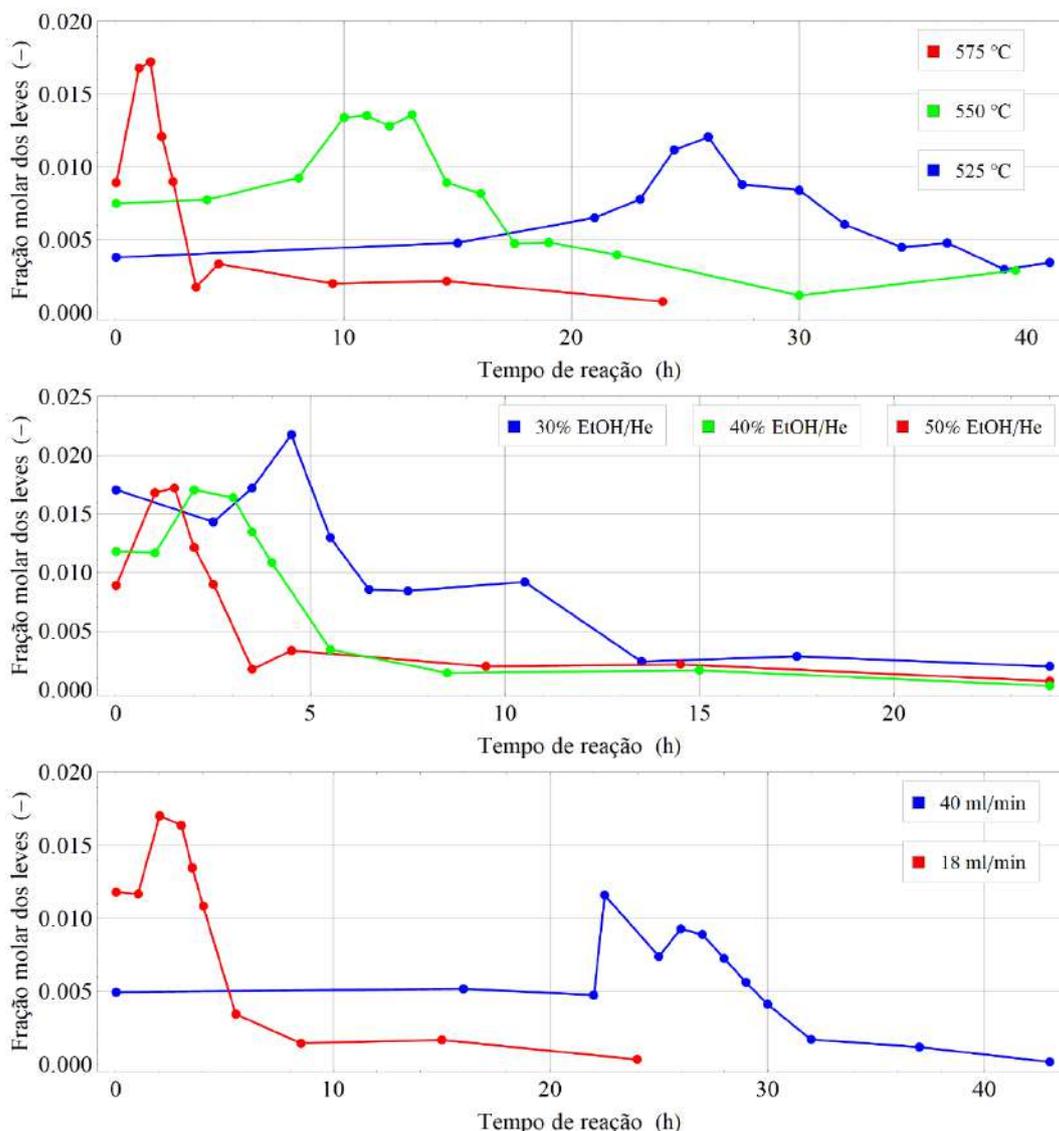


Figura I.2 – Fração dos componentes leves ao longo do tempo de reação.

Os componentes pesados e leves têm suas frações reduzidas mais rapidamente em condições mais severas, ou seja, que mais contribuem para a desativação. Para os componentes leves o comportamento é praticamente monotônico de queda ao longo do tempo reacional em todas as condições operacionais avaliadas. Já os componentes leves apresentam pico máximo nos instantes de maior aceleração da desativação, ou seja, no momento de maior concentração do acetaldeído, sendo provavelmente seu precursor. Não foi identificadas contribuições destes componentes pesados e leves na desativação do catalisador e, portanto, considera-se que essas espécies não são precursores da formação de coque. Mais estudos com alimentação desses componentes puro e, portanto, na ausência de etanol devem ser realizados para melhor evidenciar suas contribuições na desativação do catalisador.

