



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SIMULAÇÃO, CONTROLE E AVALIAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES DE TROCA
TÉRMICA NO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL EM REATOR DE
LEITO FIXO**

HIAGO VIEIRA DE MIRANDA

ALEGRE, ES

2017

Hiago Vieira de Miranda

**SIMULAÇÃO, CONTROLE E AVALIAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES DE TROCA
TÉRMICA NO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL EM REATOR DE
LEITO FIXO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Modelagem, Otimização e Análise de Processos

Orientador: Prof. Fabrício Thiengo Vieira, D. Sc.

Coorientador: Prof. Julio Cesar Sampaio Dutra, D Sc.

ALEGRE, ES

Fevereiro, 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

M672s Miranda, Hiago Vieira de, 1992-
Simulação, controle e avaliação das configurações de troca térmica no processo de desidratação de etanol em reator de leito fixo / Hiago Vieira de Miranda. – 2017.
115 f. : il.

Orientador: Fabrício Thiengo Vieira.

Coorientador: Julio Cesar Sampaio Dutra.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Reator de leito fixo. 2. Etanol – Desidratação. 3. Troca térmica. 4. Simulação. 5. Controle de processo. I. Vieira, Fabrício Thiengo. II. Dutra, Julio Cesar Sampaio. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

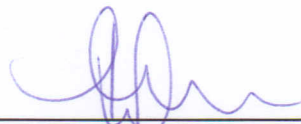
CDU: 66.0

**SIMULAÇÃO, CONTROLE E AVALIAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES DE TROCA
TÉRMICA NO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL EM REATOR DE
LEITO FIXO**

HIAGO VIEIRA DE MIRANDA

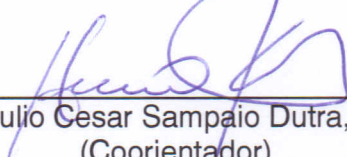
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 22 de fevereiro de 2017.



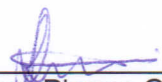
Prof. Fabrício Thiengo Vieira, D. Sc.
(Orientador)

Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Julio Cesar Sampaio Dutra, D. Sc.
(Coorientador)

Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Icaro Pianca Guidolini, D. Sc.
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Wellington Betencurte da Silva, D. Sc.
Universidade Federal do Espírito Santo

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Remilson e Zélia, por todo seu amor e por me garantirem a imprescindível oportunidade de estudar e alcançar meus objetivos de vida.

Ao meu irmão, Remilson Júnior, e também Marcius, Livia, Edgar, David e todos os outros que estiveram sempre presentes, me ajudando nos momentos de dificuldades e por sua compreensão nos momentos em que não pude estar presente.

Aos meus orientadores Fabrício e Julio, pela oportunidade de fazer esse trabalho, pelas correções, conselhos e auxílio que foram indispensáveis para que eu pudesse alcançar o fim deste trabalho e terminar mais essa etapa da minha vida acadêmica.

Aos meus queridos amigos do MOP, Carol, Luciana, Rayani e Romero, por estarem presentes nos momentos de lamentações, desespero e também nos momentos de alegria e de desafios superados. Sem vocês, essa jornada teria sido muito mais difícil.

Aos membros da banca pelas contribuições, à CAPES pelo apoio financeiro e a todos que direta e indiretamente me auxiliaram a concluir esta dissertação.

Hiago Vieira de Miranda

RESUMO

MIRANDA, Hiago Vieira de. **Simulação, Controle e Avaliação das Configurações de Troca Térmica no Processo de Desidratação de Etanol em Reator de Leito Fixo**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Fabrício Thiengo Vieira. Coorientador: Julio Cesar Sampaio Dutra.

O eteno é um dos monômeros mais utilizados na formação de produtos petroquímicos. Em virtude da crise do petróleo na década de 1970, a ampliação das formas de obtenção de eteno se fez necessária, e processos até então pouco explorados industrialmente passaram a ser estudados, em especial o processo de desidratação catalítica do etanol em reator de leito fixo. O processo tem como principal vantagem a questão ambiental, principalmente pela diminuição das emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa, ao contrário dos processos mais convencionais, como o craqueamento de nafta. Para processos em reatores de leito fixo, a necessidade de promover a troca térmica de forma adequada pode significar um desafio, visto que uma deficiência na regulação da temperatura pode levar a sérios problemas de operação, como extinção da reação, baixas conversões ou favorecimento de reações secundárias. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a simulação do modelo de um reator de leito fixo para a reação de desidratação de etanol a eteno, a verificação do efeito das configurações de fluido térmico (correntes paralelas e contracorrente) e a implementação de uma estratégia de controle da temperatura do reator. A configuração em contracorrente proporcionou maior conversão de etanol e produção de eteno nas condições operacionais avaliadas. Os resultados finais das simulações estão de acordo com o observado na literatura. O controle da temperatura no ponto frio do reator se mostrou eficaz em diminuir os efeitos gerados por perturbações na temperatura de alimentação do fluido térmico. O controlador PI também apresentou resposta rápida e suave para mudanças no *set point*.

Palavras-chave: reator de leito fixo, desidratação de etanol, eteno, colocação ortogonal, troca térmica.

ABSTRACT

MIRANDA, Hiago Vieira de. **Simulation, Control and Evaluation of Thermal Exchange Settings in the Process of Ethanol Dehydration in Fixed Bed Reactor.** 2017. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Fabrício Thiengo Vieira. Co-adviser: Julio Cesar Sampaio Dutra.

Ethylene is one of the most used monomers in the formation of petrochemicals. Due to the oil crisis in the 1970s, the expansion of new ways of obtaining ethylene was necessary, and processes previously little explored industrially began to be studied, in particular the process of catalytic dehydration of ethanol in fixed bed reactors. The process has major advantage in environmental matters, especially in the reduction of gas emissions that are responsible for the greenhouse effect, as opposed to more conventional processes, such as the cracking of naphtha. For processes in fixed bed reactors, the need to promote heat transfer properly can be a challenge, since a deficiency in the temperature regulation can lead to serious operating problems, such as termination of the reaction, low conversions or favoring secondary reactions. In this context, this work has as objectives the simulation of a fixed bed reactor model for ethanol dehydration reaction to ethylene, the verification of the effect of thermal fluid settings (co-current and countercurrent) and the implementation of a strategy of control for the reactor temperature. The countercurrent configuration provided higher conversion of ethanol and ethylene production under the evaluated operational conditions. The results of the simulations are in accordance with the literature. The temperature control at the cold spot of the reactor proved effective in reducing the effects generated by disturbances in the heating fluid feed temperature. Moreover, the PI controller also showed quick and smooth response to set point changes.

Keywords: fixed bed reactor, ethanol dehydration, ethylene, orthogonal collocation, heat exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Os países com maior produção de eteno no ano de 2012.....	19
Figura 2.2 – Perfil axial da temperatura do reator de leito fixo com configurações (a) correntes paralelas e (b) contracorrente	26
Figura 3.1 – Esquema de um reator catalítico de leito fixo.....	32
Figura 3.2 – Esquema de um reator de leito fixo multitubular com fluxo ascendente de gás reagente	33
Figura 3.3 – Campos de temperatura em um reator catalítico de leito fixo.	35
Figura.3.4 – Classificação de modelos de reatores catalíticos de leito fixo.....	37
Figura 3.5 – Trocadores de calor com (a) correntes paralelas e (b) correntes opostas	47
Figura 3.6 – Trocadores de calor com escoamento (a) não-misturado e (b) escoamento misturado	48
Figura 3.7 – Representação do método de colocação	52
Figura 3.8 – Representação simplificada de um sistema de controle <i>feedback</i>	55
Figura 3.9 - Diagrama de Blocos de um Sistema com Controle por Modelo Interno.	58
Figura 5.1 - Perfis estacionários de temperatura - configuração correntes paralelas.	77
Figura 5.2 - Perfis estacionários de temperatura – configuração contracorrente.	77
Figura 5.3 - Perfis estacionários de percentuais molares em base seca - configuração correntes paralelas.	79
Figura 5.4 - Perfis estacionários de percentuais molares em base seca – configuração contracorrente.....	79
Figura 5.5 – Conversão de etanol e rendimento dos principais produtos ao longo do eixo axial – configuração correntes paralelas.....	80
Figura 5.6 - Conversão de etanol e rendimento dos principais produtos ao longo do eixo axial – configuração contracorrente.....	80
Figura 5.7 - Perfis estacionários de percentuais molares em base seca - configuração correntes paralelas.	82
Figura 5.8 - Perfis estacionários de percentuais molares em base seca - configuração contracorrente.....	83
Figura 5.9 - Perfis axiais da temperatura do reator pelos métodos da colocação ortogonal e de diferenças finitas para as configurações: (a) correntes paralelas e (b) contracorrente.	86
Figura 5.10 - Perfis de temperatura após perturbações - correntes paralelas.	89
Figura 5.11 - Perfis de temperatura após perturbações - contracorrente.....	91
Figura 5.12 - Efeitos combinados de perturbações nos parâmetros.	92
Figura 5.13 - Resposta do sistema em malha aberta a um degrau na velocidade do fluido térmico.....	94
Figura 5.14 - Resposta da temperatura à degraus no <i>set point</i> (teste servo).	96
Figura 5.15 - Perfis de temperatura do reator antes e após a ação de controle.....	96
Figura 5.16 - Resposta do sistema a um degrau de -22°C na temperatura de alimentação do fluido térmico.....	97

LISTA DE SÍMBOLOS

a_v	Área superficial da partícula por unidade de volume (m^2/m^3)
Bi	Número de Biot
B_j	Temperatura adiabática adimensional
C_i	Concentração molar do componente i (mol/m^3)
\hat{C}_{cat}	Concentração mássica do catalisador (kg/m^3)
c_p	Calor específico do fluido a pressão constante ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Da_j	Número de Damköhler
D_{er}	Difusividade efetiva na direção radial (m^2/s)
D_M	Difusividade efetiva na direção axial (m^2/s)
DO	Diferença de ordem da reação
d_p	Diâmetro da partícula (m)
d_t	Diâmetro do tudo (m)
e	Erro entre o valor do <i>set point</i> e a variável medida
$Ea_{j,D}$	Energia de ativação da reação j (J/mol)
f	Fator de atrito
f_c	Filtro do controle IMC
F_i	Fluxo molar do componente i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
$k_{0j,D}$	Fator pré-exponencial da taxa de reação
K_C	Ganho proporcional do controlador
K_E	Ganho do processo
k_{er}	Condutividade térmica efetiva na direção radial ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
k_H	Condutividade térmica efetiva ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
K_j	Constante de equilíbrio químico da reação j
$k_{j,D}$	Velocidade específica da reação direta
L	Comprimento (m)
M_i	Massa molar do componente i (kg/mol)
OD	Ordem da reação direta
OR	Ordem da reação reversa
p	Pressão (Pa)
Pe_H	Número de Péclet térmico
Pe_M	Número de Péclet mássico

r	Raio (m)
R	Constante universal dos gases ideias (J/mol K)
r_j	Taxa cinética adimensional da reação j
R_j	Taxa cinética química da reação j (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
S_i	Coefficiente de sensibilidade paramétrica adimensional
Se_i	Seletividade do componente i
t	Tempo (s)
t_M	Tempo-morto (s)
T	Temperatura (K)
T^o	Temperatura padrão (K)
T_w	Temperatura da parede (K)
U	Coefficiente global de troca térmica (W.m ⁻² .K ⁻¹)
v	Velocidade axial (m/s)
w_k	Função de ponderação
x	Posição axial adimensional
y	Concentração molar adimensional
z	Coordenada axial (m)

Letras Gregas

β_T	Coefficiente de troca térmica adimensional
β_v	Coefficiente de troca térmica do fluido térmico adimensional
$\Delta\bar{G}^o_j$	Variação da energia de Gibbs padrão da reação j
ΔH_j	Variação de entalpia da reação j (J/mol)
ΔH_{298}	Variação de entalpia padrão (J/mol)
$\Delta\bar{H}^o_j$	Entalpia de formação padrão da reação j (J/mol)
ε	Porosidade do leito
\emptyset	Massa específica adimensional
\emptyset_i	Função tentativa
γ_j	Energia de ativação adimensional
μ_m	Viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s)
θ	Temperatura adimensional
ρ	Massa específica (kg/m ³)
τ	Tempo adimensional

τ_C	Constante de tempo do filtro do controle IMC (s)
τ_d	Constante de tempo derivativa (s)
τ_i	Constante de tempo integrativa (s)
τ_P	Constante de tempo do processo (s)
τ_R	Tempo de residência (s)
$\nu_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico do componente i na reação j
ω	Velocidade adimensional

Sobrescritos

s	Na superfície do sólido
-----	-------------------------

Subscritos

f	Alimentação
g	Gás
i	Inicial
M	Mistura
ref	Valor de referência
s	Leito catalítico
v	Fluido térmico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1.	Apresentação e Motivação	14
1.2.	Objetivos	15
1.3.	Trabalhos Preliminares	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1.	Produção de Eteno pela Desidratação Catalítica de Etanol	17
2.1.1.	Matéria-prima: Etanol	17
2.1.2.	O Eteno	18
2.1.3.	Desidratação Catalítica de Etanol	20
2.1.3.1.	<i>Histórico e Fatores Econômicos</i>	20
2.1.3.2.	<i>A reação de desidratação de etanol</i>	21
2.2.	Troca Térmica em Reatores de Leito Fixo	24
2.3.	Simulação e Controle de Reatores de Leito Fixo	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1.	Reator Catalítico de Leito Fixo	31
3.2.	Modelagem Matemática de Reatores de Leito Fixo	36
3.2.1.	Modelos Pseudo-Homogêneos	38
3.2.1.1.	<i>Modelo pseudo-homogêneo unidimensional básico</i>	38
3.2.1.2.	<i>Modelo pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial</i>	40
3.2.1.3.	<i>Modelo pseudo-homogêneo bidimensional com dispersão radial</i>	41
3.2.2.	Modelos Heterogêneos	42
3.2.2.1.	<i>Modelo heterogêneo unidimensional com gradientes interfaciais</i>	42
3.2.2.2.	<i>Modelo heterogêneo unidimensional com gradientes internos</i>	43
3.2.2.3.	<i>Modelo heterogêneo bidimensional com dispersão radial</i>	45
3.2.3.	Comentários Finais	45
3.3.	Transferência de Calor em Reatores de Leito Fixo	46
3.3.1.	Trocadores de Calor	46
3.3.2.	Influência da Troca Térmica em Reatores de Leito Fixo	48
3.4.	Método dos Resíduos Ponderados	50
3.4.1.	Método da Colocação	52
3.4.2.	Método da Colocação Ortogonal	53
3.4.2.1.	<i>Polinômio Interpolador de Lagrange</i>	53
3.5.	Controle de Processos	54
3.5.1.	Controlador PID	55
3.5.2.	Controle por Modelo Interno (IMC)	57
3.6.	Comentários Finais	59

4	METODOLOGIA.....	60
4.1.	Modelos Cinéticos.....	60
4.2.	Modelo do Reator	63
4.3.	Adimensionamento do Modelo	67
4.4.	Simulação do Processo	70
4.5.	Análise de Sensibilidade Paramétrica	71
4.6.	Controle de Temperatura.....	72
4.7.	Comentários Finais	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
5.1.	Convergência de Malha	74
5.2.	Perfis Axiais Estacionários	76
5.3.	Análise da Consistência da Solução do Modelo	85
5.4.	Análise de Sensibilidade Paramétrica	87
5.5.	Controle de Temperatura.....	93
5.5.1.	Sintonia do Controlador	93
5.5.2.	Teste Servo e Teste Regulador.....	95
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	99
6.1.	Conclusões	99
6.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
	ANEXO A – Parâmetros da Simulação	108

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução ao presente trabalho, ressaltando os principais temas e motivações envolvidos no desenvolvimento do mesmo, os objetivos traçados e os trabalhos preliminares concebidos durante o desenvolvimento desta dissertação.

1.1. Apresentação e Motivação

O eteno, devido ao baixo custo e sua grande disponibilidade, é um monômero utilizado na produção de cerca de 75% dos produtos petroquímicos, tais como polietileno de alta e baixa densidade, policloreto de vinila (PVC), polietileno tereftalato (PET), poliésteres, entre outros (ZHANG; YU, 2013). Os processos industriais para produção de eteno se baseavam fortemente no processo de craqueamento de frações do petróleo e gás natural na década de 1960. Contudo, devido à crise do petróleo de 1973, foi necessário ampliar a forma de obtenção de eteno, e processos até então pouco explorados industrialmente passaram a ser estudados. Entre eles, um dos mais viáveis é a produção de eteno pela desidratação catalítica de biomassa, principalmente o etanol, em reatores de leito fixo (LIMA *et al.*, 2012; FAN *et al.*, 2013). De acordo com Zhang e Yu (2013), até então, 99% da produção mundial de eteno é proveniente do craqueamento térmico de hidrocarbonetos. Contudo, atualmente, muitos estudos têm sido realizados sobre o processo de desidratação catalítica de etanol, e novas plantas industriais têm sido construídas. Pelo fato da demanda de eteno ser muito grande, torna-se importante a exploração de novas fontes de obtenção dessa olefina (LIMA *et al.*, 2012; FAN *et al.*, 2013).

A produção de eteno a partir da desidratação de etanol tem como principal vantagem a questão ambiental, principalmente pela diminuição das emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa. Enquanto o processo convencional de produção de eteno a partir do craqueamento de nafta é responsável pela emissão de milhões de toneladas de dióxido de carbono por ano na atmosfera, a reação de desidratação do etanol tem como produtos somente água e substâncias de interesse econômico. Além disso, o bioetanol utilizado como reagente, oriundo da fermentação da glicose de

biomassa, auxilia na diminuição de CO₂ na atmosfera. O gás é fixado nas plantas por meio de processos fotossintéticos, podendo ser futuramente transformado em bioetanol, que por sua vez é convertido em eteno, o qual é posteriormente polimerizado (HUBER *et al.*, 2006, DA ROS, 2012).

A reação para a desidratação do etanol é endotérmica e ocorre por meio da remoção de uma molécula de água do etanol (desidratação intramolecular), tendo como produtos uma molécula de eteno e uma de água. (CHOOPUN; JITKARNKA, 2016). A reação de desidratação do etanol com formação de éter etílico (desidratação intermolecular) é a principal concorrente da reação que leva à formação de eteno, sendo uma reação exotérmica (PHUNG *et al.*, 2015).

Reatores catalíticos de leito fixo, utilizados nos processos de desidratação de etanol, são empregados em uma grande parcela dos processos industriais em fase gasosa com catalisadores sólidos, apresentando grande importância nas indústrias químicas e petroquímicas, pela importância econômica e pelas grandes quantidades dos produtos neles gerados. Por serem, muito frequentemente, a parte mais custosa de uma planta, os reatores de leito fixo possuem grande influência sobre o custo final da produção, fazendo com que sua operação segura e eficiente seja de grande interesse (TOLEDO *et al.*, 2011).

Na operação desses reatores, deve-se levar em conta a necessidade de se promover a troca térmica de forma adequada para a realização das reações, o que pode ser um desafio. Neste trabalho, a reação de interesse é endotérmica, e segundo Froment, Bischoff e De Wilde (2011), nesses casos, a queda de temperatura no reator pode levar à extinção da reação antes de se alcançar a conversão desejada ou ao favorecimento de uma reação secundária de menor interesse. Nesse sentido, as configurações de troca térmica e estratégias de controle de temperatura exercem grande importância sobre o andamento do processo.

1.2. Objetivos

Como maior parte da literatura sobre a desidratação do etanol se refere aos estudos sobre catalisadores e mecanismos, o principal objetivo deste trabalho é estudar o reator de leito fixo monotubular para a reação de desidratação catalítica de etanol para formação de eteno. Os objetivos específicos englobam: a simulação dinâmica de um

modelo pseudo-homogêneo do reator, com a solução do problema algébrico-diferencial pelo método da colocação ortogonal; a verificação do efeito das configurações de fluido térmico (correntes paralelas e contracorrente) que envolve o reator e a implementação de uma estratégia de controle de temperatura do reator, visando a estabilidade da temperatura do processo, no intuito de manter a conversão de etanol e minimizar a ocorrência de reações indesejadas.

1.3. Trabalhos Preliminares

A presente dissertação de mestrado foi concebida no grupo de pesquisa em Métodos Computacionais, Controle e Estimação (LAMCES), no Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da UFES. O grupo de pesquisa se dedica à aplicação de métodos numéricos para solução de problemas típicos de engenharia e na avaliação e utilização de estruturas de controle de processos e de ferramentas de estimação de parâmetros. O estudo de processos em reatores de leito fixo, e mais especificamente no processo de desidratação de etanol, geraram os trabalhos referidos abaixo.

O estudo do processo de hidroformilação de olefinas em reator de leito fixo, focando na estimação de parâmetros com filtro de partículas, gerou os resultados descritos em artigo apresentado no XIX Encontro Nacional de Modelagem Computacional em João Pessoa (SALARDANI *et al.*, 2016). A simulação e solução de um modelo simplificado para o processo de desidratação catalítica de etanol, focando na aplicação do método de discretização da colocação ortogonal levou ao artigo também apresentado no XIX Encontro Nacional de Modelagem Computacional em João Pessoa (MIRANDA *et al.*, 2016). Por fim, a simulação, controle de temperatura e avaliação das configurações de troca térmica no processo de desidratação de etanol resultou no artigo “Evaluation of Thermal Exchange Settings and Temperature Control in the Process of Ethanol Dehydration”, em fase de submissão para uma revista internacional.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo está apresentado o contexto em que se insere o processo de desidratação catalítica de etanol a eteno, assim como o histórico e os aspectos econômicos da produção de eteno. O capítulo também descreve as características da reação de desidratação de etanol, destacando os principais produtos e catalisadores utilizados. Além disso, são apresentados trabalhos encontrados na literatura que versam sobre os tópicos abordados nesse trabalho, como a transferência de calor, a aplicação da técnica da colocação ortogonal e estruturas de controle para processos em reatores catalíticos de leito fixo.

2.1. Produção de Eteno pela Desidratação Catalítica de Etanol

Neste tópico está abordada a reação de desidratação catalítica de etanol para a formação de eteno. Informações básicas sobre a matéria-prima (etanol) e o produto (eteno) da reação estão descritas, assim como o contexto histórico das suas produções, principais aplicabilidades e importância econômica. São também apresentadas as principais reações envolvidas no processo e os catalisadores que podem ser utilizados para a condução da reação.

2.1.1. Matéria-prima: Etanol

Álcoois são compostos orgânicos formados por grupos hidroxilas ligados a átomos de carbono, sendo o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) o mais comum desses compostos. O etanol, também denominado álcool etílico ou simplesmente álcool, na linguagem popular, pode ser obtido por meio dos processos de fermentação de açúcares, hidratação de eteno ou redução do etanal. Entre as principais aplicações do com-posto estão o uso: em bebidas, medicamentos, como combustível e como solvente químico (SOARES, 2010).

Na década de 1930, com a gravidade da crise econômica mundial iniciada em 1929 e a queda na exportação do açúcar, o governo brasileiro interferiu pela primeira vez no

setor açucareiro. Por meio do Decreto 19.717/1931, passou a ser obrigatório a adição de 5% de álcool à gasolina. Essa intervenção contribuiu com o início do aumento da produção de etanol no país, sendo indispensável para o aumento nos investimentos nas usinas e avanços tecnológicos no setor, que são continuados e aprimorados até hoje (MOREIRA, 2007).

Devido às preocupações com o meio ambiente e o cenário de segurança energética, o etanol, atualmente, desempenha um importante papel como opção de energia. Com um contexto favorável à produção do combustível renovável no Brasil, órgãos governamentais do setor energético afirmam que investimentos em biocombustíveis, incluindo das etapas de cultivo até a tecnologia final de produção, devem levar o país a um melhor nível mundial em termos de energia (SOARES, 2010).

A quantidade de etanol produzido no Brasil vem em um crescente nos últimos anos. No período da safra de 2015/2016, que foi de 1º de abril de 2015 a 31 de março de 2016, a região Centro-Sul do país produziu 28,223 bilhões de litros de etanol (incluindo anidro e hidratado), com um aumento de 7,59% em relação ao mesmo período do ano anterior (UNICA, 2016a). Além disso, estima-se que, do total da cana de açúcar a ser moída no período de 2015/2016, 58,10% seja destinada à produção de etanol, havendo um aumento de 1,12% em relação à safra de 2014/2015 (UNICA, 2016b).

2.1.2. O Eteno

Novos mercados para produtos químicos emergem em países em desenvolvimento com o aumento da urbanização e modernização. Desse modo, pode-se afirmar que existe uma demanda crescente de produtos químicos no mercado internacional, incluindo para o eteno, que é um dos materiais mais valiosos e fundamentais da indústria química (ZHAO; IERAPETRITOU; RONG, 2016).

O eteno, também denominado etileno, é uma substância química utilizada para a produção de polímeros na indústria petroquímica, como, por exemplo, óxido de etileno, polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET) e cloreto de polivinil (PVC). A maior parte do eteno produzido na indústria vem do craqueamento de nafta e do gás liquefeito de petróleo (DA ROS, 2012).

Mais convencionalmente produzido pelo craqueamento térmico de etano, propano, n-butano, condensados pesados, nafta, gás e óleo pesado, o eteno também pode ser obtido por processos menos convencionais, como a recuperação do gás de refinaria, a metátese de olefinas e a desidratação catalítica do etanol, também denominada de rota alcoolquímica (LIMA. 2010).

O eteno é parte vital da indústria petroquímica, apresentando grande expansão na produção mundial nos últimos anos. Em 2012, a *ICIS Chemical Business* publicou uma pesquisa que mostrava um crescimento anual de 4%, entre 2007 e 2012, alcançando a marca de 155,9 milhões de toneladas produzidas em 2012. Os Estados Unidos da América (EUA) foram os maiores produtores, com 18% da produção mundial, seguido pela China com 13%. O Brasil alcançou 2% da produção mundial. A Figura 2.1 apresenta os maiores produtores de eteno em 2012. A maior parte do aumento de produção nesse período veio dos países do Conselho de Cooperação do Golfo (CCG) e da Ásia (principalmente China), que apresentaram taxas de crescimento anual de aproximadamente 15 e 14%, respectivamente (ICIS, 2012).

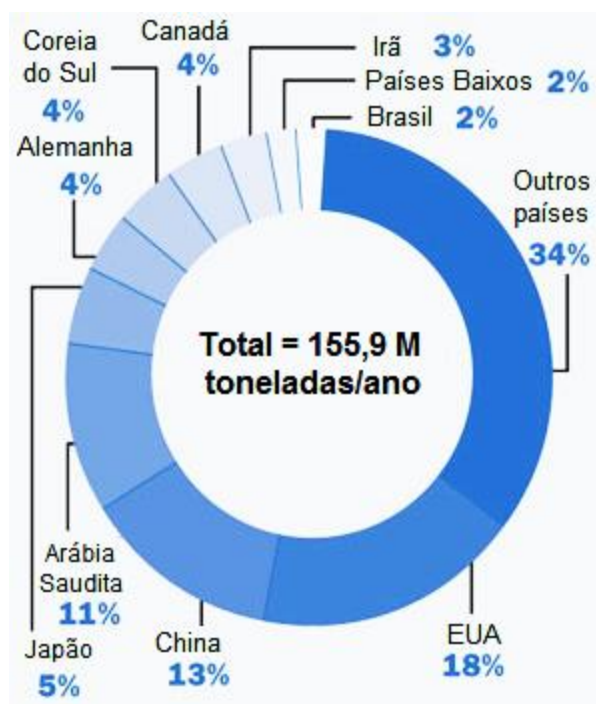


Figura 2.1 – Os países com maior produção de eteno no ano de 2012.
Fonte: ICIS (2012), modificado pelo autor.

Em 2015, aumentos de produção continuaram sendo observados. Nos EUA, de acordo com ICIS (2016), a produção diária de eteno em novembro (71682 ton/dia)

aumentou de 5,1% em relação ao mês anterior. Já no Brasil, a produção de eteno em 2015 pela Unidade de Petroquímicos Básicos da Braskem no Rio Grande do Sul foi de 1,243 milhão de toneladas, superando a maior marca que havia sido alcançada em 2006. Segundo Voto (2016), o aumento foi impulsionado, entre outros fatores, principalmente pelo aumento na exportação, que foi cinco vezes maior do que o normalmente exportado.

2.1.3. Desidratação Catalítica de Etanol

2.1.3.1. Histórico e Fatores Econômicos

A conversão de álcoois a olefinas de baixo peso molecular era comum mesmo na década de 1960 em unidades de pequena escala (2000 a 10000 ton/ano). Contudo, a viabilidade e o baixo custo da nafta e do gás natural favoreceram a mudança da matéria-prima do eteno para essas substâncias, permitindo que houvesse o início de uma produção em larga escala (100 a 500 mil ton/ano) por meio do craqueamento térmico de hidrocarbonetos. Essa nova forma de produção permitiu a obtenção de eteno a um custo muito inferior, substituindo largamente a produção de eteno pela rota álcoolquímica (LIMA, 2010).

Após a escassez e o aumento no preço dos produtos petroquímicos a partir de 1973, devido à crise internacional do petróleo, surgiu a necessidade de substituição do gás natural e da nafta como únicas fontes de eteno e propeno. Como a demanda dessas olefinas nas indústrias químicas era grande, fontes alternativas passaram a ser estudadas, tais como petróleo cru, carvão e, principalmente, biomassa renovável (LIMA, 2010).

A desidratação catalítica de etanol surgiu como uma opção à produção petroquímica de eteno. Como esse modo de produzir eteno utiliza de recursos renováveis (resíduos lignocelulósicos utilizados na produção de etanol), há uma redução nos impactos ambientais pela assimilação de carbono. Inclusive, o eteno gerado pela reação de desidratação de etanol é denominado de eteno verde, por não ser de origem petroquímica (GOMES, 2013).

Houve um interesse crescente do Brasil, na década de 1970, para aumentar a produção de álcool por fermentação, o que também proporcionou um aumento na produção de eteno pela desidratação de etanol. Todavia, em 1992, o Brasil fechou sua última planta de etanol para eteno. Isso ocorreu devido à crescente disponibilidade de eteno proveniente da pirólise de hidrocarbonetos e do fim dos subsídios do etanol da cana-de-açúcar (LIMA, 2010).

Recentemente, houve uma retomada no mercado de álcool combustível, e o processo de desidratação de etanol voltou a se tornar uma alternativa interessante. Avanços nos quesitos de produtividade e economia de escala tornaram a produção de álcool menos custosas, aumentando a competitividade do álcool como fonte para eteno. No Brasil, a Braskem opera desde 2010 uma planta de eteno a partir de etanol, com capacidade de produção de 200 mil toneladas por ano (CARMO; BELLOLI; MORSCHBACKER, 2012; LIMA, 2010).

2.1.3.2. A reação de desidratação de etanol

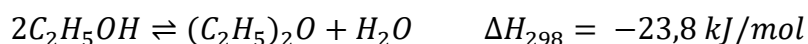
A reação para a desidratação do etanol ocorre por meio da remoção de uma molécula de água do etanol (desidratação intramolecular), tendo como produtos uma molécula de eteno e uma de água, conforme se observa:



A reação de desidratação de etanol para a formação de eteno é endotérmica, sendo normalmente favorecida em temperaturas acima de 400°C, dependendo do catalisador utilizado. Os custos do processo dependem fortemente da seletividade do eteno, que por sua vez, depende das características do catalisador (CHOOPUN; JITKARNKA, 2016).

Pela característica fortemente endotérmica da reação, o reator pode ser aquecido com um fluido de aquecimento externo ou é possível operar sem troca térmica, na chamada operação adiabática, com o requisito de que a alimentação do reator seja aquecida até uma temperatura apropriada. Esta última forma de operação, contudo, não é muito usual em escala industrial (CARMO; BELLOLI; MORSCHBACKER, 2012).

A reação de desidratação do etanol com formação de éter etílico (desidratação intermolecular) é a principal concorrente da reação que leva à formação de eteno. Trata-se de uma reação exotérmica, com ocorrência favorecida em temperaturas baixas a moderadas, em torno de 300°C (PHUNG *et al.*, 2015). Duas moléculas de etanol são convertidas em uma de éter etílico e uma de água, como se observa abaixo:



Industrialmente, o efluente dos reatores é composto por, principalmente, eteno e água, juntamente de pequenas quantidades de etanol não reagido e de subprodutos de reações paralelas ou reações em série (hidrogenação de eteno a etano). Também podem ser encontradas algumas impurezas provenientes da matéria-prima no efluente, ou produtos das reações que as mesmas possam sofrer no reator. O eteno bruto passa por etapas de purificação após sair do reator, passando por processos para remoção de água, hidrocarbonetos e de impurezas oxigenadas, e por processo de separação para recuperar etanol não reagido. Para a produção de polietileno, a pureza do eteno deve ser bem alta, usualmente acima de 99,9% (CARMO; BELLOLI; MORSCHBACKER, 2012)

A utilização de catalisadores no processo de conversão de etanol a eteno é um dos fatores mais importantes para que a produção deste seja viável. O catalisador tem grande influência na seletividade, conversão, temperatura e pressão da operação, assim como na formação de subprodutos. As condições operacionais devem ser apropriadas, pois a desidratação catalítica do etanol pode não só produzir eteno, como também pode levar à formação preferencial de éter etílico (MAIA, 2015).

Vários tipos de catalisadores podem ser empregados para a síntese de eteno a partir de etanol, sendo que a maior parte deles são alumina pura ou dopada. O uso da alumina na reação de desidratação de etanol é muito difundido, pois confere alta conversão e seletividade, além de apresentar custos reduzidos (CHEN *et al.*, 2007). Phung *et al.* (2015) observaram em seus estudos que alumina apresenta atividade estável em torno de 350°C; Kagyrmanova *et al.* (2011) promoveram a reação de desidratação de etanol sob alumina na faixa de temperatura de 350 a 450°C, corroborando a boa performance e estabilidade do catalisador.

Atualmente, muitos catalisadores têm sido avaliados para a reação de desidratação de etanol, com um grande enfoque nas conversões e seletividades alcançadas com

esses diferentes materiais. Entre os catalisadores já estudados para o processo, destacam-se: zeólitos, sílica-titânio, óxidos de magnésio, óxidos de manganês, óxidos de cobalto, óxido de cromo e fosfato de zircônio (CHEN *et al.*, 2007).

Zaki (2005) estudou o desempenho dos catalisadores Mn_2O_3 , Fe_2O_3 e misturas calcinadas de ambos os óxidos com alumina e/ou sílica gel na reação de desidratação de etanol. Foi observado pelo autor que a reação de desidratação estava fortemente relacionada à acidez da superfície do catalisador, enquanto que a seletividade de eteno dependia mais intensamente da constituição química do catalisador.

Chen *et al.* (2007) avaliaram a desidratação de etanol sobre catalisadores $TiO_2/\gamma-Al_2O_3$. Os autores concluíram que a presença do óxido de titânio levava a conversões de 99,96% e seletividade de eteno de 99,4% para a temperatura em torno de 440°C.

Xin *et al.* (2014) investigaram, por meio de cálculos teóricos, os caminhos das reações de formação de eteno e éter etílico a partir de etanol, sobre o catalisador zeólito ZSM-5. Concluíram que a seletividade de éter etílico tende a se deteriorar com a diminuição da acidez catalítica. Uma maior seletividade de eteno foi observada com o aumento da acidez fraca dos catalisadores pós-tratamento.

Filek *et al.* (2015) investigaram a atividade catalítica de diferentes sais monocatiônicos e bicatiônicos de ácido tungstofosfórico, com base na produção de eteno e éter etílico. Foi observado que esses sais heteropoliácidos são mais vantajosos que seus ácidos conjugados, por permitirem a conversão de etanol em eteno em temperaturas mais baixas. Os estudos indicaram que eteno era produzido não só pela desidratação do etanol, mas também pela decomposição do éter etílico, e que sua produção foi maior para os ensaios em temperaturas mais elevadas. Maiores atividades catalíticas foram observadas, ordenadamente, para os catalisadores com maior força ácida e área superficial específica.

Phung, Hernández e Busca (2015) estudaram a desidratação de etanol sobre óxido de titânia (TiO_2) e zircônia (ZrO_2) puros, e também com a adição de trióxido de tungstênio (WO_3). Os autores concluíram que WO_3/ZrO_2 e WO_3/TiO_2 são excelentes catalisadores para a reação, podendo competir com catalisadores mais clássicos como zeólitos e alumina, tanto para a conversão em eteno como para éter etílico. A adição de WO_3 , inclusive, proporcionou uma maior inibição da formação de subprodutos indesejados.

Foi observado que na literatura se encontram muitos trabalhos que abordam a cinética da desidratação catalítica de etanol e a avaliação de diferentes catalisadores que

podem ser empregados na reação. Contudo, poucos são os trabalhos que abordam a simulação de processos em reatores catalíticos de leito fixo para a reação de desidratação de etanol. Sendo assim, os próximos tópicos provêm um enfoque em trabalhos relacionados ao estudo da transferência de calor, à aplicação da técnica da colocação ortogonal e às estratégias de controle em reatores de leito fixo para outros processos, de forma a observar o que tem sido feito nesses aspectos que são importantes para a realização do presente trabalho.

2.2. Troca Térmica em Reatores de Leito Fixo

Como este trabalho foca na reação endotérmica de desidratação de etanol a eteno, foi estudado como a transferência de calor e variações de temperatura influenciam processos em reatores de leito fixo com reações endotérmicas, mais especificamente observando como os perfis de temperatura se comportam e, também, a influência sobre níveis de conversão.

Frauhammer *et al.* (1999) apresentaram um conceito de reator autotérmico para reações altamente endotérmicas. Nesse reator, uma reação de síntese endotérmica (reforma a vapor de metano) foi acoplada com uma reação de combustão. Ambas as reações acontecem em canais adjacentes de um reator de leito fixo em contracorrente, havendo de um lado a alimentação do gás para a reação de síntese e, de outro, gás combustível e ar. Os autores observaram que, devido à troca de calor em contracorrente, a entrada e a saída do reator apresentam baixas temperaturas, enquanto uma zona de alta temperatura é observada no meio do reator, decorrendo em alta conversão e um subsequente resfriamento.

Sadooghi e Rauch (2013) desenvolveram um modelo heterogêneo para simular a produção de gás de síntese pelo processo de reforma a vapor de metano em um reator catalítico de leito fixo, com o principal objetivo de estudar o comportamento da transferência de calor nesse tipo de reator, uma vez que, segundo os autores, existem poucos trabalhos com esse propósito na literatura. Devido à característica endotérmica das reações, calor foi fornecido ao reator por meio de aquecimento elétrico. As reações foram estudadas em diferentes temperaturas, variando entre 873 e 1073 K. O modelo foi validado e concluiu-se que para maiores temperaturas, observou-se maior conversão de metano e que temperaturas elevadas levam a perfis

mais uniformes ao longo do eixo axial. Como esperado, a temperatura do gás diminui drasticamente após entrar no reator, devido ao contato com o catalisador, que promove as reações altamente endotérmicas. Em seguida, o calor que é transferido para o interior do reator, provindo das paredes quentes, promove um subsequente aumento gradual da temperatura do gás ao longo do eixo axial.

Stander *et al.* (2015) operaram um reator de leito fixo de bancada para a decomposição de trióxido de enxofre com catalisador a base de platina e paládio. O reator foi aquecido até atingir temperaturas entre 903 e 1103 K, faixa na qual a reação endotérmica ocorria com maior intensidade. Os autores observaram que um aumento de 150 K na temperatura de entrada levava a um aumento de 10% na conversão. Foi observado uma queda na temperatura na entrada do reator e um subsequente aumento ao longo do eixo axial, seguindo a temperatura da parede. A queda na temperatura ocorreu devido à natureza altamente endotérmica da reação, seguida por um aumento e estabilização da temperatura, decorrente do calor emanado pela parede quente.

Pelos trabalhos relacionados, observou-se que, como o esperado, o aumento de temperatura em processos com reações endotérmicas tende a elevar a conversão do processo. Temperaturas de operação mais elevadas também levam a perfis axiais de temperatura mais constantes, apesar de, em todos os casos, ter se observado quedas de temperatura nas regiões do reator em que maior parte dos reagentes são consumidos, o que geralmente ocorre na entrada do reator. Pela literatura estudada, infere-se que um padrão de comportamento semelhante também deve ser observado para a desidratação de etanol a eteno.

Poucos trabalhos encontrados na literatura realizam um estudo comparativo entre as configurações de troca térmica em reatores de leito fixo. Abaixo estão relacionados alguns estudos que procuram encontrar a melhor forma de promover o escoamento do fluido térmico, sendo que nesses casos, o foco é dado em reações exotérmicas.

No trabalho de Moraes (2004), é realizado um estudo comparativo das configurações correntes paralelas e contracorrente para o fluido refrigerante em reator de leito fixo, para a reação de oxidação catalítica de etanol a acetaldeído, utilizando os catalisadores de Fe-Mo e também de cobre oxidado. Com a simulação estacionária do modelo pseudo-homogêneo bidimensional do reator, foi observado um comportamento semelhante para o perfil de temperatura, porém, com um leve aumento na temperatura do ponto quente para a configuração contracorrente. Os

perfis de temperatura obtidos pelo autor para cada configuração podem ser observados na Figura 2.2. No pico de temperatura, também foi observada uma diferença de temperatura entre o centro e a parede do reator de 10°C na configuração com correntes paralelas e de 12°C para a contracorrente, devido à existência característica de retroalimentação de calor nesta última configuração.

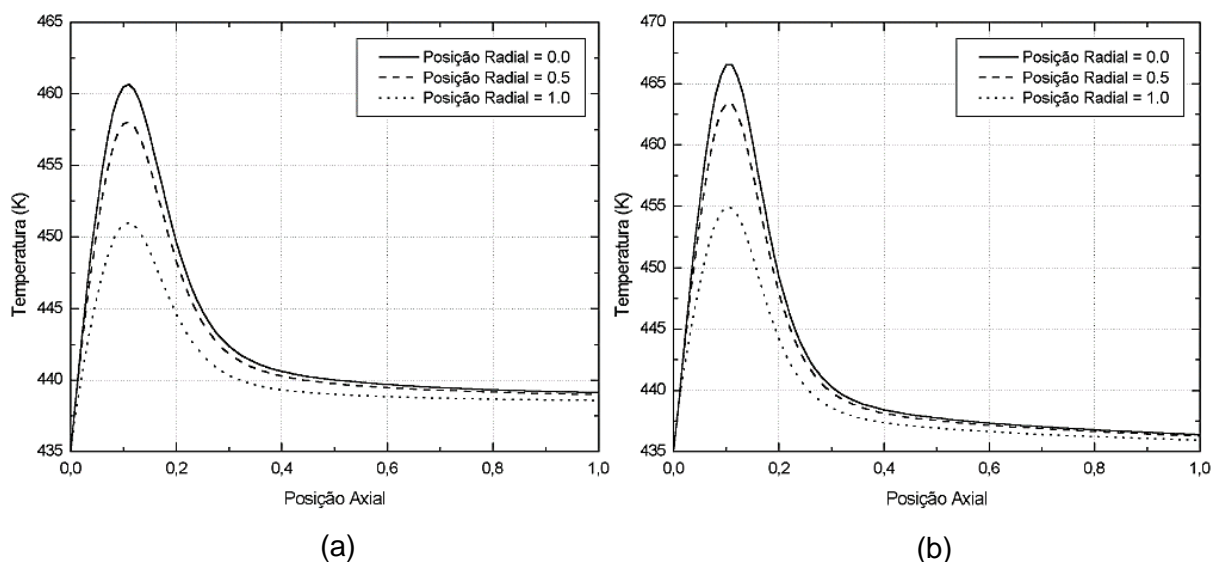


Figura 2.2 – Perfil axial da temperatura do reator de leito fixo com configurações (a) correntes paralelas e (b) contracorrente. Fonte: MORAIS (2004, p. 54 e 55).

No trabalho de Morais (2007), um resultado semelhante foi obtido para a reação de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de pentóxido de vanádio (V_2O_5) em reator de leito fixo. Um ligeiro aumento na conversão próximo à entrada do reator foi observado na configuração contracorrente, aliado a um aumento expressivo de temperatura. Já na configuração de correntes paralelas, foi observado que o reator operava a uma temperatura um pouco maior na saída do reator (cerca de 20°C a mais), levando a uma conversão maior que a configuração contracorrente nessa região. O autor concluiu que as configurações levaram a comportamentos semelhantes qualitativamente, havendo mudanças apenas nas temperaturas de ponto quente e de saída do reator.

Conclusões semelhantes já haviam sido obtidas por Rodrigues (1994) para a comparação entre as duas combinações de fluido refrigerante, corroborando as observações anteriormente mencionadas.

Rahimpour e Pourazadi (2011) avaliaram os fluxos concorrente e contracorrente em um reator de membrana termicamente acoplado, formado por tubos concêntricos, para produção de hidrogênio (H_2) e metanol. As reações exotérmicas de síntese de metanol a partir de CO e CO_2 foram realizadas no tubo interior, em leito com catalisador de $CuO/ZnO/Al_2O_3$. O calor gerado pela reação é transferido para o tubo seguinte, onde ocorre a reação endotérmica de desidrogenação de cicloexano, ao invés de fluido refrigerante. O processo foi avaliado com o fluxo de cicloexano em configurações de correntes paralelas e contracorrente. Diferentemente dos casos mais frequentes, os autores observaram conversões maiores para a configuração com correntes paralelas: um aumento de 24,57 e 46,30% foram alcançadas nas taxas de produção de metanol e hidrogênio, respectivamente. As altas conversões em regime concorrente foram obtidas devido aos perfis de altas temperaturas em ambos os lados endotérmico e exotérmico e maiores taxas de reação. Os perfis de temperatura mostraram que o *hot-spot* na seção exotérmica foi menor com a configuração contracorrente, resultando em menor taxa de desativação de catalisador por sinterização.

Foi observado que para processos com reações exotérmicas em reator de leito fixo, em geral a configuração em contracorrente leva à maior temperatura do *hot spot* e maiores conversões. Dentre os trabalhos encontrados, o oposto só ocorreu em Rahimpour e Pourazadi (2011), que utilizaram um reator de membrana termicamente acoplado. Com a contribuição dos resultados do presente trabalho, será observado de que modo as configurações de troca térmica influenciam um processo em que a reação de interesse é endotérmica, no que se refere ao nível de conversão alcançado e na formação de *cold spots*. Além disso, este trabalho evidencia a importância do controle de temperatura, aliado ao uso da configuração mais apropriada, para alcançar uma performance mais estável e eficiente.

2.3. Simulação e Controle de Reatores de Leito Fixo

Para a simulação e discretização de modelos matemáticos de reatores de leito fixo, podem ser aplicados diferentes métodos. Dentre eles, a técnica da colocação ortogonal tem sido comumente utilizada em diversos estudos para discretizar as equações nas direções axiais e radiais de reatores de leito fixo.

Finlayson (1971) foi o primeiro autor a empregar o método da colocação ortogonal para a solução de um modelo geral de reator de leito fixo com gradientes radiais de concentração e temperatura, e pôde observar que o método se mostrou mais rápido e preciso do que o método das diferenças finitas. Seu trabalho serviu de base para diversos outros que seguiram a abordagem descrita pelo autor.