APÊNDICE J – MONITORAMENTO DO PROCESSO

De forma geral, há duas metodologias utilizadas para o monitoramento de processos:

- a. Monitoramento baseado em estatística clássica;
- b. Monitoramento baseado em modelos matemáticos.

O monitoramento de qualidade baseado em estatística clássica, ou também conhecido Controle Estatístico de Processos (CEP), trata-se de um conjunto de ferramentas de análise baseadas em dados, utilizadas para buscar a estabilidade na qualidade dos produtos (redução da variabilidade) e aumentar a capacidade de produção. É baseada em princípios básicos da estatística, fáceis de aplicar e com finalidade de ações corretivas, podendo ser utilizado em qualquer processo (GAUDARD e RAMSEY, 2016).

Já o monitoramento baseado em modelos matemáticos apresenta uma maior capacidade preditiva. Requerem, em geral, um número maior de informações para serem desenvolvidos e o uso de dados medidos são necessários para a validação do modelo desenvolvido a ser utilizado no monitoramento. Um tratamento preliminar dos dados pode ser requerido para remover erros de medição (OPPENHEIM; WILLSKY e NAWAB, 1997).

Com o aumento na capacidade de armazenamento e a melhoria no desempenho dos meios computacionais, centenas ou milhares de variáveis de processo são simultaneamente medidas e armazenadas. Entretanto, como os dados são obtidos sempre através de instrumentos físicos e rotinas de medição, que apresentam precisão finita, estes estão naturalmente corrompidos por erros. Além disso, há também as variabilidades do comportamento do processo, causadas por perturbações não controladas das muitas variáveis de operação. Assim, não se espera que conjuntos de dados reais medidos obedeçam às leis de conservação (balanços de massa, energia e momentum). Um procedimento de retificação de dados é capaz de obter uma recuperação satisfatória da informação contida nos dados (OPPENHEIM; WILLSKY e NAWAB, 1997).

Um procedimento utilizado para a retificação é filtragem de dados (FD), tal que o sinal de interesse apresenta uma determinada frequência e então deve ser separado de interferências e ruídos ou mesmo restaurado quando distorcido. Portanto, trata-se um procedimento que seleciona frequências desejadas e atenua as rejeitadas (OPPENHEIM; WILLSKY e NAWAB, 1997). Há inúmeras categorizações de filtros na literatura, sendo uma delas a seguinte:

- a) Filtro ideal modulador de frequência: Sistemas lineares invariantes no tempo que mudam a forma do espectro;
- b) Filtro ideal seletivo de frequência: Sistema projetado para deixar passar algumas frequências essencialmente não distorcidas e que atenuam significativamente ou eliminam outras. Podendo ser dividido em:
 - Filtro passa-baixa: Permite a passagem de frequências baixas, atenuando ou rejeitando frequências maiores;
 - Filtro passa-alta: Permite a passagem de frequências altas, atenuando ou rejeitando frequências menores;
 - Filtro passa-faixa: Permite a passagem de um intervalo de frequências, atenuando ou rejeitando frequências maiores ou menores fora da faixa.

Os filtros ideais são muito úteis na descrição de configurações de sistemas ideais para uma série de aplicações, porém eles não são realizáveis na prática e precisam ser aproximados. Os filtros podem ser analógicos ou digitais. Apesar dos filtros analógicos serem mais rápidos, baratos e com maior range dinâmico para frequência e amplitude, os filtros digitais apresentam desempenho superior (OPPENHEIM; WILLSKY e NAWAB, 1997).

Os filtros reais digitais são divididos em duas classes, definidas a partir da duração da resposta ao impulso:

- a) FIR (*Finite Impulse Response*): apresenta duração finita de resposta ao impulso;
- b) IIR (*Infinite Impulse Response*): apresentam duração infinita de resposta ao impulso.

Os filtros FIR apresentam melhor desempenho que os IIR, porém são mais lentos. Na Tabela J.1 são apresentados alguns tipos de filtros com algumas vantagens e desvantagens (OPPENHEIM; WILLSKY e NAWAB, 1997).