Gudekar (2002) aplicou a técnica da colocação ortogonal para discretização do eixo radial de um reator de leito fixo para produção de acetato de vinila. O autor utilizou um modelo pseudo-homogêneo bidimensional em estado estacionário e conseguiu obter resultados satisfatórios para a solução do modelo com apenas dois e três pontos de colocação radiais internos, respectivamente, para os perfis de temperatura e de concentração.

Morais (2007) também utilizou o método da colocação ortogonal para a solução de modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo do processo de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico, em reator catalítico de leito fixo. O autor justificou o uso do método por apresentar uma solução geralmente mais rápida do que o método das diferenças finitas, devido ao número reduzido de pontos de malha (pontos de colocação) necessários para uma solução precisa.

Toledo *et al.* (2011) utilizaram a colocação ortogonal para discretizar modelos pseudo-homogêneo e heterogêneos de um reator de leito fixo, para a reação de oxidação catalítica de etanol a acetaldeído. Os autores observaram que o tempo computacional para a solução do modelo heterogêneo foi de 10 a 50% maior do que para o pseudo-homogêneo, de modo que sua utilização é adequada para aplicações em que o tempo computacional não é uma grande restrição.

Na simulação de reatores de leito fixo, a manutenção da qualidade do produto e da segurança da planta está intrinsecamente ligada a manter as variáveis do processo nos padrões operacionais. Alguns trabalhos encontrados na literatura fizeram uso de estratégias de controle em reatores catalíticos de leito fixo, principalmente com os objetivos de controlar e manter a temperatura do reator nos níveis apropriados e alcançar maiores produções.

Yasari, Shahrokhi e Abedini (2010) procederam com a modelagem, simulação e controle do processo de produção de éter dimetilico (DME) em um reator casco e tubo de leito fixo. Devido à natureza exotérmica da reação, água fria foi utilizada para arrefecer a temperatura do reator. A água absorve o calor da reação produzindo vapor, que é direcionado a um tambor de vapor acoplado. O principal objetivo foi controlar a

temperatura do reator, e para isso, foram consideradas duas malhas de controle: uma para controlar a pressão no casco (para vapor saturado, pressão e temperatura são altamente relacionadas) e uma para controlar o nível no tambor de vapor. Para ambas, foram utilizados controladores PI. Os autores avaliaram o sistema com perturbações na composição da alimentação e observaram que a estratégia de controle foi eficaz em manter uma alta produção de DME, mantendo a temperatura dentro dos limites apropriados.

Farsi, Easlamloueyan e Jahanmiri (2011) estudaram a desidratação catalítica de metanol para produção de éter dimetílico em um reator de leito fixo adiabático, acoplado a um pré-aquecedor, por meio da modelagem e controle do processo. Um sistema de controle *feedback*, com controlador PID, foi proposto para manter a temperatura na entrada do reator no valor do *set point*. Por meio de uma análise de sensibilidade, foi observado que a temperatura e a concentração da corrente de entrada exerciam maior influência sobre a temperatura do reator, de modo que foram utilizadas como variáveis de perturbação. A vazão da corrente que aquece a alimentação do reator foi utilizada como variável manipulada. A estratégia de controle proposta pelos autores demonstrou uma boa performance para os casos de perturbações predefinidas e para variações no *set point*.

Em outros trabalhos, controladores convencionais foram comparados com técnicas de controle menos difundidas, que levam a um controle mais refinado, apesar de maior complexidade para implementação.

García *et al.* (2009) estudaram o processo de síntese de amônia em reator catalítico com três leitos fixos, com correntes de resfriamento após cada leito. Os autores observaram que processos com frequentes mudanças de *set point* podem levar a oscilações na temperatura, que podem levar à desativação de catalisadores de alto custo. Foram então avaliados um controlador convencional PI e um controlador de interpolação (IC), geralmente utilizado para estabilizar uma planta em maiores regiões operacionais e com mudanças de *set point*. O objetivo foi controlar a temperatura de saída do primeiro leito, ao manipular o fluxo de fluido refrigerante no local. O controlador IC apresentou uma performance levemente melhor do que o controlador PI, com menores oscilações de temperatura.

Jesus (2013) realizou a modelagem e o controle do processo de síntese de anidrido ftálico por oxidação de o-xileno em reator de leito fixo. Foram propostas estruturas de controle para regular a concentração do produto na saída do reator e manter uma

condição térmica operacional segura. Foram consideradas duas estruturas: um esquema de controle direto da concentração utilizando um controlador PI e um controlador *Fuzzy-PI*, e; um esquema de controle cascata concentração-temperatura, com os mesmos controladores. Os desempenhos foram analisados diante de perturbações do tipo degrau na composição e temperatura de alimentação. A estrutura em cascata se mostrou mais eficiente para o controle da concentração e da temperatura. Na presença de ruído, os controladores *Fuzzy-PI* obtiveram desempenho superior aos controladores PI convencionais.

Pelos estudos descritos, observa-se a importância dos métodos e conceitos aplicados para atingir os objetivos traçados neste trabalho, que se referem à simulação do processo de desidratação catalítica de etanol em reator de leito fixo, com avaliação da configuração de troca térmica que melhor se adequa ao processo, além do controle de temperatura. Para isso, faz-se necessário um estudo teórico dos fundamentos necessários para a finalização deste trabalho.

No próximo capítulo, uma fundamentação teórica sobre reatores de leito fixo e sua modelagem, sobre o método da colocação ortogonal que foi empregado para a discretização do modelo do reator e sobre controle de processos é apresentada.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo estão apresentados os fundamentos teóricos pertinentes a este trabalho. São abordados temas como os reatores catalíticos de leito fixo, suas principais características e formas de prosseguir com sua modelagem matemática; aspectos relacionados aos fenômenos de transferência de calor em reatores catalíticos de leito fixo; o Método dos Resíduos Ponderados para a resolução de equações diferenciais, com enfoque no método da colocação ortogonal, e; conceitos básicos do controle de processos e do método de Controle por Modelo Interno.

3.1. Reator Catalítico de Leito Fixo

A partir da descoberta e aplicação dos catalisadores sólidos no início do século XX, os processos químicos industriais passaram por um grande crescimento. A diversificação da indústria química foi resultado da atualização de processos já existentes e da criação de novas formas de produção, principalmente pelo uso de catalisadores sólidos. A maior parte desses processos químicos envolvendo reagentes gasosos é realizada em reatores catalíticos (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011). No Quadro 3.1 estão dispostos alguns dos principais processos industriais que utilizam reatores de leito fixo.

Quadro 3.1 – Principais processos realizados em reatores de leito fixo.

Indústria Química	Petroquímica	Refinamento do Petróleo
Reforma de Vapor Primária	Óxido de Etileno	Reforma Catalítica
Reforma de Vapor Secundária	Etileno Dichloride	Isomerização
Conversão do Monóxido de Carbono	Acetato de Vinila	Polimerização
Síntese de Amônia	Butadieno	(Hidro)desulfurização
Síntese de Ácido Sulfúrico	Anidrido Maleico	Hidrocraqueamento
Síntese de Metanol	Anidrido Ftálico	
Síntese Oxo	Ciclohexano	

Fonte: MORAIS, 2007, p. 6.

Um reator catalítico de leito fixo consiste basicamente em um tubo cilíndrico preenchido por partículas de catalisador de tamanho uniforme, sustentadas de modo compacto e imóvel. Para garantir a propagação das reações químicas em seu interior, o contato entre o reagente gasoso e as partículas de catalisador do meio poroso deve ocorrer adequadamente. Isso significa que a fase gasosa deve transpassar o leito de forma aleatória entre, ao redor e dentro (quando o catalisador é poroso) das partículas de catalisador para então gerar os produtos desejados (TOLEDO, 1999; FEYO DE AZEVEDO *et al.*, 1990 *apud* MORAIS, 2007).

A Figura 3.1 apresenta um esquema característico de um reator catalítico de leito fixo monotubular, com uma camisa térmica envolvendo o cilindro interior, de modo a possibilitar a troca térmica com o reator. O fluido refrigerante que resfria o leito é substituído por fluido aquecedor quando o sistema requer alimentação de calor.

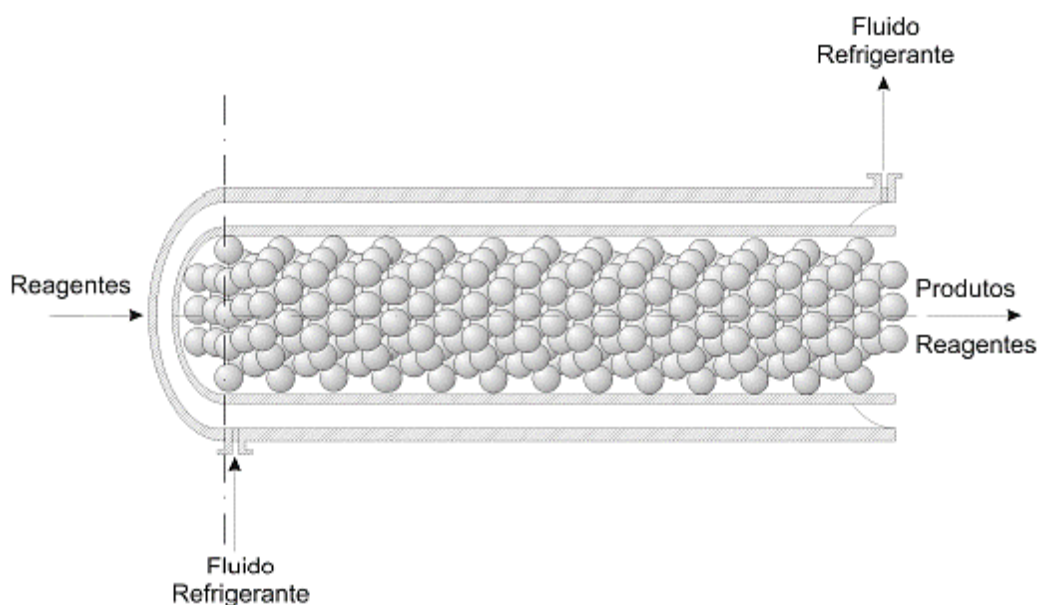


Figura 3.1 – Esquema de um reator catalítico de leito fixo. Fonte: MORAIS (2007, p. 6).

No cenário industrial, além do reator de leito fixo monotubular, é comum o uso de reatores multitubulares de grande capacidade (que podem chegar a ter até 30 mil tubos), principalmente devido à necessidade de uma acentuada transferência de calor para reações altamente exotérmicas, em que estratégias de controle de temperatura são imprescindíveis para a manutenção da segurança da operação (IORDANIDIS, 2002).

Esse tipo de reator pode ser simplificado como uma carcaça cilíndrica que envolve uma série de tubos preenchidos com partículas de catalisador, podendo

ser organizados de diferentes modos. Chicanas são comumente utilizadas para aumentar a transferência de calor, uma vez que fazem o fluido térmico escoar perpendicularmente em relação ao feixe de tubos, incrementando os coeficientes de troca térmica (TOLEDO *et al.*, 2011). Na Figura 3.2 se observa o esquema de um reator de leito fixo multitubular.

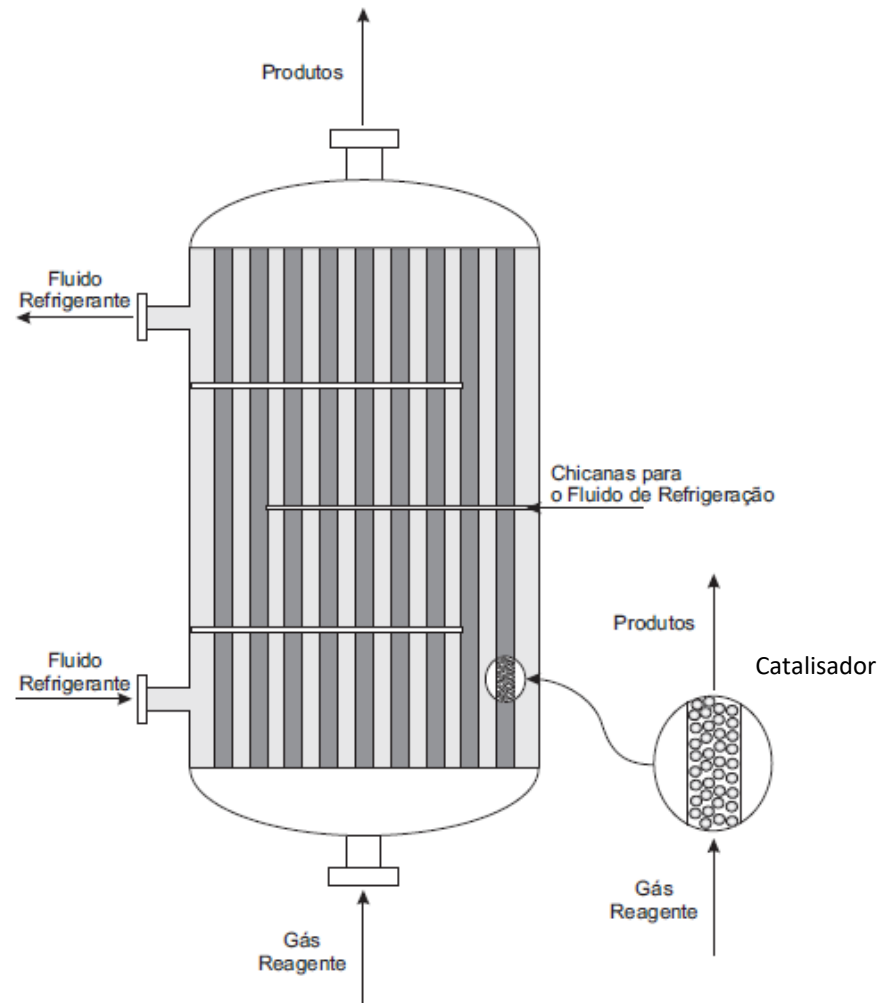


Figura 3.2 – Esquema de um reator de leito fixo multitubular com fluxo ascendente de gás reagente. Fonte: MORAIS (2007, p. 7).

O fluxo do gás reagente no interior dos reatores catalíticos de leito fixo é geralmente descendente através do leito. Esta configuração garante maior estabilidade, evitando fluidização ou suspensão das partículas do meio poroso. Além disso, quando as condições operacionais mantêm as taxas de fluxo do gás sujeitas a grandes variações ou quando a alimentação é formada por um fluido denso, a direção descendente é mais recomendada. Por outro lado, o fluxo descendente possui como desvantagens uma inclinação a comprimir o leito catalítico e arrastar as partículas de catalisador

mais finas, que se soltam devido ao atrito, para a parte inferior do leito. Esses fenômenos podem levar a um acréscimo da queda de pressão, formação de caminhos preferenciais e má distribuição do fluxo, diminuindo a seletividade e eficiência do processo (HILL, 1977; MORAIS, 2007).

De acordo com Eigenberger (1992), o fluxo ascendente possui a vantagem de suspender as partículas mais finas ou fragmentadas de catalisador do leito, evitando a formação de caminhos preferenciais e obstruções do leito. Todavia, esse modo de operação pode ser desvantajoso, pela tendência de levar o leito a condições instáveis quando as taxas de fluxo são elevadas e, até mesmo, em condições mais incomuns, à fluidização.

Quanto às suas dimensões, os reatores de leito fixo atuais são comumente unidades de grande escala. Um grande aumento na proporção de reatores desse tipo foi observado na metade do século passado, como por exemplo, entre 1950 e 1970, em que a capacidade de síntese de amônia cresceu de 50.000 para 500.000 toneladas por ano (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011). Esse amplo crescimento na capacidade dos reatores está logicamente ligado ao crescimento da demanda do mercado, mas também reflete o considerável progresso tecnológico desse período. O mercado saturado e a construção de unidades de produção em países mais recentemente industrializados, contudo, diminuíram o aumento na capacidade dos reatores nos anos 1980 (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Na década atual, um desenvolvimento acentuado voltou a ser observado. Devido à utilização de gás natural nas indústrias e aos problemas de transporte associados, foi observado um novo ímpeto de desenvolvimento e construção de reatores de grandes proporções para conversão de reagentes perto dos locais de produção: reatores para síntese de metanol e amônia com capacidade de 1,6 milhões de toneladas ao ano estão atualmente em funcionamento (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Um dos principais atributos dos reatores de leito fixo é sua simplicidade, que garante baixos custos para construção, operação e manutenção em relação aos reatores de leito fluidizado. Também apresentam pouca necessidade de equipamentos auxiliares; são particularmente apropriados para o uso em unidades de menor escala, nas quais investimentos em controle, tratamento de catalisador e instalações de apoio são economicamente proibitivos; a separação do catalisador da corrente de efluente não é necessária, ao contrário de reatores de leito fluidizado, onde a recuperação do catalisador é dificultada e pode exigir custos consideráveis; para reações com

catalisadores sólidos que ocorrem em temperaturas ou pressões extremamente altas, o processo só se torna economicamente viável quando um reator de leito fixo é empregado (HILL, 1977; EIGENBERGER, 1992).

Contudo, existem desvantagens associadas aos reatores de leito fixo que podem limitar seu uso. A liberação ou consumo de energia através do comprimento de um leito fixo de catalisador muito grande pode não ser uniforme e a maior parte da reação acontece, usualmente, na região da entrada do reator. Para operações que envolvem reações exotérmicas, devido à maior concentração de reagentes na entrada do reator, a taxa de reação local pode ser relativamente mais elevada, levando a um aumento na temperatura em direção a um máximo (*hot spot*). Reatores não adiabáticos com reações exotérmicas tendem a apresentar temperaturas muito diferentes no eixo do leito em relação à parede do reator, gerando um aumento na taxa de reação na região, ocasionando um esgotamento local de reagentes (ANASTASOV, 2002; IORDANIDIS, 2002). A Figura 3.3 apresenta os movimentos mássicos e térmicos para uma reação exotérmica que ocorre em um reator de leito fixo com resfriamento nas paredes.

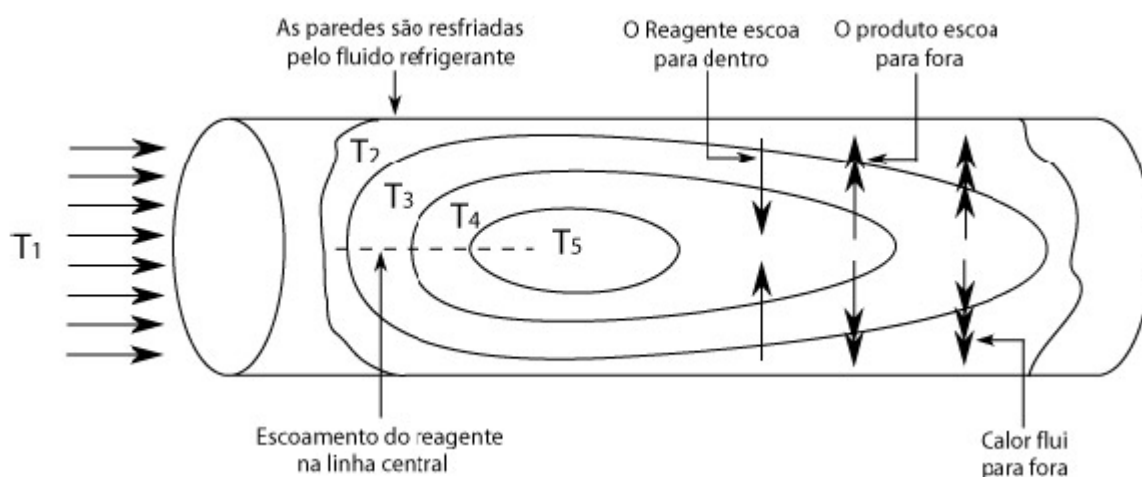


Figura 3.3 – Campos de temperatura em um reator catalítico de leito fixo ($T_5 > T_4 > \dots > T_1$).

Fonte: LEVENSPIEL (2000, p. 430).

No entanto, pode-se lançar mão de estratégias para superar esse tipo de problema, como: a utilização de reatores multitubulares; diluentes inertes na alimentação ou diluição de catalisador com materiais sólidos inertes, que permitem a redução dos efeitos térmicos da reação química. Independente do projeto mecânico do reator, para se garantir um alto nível de desempenho se faz necessária a aplicação de estratégias

de controle com controladores adequados, capazes de manter a temperatura interna do leito próxima de um valor desejado, com alto grau de precisão (TOLEDO, 1999).

Segundo Hill (1977), manter a distribuição uniforme do fluxo de material reagente gasoso também se torna frequentemente um problema em reatores de leito fixo. A má distribuição do fluido leva a um aumento na distribuição de tempos de residência com efeitos adversos na performance do reator, principalmente no caso de reações consecutivas. Isso pode agravar os problemas de formação de *hot spots* e levar a formação de regiões onde reações indesejáveis são predominantes. A desintegração ou atrito das partículas de catalisador contribuem com a má distribuição de fluxo de reagente.

Quando a taxa de desativação do catalisador utilizado no processo químico é suficientemente alta, deve-se levar em consideração os custos com a regeneração ou substituição do catalisador, que no caso do reator de leito fixo é significativo tendo em vista a quantidade de material empregado e o tempo de parada dispensado para as operações de substituição e regeneração do catalisador (TOLEDO *et al.*, 2011).

3.2. Modelagem Matemática de Reatores de Leito Fixo

Os modelos matemáticos de reatores são utilizados principalmente para descrever o comportamento dinâmico e estacionário, com o intuito de estudar o projeto, otimização e controle de um processo. Técnicas e modelos matemáticos confiáveis são fatores cruciais para o projeto de novos e eficientes equipamentos e na otimização daqueles já existentes (MORAIS, 2007).

O modelo de um reator catalítico de leito fixo deve ser capaz de representar os principais processos físico-químicos que definem o comportamento do sistema em questão. O desenvolvimento desses modelos envolve conceitos de diferentes áreas da engenharia: termodinâmica, fenômenos de transporte, cinética química e catálise (EIGENBERGER, 1992).

Diferentes detalhes podem ser adicionados aos modelos matemáticos dependendo do uso e do nível de complexidade requisitado para o objetivo ao qual se referem. O grau de precisão com que se conhecem os dados cinéticos e parâmetros e o benefício econômico envolvido também influenciam no nível de detalhamento do modelo a ser

empregado. Enquanto detalhes insuficientes podem levar a um modelo incapaz de representar fidedignamente um processo real diante de mudanças nas variáveis de operação, um detalhamento excessivo pode induzir a modelos computacionalmente impraticáveis ou modelos cujos parâmetros não podem ser determinados precisamente com os dados de operação (MORAIS, 2007).

Um dado reator pode ser modelado de diversas maneiras. Na Figura 3.4 é possível observar uma classificação apresentada em Froment, Bischoff e De Wilde (2011) para os modelos de reatores de leito fixo, que podem ser divididos em duas amplas categorias: pseudo-homogêneos e heterogêneos.

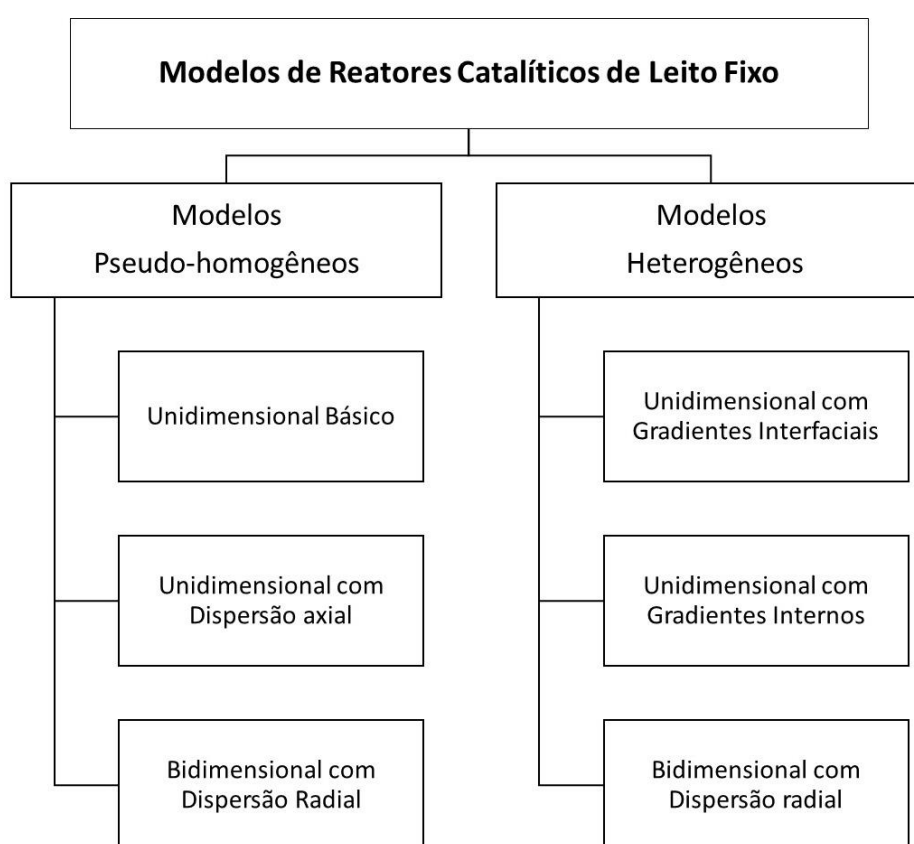


Figura.3.4 – Classificação de modelos de reatores catalíticos de leito fixo.

Fonte: FROMENT, BISCHOFF, e DE WILDE (2011), modificado pelo autor.

Modelos pseudo-homogêneos não evidenciam a presença do catalisador no reator, ao contrário dos modelos heterogêneos, que consistem de equações de conservação distintas para o fluido e o catalisador. Dentro de cada categoria, os modelos são classificados em uma ordem crescente de complexidade.

O modelo básico, usado na maioria dos estudos até o momento, é o modelo unidimensional pseudo-homogêneo, que somente considera o transporte

empistonado (*plug-flow*) na direção axial. Algum nível de dispersão na direção axial pode ser considerado no fluxo empistonado, descrevendo condições de fluxo não ideais. Se gradientes radiais tiverem de ser considerados, o modelo se torna bidimensional (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Da mesma forma, o modelo mais básico para a categoria dos heterogêneos apenas considera o transporte empistonado, contudo apresenta uma distinção entre as condições no fluido e na fase sólida. Os níveis seguintes, em ordem de complexidade, levam em consideração os gradientes dentro da partícula de catalisador, com resistências interna e externa, e em seguida, os modelos heterogêneos bidimensionais.

3.2.1. Modelos Pseudo-Homogêneos

Modelos pseudo-homogêneos são os mais fáceis de serem utilizados e implementados no processo de modelagem de reatores de leito fixo. Para tal, embora coexistam a fase gasosa e a fase sólida referente ao catalisador, considera-se que o reator pode ser satisfatoriamente descrito como tendo somente uma única fase. Com tal suposição, assume-se que toda a superfície da partícula do catalisador está exposta às condições do meio gasoso, sendo descritos por suas variáveis: temperatura, concentração e pressão (MORAIS, 2007).

3.2.1.1. Modelo pseudo-homogêneo unidimensional básico

O modelo pseudo-homogêneo mais simples descreve apenas os perfis axiais de temperatura e concentração para qualquer raio. Como o único mecanismo de transporte considerado é o convectivo, o modelo é descrito como um modelo *plug-flow*. Para esse caso, as propriedades físicas do fluido são assumidas como constantes (médias) ao longo do reator. A taxa de geração ou consumo das espécies químicas que depende da concentração local das espécies e da temperatura, é escrita como a taxa de geração ou consumo por unidade de volume do reator (IORDANIDIS, 2002; MORAIS, 2007).

O equacionamento do modelo para o estado estacionário é um conjunto de equações diferenciais ordinárias (EDO), juntamente de uma condição de contorno. Na maior parte dos casos, essas equações são não-lineares, porém podem ser integradas numericamente para a obtenção dos perfis de temperatura e concentração ao longo da posição axial (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011; MORAIS, 2007).

No estado estacionário, esse tipo de modelo pode ser descrito pelas equações de balanço de massa por componente, balanço de energia e queda de pressão, conforme as Equações 3.1 a 3.3, respectivamente, para o caso em que há apenas uma reação ocorrendo no reator. As condições de contorno são dadas na Equação 3.4.

$$v \frac{dC_A}{dz} = -R_A \rho_s \quad (3.1)$$

$$v \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = (-\Delta H) r_A \rho_s - \frac{4U}{d_t} (T - T_v) \quad (3.2)$$

$$-\frac{dp}{dz} = f \frac{\rho_g v^2}{d_p} \quad (3.3)$$

$$\text{Em } z = 0 \quad C_A = C_f, \quad T = T_f, \quad p = p_f \quad (3.4)$$

Em que v é a velocidade axial do fluido, C_A é a concentração molar da espécie A , z é a coordenada axial no reator, r_A é a taxa de reação do componente A por unidade de volume para a reação homogênea, ρ_s é a densidade do leito, ρ_g é a densidade do gás, c_p é o calor específico do fluido a pressão constante, T é a temperatura, $-\Delta H$ é o calor de reação, U é o coeficiente global de troca térmica, d_t é o diâmetro do tubo, T_v é a temperatura das vizinhanças, p é a pressão, f é o fator de atrito, d_p é o diâmetro da partícula, C_f é a concentração de alimentação, T_f é a temperatura de alimentação e p_f é a pressão de alimentação.

Além das distribuições de temperatura e concentração, a queda de pressão também pode fazer parte do modelo matemático, apesar de ser raramente significativa. Considerando as imprecisões na expressão da taxa de reação e incertezas nos parâmetros de transporte, usualmente a queda de pressão não apresenta um efeito considerável na performance do modelo, apesar de apresentar relevância para a avaliação dos custos operacionais do reator (IORDANIDIS, 2002).

A Equação de Ergun para a queda de pressão ou perda de carga para partículas esféricas, dada pela Equação 3.5, é a mais aceita para a queda de pressão em leitos

fixos em problemas de engenharia. Essa equação é largamente utilizada e não apresenta restrições ao número de Reynolds, podendo ser utilizada tanto para leitos de partículas uniformes como não uniformes, inclusive para misturas que possuem diferentes tamanhos de partículas (MAIA, 2015; SILVA, 2011).

$$-\frac{dp}{dz} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu_m v}{d_p^2} \right) + \frac{7}{4} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \left(\frac{\rho_g v^2}{d_p} \right) \quad (3.5)$$

Em que ε é a porosidade do leito e μ_m é a viscosidade dinâmica do fluido.

As constantes presentes na Equação de Ergun são obtidas com base em dados experimentais, de modo que, quando dados experimentais mais precisos se encontram disponíveis, o modelo é capaz de representar melhor o processo real.

3.2.1.2. Modelo pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial

Apesar do modelo básico ser o mais utilizado devido à sua simplicidade matemática, ele oferece uma descrição mais grosseira do real processo que ocorre no reator. O modelo *plug-flow* não leva em consideração características fundamentais de reatores de leito fixo, como as distribuições de concentração e temperatura não uniformes ao longo do leito e efeitos de mistura, causados pela turbulência e presença do leito catalítico, além de diversos mecanismos, como difusão molecular, condução térmica e radiação, por exemplo (IORDANIDIS, 2002).

O fluxo resultante dos mecanismos envolvidos pode ser descrito analogamente pelas leis de Fick e de Fourier, para a transferência de massa e para a transferência de energia, respectivamente. Os modelos estacionários considerando a dispersão axial são constituídos por equações diferenciais ordinárias de segunda ordem, do tipo valores de contorno (MORAIS, 2007).

Considerando a dispersão axial e estado estacionário, o modelo do reator pode ser descrito pela Equação 3.6 para o balanço de massa para o componente A e a Equação 3.7 para o balanço de energia.

$$\varepsilon D_M \frac{d^2 C_A}{dz^2} - v \frac{dC_A}{dz} - R_A \rho_s = 0 \quad (3.6)$$

$$k_H \frac{d^2 T}{dz^2} - v \rho_g c_p \frac{dT}{dz} + (-\Delta H) R_A \rho_s - \frac{4U}{d_t} (T - T_v) = 0 \quad (3.7)$$

As condições de contorno estão descritas na Equação 3.8, denominadas de condições de Danckwerts (Danckwerts, 1953).

$$\begin{aligned} z = 0; \quad v C_f(t) &= v C_A(0, t) - D_M \frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \\ z = L; \quad \frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} &= 0 \\ z = 0; \quad \rho_g c_p v T_f(t) &= \rho_g c_p v T(0, t) - k_H \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \\ z = L; \quad \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} &= 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Em que D_M é a difusividade efetiva na direção axial no leito fixo e k_H é a condutividade térmica efetiva na direção axial no leito fixo.

3.2.1.3. Modelo pseudo-homogêneo bidimensional com dispersão radial

Os modelos unidimensionais anteriormente abordados negligenciam as transferências de calor e massa na direção radial e, portanto, descrevem temperatura e conversões constantes na seção transversal. Essa simplificação pode levar a erros quando reatores com efeitos de trocas térmicas pronunciadas estão envolvidos. Para esses casos, modelos bidimensionais podem ser mais adequados (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Quando se considera a dispersão radial, as equações do modelo, inclusive para o estado estacionário, são constituídas por equações diferenciais parciais (EDP), nas coordenadas axial e radial, com condições de contorno para ambas as direções. Ainda, para reatores não adiabáticos, o coeficiente de transferência de calor na parede entre a mistura reativa e o meio de resfriamento deve ser especificado (MORAIS, 2007).

O modelo bidimensional pseudo-homogêneo estacionário pode ser dado pelas Equações 3.9 e 3.10, considerando os perfis de concentração e temperatura radiais.

$$v \frac{\partial C_A}{\partial z} - \frac{D_{er}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \varepsilon D_M \frac{d^2 C_A}{dz^2} = -R_A \rho_s \quad (3.9)$$

$$v \rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{k_{er}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_H \frac{d^2 T}{dz^2} = (-\Delta H) R_A \rho_B \quad (3.10)$$

As condições de contorno axiais são as mesmas da Equação 3.8 e as radiais estão descritas na Equação 3.11. É importante ressaltar a condição de simetria em $r = 0$.

$$\begin{aligned} \text{Em } r = 0 \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \\ \text{Em } r = \frac{d_t}{2} \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = -Bi(T - T_w) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Em que D_{er} é a difusividade efetiva na direção radial no leito fixo, r é a coordenada radial, k_{er} é condutividade térmica efetiva na direção radial no leito fixo, Bi é o número de Biot e T_w é a temperatura da parede.

3.2.2. Modelos Heterogêneos

Para reações muito rápidas e com um importante efeito térmico, a distinção entre as condições no fluido e na superfície do catalisador pode ser necessária. Dessa forma, as equações de conservação de massa e energia devem ser descritas separadamente para as fases fluida e sólida, que serão associadas entre si por meio do transporte de calor e massa entre as fases (IORDANIDIS, 2002).

3.2.2.1. Modelo heterogêneo unidimensional com gradientes interfaciais

O modelo heterogêneo mais simples é o composto por um escoamento empistonado para a fase gasosa, associado somente à resistência externa à transferência de calor

e massa entre o fluido e a superfície do catalisador. Modelos mais complexos desse tipo podem incluir o mecanismo de dispersão axial da fase fluida (MORAIS, 2007).

As Equações 3.12 e 3.13 apresentam o modelo estacionário clássico para a fase fluida do reator, enquanto as Equações 3.14 e 3.15 se referem a seção transversal do leito, incluindo as fases sólida e fluida.

$$-v \frac{dC_A}{dz} = k_g a_v (C_A - C_A^s) \quad (3.12)$$

$$v \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = h_f a_v (T_s^s - T) - \frac{4U}{d_t} (T - T_v) \quad (3.13)$$

$$\rho_s R_A = k_g a_v (C - C_s^s) \quad (3.14)$$

$$(-\Delta H) R_A \rho_s = h_f a_v (T_s^s - T) \quad (3.15)$$

Em que k_g é o coeficiente de transferência de massa do gás para a interface sólida, a_v é a área de superfície externa da partícula por unidade de volume, C_A^s é a concentração molar do fluido reagente na superfície do sólido, h_f é o coeficiente de transferência de calor entre a fase fluida e a partícula de catalisador e T_s^s é a temperatura na superfície do sólido.

3.2.2.2. Modelo heterogêneo unidimensional com gradientes internos

Os modelos anteriormente abordados desprezam a transferência de calor e massa dentro da partícula do catalisador. Todavia, essa consideração só é verdadeira se os componentes dos sítios ativos estiverem depositados na superfície externa dos catalisadores. Grande parte dos catalisadores, contudo, possuem uma estrutura porosa, onde a maior parte das superfícies catalíticas ativas se encontra. Essa superfície interior só pode ser acessada através dos poros (IORDANIDIS, 2002).

Quando a resistência à transferência de massa e calor dentro da partícula do catalisador é importante, a taxa de reação não é uniforme ao longo da partícula. Dessa forma, as equações do modelo devem ser completadas com equações que descrevam os gradientes de concentração e temperatura dentro da partícula. Essas equações para a partícula de catalisador se tratam de equações diferenciais ordinárias do tipo valor de contorno, e além da cinética intrínseca da reação química, englobam também

a difusividade efetiva e a condutividade efetiva da partícula porosa (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011; MORAIS, 2007).

Do modelo estacionário descrito abaixo, as Equações 3.16 e 3.17 são referentes à fase fluida e as Equações 3.18 e 3.19 à fase sólida do leito. Pode-se observar que o modelo matemático para a fase fluida é o mesmo do modelo abordado no tópico anterior. Isso ocorre porque só há alterações na forma em que a fase sólida é abordada na modelagem.

$$v \frac{dC_A}{dz} = k_g a_v (C_A - C_A^s) \quad (3.16)$$

$$v \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = h_f a_v (T_s^s - T) - \frac{4U}{d_t} (T - T_v) \quad (3.17)$$

$$\frac{D_e}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dC_s}{d\xi} \right) - \rho_s R_A = 0 \quad (3.18)$$

$$\frac{k_e}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dT_s}{d\xi} \right) + \rho_s (-\Delta H) R_A = 0 \quad (3.19)$$

Com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} \text{Em } z = 0 \quad C_A &= C_f, \quad T = T_f \\ \text{Em } \xi = 0 \quad \frac{\partial C_s}{\partial \xi} &= 0, \quad \frac{\partial T_s}{\partial \xi} = 0 \\ \text{Em } \xi = \frac{d_p}{2} \quad k_g (C_A^s - C) &= -D_e \frac{dC_s}{d\xi} \\ \text{Em } \xi = \frac{d_p}{2} \quad h_f (T_s^s - T) &= -k_e \frac{dT_s}{d\xi} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Em que D_e é a difusividade efetiva de transporte, ξ é a coordenada radial dentro da partícula de catalisador, C_s é a concentração molar do fluido reagente dentro do catalisador, T_s é a temperatura dentro do sólido e k_e é a condutividade térmica efetiva na partícula sólida

3.2.2.3. Modelo heterogêneo bidimensional com dispersão radial

Assim como um modelo pseudo-homogêneo pode ser estabelecido de forma a englobar variações radiais na estrutura de um reator catalítico de leito fixo, um reator heterogêneo também pode ser avaliado de tal forma. Um modelo heterogêneo bidimensional deve fazer distinção entre a fase fluida e a fase sólida como um todo (e não apenas uma partícula) para representar adequadamente a transferência de calor na direção radial. Essa consideração requer uma distinção entre a condutividade radial efetiva para a fase fluida e a fase sólida (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Do modelo bidimensional estacionário descrito abaixo, as Equações 3.21 e 3.22 são referentes à fase fluida e as Equações 3.23 e 3.24 à fase sólida do leito.

$$v \frac{\partial C_A}{\partial z} + v_r \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{er} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + k_g a_v (C_A^s - C_A) \quad (3.21)$$

$$\rho_g c_p \left[v \frac{\partial T}{\partial z} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_{er} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + h_f a_v (T_s^s - T) \quad (3.22)$$

$$k_g a_v (C_A^s - C_A) = \rho_s (1 - \varepsilon) \eta_i R_i \quad (3.23)$$

$$h_f a_v (T_s^s - T) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_{er} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \rho_s (1 - \varepsilon) \sum (-\Delta H_i \eta_i R_i) \quad (3.24)$$

Com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} \text{Em } z = 0 \quad C_A &= C_f, & T &= T_0 \\ \text{Em } r = 0 \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} &= \frac{\partial C_A^s}{\partial r} = 0, & \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{\partial T_s^s}{\partial r} = 0 \\ \text{Em } r = \frac{d_t}{2} \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} &= \frac{\partial C_A^s}{\partial r} = 0, & T &= T_s^s = T_w \end{aligned} \quad (3.25)$$

3.2.3. Comentários Finais

Neste tópico, foram dispostos os principais tipos de modelos para um reator catalítico de leito fixo, com diferentes níveis de detalhamento. No presente trabalho foi

empregado um modelo pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial, como descrito no Capítulo 4. Modelos pseudo-homogêneos garantem uma maior simplicidade de simulação computacional do que modelos heterogêneos e podem garantir resultados semelhantes, como observado por Gudekar (2002). Após a análise da modelagem dos reatores de leito fixo, o próximo tópico aborda a importância da transferência de calor em processos que ocorrem nesse tipo de reator e uma análise das configurações de troca térmica que podem ser utilizadas.

3.3. Transferência de Calor em Reatores de Leito Fixo

Neste tópico estão abordadas as características básicas de um trocador de calor, sua classificação quanto à configuração do escoamento, a influência da transferência de calor sobre o perfil de temperatura de reatores de leito fixo e como as diferentes configurações afetam esses perfis.

3.3.1. Trocadores de Calor

Os trocadores de calor são equipamentos empregados para promover a transferência de calor entre duas ou mais substâncias, sendo que em processos químicos, a troca térmica ocorre usualmente entre dois fluidos. Normalmente, os escoamentos são separados por paredes sólidas, denominadas superfícies de transferência de calor ou troca térmica, para evitar que os fluidos se misturem. Contudo, em alguns trocadores de calor, essas superfícies não são necessárias devido às características próprias dos processos, como, por exemplo, a imiscibilidade natural dos fluidos envolvidos (BEJAN, 2004).

Uma característica importante dos trocadores de calor é a sua grande diversidade, havendo vários tipos de equipamentos e mais de um modo de classificá-los. Uma das formas de distinguir entre diversos tipos é pela classificação da configuração dos escoamentos.

Nos trocadores mais simples, formados por tubos concêntricos, a configuração do escoamento pode ser por correntes paralelas (concorrentes) ou correntes opostas

(contracorrentes), conforme se observa na Figura 3.5. Na configuração paralela, os fluidos quente e frio entram pela mesma extremidade, escoam no mesmo sentido e deixam o equipamento pelo mesmo extremo. Já na configuração contracorrente, os fluidos entram por extremidades opostas, escoam por sentidos contrários e saem por extremidades opostas (INCROPERA *et al.*, 2008).

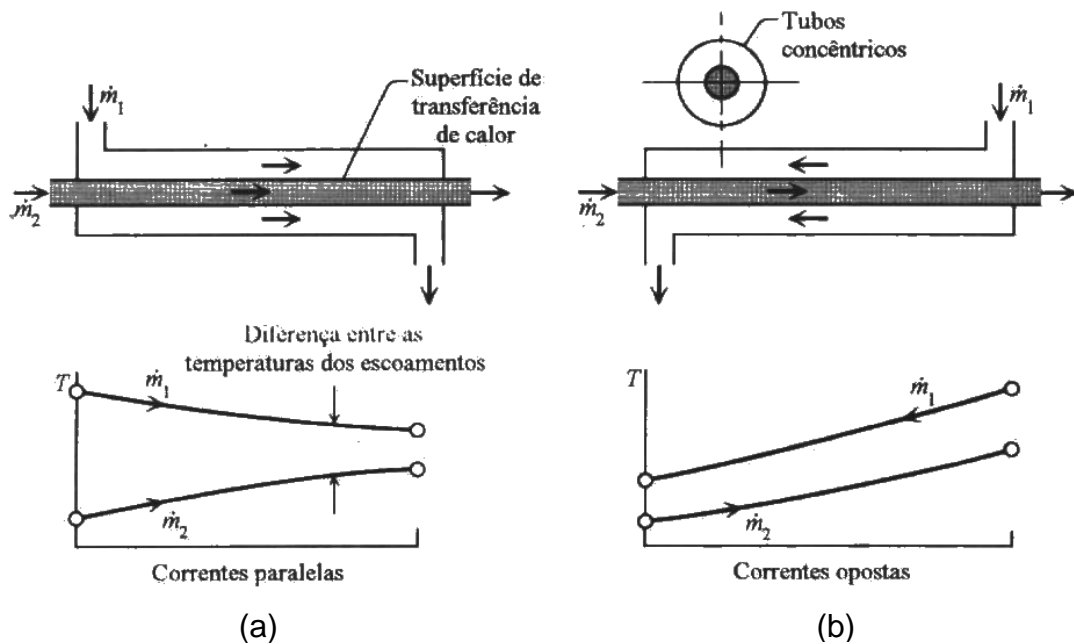


Figura 3.5 – Trocadores de calor com (a) correntes paralelas e (b) correntes opostas.

Fonte: BEJAN (2004, p. 362).

Conforme se observa na Figura 3.5, na configuração com correntes paralelas, a temperatura é maximizada na extremidade em que se inicia a troca térmica, enquanto que na configuração contracorrente, as temperaturas dos escoamentos são mais distribuídas ao longo do eixo em que ocorre a transferência de calor.

Além desses dois tipos de escoamento, os fluidos também podem se mover em escoamento cruzado, denominação dada à configuração em que um fluido escoia perpendicularmente ao outro. Conforme se observa na Figura 3.6, dois arranjos com correntes cruzadas podem ser utilizados para modificar o grau de mistura que ocorre no escoamento (BEJAN, 2004).

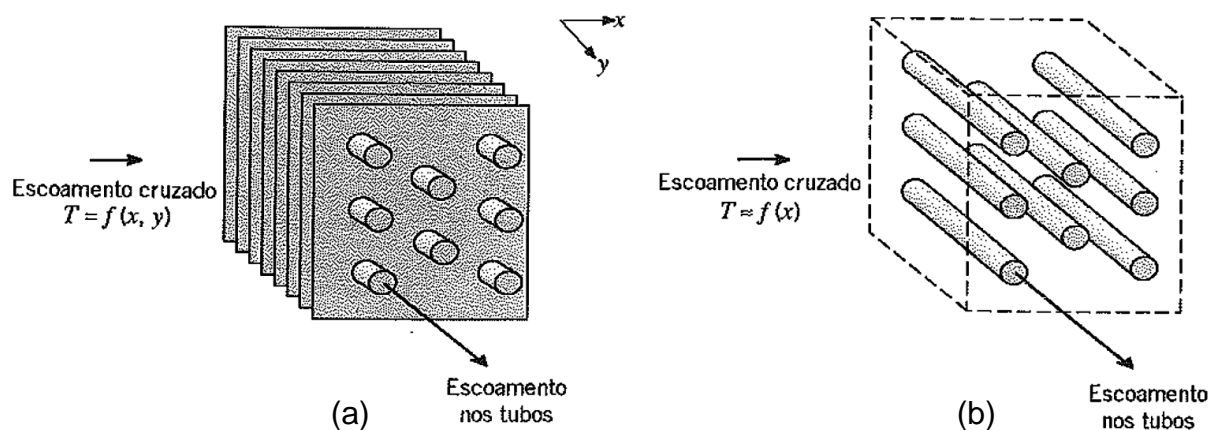


Figura 3.6 – Trocadores de calor com escoamento (a) não-misturado e (b) escoamento misturado. Fonte: INCROPERA *et al.* (2008, p. 425).