Tabela J.1 – Os tipos de filtros e suas características

Classe	Tipo	Vantagem	Desvantagem
FIR	Média Móvel	<ul style="list-style-type: none"> - Filtro mais conhecido e simples; - Ótimo para redução de ruído aleatório; - Um filtro <i>premier</i> para sinais codificados no domínio tempo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pior filtro para sinais codificados no domínio frequência; - Pouca habilidade para filtrar faixas de frequências;
FIR	<i>Windowed Sinc</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Usado para separar bandas de frequência; - Alta estabilidade; - Pode atingir altos níveis de desempenho no domínio frequência; - Fáceis de programar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo desempenho no domínio tempo; - Alto custo computacional para sua execução.
IIR	<i>Single Pole</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Muito rápidos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor desempenho e flexibilidade que os outros filtros digitais.
IIR	Chebyshev	<ul style="list-style-type: none"> - Usado para separar bandas de frequência; - Mais rápidos que os filtros <i>Windowed Sinc</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> - Os filtros <i>Windowed Sinc</i> têm melhor desempenho;

O procedimento de filtragem de dados pode atenuar os erros de medição em um monitoramento do processo. Supõe-se que qualquer observação seja composta de um valor verdadeiro mais algum valor de erro. Isso indica que uma medida pode ser descrita como:

$$y = x + e_m = x + e_B + \varepsilon_A \quad (\text{J.1})$$

tal que y é o valor observado da medição bruta, x é o valor real da variável de processo, e_m é o erro de medição que pode ser dividido em dois subcomponentes, erro bruto (e_B) e erro aleatório (ε_A).

O erro aleatório é causado por um ou mais fatores que afetam arbitrariamente a medição de uma variável. A propriedade importante do erro aleatório é que ele adiciona variabilidade aos dados, mas não afeta o desempenho médio do grupo. Esse tipo de erro

pode gerar os chamados *outliers*, ou seja, valores atípicos com tendência a inconsistência (SMITH, 1978).

O erro bruto pode ser causado por: viés sistemático do instrumento que é constantemente incorreto, maior ou menor que o valor real da variável do processo, provavelmente devido à falha no dispositivo de medição ou erro de calibração do instrumento, eventos não aleatórios que afetam o processo, como vazamento do processo. Ao contrário dos erros aleatórios, os erros brutos tendem a ser consistentemente com tendência positiva ou negativa. Por esse motivo, às vezes é considerado um viés na medição. Geralmente, medições com erros grosseiros levarão a informações severamente incorretas sobre o processo, muito mais do que aquelas com erros aleatórios (SMITH, 1978).

A detecção de erros é um aspecto importante na validação dos dados de processo, sendo essencial no desenvolvimento de modelos matemáticos que tenham seus parâmetros estimados usando informações obtidas durante o monitoramento. Erros nos dados medidos podem levar a uma deterioração significativa na operação da planta. Pequenos erros aleatórios e brutos deterioram o desempenho dos sistemas de controle, enquanto erros brutos maiores podem anular a otimização do processo. É importante estimar as verdadeiras condições dos estados do processo com as informações fornecidas pelas medições brutas, a fim de alcançar o monitoramento, controle e otimização ideais do processo (SMITH, 1978).

Outro procedimento usado para a retificação é a reconciliação de dados (RD), tal que os dados medidos são ajustados de forma que o conjunto reconciliado obedeça às leis de conservação e demais restrições físicas impostas ao sistema. O procedimento de RD pode oferecer muitas vantagens para operações de unidades industriais, pois permite obter estimativas consistentes e confiáveis para as muitas variáveis e parâmetros do processo e consegue-se acompanhar, em tempo real, o estado atual do sistema e as propriedades finais do produto de interesse, que muitas vezes só podem ser medidas através de demoradas análises em laboratório (CROWE; GARCIA CAMPOS e HRYMAK, 1983).

O interesse na aplicação de técnicas de RD começou nos anos 80, quando o gerenciamento da planta percebeu os benefícios de ter acesso a estimativas mais confiáveis dos dados do processo (CROWE; GARCIA CAMPOS e HRYMAK, 1983).

Atualmente, as técnicas de reconciliação de dados têm sido amplamente aplicadas a várias indústrias de processamento.

A estimativa de um estado do processo envolve o processamento dos dados brutos e sua transformação em informações confiáveis. Por exemplo, considere uma estação de água de resfriamento (AR) que fornece tal utilidade para quatro usinas, como pode ser observado na Figura J.1. Todas as vazões da circulação de água são medidas nesta rede. No estado estacionário, as medições brutas e seus desvios padrão estão listados na Figura J.1.