O efeito da mistura lateral pode ser dificultado por meio da instalação de partições longitudinais, ou aletas, que particionam o escoamento em escoamentos paralelos “não-misturados”. Nesse arranjo, a movimentação do fluido externo aos tubos na direção y , que é transversal à direção x , é inibida, e sua temperatura varia nas direções x e y . No arranjo em que as partições longitudinais não estão presentes, diz-se que o escoamento externo é misturado, pois o fluido pode se movimentar na direção transversal e a temperatura varia principalmente na direção do escoamento dos tubos. A condição de mistura é capaz de influenciar expressivamente o desempenho do trocador de calor (BEJAN, 2004; INCROPERA *et al.*, 2008).

3.3.2. Influência da Troca Térmica em Reatores de Leito Fixo

Os reatores catalíticos de leito fixo possuem grande aplicabilidade e importância no cenário industrial. Contudo, a necessidade de promover a troca térmica de forma adequada para a realização das reações pode significar um desafio (TOLEDO *et al.*, 2011). Para processos com reações altamente endotérmicas, a queda de temperatura pode ser muito grande, a ponto de extinguir a reação antes de alcançar a conversão desejada, ou a ponto de favorecer uma reação secundária de menor interesse. Já reações altamente exotérmicas podem ser proibitivas por vários distintos motivos: sua influência desfavorável no equilíbrio das conversões, na seletividade do produto, na estabilidade do catalisador e simplesmente por poder levar a condições operacionais inseguras (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Para as reações endotérmicas, uma possível solução é a diluição do reagente com portadores de calor, embora tal estratégia não seja isenta de problemas: altas temperaturas por um longo período de tempo podem levar à decomposição térmica das espécies químicas envolvidas na reação. Uma outra alternativa é realizar a subdivisão do reator em diferentes seções, com trocadores de calor intermediários (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Por outro lado, processos que envolvem reações altamente exotérmicas em reatores de leito fixo têm como principal problema um aumento repentino na temperatura, denominado ponto quente, ou *hot spot*, zona em que ocorre um ponto de máximo no perfil de temperatura. A ocorrência de picos muito elevados no perfil de temperatura pode levar a consequências prejudiciais na operação dos reatores, como a desativação de catalisadores, reações paralelas indesejadas e decomposição térmica de produtos (ANASTASOV, 2002; KARAFYLLIS; DAOUTIDIS, 2002).

Como nos locais dos *hot-spots* a temperatura é muito mais elevada do que no restante do leito, o valor dessa temperatura é mais sensível às variações nos parâmetros de operação do processo, como: temperatura de resfriamento, temperatura de entrada da mistura reacional, concentração inicial de reagentes e taxa da vazão de gás. Pequenas variações nesses parâmetros podem levar a alterações no perfil de temperatura e especialmente à temperatura do *hot-spot*, que ao chegar a temperaturas excessivamente altas, fazem com que o processo opere de forma descontrolada (ANASTASOV, 2002).

Diante desses problemas, é de grande relevância pôr em prática estratégias que levem o sistema a condições operacionais conhecidas e desejadas, sobretudo para a definição de estratégias de controle e operação otimizada do processo, o que normalmente ocorre em condições limites, próximas da instabilidade do sistema (TOLEDO *et al.*, 2011).

Tratando-se de um reator encamisado com distribuição axial, uma característica importante, que deve ser analisada para se alcançar os limites de estabilidade desejados para o projeto de reatores de leito fixo, é a configuração do fluido térmico que envolve o reator. Isso se torna verdade, sobretudo, nas situações em que a temperatura deve ser controlada e a distribuição do fluido refrigerante pode influenciar significativamente a estabilidade do sistema (MORAIS, 2007).

As configurações correntes paralelas e contracorrente do fluido térmico que envolve o reator são as mais recorrentes na indústria, sendo que ambas possuem vantagens e desvantagens que devem ser avaliadas durante o estágio de projeto do processo.

Para reações exotérmicas, o regime de operação com correntes paralelas apresenta maior estabilidade, apesar de sua utilização demandar reatores mais longos, ou que o fluido refrigerante apresente temperaturas mais elevadas, a fim de se alcançar a conversão almejada. A configuração contracorrente é normalmente considerada para diminuir o comprimento do reator, todavia, sua utilização pode levar a interações que ocasionam em instabilidade, aumentando em excesso a velocidade de reação próxima à entrada do reator, onde a concentração de reagentes é maior. Esse efeito pode levar a um aumento excessivo na temperatura do reator catalítico naquela localidade, no caso de reações exotérmicas, e ocasionar situações de potencial instabilidade, dependendo da velocidade do fluido refrigerante e do comprimento do reator. Dessa forma, a configuração contracorrente pode ser considerada mais instável, apresentando uma flexibilidade operacional mais limitada (MORAIS, 2007).

Eigenberger (1992) ressaltou que o fluxo de refrigerante em contracorrente, quando aplicado a reatores de leito fixo com reações altamente exotérmicas e irreversíveis, pode levar à ocorrência de múltiplos estados estacionários e de descontrole operacional, devendo ser empregado, para este tipo de reação, apenas em casos particulares.

3.4. Método dos Resíduos Ponderados

A modelagem fenomenológica de processos químicos é, em geral, fundamentada nos princípios de conservação de massa, energia e momento, obtendo-se como resultado uma formulação matemática composta por um sistema de equações algébrico-diferenciais. Em muitos casos, estas equações são muito complexas e não possuem solução analítica ou exigem um alto custo computacional para sua solução. Dessa forma, diversos métodos numéricos são aplicados a fim de simplificar a obtenção das soluções dessas equações (SECCHI, 1995; ALVES, 2007).

O Método dos Resíduos Ponderados (MRP) estabelece uma condição para a obtenção de soluções aproximadas de vários problemas de engenharia,

principalmente sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDO) e equações diferenciais parciais com valores no contorno (EDPVC) (ALVES, 2005).

A aplicação do Método dos Resíduos Ponderados consiste na construção de uma solução aproximada que satisfaça a solução real, segundo um determinado critério de minimização do erro de aproximação. O método requer dois tipos de funções: uma função de tentativa (ϕ_i) e outra de ponderação (w_k). A função tentativa é usada para a construção da solução numérica e a de ponderação para minimizar o resíduo da solução aproximada (LEMOS, 2007).

A aproximação numérica pode ser escrita como uma expansão polinomial, conforme a Equação 3.26.

$$\hat{y}(x) = y_0 + \sum_{i=1}^N a_i \phi_i(x) \quad (3.26)$$

Em que a_i são os coeficientes da solução proposta.

Ao substituir essas funções de aproximação na equação do modelo, obtém-se o chamado resíduo de aproximação. Dado que o resíduo é uma função de x , é necessário minimizá-lo em todo o domínio de interesse, de forma que a solução aproximada represente da melhor forma possível a solução procurada. A medida média ponderada do Resíduo é dada pela Equação 3.27, onde V é o domínio de interesse e w_k a função de ponderação. Dessa forma, os coeficientes da solução proposta são determinados de forma a anular a média ponderada deste resíduo em todo o domínio (PINTO; LAGE, 2001).

$$\langle w, Res \rangle = \int_V Res(x) w_k(x) dx \quad (3.27)$$

Existem várias técnicas de ponderação para solução do MRP, entre as quais se destacam a Técnica dos Mínimos Quadrados, Técnica de Galerkin e a Técnica de Colocação Ortogonal. Essas técnicas se diferem pelo tipo de função peso escolhida para a minimização dos resíduos.

A aplicação dos métodos de resíduos ponderados possui a vantagem de demandar um esforço computacional consideravelmente menor que os demais métodos, permitindo que, com um número menor de pontos de discretização, sejam alcançados resultados de mesma precisão que outras técnicas que utilizam um número relativamente alto de pontos. (LEMOS, 2007).

3.4.1. Método da Colocação

O método da colocação foi desenvolvido por Frazer *et al.* (1937) e tem por característica principal a definição da função peso como a distribuição delta de Dirac, δ , em N pontos arbitrários interiores (pontos de colocação) do domínio Ω , conforme a Equação 3.28. O índice k é referente aos pontos de colocação escolhidos (LEMOS, 2007).

$$w_k(x) = \delta(x - x_k) = \begin{cases} 1, & x = x_k \\ 0, & x \neq x_k \end{cases} \quad (3.28)$$

Isso faz com que a função peso tenha a propriedade advinda de uma das características da função delta de Dirac, conforme explicitado pela Equação 3.29.

$$\int_{x_k^-}^{x_k^+} f(x)\delta(x - x_k) dx = f(x_k) \quad (3.29)$$

Dessa forma, o resíduo (*Res*) é forçado a ser nulo nos pontos interiores de colocação, conforme a Equação 3.30 que, com essa restrição, os coeficientes da aproximação possam ser definidos. A Figura 3.7 apresenta uma representação gráfica do método de colocação.

$$Res(x_k) = 0 \text{ para } k = 1, 2, \dots, N \quad (3.30)$$

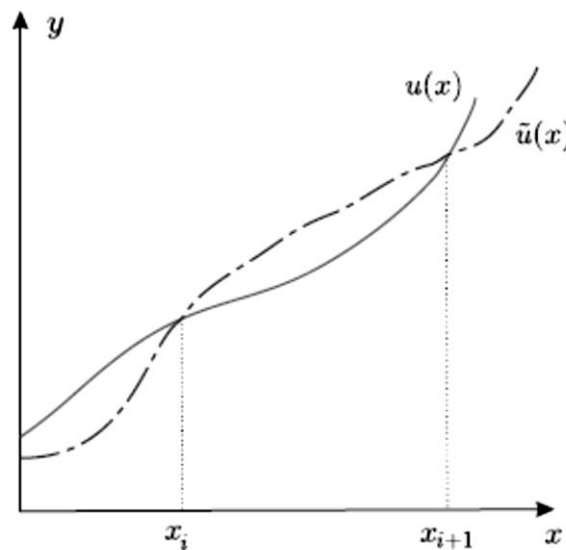


Figura 3.7 – Representação do método de colocação, em que a solução aproximada $\tilde{u}(x)$ é imposta como igual à solução exata $u(x)$ nos pontos de colocação internos.

Fonte: Costa (2013, p. 49).

3.4.2. Método da Colocação Ortogonal

Um dos métodos de resíduos ponderados mais utilizados para a solução numérica de modelos de engenharia é a técnica da colocação ortogonal. Ela foi desenvolvida por Villadsen e Stewart (1967) com o principal objetivo de associar a precisão do método dos momentos e do método de Galerkin com a simplicidade do método da colocação clássica (LEMOS, 2007).

Na técnica da colocação ortogonal, a seleção dos pontos de colocação, ao contrário do método clássico de colocação, não é feita de forma arbitrária, mas por meio das raízes de um polinômio ortogonal no domínio desejado. Usualmente, são aplicadas as raízes do polinômio de Jacobi ou do polinômio de Legendre. A técnica se diferencia, principalmente, no tratamento da função resíduo (Res), que não mais é diretamente ortogonalizada, mas aproximada por um polinômio ortogonal que se anula nos pontos de colocação (x_k), fazendo com que os resultados sejam mais confiáveis (LEMOS, 2007).

Na colocação ortogonal, as funções tentativa são escolhidas como um conjunto de polinômios ortogonais $P_N(x)$ conforme a Equação 3.31.

$$P_N(x) = \sum_{j=1}^N C_j x^j \quad (3.31)$$

Em que C_j são os coeficientes do polinômio.

3.4.2.1. Polinômio Interpolador de Lagrange

A interpolação polinomial consiste em aproximar uma função $\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ por polinômios. Os polinômios de interpolação são constituídos pela determinação de valores para a variável dependente em pontos específicos (y_k, x_k), de tal modo que se possa definir, para N pontos, um polinômio único de grau menor que N.

Uma alternativa bastante usual para a aplicação da função tentativa consiste na aproximação da variável dependente do problema, $y(x)$, pela aproximação polinomial de Lagrange de grau N, conforme mostra a Equação 3.32 (LEMOS, 2007).

$$y(x) \cong y^{(N+1)}(x) = \sum_{j=0}^{N+2} \ell_j(x) \cdot y_j \quad (3.32)$$

Em que $\ell_j(x)$ é o polinômio em x de grau N , tal que:

$$\ell_i(x) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N+2} \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \quad (3.33)$$

Ainda, os polinômios interpoladores de Lagrange satisfazem a propriedade disposta na Equação 3.34 (PINTO; LAGE, 2001).

$$\ell_i(x_j) = \delta_{i,j} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (3.34)$$

A função aproximada deve ser, então, substituída no sistema de equações, o resíduo médio ponderado é anulado no domínio do problema, levando a um sistema de $N+2$ equações.

Tendo a simulação do processo encaminhada por meio das técnicas descritas, é importante trabalhar outras características que vão melhorar o desempenho do processo. Neste trabalho, o controle de processos é utilizado para manter a temperatura em uma condição favorável a formação de eteno. Para isso, no tópico seguinte são abordados conceitos básicos sobre o controle de processos e sobre o método do Controle por Modelo Interno.

3.5. Controle de Processos

Em um processo de produção, muitos requisitos estipulados pela operação e pelo projeto devem ser satisfeitos. Estes requisitos podem ser determinados para manter a segurança, as especificações e qualidade do produto, a competitividade do mercado, as determinações estipuladas por regulamentações governamentais, condições operacionais e fatores econômicos. Desse modo, existe a necessidade de haver um monitoramento contínuo e controle aplicado, para garantir que as finalidades sejam alcançadas (SILVA, 2002).

As estratégias de controle tomadas em processos químicos são estabelecidas, principalmente, para a supressão de perturbações externas, manutenção da

estabilidade e para atingir condições de performance otimizada do processo. A operabilidade de processos mais integrados dá menos espaço para erros (CHAVES, *et al.*, 2015; SILVA, 2002).

3.5.1. Controlador PID

O controle *feedback*, ou controle por realimentação, é o tipo de controle tradicional mais utilizado, sendo caracterizado por sua simplicidade e versatilidade. Nesta forma de controle, a variável controlada é mantida no valor desejado com base no valor do erro calculado (e) entre o *set point* e a variável controlada. Tem como principal vantagem a capacidade de compensar qualquer perturbação presente no processo e, como principal desvantagem, a ação de controle que se realiza somente após a perturbação ter ocorrido e desvios já terem se propagado no processo (CHAVES *et al.*, 2015).

A Figura 3.8 apresenta uma estrutura simplificada de um sistema de controle *feedback*, em que o valor de referência (*set point*) é representado por Y_{sp} , G_C é a equação de transferência do controlador, G é a equação de transferência do processo e Y é a resposta do processo em malha fechada.

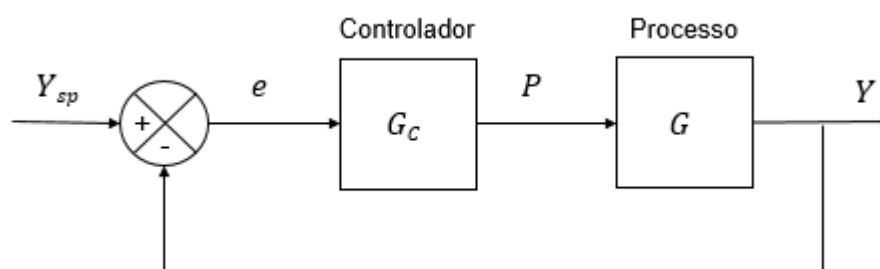


Figura 3.8 – Representação simplificada de um sistema de controle *feedback*.

No contexto de controle *feedback*, o controlador proporcional integral derivativo (PID) é largamente utilizado devido a sua simplicidade de programação, por apresentar poucos parâmetros que requerem ajuste e por não depender de muito suporte e recursos para sua operação. Ele é constituído por um conjunto de termos, conforme a Equação 3.35, que são aplicados com o objetivo de se gerar ações de controle por

meio de atuadores em um processo, os quais devem levar a uma condição ou faixa de operação almejada (MARCOLLA, 2005).

$$u(t) = K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_i} \int_0^t e(\tau) d\tau + \tau_d \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (3.35)$$

Em que $e(t)$ é o erro entre o valor do *set point* e a variável medida, $u(t)$ é a variável de controle que representa a soma dos termos proporcional, integral do erro e derivada do erro. São considerados como parâmetros de controle para este controlador: K_c como ganho proporcional do controlador, τ_i como a constante de tempo integrativa e τ_d a constante de tempo derivativa.

A ação proporcional, representada pelo termo $K_p e(t)$, atribui a ação básica de realimentação proporcional ao erro, de modo que, se um desvio do valor desejado for observado, uma ação proporcional será tomada. Logo, a ação proporcional é ativa enquanto o erro for diferente de zero. Para se reduzir o erro, é necessário que o ganho K_p tenha seu valor aumentado. Contudo, esse aumento não pode ser arbitrário, devido à possível saturação dos atuadores, a amplificação do ruído e a instabilidade do sistema em malha fechada. Quando este parâmetro possui sinal positivo, denomina-se a ocorrência de ação direta, e quando o sinal é negativo, ação indireta (MARCOLLA, 2005; SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

A ação integral adiciona a integral do erro ao longo do tempo à equação do controlador e tem grande vantagem por sua capacidade de eliminar o *offset* (erro no estado estacionário). Mesmo que o valor do erro seja muito pequeno, a ação integral levará a uma mudança na variável de controle $u(t)$. Entretanto, este modo de controle possui a desvantagem de reagir vagarosamente, sendo necessário a sua associação a outras ações de controle (MARCOLLA, 2005; SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

A ação derivativa tem como objetivo usual melhorar a estabilidade transitória do sistema em malha fechada, atuando como uma forma de amortecimento. Ela pode ser interpretada como uma previsão do erro futuro do sistema. Quando o erro se torna constante, a derivada do erro se torna nula, de modo que o uso exclusivo deste modo leva ao *offset*, sendo necessária a sua associação com outras ações de controle (MARCOLLA, 2005; MAZZUCCO, 2009).

O uso de controladores PID é típico em sistemas com controle de temperatura, estando o emprego das três ações de controle associado a características como tolerância ao *offset*, ruídos e erros de medição e presença de tempo morto acentuado

(MAZZUCCO, 2009). Além de controladores PID, muitos processos utilizam o controlador PI, que a despeito de não compreender a ação derivativa, possui maior simplicidade de implementação.

Apesar dos recentes avanços na teoria de controle, a vasta maioria das malhas de controle na indústria ainda implementa uma estratégia de controle do tipo PID. Isso ocorre, principalmente, porque muitos problemas industriais de controle são suficientemente simples, de modo que um controlador PID pode corresponder adequadamente às demandas existentes. Nesse cenário, técnicas de controle mais avançadas acabam sendo direcionadas para problemas mais complexos, nos quais elas possam oferecer uma significativa melhoria para o desempenho do processo, comparadas às técnicas mais tradicionais (SILVA, 2002).

3.5.2. Controle por Modelo Interno (IMC)

Quando um modelo dinâmico de um processo químico, com razoável acurácia, estiver disponível, torna-se vantajoso basear o projeto do controlador no modelo matemático do processo. Dentre os métodos existentes para o projeto de controladores PID com base no modelo do processo, destaca-se o Controle por Modelo Interno (IMC, do termo em inglês *Internal Model Control*). A abordagem do IMC possui a vantagem de permitir incertezas no modelo e um contrapeso entre performance e robustez de uma maneira mais meticulosa (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004).

O método IMC foi proposto por Garcia e Morari (1982) e demonstrado por Rivera *et al.* (1986), e se baseia no diagrama de blocos simplificado apresentado na Figura 3.9. O modelo de um processo (\tilde{G}) e a saída do controlador (P) são utilizados para calcular a resposta do modelo (\tilde{Y}). Então, a resposta do modelo é subtraída da resposta real do processo Y , e a diferença é utilizada como sinal de entrada para o controlador IMC, G_c^* . Em geral, a resposta do modelo e a resposta do processo real são diferentes devido a erros de modelagem e perturbações desconhecidas ($D \neq 0$) que não são consideradas no modelo.

A Equação do controlador é especificada conforme a Equação 3.36.

$$G_c^* = \frac{1}{\tilde{G}_-} f_c \quad (3.36)$$

Em que \tilde{G}_- é a função de transferência do modelo do processo com polos estáveis e sem tempo morto e f é um filtro utilizado para permitir que a função de transferência do controlador seja realizável e estável. O ganho estacionário desse filtro é unitário e é tipicamente descrito conforme a Equação 3.37 (RIVERA *et al.*,1986).

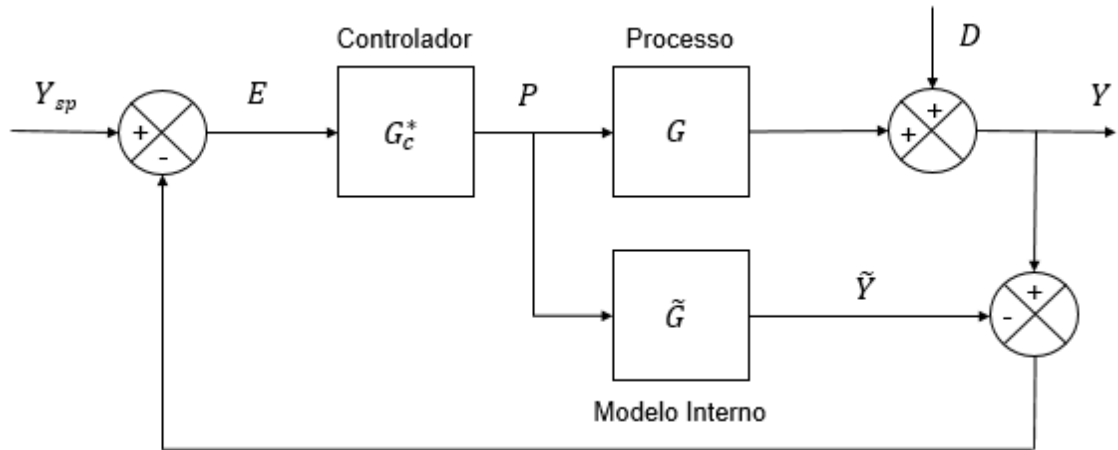


Figura 3.9 - Diagrama de Blocos de um Sistema com Controle por Modelo Interno.

$$f_c = \frac{1}{(\tau_c s + 1)^{r'}} \quad (3.37)$$

Em que τ_c é a constante de tempo do filtro e r' é um inteiro positivo, usualmente definido como 1 para sistemas de primeira e segunda ordem.

A seleção do valor do parâmetro τ_c é um passo muito importante no projeto de um IMC. Em geral, aumentar o valor do parâmetro produz uma resposta de controle mais conservativa, uma vez que o ganho do controlador decresce com o aumento de τ_c . Seborg, Edgar e Mellichamp (2004) listaram os principais critérios utilizados para a seleção de τ_c , com base nos valores da constante de tempo do processo (τ_p) e do tempo morto (t_M):

1. $\tau_c/t_M > 0,8$ e $\tau_c > 0,1\tau_p$ – Rivera *et al.* (1986);
2. $\tau_p > \tau_c > t_M$ – Chien e Fruehauf (1990);
3. $\tau_c = t_M$ – Skogestad (2003).

O método IMC é utilizado para o projeto de controladores PI ou PID, sendo necessário o uso de expressões analíticas para sintonizar os parâmetros do controlador.

Relações de sintonia para sistemas de primeira ordem obtidas por Chien e Fruehauf (1990) estão relacionadas na Tabela 3.1. O caso A se refere à sintonia de um controlador PI para um sistema de primeira ordem e os casos B e C se referem, respectivamente, à sintonia de controladores PI e PID para sistemas de primeira ordem com tempo morto. Relações de sintonia de outros sistemas podem ser encontradas no trabalho de Chien e Fruehauf (1990).

Tabela 3.1 – Relações de Sintonia para Controladores PI e PID pelo Método IMC.

Caso	Modelo	K_C	τ_i	τ_D
A	$\frac{K_E}{\tau_P s + 1}$	$\frac{\tau_P}{\tau_C K_E}$	τ_P	-
B	$\frac{K_E e^{-t_M s}}{\tau_P s + 1}$	$\frac{\tau_P}{(\tau_C + t_M) K_E}$	τ_P	-
C	$\frac{K_E e^{-t_M s}}{\tau_P s + 1}$	$\frac{\tau_P + \frac{t_M}{2}}{\tau_C + \frac{t_M}{2}}$	$\tau_P + \frac{t_M}{2}$	$\frac{\tau_P t_M}{2\tau_P + t_M}$

Fonte: Chien e Fruehauf (1990).

3.6. Comentários Finais

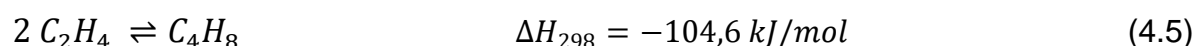
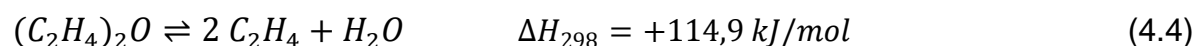
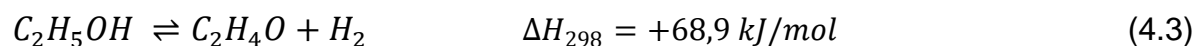
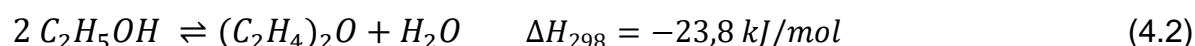
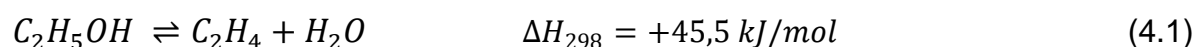
A bibliografia consultada permitiu um embasamento teórico indispensável para o prosseguimento deste trabalho, de modo a disponibilizar as ferramentas e o conhecimento para atingir os objetivos estipulados. O estudo de reatores catalíticos de leito fixo é um tópico bastante abordado na literatura, desde as características gerais de operação, até as etapas de modelagem e simulação. Por meio da literatura consultada foi possível desenvolver e aprimorar o conhecimento necessário para a aplicação da técnica da colocação ortogonal e do controle de temperatura por meio do método do Controle por Modelo Interno, conforme a metodologia apresentada no próximo capítulo.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo, estão apresentados os modelos cinéticos, o modelo matemático proposto para a descrição da reação de desidratação de etanol em reator de leito fixo, as técnicas matemáticas e numéricas utilizadas para o prosseguimento do estudo, as configurações de troca térmica avaliadas e a estratégia de controle de processos empregada.

4.1. Modelos Cinéticos

De acordo com Kagyrmanova *et al.* (2011), os principais produtos da desidratação de etanol, na presença de catalisador a base de alumina, são eteno, éter etílico, etanal, hidrogênio e buteno. Desse modo, as reações consideradas para o processo de desidratação de etanol neste trabalho são: desidratação intramolecular de etano, desidratação intermolecular de etanol, desidrogenação de etanol, desidratação de éter etílico e dimerização de eteno. Estas foram dispostas, juntamente às suas variações de entalpia padrão, nas Equações 4.1 a 4.5, respectivamente, e serão referenciadas ao longo do trabalho pelos índices $j = 1$ a 5 . É importante observar a reversibilidade das reações e que eteno também pode ser formado pela reação de desidratação do éter etílico (Equação 4.4).



Para facilitar a notação das espécies químicas, elas serão referenciadas conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Número de referência das espécies químicas envolvidas nas reações.

Espécie Química	Nomenclatura	Número de Referência (i)
C_2H_5OH	Etanol	1
C_2H_4	Eteno	2
H_2O	Água	3
$(C_2H_4)_2O$	Éter etílico	4
C_2H_4O	Etanal	5
H_2	Hidrogênio	6
C_4H_8	Buteno	7

Kagymanova *et al.* (2011) realizaram estudos para avaliar a seletividade dos componentes envolvidos nas reações supracitadas em função da conversão de etanol e da temperatura. Os autores observaram que com o aumento da conversão de etanol, a seletividade de éter etílico tende a cair drasticamente, enquanto a seletividade de eteno aumenta. De 375 para 450°C, há maior seletividade do eteno, principalmente pelo aumento da produção do mesmo pela reação da Equação 4.4. Contudo, o acréscimo de temperatura leva a um pequeno aumento na produção de buteno. A seletividade do etanal praticamente não se altera, mantendo-se na faixa de 0,15 a 0,3%. Em temperaturas acima de 400°C, pequenos traços de metano, propeno, isobutanol, monóxido de carbono e dióxido de carbono foram observados. Os autores concluíram que produções máximas de eteno são observadas nas condições de altas concentrações de etanol na alimentação (não menores que 94%) e na faixa de temperatura de 370 a 400°C.

Os modelos cinéticos utilizados se baseiam na lei da ação das massas, em que essas reações são consideradas elementares, com suas ordens sendo estabelecidas por seus próprios coeficientes estequiométricos. Os modelos para cada uma das reações são fornecidos pelas Equações 4.6 a 4.10 (MAIA, 2015).

$$R_1 = k_{1,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_{C1}} C_2 C_3 \right) \quad (4.6)$$

$$R_2 = k_{2,D} \left(C_1^2 - \frac{1}{K_{C2}} C_3 C_4 \right) \quad (4.7)$$

$$R_3 = k_{3,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_{C3}} C_5 C_6 \right) \quad (4.8)$$

$$R_4 = k_{4,D} \left(C_4 - \frac{1}{K_{C4}} C_2^2 C_3 \right) \quad (4.9)$$

$$R_5 = k_{5,D} \left(C_2^2 - \frac{1}{K_{C5}} C_7 \right) \quad (4.10)$$

Em que R_j ($j = 1, \dots, 5$) é a taxa de cada uma das reações em $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, $k_{j,D}$ é a velocidade específica da reação direta e K_{Cj} é a constante de equilíbrio químico em termos de concentração.

A velocidade específica de reação é uma função exponencial da temperatura (do tipo lei de Arrhenius) e a constante K_{Cj} está relacionada com a constante termodinâmica de equilíbrio químico, K_j , conforme as Equações 4.11a e 4.11b.

$$K_{Cj} = K_j C^{\circ DO} \quad (4.11a)$$

$$k_{j,D} = k_{0j,D} T^{OD} e^{\frac{-Ea_{j,D}}{RT}} \hat{C}_{cat} \quad (4.11b)$$

Em que C° é a concentração do gás ideal nas condições padrão (1 atm e 25°C), OD é a ordem da reação direta, $k_{0j,D}$ é o fator pré-exponencial da reação, Ea é a energia de ativação da reação, \hat{C}_{cat} é a concentração mássica do catalisador e DO é o parâmetro diferença de ordem da reação, obtido conforme a Equação 4.12.

$$DO = OR - OD \quad (4.12)$$

Em que OR é a ordem da reação reversa. Os valores das ordens de reação foram dispostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Ordens das reações

Reação j	OD	OR	DO
1	1	2	1
2	2	2	0
3	1	2	1
4	1	3	2
5	2	1	-1

Fonte: Maia (2015).

Substituindo a equação da constante termodinâmica de equilíbrio na Equação 4.11a, chegou-se na Equação 4.13, utilizada para o cálculo de K_{Cj} .

$$K_{Cj} = \exp\left(\frac{\Delta\bar{H}_{j,T^\circ}^\circ - \Delta\bar{G}_{j,T^\circ}^\circ}{RT^\circ} - \frac{\Delta\bar{H}_{j,T^\circ}^\circ}{RT}\right) C^{\circ DO} \quad (4.13)$$

Em que T° é a temperatura padrão (25°C), $\Delta\bar{H}_{j,T^\circ}^\circ$ é o calor de reação na temperatura padrão e $\Delta\bar{G}_{j,T^\circ}^\circ$ é a variação da energia de Gibbs na temperatura padrão.

4.2. Modelo do Reator

Para a análise e simulação da reação de desidratação de etanol a eteno em reator catalítico de leito fixo, foi utilizada uma adaptação do modelo pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial proposto por Schwaab *et al.* (2009), que foi descrito para o processo industrial de reforma a vapor de metano em leito fixo. As adaptações foram realizadas com base na estrutura do modelo de Maia (2015). As principais alterações realizadas no modelo são referentes aos termos de reação química no balanço de massa por componentes, no termo de consumo de energia no balanço de energia e na consideração de que a pressão ao longo do reator em estudo é constante.

Pela simplicidade e menor esforço para a implementação computacional do modelo, foi realizada a simulação de um modelo unidimensional, considerando também a dispersão na direção axial. Na análise do processo, percebeu-se que o número de Péclet mássico variou em torno de 80 a 100 ao longo do reator, evidenciando a forte prevalência do efeito advectivo sobre o difusivo. Contudo, para aumentar o nível de detalhamento do modelo, o efeito difusivo foi mantido no equacionamento.

As Equações 4.14 a 4.17 descrevem o modelo matemático pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial para o reator. Elas representam, respectivamente, o balanço de massa por componente; a equação do fluxo molar por componente; o balanço de energia para o reator, e; a equação para a massa específica do gás.

- Balanço de Massa por Componente:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial F_i}{\partial z} + D_M \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \sum_j v_{i,j} R_j \quad (4.14)$$

- Equação do fluxo molar por componente:

$$F_i = v_z C_i \quad (4.15)$$

- Balanço de Energia:

$$\begin{aligned} \left((1 - \varepsilon) \rho_s C_{p_s} + \varepsilon \rho_g \hat{C}_{p,M} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \\ = -\rho_g \hat{C}_{p,M} v_f \frac{\partial T}{\partial z} + k_H \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{4U}{D_t} (T_v - T) + \sum_j (-\Delta \bar{H}_j) R_j \end{aligned} \quad (4.16)$$

- Equação para a massa específica do gás:

$$\rho_g = \frac{p}{RT} \frac{M_M}{1000} \quad (4.17)$$

Em que C_i é a concentração molar do componente, F_i é o fluxo molar do componente, D_M é o coeficiente efetivo de difusão mássica na direção radial no leito fixo, $v_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação química j , C_{p_s} é a capacidade calorífica do sólido à pressão constante, $\hat{C}_{p,M}$ é a capacidade calorífica da mistura à pressão constante, v_f é a velocidade da mistura reacional na direção axial, k_H é o coeficiente efetivo de condutividade térmica e M_M é a massa molar da mistura.

Para a obtenção do modelo foi considerado: coeficiente efetivo de difusão mássica, e de condutividade térmica constantes; gás ideal; solução ideal; fluido newtoniano; dissipação de calor pelas forças viscosas desprezíveis; atividade do catalisador constante; fração de vazios do leito (ε) uniforme.

As condições iniciais do modelo são dadas pelas Equações 4.18 e 4.19, em que o índice 0 representa o valor inicial da variável.

$$C_i(z, t) = C_{i0}(z) \quad (4.18)$$

$$T(z, t) = T_0(z) \quad (4.19)$$

As condições de contorno de Danckwerts (1953) para o balanço de massa por componente são apresentadas nas Equações 4.20 e 4.21 e para o balanço de energia nas Equações 4.22 e 4.23.

$$z = 0; \quad v_z C_{if}(t) = v_z C_i(0, t) - D_M \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (4.20)$$

$$z = L; \quad \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (4.21)$$

$$z = 0; \quad \rho_m \hat{C}_{P,M} v_z T_f(t) = \rho_m \hat{C}_{P,M} v_z T(0, t) - k_H \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (4.22)$$

$$z = L; \quad \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (4.23)$$

Em que $C_{if}(t)$ é a concentração da espécie i na alimentação e $T_f(t)$ é a temperatura na alimentação. As condições de contorno na entrada do reator indicam que ocorrem os processos de transporte de advecção e dispersão axial, resultando em condições de contorno do terceiro tipo (condições de *Robin*). Na saída do reator, as condições de contorno são do segundo tipo (condições de *Neumann*).

No modelo apresentado, a temperatura da camisa ao redor do reator foi considerada constante. Contudo, neste trabalho, foi trabalhada a consideração de uma corrente de fluido térmico ao redor do reator, que entra com uma determinada temperatura de alimentação e, devido à troca térmica com o reator, tem sua temperatura variando ao longo do eixo axial. A simulação do processo foi realizada considerando as configurações de fluido aquecedor com fluxo com correntes paralelas e em contracorrente. As Equações 4.24 e 4.25 correspondem aos balanços de energia para o fluido térmico para as configurações em correntes paralelas e contracorrente, respectivamente.

- Balanço de Energia do Fluido Térmico (Correntes Paralelas):

$$\frac{\partial T_v}{\partial t} = -v_v \frac{\partial T_v}{\partial z} - \frac{4U}{D_t \rho_v C p_v} (T_v - T) \quad (4.24)$$

- Balanço de Energia do Fluido Térmico (Contracorrente):

$$\frac{\partial T_v}{\partial t} = v_v \frac{\partial T_v}{\partial z} - \frac{4U}{D_t \rho_v C p_v} (T_v - T) \quad (4.25)$$

Em que v_v é a velocidade axial de escoamento do fluido térmico, U_v é o coeficiente de troca térmica do fluido térmico, ρ_v é a massa específica do fluido térmico e Cp_v é a capacidade calorífica do fluido térmico.

As condições de contorno para a temperatura do fluido térmico para as configurações correntes paralelas e contracorrente são dadas pelas Equações 4.26 e 4.27, respectivamente.

$$z = 0; \quad T_v(z, t)|_{z=0} = T_{v,f} \quad (4.26)$$

$$z = L; \quad T_v(z, t)|_{z=L} = T_{v,f} \quad (4.27)$$

Em que $T_{v,f}$ é a temperatura de alimentação do fluido térmico.

Para o cálculo de parâmetros do modelo, foram utilizadas as equações matemáticas apresentadas abaixo. A capacidade calorífica específica da mistura é obtida por meio da Equação 4.28.

$$\hat{C}_{P,M} = \frac{\sum_{i=1}^7 C_i \alpha_i + T \sum_{i=1}^7 C_i \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^7 C_i \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^7 C_i \delta_i}{\sum_{i=1}^7 C_i M_i} \quad (4.28)$$

Em que M_i é a massa molar da substância i e α_i , β_i , γ_i e δ_i são as constantes características da equação empírica de capacidade calorífica das substâncias.

A Equação 4.29 foi utilizada para o cálculo do calor de reação.

$$\Delta \bar{H}_j = \Delta \bar{H}_{j,T_o}^{\circ} + \Delta \alpha_j (T - T_o) + \frac{\Delta \beta_j}{2} (T^2 - T_o^2) + \frac{\Delta \gamma_j}{3} (T^3 - T_o^3) + \frac{\Delta \delta_j}{4} (T^4 - T_o^4) \quad (4.29)$$

Em que $\Delta \bar{H}_{j,T_o}^{\circ}$ é o calor de reação na temperatura padrão. Sendo que:

$$\Delta \alpha_j = \sum_{i=1}^7 v_{i,j} \alpha_i; \quad \Delta \beta_j = \sum_{i=1}^7 v_{i,j} \beta_i; \quad \Delta \gamma_j = \sum_{i=1}^7 v_{i,j} \gamma_i; \quad \Delta \delta_j = \sum_{i=1}^7 v_{i,j} \delta_i \quad (4.30)$$

A fração de vazios do leito (ε) foi calculada por meio da equação empírica de *Haugley* e *Beveridge* (FROMENT; BISCHOFF, 1990 *apud* MAIA, 2015), conforme a Equação 4.31.

$$\varepsilon = 0,38 + 0,078 \left[1 + \frac{\left(\frac{D_t}{D_p} - 2 \right)^2}{\left(\frac{D_t}{D_p} \right)^2} \right] \quad (4.31)$$

Em que D_p é o diâmetro equivalente de uma partícula de catalisador (Equação 4.32), obtido com base no diâmetro de uma esfera perfeita com o mesmo volume da partícula de catalisador (V_{cat} , Equação 4.33).

$$d_p = \left(\frac{6V_{cat}}{\pi} \right)^{1/3} \quad (4.32)$$

$$V_{cat} = \frac{\pi d_{cat}^2}{4} L_{cat} \quad (4.33)$$

Em que d_{cat} é o diâmetro do catalisador e L_{cat} é o comprimento da partícula de catalisador.

Os coeficientes efetivos de difusão mássica e de condutividade térmica para gases escoando em leitos porosos estão normalmente associados às condições e propriedades do meio. Neste trabalho, os coeficientes foram obtidos por meio das expressões semi-empíricas das Equações 4.34 e 4.35 (MAIA, 2015).

$$D_M = D_{0M} \frac{T^{3/2}}{P} \quad (4.34)$$

$$k_H = k_{0H} T^{1/2} \quad (4.35)$$

Em que D_{0M} é o fator de difusividade mássica efetiva ($m^2.Pa.s^{-1}.K^{-3/2}$) e k_{0H} é o fator efetivo de condutividade térmica ($W.m.K^{-3/2}$). Ambos os fatores são relacionados às propriedades e à composição química da matriz porosa, sendo considerados constantes.

4.3. Adimensionamento do Modelo

Antes de proceder com a solução do modelo pelo método da colocação ortogonal, foi necessário realizar o adimensionamento do mesmo. Esse procedimento teve como principais objetivos: simplificar a notação; facilitar a implementação e solução numérica das equações; e permitir a correta implementação da técnica da colocação ortogonal, aplicada de modo que as raízes do polinômio ortogonal precisavam estar no intervalo de 0 a 1.

Para o modelo em questão ser adimensionado, as variáveis do processo foram redefinidas por meio da divisão por valores de referência, conforme a Equação 4.36.

$$x = \frac{z}{L}; \quad \tau = \frac{t}{\tau_R}; \quad y_i = \frac{C_i}{C_{ref}}; \quad \theta = \frac{T}{T_{ref}}; \quad \theta_v = \frac{T_v}{T_{ref}}; \quad \omega = \frac{v}{v_{ref}}; \quad \phi = \frac{\rho_M}{\rho_{ref}} \quad (4.36)$$

De tal modo que $\tau_R = L/v_{ref}$.

O modelo adimensional do reator foi descrito conforme as Equações 4.37 a 4.40, referentes aos balanços de massa por componente, de temperatura do reator e de temperatura do fluido térmico adimensionais.

- Balanço de Massa por Componente:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = -\omega \frac{\partial y_i}{\partial x} + \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} + \sum_{j=1}^5 v_{i,j} Da_j r_j \quad (4.37)$$

- Balanço de Energia:

$$((1 - \varepsilon)C_s + \varepsilon\phi) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = -\phi\omega \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \beta_T(\theta_v - \theta) + \sum_{j=1}^5 B_j Da_j r_j \quad (4.38)$$

- Balanço de Energia do Fluido Térmico (Correntes Paralelas):

$$\frac{\partial \theta_v}{\partial \tau} = -\omega_v \frac{\partial \theta_v}{\partial x} - \beta_v(\theta_v - \theta) \quad (4.39)$$

- Balanço de Energia do Fluido Térmico (Contracorrente):

$$\frac{\partial \theta_v}{\partial \tau} = \omega_v \frac{\partial \theta_v}{\partial x} - \beta_v(\theta_v - \theta) \quad (4.40)$$

As condições iniciais dessas Equações são dadas pelas Equações 4.41 a 4.43.

$$y_i(x, \tau) = y_{i0}(x) \quad (4.41)$$

$$\theta(x, \tau) = \theta_{i0}(x) \quad (4.42)$$

$$\theta_v(x, \tau) = \theta_{v,i0}(x) \quad (4.43)$$

As condições de contorno das equações do modelo adimensional são dadas, respectivamente, pelas Equações 4.44 a 4.49.

$$x = 0; \quad y_{if}(\tau) = y_i(0, \tau) - \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial y_i(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{z=0} \quad (4.44)$$

$$x = 1; \quad \frac{\partial y_i(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0 \quad (4.45)$$

$$x = 0; \quad \theta_f(\tau) = \theta(0, \tau) - \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{z=0} \quad (4.46)$$

$$x = 1; \quad \frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0 \quad (4.47)$$

$$x = 0; \quad \theta_v(x, \tau) \Big|_{x=0} = \theta_{v,f} \quad (\text{Correntes paralelas}) \quad (4.48)$$

$$x = 1; \quad \theta_v(x, \tau) \Big|_{x=1} = \theta_{v,f} \quad (\text{Contracorrente}) \quad (4.49)$$

Os grupos adimensionais utilizados no modelo adimensional estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Grupos adimensionais.

Nome	Símbolo	Definição	Descrição
Nº de Péclet Mássico	Pe_M	$\frac{L v_{ref}}{D_M}$	Advecção vs Difusão (mássica)
Nº de Péclet Térmico	Pe_H	$\frac{L v_{ref} \rho_{ref} \hat{C}_{P,M}}{k_H}$	Advecção vs Difusão (térmica)
Nº de Damköhler	Da_j	$\tau_{Rk_{0j,D}} T_{ref}^{OD} \theta^{OD} e^{\frac{-\gamma_j}{\theta}} \hat{C}_{cat} C_{ref}^{OD-1}$	Reacional vs Transporte (tempo)
Energia de ativação adimensional	γ_j	$\frac{Ea_j}{RT_{ref}}$	-
Temperatura adiabática adimensional	B_j	$\frac{(-\Delta \bar{H}^\circ_j) C_{ref}}{\rho_{ref} \hat{C}_{P,M} T_{ref}}$	Reacional vs Capacidade térmica
Coefficiente de troca térmica adimensional	β_T	$\frac{4UL}{D_t \rho_{ref} v_{ref} \hat{C}_{P,M}}$	Troca vs Capacidade térmica
Coefficiente de troca do fluido térmico	β_v	$\frac{4UL}{D_t \rho_{ref} v_{ref} \hat{C}_{P,v}}$	Troca vs Capacidade térmica (fluido quente)
-	C_s	$\frac{\rho_s \hat{C}_{P,S}}{\rho_{ref} \hat{C}_{P,M}}$	Capacidade térmica relativa do leito

Fonte: Maia (2015), modificado pelo autor.

Os modelos cinéticos adimensionais, representados por r_j , são descritos conforme as Equações 4.50 a 4.54.

$$r_1 = \left(y_1 - \frac{C_{ref}}{C^\circ K_1} y_2 y_3 \right) \quad (4.50)$$

$$r_2 = \left(y_1^2 - \frac{1}{K_2} y_3 y_4 \right) \quad (4.51)$$

$$r_3 = \left(y_1 - \frac{C_{ref}}{C^\circ K_3} y_5 y_6 \right) \quad (4.52)$$

$$r_4 = \left(y_4 - \left(\frac{C_{ref}}{C^\circ} \right)^2 \frac{1}{K_4} y_2^2 y_3 \right) \quad (4.53)$$

$$r_5 = \left(y_2^2 - \frac{C^\circ}{C_{ref} K_5} y_7 \right) \quad (4.54)$$

4.4. Simulação do Processo

Após o adimensionamento das equações do modelo, foi realizada a discretização do mesmo pela técnica da colocação ortogonal e a solução numérica por meio da aplicação do Método das Linhas. Este método consiste em discretizar as derivadas parciais no espaço (neste trabalho, pelo método da colocação ortogonal), para então resolver o sistema de equações diferenciais temporais resultantes por meio de uma ferramenta de solução numérica (LANA, 2011).