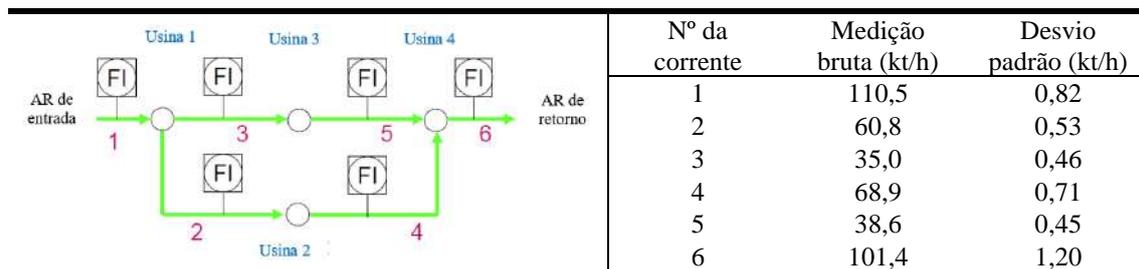


Figura J.1 – Rede de circulação de água de resfriamento e suas medições de vazão.

Ao realizar os balanços de massa em torno de cada planta na rede usando as medições brutas, percebe-se que todas as medições de vazão contêm erros. Isso ocorre porque os valores reais das vazões devem satisfazer os balanços de massa no estado estacionário. Por exemplo, a medição da vazão 1, entrando na Usina 1, é de 110,5 kt/h. No entanto, a soma dos fluxos medidos para as correntes 2 e 3 que saem da Planta 1 é $60,8 + 35,0 = 95,8$ kt/h. Agora, a pergunta é: quantas toneladas de água de resfriamento cada planta usa? Para a planta 1, são 110,5 kt/h ou 95,8 kt/h?

A estimativa dos valores reais para vazões nesta rede pode ser resolvida por reconciliação de dados (RD). Isto é possível devido ao procedimento se tratar de uma estimativa das variáveis de processo com base nas informações contidas nas medições e modelos. Os modelos utilizados na reconciliação de dados são geralmente equações de conservação de massa global e por componente, sendo aplicado em alguns casos o balanço atômico e de energia (CROWE, 1989).

A técnica RD permite o ajuste das medições para que quando corrigidas sejam consistentes com os balanços correspondentes. Essas informações dos dados reconciliados podem ser usadas para diferentes fins, como: monitoramento, modelagem, simulação, estimação de parâmetros, otimização, controle, gerenciamento, manutenção

de instrumentos, análise de equipamentos, entre outros (ROMAGNOLI e SANCHEZ, 1999). Isso é especialmente verdade quando se realiza a implementação de um Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD), conforme apresentado na Figura J.2.

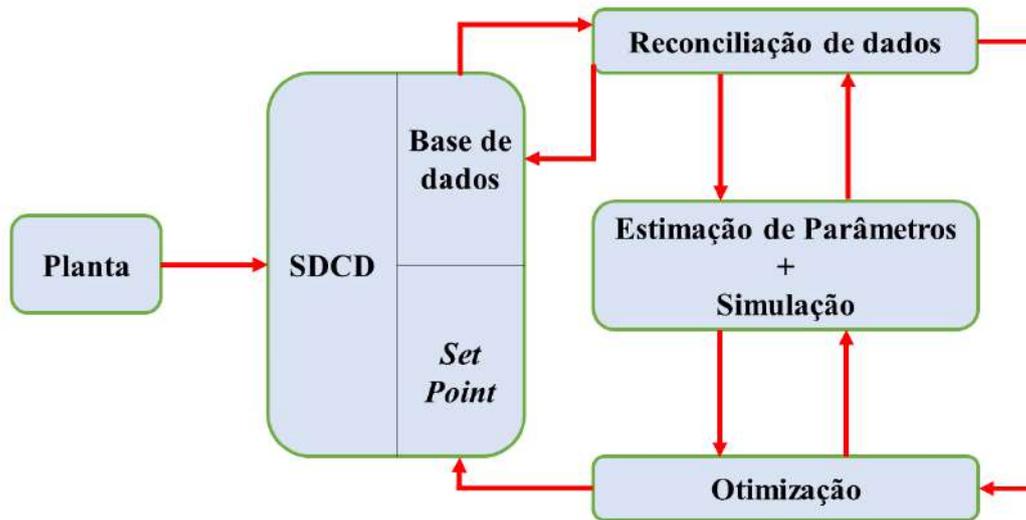


Figura J.2 – Interconexões entre reconciliação de dados, estimação de parâmetros, simulação de processos e otimização.