Para a solução numérica, foi utilizado o conceito da matriz de massas, que consiste em uma matriz diagonal, em que cada linha representa uma equação diferencial referente aos pontos discretizados do modelo, enquanto as colunas representam as derivadas temporais das variáveis de estado (HUANG *et al.*, 2008). O valor de cada componente da diagonal principal da matriz se torna, então, o coeficiente numérico associado à derivada no tempo. Como as condições de contorno não compreendem derivadas temporais, o coeficiente numérico nesses pontos é nulo, de modo a se obter um sistema de equações algébrico-diferenciais.

A simulação do processo foi realizada no *software* MATLAB, em um computador com processador Intel Core i5-5200U 2,20 GHz, memória RAM 8 GB e sistema operacional Windows10 64 bits.

O modelo foi resolvido para diferentes quantidades de pontos de colocação interiores e, então, foi avaliado a partir de qual número de pontos de colocação a solução do modelo passa a convergir. A menor quantidade de pontos de colocação que leve a um resultado preciso deve ser adotada, de modo que o esforço computacional seja menor. Os pontos de colocação para a aplicação da técnica de colocação ortogonal foram determinados pelas raízes do polinômio ortogonal de Legendre.

Os parâmetros estruturais, operacionais, fluidodinâmicos, termodinâmicos e cinéticos necessários para a simulação do modelo estão dispostos no Anexo A.

Após a simulação, a seletividade de eteno foi calculada de acordo com a definição estabelecida por Phung *et al.* (2015), conforme a Equação 4.55.

$$Se_i = \frac{C_i v_i}{\left(v_{EtOH} (C_{EtOH(in)} - C_{EtOH(out)}) \right)} \quad (4.55)$$

Em que Se_i é a seletividade do produto i e v_i é o coeficiente estequiométrico do produto i . O subscrito *EtOH* foi utilizado para representar o reagente etanol.

Os métodos numéricos devem satisfazer algumas propriedades, como consistência, estabilidade e convergência (TANNEHILL et al., 1997). No caso específico da consistência numérica, é verificado se o problema discretizado é uma aproximação do diferencial do problema original. Assim, também foi feita uma análise da consistência numérica da solução convergida com a técnica da colocação ortogonal para o reator, comparando-se com a técnica de diferenças finitas explícita, que é conhecida por ser um método numérico consistente.

4.5. Análise de Sensibilidade Paramétrica

A fim de avaliar a influência que determinados parâmetros exercem sobre a temperatura do reator, foi empregada a técnica de perturbação numérica para a obtenção dos coeficientes de sensibilidade. Esta técnica consiste em aproximar a derivada da variável de estado em relação aos parâmetros por diferenças finitas.

Desse modo, a derivada deve ser calculada a partir do cálculo da variável de estado após a adição e a subtração de uma perturbação (Ψ) no parâmetro (p_i) em questão, como se observa na Equação 4.56.

$$s_i = \frac{\partial y}{\partial p_i} \cong \frac{y(p_i + \Psi) - y(p_i - \Psi)}{2\Psi} \quad (4.56)$$

Para melhor comparação entre as diferentes sensibilidades paramétricas, foi utilizado o adimensionamento dessa equação, conforme a Equação 4.57.

$$S_i = \frac{y(p_i + \Psi) - y(p_i - \Psi)}{2\Psi} \frac{p_i}{y(p_i)} \quad (4.57)$$

Os coeficientes de sensibilidade foram calculados em diferentes pontos do perfil de temperatura, para observar em qual posição axial a temperatura sofria maior influência das perturbações nos parâmetros. Como o modelo utilizado é dinâmico, os coeficientes de sensibilidade foram calculados quando o processo já se encontrava no estado estacionário.

Também foram construídos gráficos com os perfis estacionários de temperatura após perturbações nos parâmetros operacionais, a fim de identificar de que modo os parâmetros influenciam a temperatura dentro do reator de leito fixo.

4.6. Controle de Temperatura

Após a implementação do modelo com a configuração de troca térmica que apresentou o melhor desempenho, foi proposta uma estratégia de controle da temperatura em um ponto do reator. Por apresentar uma implementação mais simples que um PID, um controlador proporcional integral (PI) foi implementado e sintonizado com base no método de sintonia de um controlador IMC, sendo descrito na forma do algoritmo de velocidade, conforme a Equação 4.58.

$$\Delta u(k) = K_C \left[e(k) - e(k-1) + \frac{\Delta t}{\tau_i} e(k) \right] \quad (4.58)$$

Em que $\Delta u(k)$ é a variação da variável manipulada no instante k (domínio discreto) e Δt é o passo no tempo.

A temperatura do reator foi controlada por meio da manipulação da velocidade de escoamento do fluido aquecedor da camisa térmica. Um teste servo (no qual ocorrem alterações no *set point*) e um teste regulador (no qual um parâmetro operacional sofre perturbações) foram realizados para analisar o desempenho do controlador sob diferentes condições operacionais.

O uso do controlador teve como principais finalidades manter a estabilidade do processo mesmo na presença de perturbações e manter a temperatura do reator em uma faixa na qual a reação de desidratação de etanol para formação de eteno seja favorecida, aumentando a produtividade do processo.

4.7. Comentários Finais

Neste capítulo, foram apresentadas as equações do modelo matemático pseudo-homogêneo, além das técnicas de discretização, simulação e controle utilizados para a simulação do reator de leito fixo. Os modelos com configurações em correntes paralelas e em contracorrente devem permitir avaliar a melhor configuração de operação do processo de desidratação de etanol para produção de eteno. No Capítulo 5, são expostos os resultados da simulação do modelo apresentado neste capítulo e as respectivas análises, além do desenvolvimento do controle de temperatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante as simulações computacionais do processo de desidratação catalítica de etanol em reator de leito fixo, com as distintas configurações de troca térmica avaliadas, além da análise de convergência de malha e o controle de temperatura proposto para o ponto frio do reator.

5.1. Convergência de Malha

Ao promover a discretização de um eixo espacial contínuo, sabe-se que quanto maior o número de pontos no domínio, menor é o erro entre a solução aproximada obtida pelo método numérico e a solução analítica do problema. Contudo, cada ponto considerado para a solução do sistema resulta em uma equação diferencial, que deve ser integrada ao longo do tempo de simulação. Logo, ao aumentar a acurácia da solução pela utilização de um número maior de pontos de discretização, há um inerente aumento do custo computacional para a solução do problema.

Neste contexto, torna-se usual encontrar uma quantidade mínima de pontos de discretização que garanta uma solução precisa e viável do modelo matemático, com um custo computacional reduzido. Para isso, um estudo de convergência de malha foi proposto.

A malha de pontos discretos de um método numérico é dita convergente, se a solução da equação discretizada coincide com a solução exata da equação diferencial, quando o tamanho do passo de discretização tende a zero (MAIA, 2015). Entretanto, como no problema em estudo, uma solução analítica para o modelo matemático não se encontra disponível, a convergência foi obtida por um critério quantitativo.

Para tal, foi empregado o erro relativo percentual máximo entre malhas com diferentes pontos de colocação. Dessa forma, as soluções obtidas para o problema com números menores de pontos de colocação foram comparadas com a solução alcançada ao se utilizar uma malha mais refinada. A Equação 5.1 compreende a relação matemática utilizada para essa análise, conforme proposta por Maia (2015).

$$\|I_{\gamma}^N\|_{\infty} = \max \left| \frac{\gamma_R(z) - \gamma_N(z)}{\gamma_R(z)} \cdot 100 \right| \quad (5.1)$$

Em que $\|I_{\gamma}^N\|_{\infty}$ é o máximo percentual de erro relativo entre as malhas para a variável de estado γ , γ_R é a variável de estado adimensional obtida com a malha mais refinada e γ_N é a variável de estado adimensional obtida com a malha com N pontos de colocação.

A análise da convergência de malha foi realizada por meio dos perfis de temperatura estacionários. A malha mais refinada continha 20 pontos de colocação internos e, portanto, 22 pontos no total. O valor adotado se refere à quantidade máxima de pontos de colocação que foram possíveis de serem utilizados para a solução numérica do problema. Como o modelo foi resolvido pelo método da colocação ortogonal, uma maior quantidade de pontos leva a matrizes esparsas, de modo que o método diverge ao calcular a inversa de uma matriz. Na Tabela 5.1 estão dispostos os máximos percentuais de erro para o modelo, com ambas as configurações de troca térmica avaliadas.

Tabela 5.1 – Máximo percentual de Erro Relativo entre as Malhas.

Número de Pontos de Colocação Internos	Máximo Percentual de Erro Relativo entre Malhas (%)	
	Correntes Paralelas	Contracorrente
2	6.72	7.11
4	3.01	7.11
6	2.50	1.20
8	1.92	0.64
10	1.36	0.28
12	0.89	0.23
14	0.52	0.23
15	0.37	0.29
16	0.25	0.28
18	0,12	0,18

Foi estipulado que o erro percentual máximo não deveria ser maior que 0,5% em relação à malha mais refinada. Deste modo, ao observar a Tabela 5.1 para a configuração de troca térmica com correntes paralelas, foi possível determinar que

deveriam ser utilizados 15 pontos de colocação internos nas simulações numéricas. Na configuração em contracorrente, o erro máximo já é menor que 0,5% com um número de pontos de colocação maior que oito. Entretanto, para manter um padrão na quantidade de pontos de colocação utilizados nas simulações, foi determinado o uso de 15 pontos internos para ambas as configurações.

O tempo de simulação com essa quantidade de pontos de colocação foi de 2,2 segundos para a configuração em correntes paralelas e de 7,1 segundos em contracorrente.

5.2. Perfis Axiais Estacionários

Com a finalidade de se fazer a comparação entre as configurações de troca térmica sobre o processo, os valores de todos os parâmetros foram mantidos iguais, de modo que fosse avaliado somente o efeito das configurações sobre os resultados.

Os perfis estacionários de temperatura do reator e do fluido térmico de aquecimento estão dispostos nas Figuras 5.1 e 5.2. Para a configuração em correntes paralelas, o tempo do processo foi de cerca de 100 s para entrar no estado estacionário, enquanto que em contracorrente, o processo levou cerca de 500 s. Ao se observar os perfis de temperatura, deve-se levar em conta a direção dos fluxos ao longo do eixo axial. Pelos perfis de temperatura apresentados, em ambas as configurações, a mistura reacional dentro do reator se move da esquerda para a direita, assim como o fluido térmico na configuração com correntes paralelas. Já na configuração contracorrente, a direção do fluido térmico deve ser observada da direita para a esquerda.

Apesar de a temperatura de alimentação da mistura reacional ser a mesma para ambos os sistemas em estudo, a temperatura no início do reator difere nos perfis de temperatura estacionários. Isso ocorre devido aos efeitos de dispersão da condição de contorno na entrada do reator, além das mudanças na temperatura até atingir o estado estacionário.

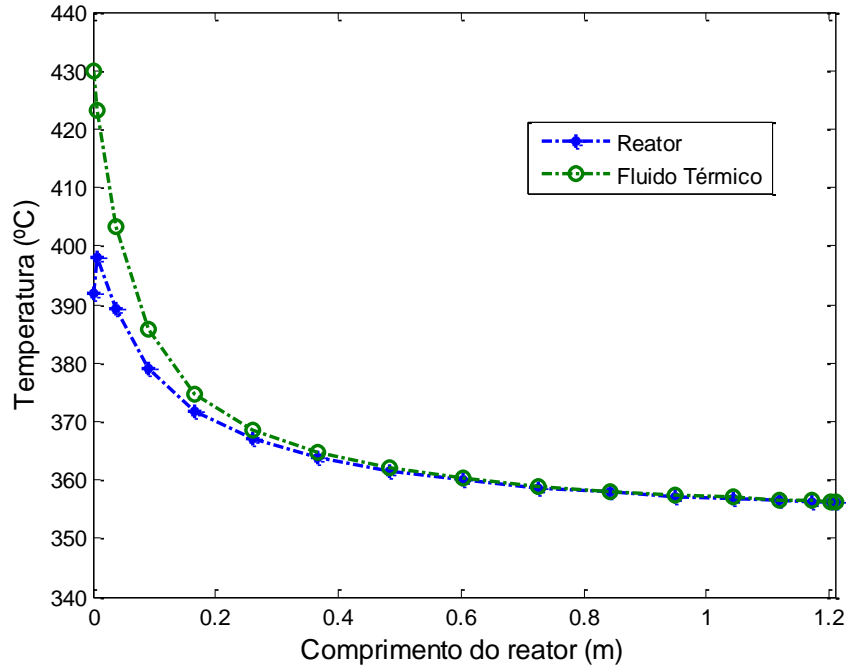


Figura 5.1 - Perfis estacionários de temperatura - configuração correntes paralelas.

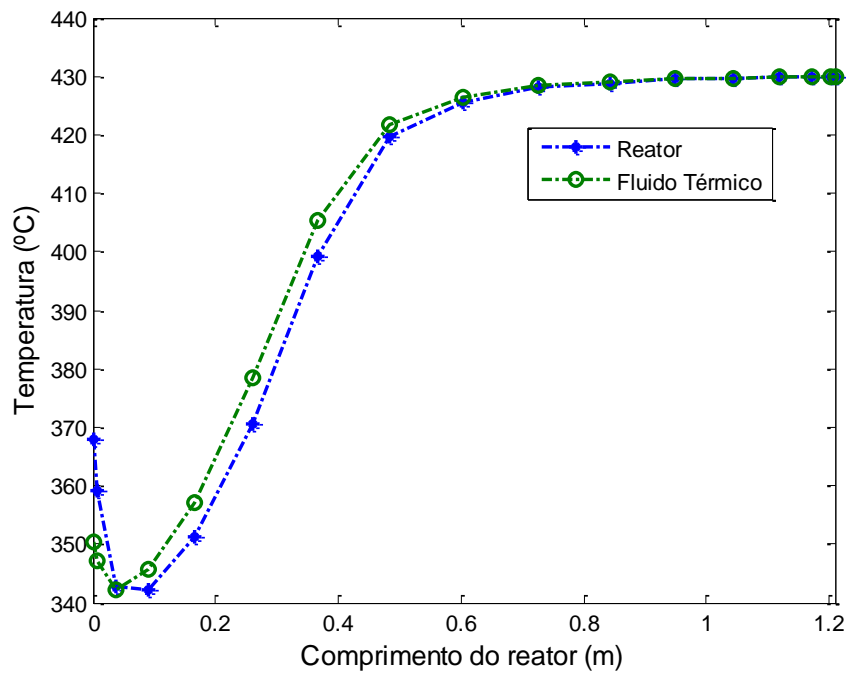


Figura 5.2 - Perfis estacionários de temperatura – configuração contracorrente.

Na configuração com correntes paralelas, a temperatura na entrada do reator sofre um aumento repentino de 6°C , evidenciando a prevalência de uma reação exotérmica dentro do reator, com liberação de calor. De acordo com as reações consideradas na simulação, pode-se inferir que a reação que ocorre com maior predominância nessa região é a desidratação de etanol para formação de éter etílico. A partir dessa posição,

passa a se observar uma queda permanente na temperatura até alcançar 356°C na saída do reator. A diminuição da temperatura ao longo do perfil axial do reator é característica da preponderância de reações endotérmicas, que consomem a energia alimentada ao sistema. Logo, é possível concluir que as reações endotérmicas de desidratação de etanol para formação de eteno e desidratação de éter etílico para geração de eteno passam a ser predominantes ao longo de todo o restante do comprimento do reator. Também é possível observar que em torno da posição de 0,5 m do eixo axial, as temperaturas do reator e do fluido térmico passam a entrar em equilíbrio, mantendo-se iguais até a saída.

Para a configuração de troca térmica em contracorrente (Figura 5.2), observam-se perfis de temperatura bem diferentes. Como a corrente de aquecimento entra pela posição final do eixo axial, é nessa região em que se observa uma maior temperatura. Na região de entrada, a temperatura do reator sofre uma brusca queda, principalmente devido à corrente de fluido térmico que está consideravelmente mais fria do que a temperatura de alimentação do reator. Além disso, a menor temperatura no início do reator é um indicativo de que reações endotérmicas estão ocorrendo na região, consumindo o calor transferido pela corrente de fluido térmico. A partir do entorno da posição de 0,1 m, a temperatura do reator passa a aumentar constantemente, à medida que recebe calor proveniente da corrente de aquecimento, que, por sua vez, apresenta maiores temperaturas ao passo que se aproxima da saída do reator. Ambas as correntes entram em equilíbrio térmico em torno da posição de 0,8 m.

Os perfis estacionários de percentuais molares em base seca das principais espécies químicas envolvidas no processo estão apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4, para as configurações com correntes paralelas e contracorrente, respectivamente. Já nas Figuras 5.5 e 5.6, estão apresentados os perfis axiais estacionários de conversão de etanol e de rendimento percentual de eteno e éter etílico.

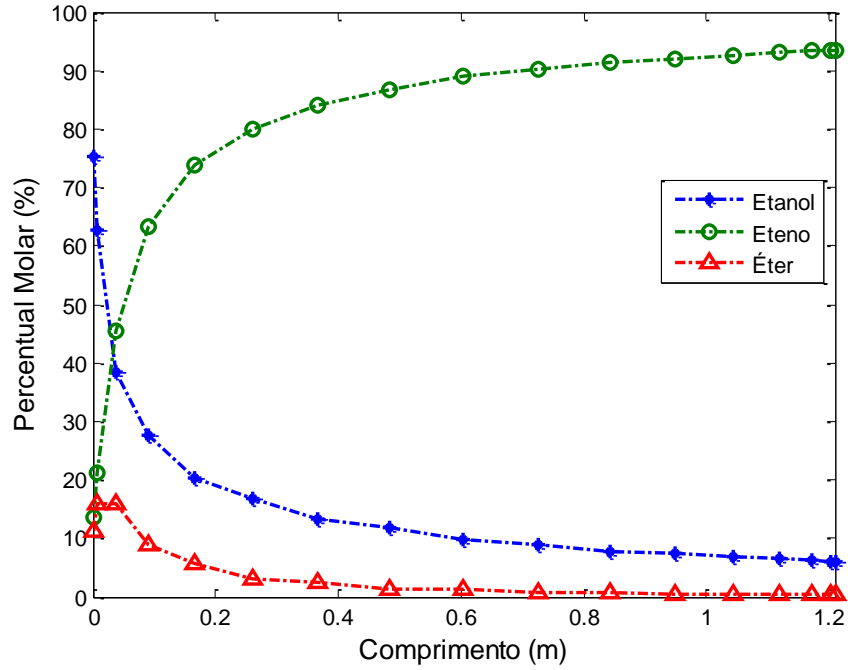


Figura 5.3 - Perfis estacionários de percentuais molares em base seca - configuração correntes paralelas.

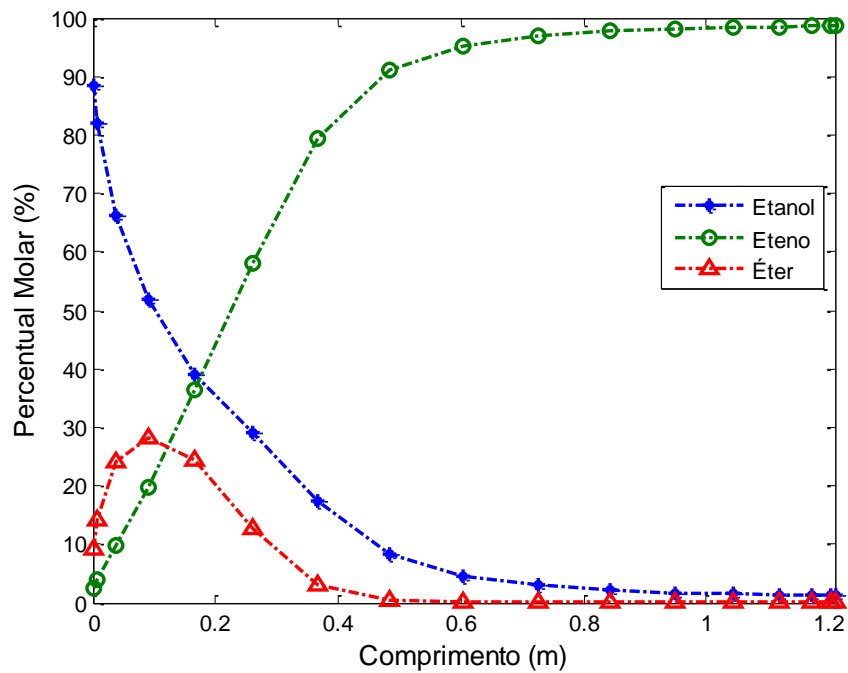


Figura 5.4 - Perfis estacionários de percentuais molares em base seca – configuração contracorrente.

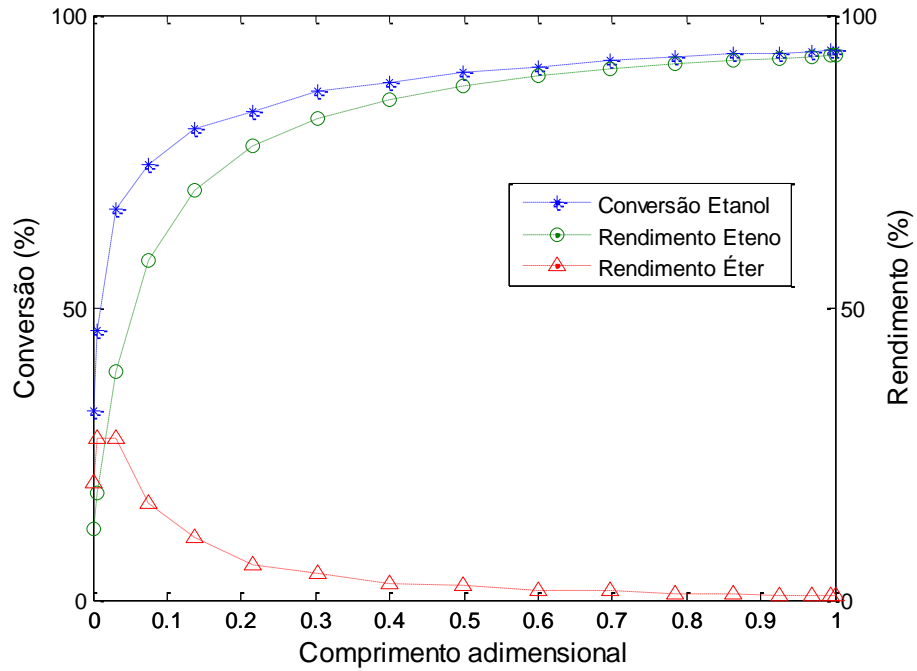


Figura 5.5 – Conversão de etanol e rendimento dos principais produtos ao longo do eixo axial – configuração correntes paralelas.