Em geral, as estimativas ideais para variáveis de processo por RD são soluções para uma função objetivo dos mínimos quadrados restritos ou da máxima verossimilhança, em que os erros de medição são minimizados com restrições do modelo de processo. Geralmente, supõe-se que a distribuição de probabilidade do erro experimental é normal. No estado estacionário do processo, os dados reconciliados são obtidos por:

$$\begin{aligned} \min J(\mathbf{y}^*, \mathbf{z}^*) &= (\mathbf{y} - \mathbf{y}^*) \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{y}^*) \\ \mathbf{f}(\mathbf{y}^*, \mathbf{z}^*) &= 0 \\ \mathbf{g}(\mathbf{y}^*, \mathbf{z}^*) &\geq 0 \end{aligned} \quad (\text{J.2})$$

tal que \mathbf{y} é um vetor de medições brutas das variáveis de processo, \mathbf{y}^* é um vetor de estimativas (valores reconciliados) para as variáveis de processo, \mathbf{z}^* é um vetor de estimativas para variáveis de processo não medidas, \mathbf{V} é uma matriz de covariância das medições, \mathbf{f} é um vetor que descreve a forma funcional de restrições de igualdade do modelo, \mathbf{g} é um vetor que descreve a forma funcional de restrições de desigualdade do modelo que incluem limites superiores e inferiores (ROMAGNOLI e SANCHEZ, 1999).

Os modelos empregados na RD representam relações entre variáveis do sistema físico do processo. Os dados reconciliados obtêm informações das medidas e dos modelos. Na reconciliação de medidas em estado estacionário, as restrições do modelo são equações algébricas. Com base no tipo de restrições do modelo, o problema de reconciliação de dados pode ser dividido em vários subproblemas. O algoritmo de RD formulado pela Equação (J.2) indica que as técnicas de reconciliação de dados não apenas reconciliam as medições brutas, mas também estimam variáveis de processo não medidas ou parâmetros de modelo, desde que sejam observáveis (NARASIMHAN, 2014).

Vale ressaltar que as variáveis medidas são classificadas como redundantes e não redundantes, enquanto as variáveis não medidas são classificadas como observáveis e não observáveis. Variável redundante é uma variável medida que pode ser estimada por outras variáveis medidas através de modelos de processo, além de sua medição. Uma variável não redundante é uma variável medida que não pode ser estimada senão por sua própria medida. Uma variável observável é uma variável não medida que pode ser estimada a partir de variáveis medidas por meio de modelos físicos. Uma variável não observável é uma variável para a qual não há informação suficiente para a sua estimação.

Para ilustrar esses conceitos, toma-se a rede de água de resfriamento como exemplo na Figura J.1. Todas as seis vazões são medidas e qualquer uma delas pode ser estimada por balanços de massa usando outras vazões medidas, de modo que todas são variáveis redundantes. No entanto, se as medidas das vazões 2, 4 e 6 forem eliminadas, a vazão 1 se torna uma variável não redundante, sendo as vazões 3 e 5 são redundantes. As vazões não medidas 2, 4 e 6, neste caso, são observáveis, porque seus valores podem ser estimados por balanços de massa ao redor das usinas, usando as vazões medidas (NARASIMHAN, 2014).

Atualmente, há disponibilidade de diversos *softwares* comerciais especializados em filtragem de dados e reconciliação de dados, no entanto, neste trabalho será desenvolvido um procedimento próprio para a aplicação pretendida.

APÊNDICE K – ENGENHARIA ECONÔMICA

A análise de custo se divide em: avaliação dos custos de investimento de capital ou *CAPEX* (*Capital Expenditures*); avaliação dos custos de operacionais, ou *OPEX* (*Operational Expenditures*) (TURTON *et al.*, 2018).

a) Capital de Investimento

De acordo com a definição proposta por TOWLER e SINNOTT (2013), o investimento em capital fixo (*CAPEX*) é o custo total do projeto, construção e instalação de uma planta e as modificações necessárias para preparar o local da planta. Nessa perspectiva, o investimento em capital fixo é composto por:

- O investimento dentro dos limites da bateria (ISBL; *Inside Battery Limits*), ou seja, o custo da própria planta;
- Investimento que devem ser feitas na infraestrutura acessória ao processo, conhecidas como investimento externo (OSBL; *Outside Battery Limits*);
- Custos de engenharia e construção;
- Cobranças por contingência.

Os limites da bateria interna (ISBL) compreendem o custo de compra e instalação dos principais equipamentos de processo. Dessa forma, essa parcela engloba todas as despesas relacionadas ao custo de instalação e aquisição de equipamentos de processo que compõem a planta. Logo, os custos diretos pertencentes ao investimento do ISBL, envolvem:

- Todos os equipamentos de processo, como: embarcações, reatores, colunas, fornos, trocadores de calor, refrigeradores, bombas, compressores, motores, ventiladores, turbinas, filtros, centrífugas, secadoras e assim por diante, incluindo fabricação e testes em campo, se necessário;
- Itens em quantidade, como: tubulações, válvulas, fiação, instrumentos, estruturas, isolamento, tintas, óleos lubrificantes, solventes, catalisadores, entre outros;

- Obras civis como: estradas, fundações, estacas, prédios, esgotos, valas, aterros, etc.;
- Trabalho de instalação e supervisão.

Além dos custos diretos de campo, também existem custos indiretos de campo, os quais incluem:

- Custos de construção, como: aluguel de equipamentos de construção, construção temporária (aparelhamento, reboques, etc.), água e energia temporárias, oficinas de construção, etc.;
- Despesas e serviços de campo, como: cantinas de campo, custos de especialistas, horas extras e custos climáticos adversos;
- Honorários e encargos trabalhistas (remuneração dos trabalhadores, previdência social, etc.);
- Seguro de construção;
- Itens diversos de despesas gerais, como: custos jurídicos, custos tributários, custos especiais de frete, direitos de importação, taxas de patentes ou royalties, despesas corporativas, etc.

Nas etapas preliminares de desenvolvimento de um projeto, é importante que se defina o escopo do ISBL com bastante cautela, visto que uma série de outros custos de projeto são frequentemente estimados a partir do custo do ISBL. Esta etapa requer uma análise cuidadosa, pois a estimativa inicial para os custos de projeto pode gerar dados inconsistentes, comprometendo a qualidade e confiabilidade dos resultados (TURTON *et al.*, 2018). Diferentemente do ISBL, os limites externos de bateria (OSBL) estão relacionados com os custos da infraestrutura, englobando os equipamentos e as unidades auxiliares que são indispensáveis para o bom funcionamento da planta. Assim, as despesas relacionadas ao OSBL podem incluir:

- Estações elétricas, transformadores, aparelhagem e linhas de energia;
- Usinas de geração de energia, motores de turbina, geradores reserva;
- Caldeiras, redes de vapor, linhas de condensado, bombas de abastecimento;
- Torres de resfriamento, bombas de circulação, rede de água de resfriamento, tratamento de água de resfriamento;
- Sistemas de refrigeração e recuperação de refrigerantes;

- Estação de tratamento de efluentes e sólidos;
- Tubulações de água, desmineralização da água, estação de tratamento de águas residuais, drenagem do local e esgoto;
- Plantas de separação de ar para fornecer linhas de nitrogênio e oxigênio;
- Secadores e sopradores de ar para instrumentos, linhas de ar para instrumentos;
- Pontes para tubos, tubulações de alimentação e produtos;
- Fazendas de tanques e estocagem, instalações de carregamento, transportadores, docas, armazéns, ferrovias, empilhadeiras;
- Laboratórios, equipamentos analíticos, escritórios, cantinas, vestiários, salas de controle central;
- Oficinas e instalações de manutenção;
- Serviços de emergência, equipamentos de combate a incêndio, hidrantes, instalações médicas, etc.;
- Segurança do local, cercas, portarias e paisagismo.

Apesar dos serviços proporcionados pelas unidades que compõem o OSBL serem indispensáveis, muitos processos tornam-se inviáveis quando é necessário realizar investimentos na infraestrutura auxiliar. Nessa perspectiva, existem várias empresas especializadas na venda de utilidades, ou seja, plantas especializadas na comercialização de componentes essenciais para a operação de qualquer indústria, como: vapor, eletricidade, água de resfriamento, água de processo, tratamento de efluentes, controle de qualidade, entre outros (TURTON *et al.*, 2018).

b) Capital Operacional

Os custos associados à operação (*OPEX; Operational Expenditure*) de uma planta química devem ser estimados antes que a viabilidade econômica de um processo proposto possa ser avaliada. Para estimar o custo de fabricação, são necessárias informações sobre o processo fornecidas por exemplo por um diagrama de fluxo do processo (PFD; *Process Flow Diagram*) e uma estimativa do investimento em capital fixo (*CAPEX*) (TURTON *et al.*, 2018). Nesse panorama, o custo de produção de um produto químico pode ser dividido em dois grupos: O primeiro são os custos operacionais fixos, que tem como característica não variar com a taxa de produção, ou seja, são despesas que necessitam ser pagas independentemente da quantidade produzida. E o segundo são os custos

operacionais variáveis, que estão relacionados diretamente com a quantidade de produto produzido (TOWLER e SINNOTT, 2013). As parcelas relacionadas a esses grupos podem ser observadas na Tabela K.1. De acordo com TOWLER e SINNOTT (2013), os custos fixos nunca devem ser negligenciados, mesmo nas etapas preliminares, pois podem ter um impacto significativo na economia do projeto. Em termos de comparação, poucas plantas químicas nos Estados Unidos possuem despesas menores que de US\$ 1 milhão em custos fixos. Os custos fixos também são um forte desincentivo para a construção de plantas com baixa capacidade de produção. À medida que o tamanho da planta aumenta, os custos de mão-de-obra, supervisão e despesas gerais geralmente não aumentam; portanto, o custo fixo por unidade monetária de produto diminui. Por outro lado, os custos variáveis são diretamente relacionados com a quantidade de produção e, desse modo, essas despesas só podem ser reduzidas a partir de um projeto mais eficiente da planta ou otimização das condições operacionais do processo.

Tabela K.1 – Componentes dos custos operacionais

Fator	Descrição
<i>Custos Variáveis</i>	
<i>Fatores que variam com a taxa de produção</i>	
Matéria-prima	Custos de insumos químicos necessários ao processo.
Utilidade	Custos das utilidades necessárias à operação do processo (e.g. vapor de aquecimento, água de resfriamento).
Créditos	Venda de subprodutos do processo que possuem valor de mercado. É abatida do custo variável total.
Equipe de Operação	Custo de mão-de-obra necessária à operação da planta.
Equipe de Supervisão	Custo de mão-de-obra de supervisão.
Equipe de Laboratório	Custos de mão-de-obra de laboratório e rotinas de análise.
Equipe de Manutenção	Custo de mão-de-obra de manutenção.
Almoxarifado	Custos de suprimentos diversos que suportam a operação diária da unidade.
Materiais de Manutenção	Custos de materiais associados à manutenção.
<i>Custos Fixos</i>	
<i>Fatores não afetados pelo nível de produção</i>	
Custo de <i>Overhead</i>	Engloba todos os custos associados a operações de instalações auxiliares que suportam o processo de produção. Estes custos incluem folhas de pagamento, serviços de contabilidade, proteção anti-incêndio, serviços médicos etc.
Impostos e Seguros	Custos associados a impostos de propriedade e seguro de responsabilidade.
<i>Despesas Gerais</i>	
<i>Custos associados a atividades administrativas não relacionadas ao processo de produção.</i>	
Administração, Distribuição, Venda, PD&I	Demais despesas
OPEX	Custos Variáveis + Custos Fixos + Despesas Gerais

Fonte: Adaptado de TURTON *et al.* (2018)

c) Rentabilidade econômica

Uma análise de rentabilidade é essencial para justificar a viabilidade econômica de um projeto. Isso pode ser realizado usando vários métodos e métricas, dependendo do nível de detalhes necessário. Os indicadores quantitativos mais importantes utilizados na etapa preliminar de um projeto, são: o prazo de retorno do investimento inicial (*Payback*), o retorno de investimento (ROI; *Return of Investment*) e o custo total anualizado, conhecido como valor presente líquido do projeto (NPV; *Net Present Value*) (TURTON *et al.*, 2018).

De acordo com TURTON *et al.* (2018), o *payback* é o período desde o início de um projeto até o momento em que todo o investimento de capital é recuperado através da venda de produtos (ponto de equilíbrio), como pode ser observado na Figura K.1. Intuitivamente, um menor tempo de *payback* é preferível. No entanto, a utilidade do *payback* como parâmetro econômico é limitada, visto que a interpretação é válida apenas até o ponto de equilíbrio. O desempenho econômico após o ponto de equilíbrio não pode ser medido usando este indicador.

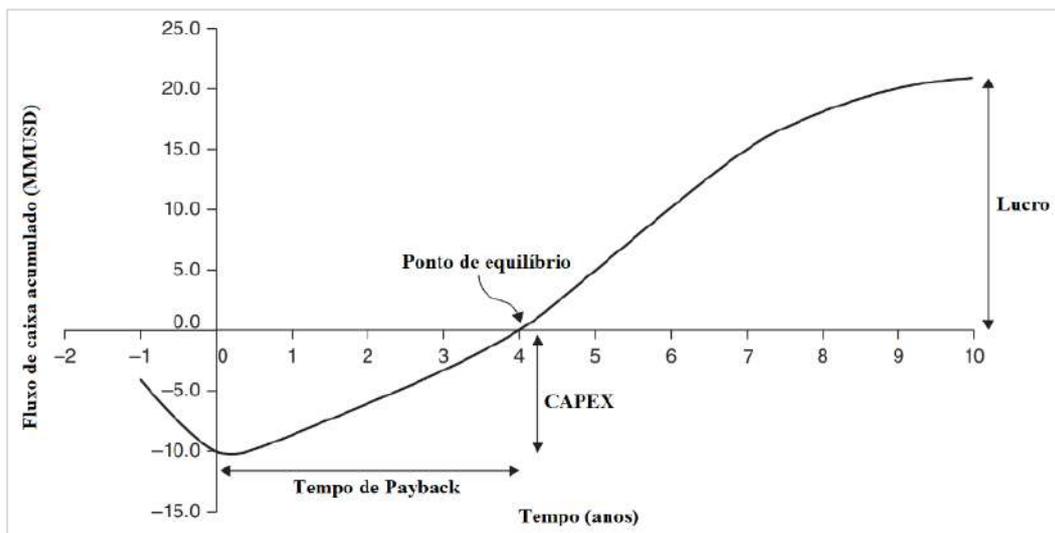


Figura K. 1 – Fluxo de caixa genérico.

Segundo TURTON *et al.* (2018), o valor presente líquido (NPV) de um projeto é a soma algébrica de todos os valores líquidos descontados para o momento presente, conforme a expressão a seguir:

$$NPV = -I_0 + \sum_{i=0}^n \frac{CF_i}{(1+j)^i} \quad (K.1)$$

tal que CF_n é o fluxo de caixa no ano n , I_0 é o investimento inicial, i é o horizonte do investimento, j é a taxa de desconto considerado para atualizar o fluxo de caixa, no entanto, caso o valor de j iguale o NPV a 0, esse valor é conhecido como taxa interna de retorno (TIR). Nas etapas preliminares de projeto, pode-se encontrar o retorno de investimento (ROI) a partir da definição dos parâmetros apresentados na Equação K.1. Portanto, ao se definir a taxa de desconto j , o horizonte do investimento i , o valor do NPV igual a 0 e a partir dos resultados estimados para os custos de investimento I_0 , pode-se rearranjar a Equação K.1(K.1) e definir o ROI, como pode ser observado nas equações a seguir:

$$CF_i = Cap \ ROI \quad (K.2)$$

$$I_0 = \sum_{i=0}^n \frac{Cap \ ROI}{(1+j)^i} \Rightarrow ROI = \frac{I_0}{Cap} \left[\frac{j(1+j)^i}{(1+j)^i - 1} \right] \quad (K.3)$$

tal que Cap é a capacidade anual de produção e ROI é o retorno de investimento que iguala a segunda parcela da equação ao investimento inicial I_0 .

Com base nos conceitos abordados acima, é possível definir o preço mínimo de venda do produto (PV ; *Product Value*). Nessa perspectiva, o valor mínimo de venda de um produto (PV) é o valor que, quando contabilizados os custos diretos (fixos e custos variáveis), custos indiretos (despesas gerais) e o ROI, garantem a taxa interna de retorno definida para o projeto. Nessa perspectiva, o PV pode ser definido como:

$$PV = CV + CF + CDG + ROI \quad (K.3)$$

$$CV = C_{MP} + C_{UT} - C_{CR} \quad (K.4)$$

$$CF = C_{MO} + C_M + C_{CA} \quad (K.5)$$

tal que CV são os custos variáveis do processo, CF são os custos fixos do processo, CDG são os custos com despesas gerais, C_{MP} é o custo com matéria-prima, C_{UT} é o custo com utilidades, C_{CR} é o custo em créditos que são adicionados à receita, C_{MO} é o custo de mão-de-obra, C_M é o custo com materiais e C_{CA} é o custo fixo adicional (TOWLER e SINNOTT, 2013).