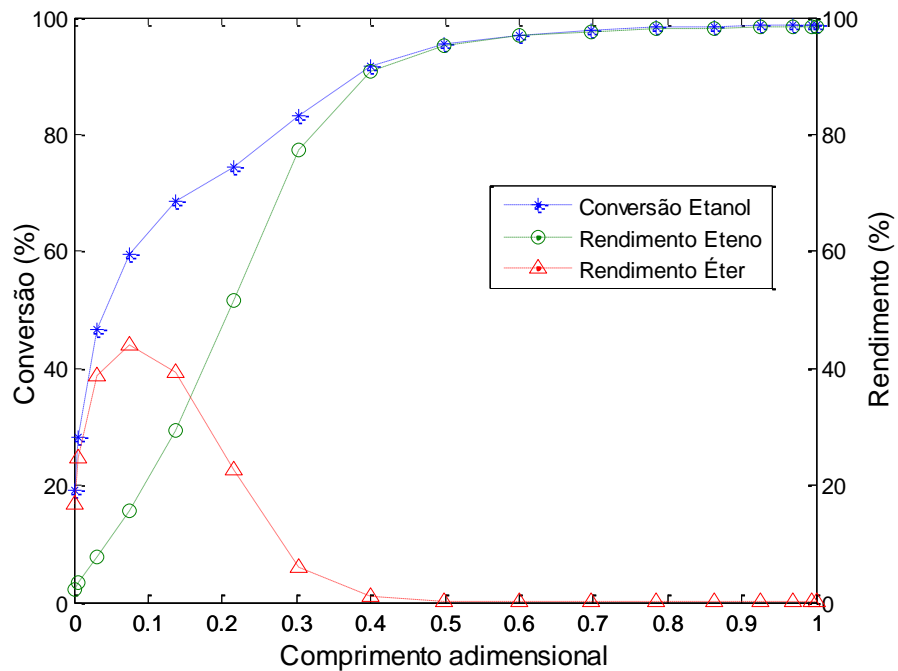


Figura 5.6 - Conversão de etanol e rendimento dos principais produtos ao longo do eixo axial – configuração contracorrente.

Pela curva de conversão de etanol, na Figura 5.5, é possível observar que a conversão de etanol na configuração com correntes paralelas ocorre principalmente nos primeiros 30% do eixo axial do reator. A partir dessa posição, a conversão aumenta

apenas em pequenas proporções. Pelas curvas de rendimento, é possível inferir que o etanol sofre processos de desidratação para formar eteno e éter etílico.

Pela Figura 5.5, pode-se observar que o rendimento do éter é inicialmente maior que o de eteno. Em geral, esse comportamento é observado devido à influência das energias de ativação. Kagyrmanova *et al.* (2011) obtiveram os valores das energias de ativação das reações envolvidas no processo, na presença do catalisador de alumina, por meio de um método de minimização com base em seus resultados experimentais. A energia de ativação da reação que forma éter etílico (101 kJ/mol) é menor do que a da reação que gera eteno (147,7 kJ/mol), o que decorre na maior formação inicial de éter etílico. Contudo, a concentração de eteno passa a aumentar continuamente (Figura 5.3), com o mesmo sendo formado em grandes quantidades na entrada do reator e mais lentamente após a posição de 0,4 m. A concentração de éter etílico chega a um máximo de 2,8 mol/m³ próximo à entrada do reator e, em seguida, este componente passa a ser consumido para formar eteno, por meio da reação de desidratação do éter etílico.

Na configuração contracorrente (Figuras 5.4 e 5.6), observa-se, na saída do reator, percentuais molares próximos aos obtidos na saída do reator para a configuração de correntes paralelas. Entretanto, os perfis axiais apresentam diferenças marcantes. O etanol alimentado no reator passa a ser consumido mais proporcionalmente ao longo da primeira metade do eixo axial, como pode ser observado na Figura 5.6. O éter etílico é produzido em maiores proporções do que eteno no início do reator. Este efeito na seletividade é decorrente da temperatura na entrada do reator ser menor nesta configuração, o que, segundo os estudos das cinéticas das reações realizados por Kagyrmanova *et al.* (2011), faz com que a formação de éter etílico seja preferenciada em relação à formação de eteno.

À medida que a temperatura começa a atingir níveis mais elevados, a formação de éter etílico diminui significativamente, enquanto que a concentração de eteno aumenta continuamente. Com o aumento de temperatura, a concentração de éter diminui continuamente, até atingir o valor de $2,2 \times 10^{-3}$ mol/m³ no final do reator. Segundo Kagyrmanova *et al.* (2011), com o aumento da temperatura, o éter etílico sofre uma reação de desidratação para formação de eteno, o que também pode ser observado nos resultados das simulações. Os efeitos combinados desta reação e o da reação de desidratação de etanol ocasionam um aumento pronunciado na concentração de eteno. A partir da metade do reator, cerca de 92% do etanol já foi consumido, de modo

que a concentração de eteno aumenta levemente, até chegar a um percentual molar de 98,4% em base seca na saída do reator.

Conforme se observa nas Figuras 5.7 e 5.8, as quantidades de buteno, etanal e hidrogênio geradas, em ambas as configurações, são muito pequenas. Na configuração de troca térmica em contracorrente, o percentual molar de buteno aumenta mais expressivamente na saída do reator em relação à configuração com correntes paralelas. Isso é um indicativo da maior ocorrência da reação de dimerização de eteno ao se elevar a temperatura do processo, visto que nessa configuração, atinge-se temperaturas mais elevadas na saída do reator. A maior geração de buteno em temperaturas próximas a 450°C já havia sido observada por Kagyrmanova *et al.* (2011). Ainda assim, as quantidades de buteno, etanal e hidrogênio geradas são muito pequenas em relação aos produtos anteriormente apresentados, de modo que os avanços das reações que levam à formação desses componentes são insignificantes nas condições operacionais utilizadas.

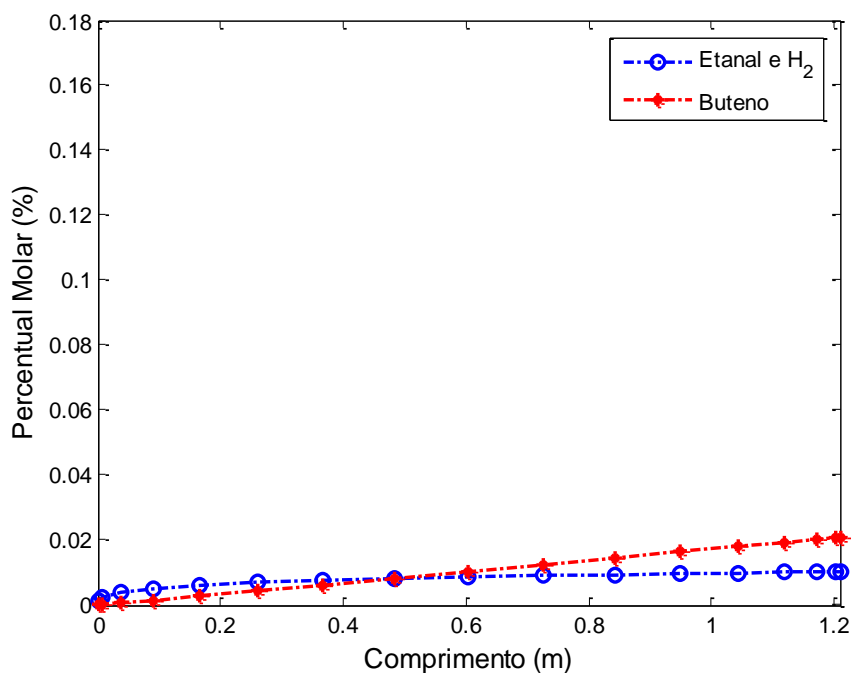


Figura 5.7 - Perfis estacionários de percentuais molares em base seca - configuração correntes paralelas.

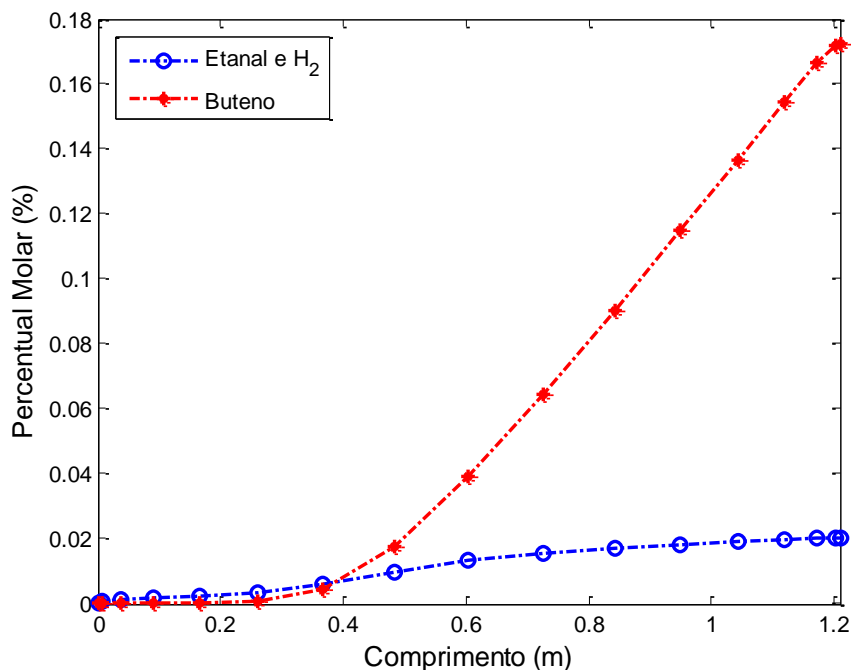


Figura 5.8 - Perfis estacionários de percentuais molares em base seca - configuração contracorrente.

Para fins de comparação, foram dispostas na Tabela 5.2 as conversões de etanol, as percentagens molares de eteno em base seca e as seletividades de eteno, na saída do reator, para ambas as configurações de troca térmica avaliadas.

Tabela 5.2 – Conversão de etanol, percentagem molar de eteno em base seca e seletividade de eteno na saída do reator.

Variáveis	Correntes Paralelas	Contracorrente
Conversão de Etanol (%)	93,9	98,8
Percentagem molar de eteno em base seca (%)	93,4	98,6
Seletividade de eteno (%)	99,1	99,6

Diante dos resultados apresentados, é possível afirmar que a configuração de troca térmica em contracorrente é mais apropriada para o processo de desidratação de etanol a eteno nas condições operacionais avaliadas. Isso se deve à maior conversão de etanol e à maior produção de eteno observada na saída do reator. Além disso, a

seletividade para eteno foi maior, o que, mesmo que em pequenas proporções, demonstrou que a configuração em contracorrente tem maior propensão à formação de eteno em relação aos produtos secundários do que a configuração com correntes paralelas. As temperaturas acima de 400°C, atingidas ao final do reator na configuração em contracorrente, possibilitaram que a reação de desidratação de etanol ocorresse em maior proporção. Na configuração em correntes paralelas, não foram observadas temperaturas acima de 400°C, faixa na qual, segundo a literatura pesquisada, a reação tem preeminência a acontecer.

Estes resultados contribuem para a sugestão de uma configuração térmica para aplicações práticas. Muitos estudos consideram a temperatura da camisa de aquecimento constante, contudo, em processos reais, essa pode ser uma condição difícil de se alcançar. A simulação deste processo com comportamento dinâmico de troca de calor, com fluxos em correntes paralelas e em contracorrente, ainda não foi explorada na literatura, de modo que esses resultados mostram as principais características da operação de um reator de desidratação de etanol, além da melhor forma de operação, nessas condições operacionais.

Os resultados das simulações foram comparados com trabalhos encontrados na literatura, para avaliar se os mesmos estão condizentes com os obtidos experimentalmente em processos semelhantes, na presença do mesmo catalisador.

Kagymanova *et al.* (2011) realizaram experimentos em escala piloto da reação de desidratação de etanol sob o catalisador a base de alumina em reator tubular. Ao reator foi acoplado um termostato para manter a temperatura do meio em um valor determinado. Para a temperatura do termostato fixada em 393°C, foi obtida uma conversão de etanol de 91,3% e percentagem molar de eteno em base seca de 98,5%.

Comparando estes resultados com os do presente trabalho, observa-se que para a troca térmica com correntes paralelas, na qual a temperatura ficou mais próxima da faixa de 393°C, foi obtido na simulação uma conversão de etanol 2,6% maior, contudo, com uma percentagem molar de eteno produzido menor em 5,1%. Isso indica que, apesar do processo em avaliação neste trabalho estar propiciando uma maior conversão do reagente, produtos secundários estão sendo produzidos em maior proporção do que no estudo de Kagymanova *et al.* (2011).

Já para a temperatura do termostato fixada em 423°C, Kagymanova *et al.* (2011) obtiveram uma conversão de etanol de 99,1% e percentagem molar de eteno em base seca de 99,0%. Comparando com o processo simulado com a troca térmica em

contracorrente, em que a temperatura esteve mais próxima de 423°C, observa-se diferenças menores que 0,5% nos resultados. Com base nessas comparações, é possível observar que o processo simulado apresentou resultados em acordo com os obtidos experimentalmente em condições semelhantes.

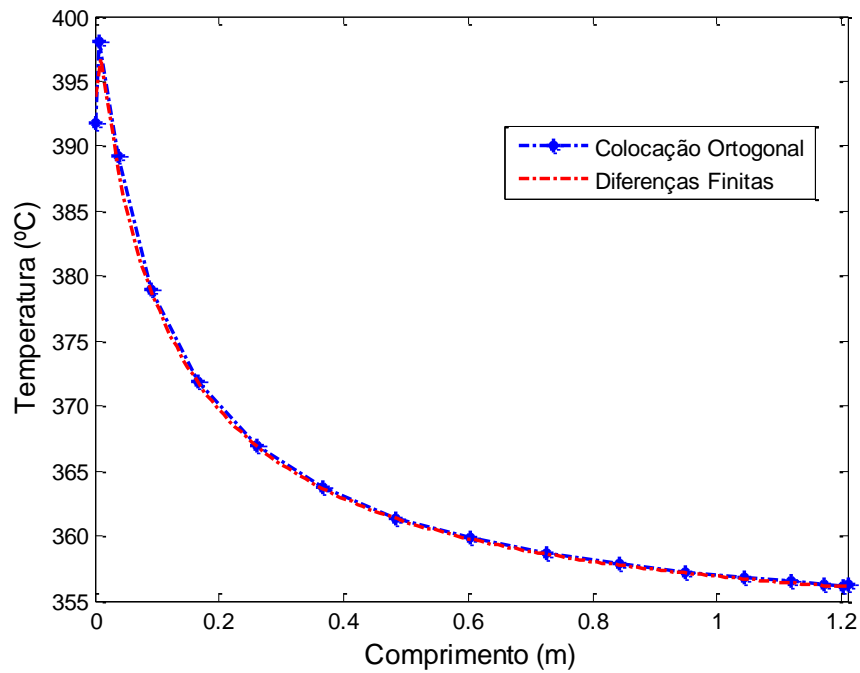
Phung *et al.* (2015) avaliaram o desempenho do catalisador alumina, entre outros, para a reação de desidratação de etanol com formação de eteno, em um reator tubular em escala de bancada. Os autores obtiveram, na temperatura de operação de 350°C, uma conversão de etanol de 100% e seletividade de eteno em torno de 98,5%. Em outro estudo, Phung e Busca (2015) também avaliaram a conversão de etanol e a seletividade de eteno para a reação de desidratação de etanol, em reator tubular em escala de bancada, porém, em temperaturas mais elevadas. Em torno de 450°C, obtiveram a conversão de 100% e seletividade de eteno de 98,9%.

Comparando estes resultados com os da Tabela 5.2, observa-se que apesar da conversão obtida pelos autores supracitados ter sido completa, a conversão obtida na configuração contracorrente não é muito inferior. Além disso, deve-se levar em conta a diferença entre as escalas dos reatores, o que torna as pequenas diferenças nas conversões justificáveis. Observa-se também que as seletividades de eteno, obtidas em ambas as configurações de troca térmica, foram levemente maiores.

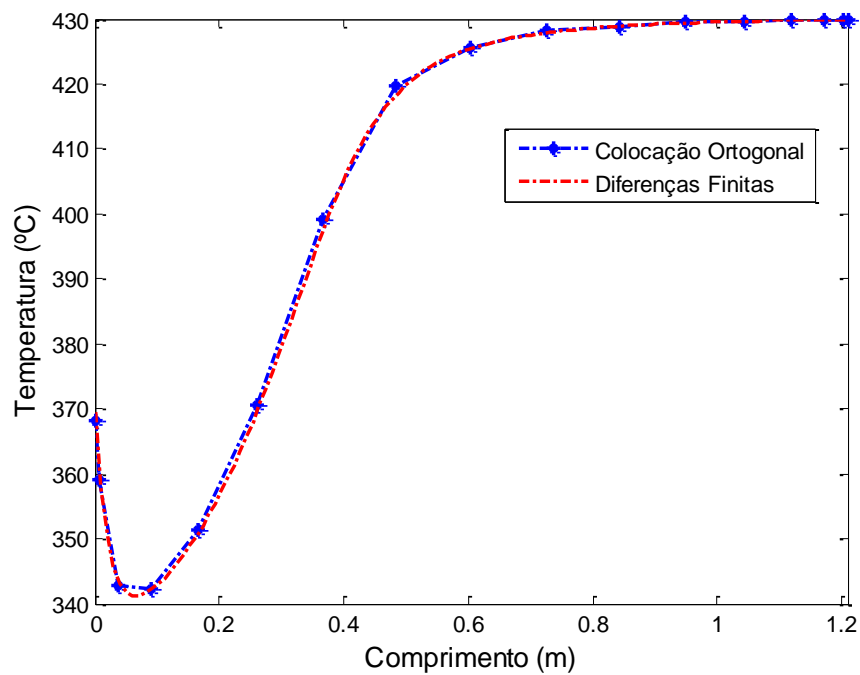
Diante das comparações realizadas, pode-se concluir que o processo simulado no presente trabalho alcança conversões de etanol e produção de eteno em proporções condizentes com as obtidas experimentalmente na presença do catalisador alumina. Assim, apesar das pequenas diferenças observadas, os resultados permitem afirmar que o modelo implementado foi validado.

5.3. Análise da Consistência da Solução do Modelo

Para verificar a solução do modelo pelo método da colocação ortogonal, o mesmo também foi discretizado e resolvido pelo método das diferenças finitas. Na Figura 5.9, encontra-se uma comparação entre os perfis axiais estacionários da temperatura do reator obtidos por meio dos dois métodos. Como pode ser observado, a solução por diferenças finitas não apresentou diferenças significativas em relação à solução com a colocação ortogonal.



(a)



(b)

Figura 5.9 - Perfis axiais da temperatura do reator pelos métodos da colocação ortogonal e de diferenças finitas para as configurações: (a) correntes paralelas e (b) contracorrente.

Para a solução pelo método das diferenças finitas, foram utilizadas quantidades de pontos que permitiram alcançar uma solução convergente. Maiores quantidades de pontos de discretização não levaram a mudanças perceptíveis nos perfis de

temperatura do reator. Na Tabela 5.3 são apresentados a quantidade de pontos de discretização e o tempo de simulação para ambos os métodos. Como se observa, o tempo de simulação e a quantidade de pontos necessários para uma solução convergente no método das diferenças finitas é consideravelmente maior do que para a colocação ortogonal, ressaltando a maior eficiência que este método possui.

Tabela 5.3 – Quantidade de pontos de discretização e tempo de simulação para a solução do modelo por colocação ortogonal e diferenças finitas.

Variáveis	Correntes Paralelas		Contracorrente	
	Colocação Ortogonal	Diferenças Finitas	Colocação Ortogonal	Diferenças Finitas
Pontos de Discretização	17	130	17	120
Tempo de Simulação (s)	2,2	56,2	7,1	219,4

Desse modo, pode-se verificar que a solução proposta é numericamente consistente, uma vez que a solução alcançada com a técnica das diferenças finitas não apresentou diferenças consideráveis em relação à obtida por meio da colocação ortogonal. Logo, pode-se afirmar que todas as análises realizadas com a solução proposta são válidas, uma vez que são, de fato, uma aproximação do diferencial do problema original.

5.4. Análise de Sensibilidade Paramétrica

Durante esta etapa do trabalho, avaliou-se a influência que os seguintes parâmetros exerciam sobre a temperatura do reator: velocidade de escoamento da mistura reacional no reator (v_f), velocidade de escoamento do fluido térmico (v_v) e temperatura de alimentação do fluido térmico (T_{vf}). Estes parâmetros foram analisados para observar o efeito que a camisa térmica tem sobre o reator e, também, para observar comportamentos que auxiliariam na aplicação do controle.

Os coeficientes de sensibilidade paramétrica adimensionais foram calculados em função da posição axial, conforme a Equação 4.56, e estão relacionados na Tabela

5.4, para ambas as configurações de troca térmica. É possível observar que, para ambas as configurações de troca térmica, o valor absoluto do coeficiente de sensibilidade paramétrica é consideravelmente maior para perturbações na temperatura de alimentação do fluido térmico. Dentre os parâmetros avaliados, a velocidade de escoamento do fluido térmico apresentou menor influência sobre a temperatura do reator.

Tabela 5.4 – Coeficientes de Sensibilidade Paramétrica.

z (m)	S_i , correntes paralelas			S_i , contracorrente		
	V_f	V_v	T_{vf}	V_f	V_v	T_{vf}
0,0000	-0,0376	0,0051	0,4685	-0,1024	0,0637	0,4471
0,0073	-0,0440	0,0100	0,7502	-0,1985	0,1099	0,7647
0,0379	-0,0932	0,0359	0,8216	-0,3874	0,1947	1,2877
0,0918	-0,1453	0,0686	0,8815	-0,5262	0,2606	1,7655
0,1666	-0,1823	0,0906	0,9366	-0,7286	0,3588	2,6176
0,2593	-0,2132	0,1072	1,0148	-1,0932	0,5363	4,4008
0,3662	-0,2335	0,1179	1,0717	-1,1094	0,5427	5,4128
0,4829	-0,2526	0,1277	1,1282	-0,4254	0,2092	3,4179
0,6045	-0,2647	0,1340	1,1686	-0,1527	0,0748	2,3023
0,7261	-0,2766	0,1399	1,2029	-0,0335	0,0170	1,8570
0,8428	-0,2839	0,1438	1,2295	-0,0427	0,0207	1,8239
0,9497	-0,2909	0,1473	1,2486	0,0032	-0,0011	1,6672
1,0424	-0,2952	0,1495	1,2653	-0,0203	0,0097	1,7170
1,1172	-0,2990	0,1514	1,2745	0,0066	-0,0030	1,6300
1,1711	-0,3011	0,1525	1,2834	-0,0079	0,0037	1,6651
1,2017	-0,3022	0,1530	1,2856	-0,0004	0,0002	1,6409
1,2090	-0,3023	0,1531	1,2867	0,0024	-0,0011	1,6327

Além disso, observou-se que para a configuração com correntes paralelas, os valores absolutos dos coeficientes de sensibilidade aumentam próximo à saída do reator. Já para a configuração em contracorrente, o valor absoluto do coeficiente aumenta continuamente até atingir um valor máximo na posição de 0,3662 m do eixo axial, passando a decrescer ao se aproximar da saída do reator. Logo, pode-se inferir que

ao se distanciar das alimentações da mistura reacional e do fluido térmico, maior é o efeito da variação propagada pelas mudanças nos parâmetros.

Com o objetivo de observar mais apropriadamente o efeito que os parâmetros possuem sobre o perfil estacionário de temperatura, foram realizadas perturbações positivas e negativas de 5% nos valores dos parâmetros. Os perfis obtidos após as perturbações foram comparados com aquele alcançado com os valores nominais.

Na Figura 5.10 estão dispostos os perfis de temperatura do reator, para a configuração com correntes paralelas, após perturbações na temperatura de alimentação do fluido térmico (T_{vf}), na velocidade de escoamento do fluido térmico (v_v) e na velocidade de escoamento da mistura reacional (v_f), respectivamente. Os sinais “+” e “-” na legenda representam as perturbações positivas e negativas sobre os parâmetros.

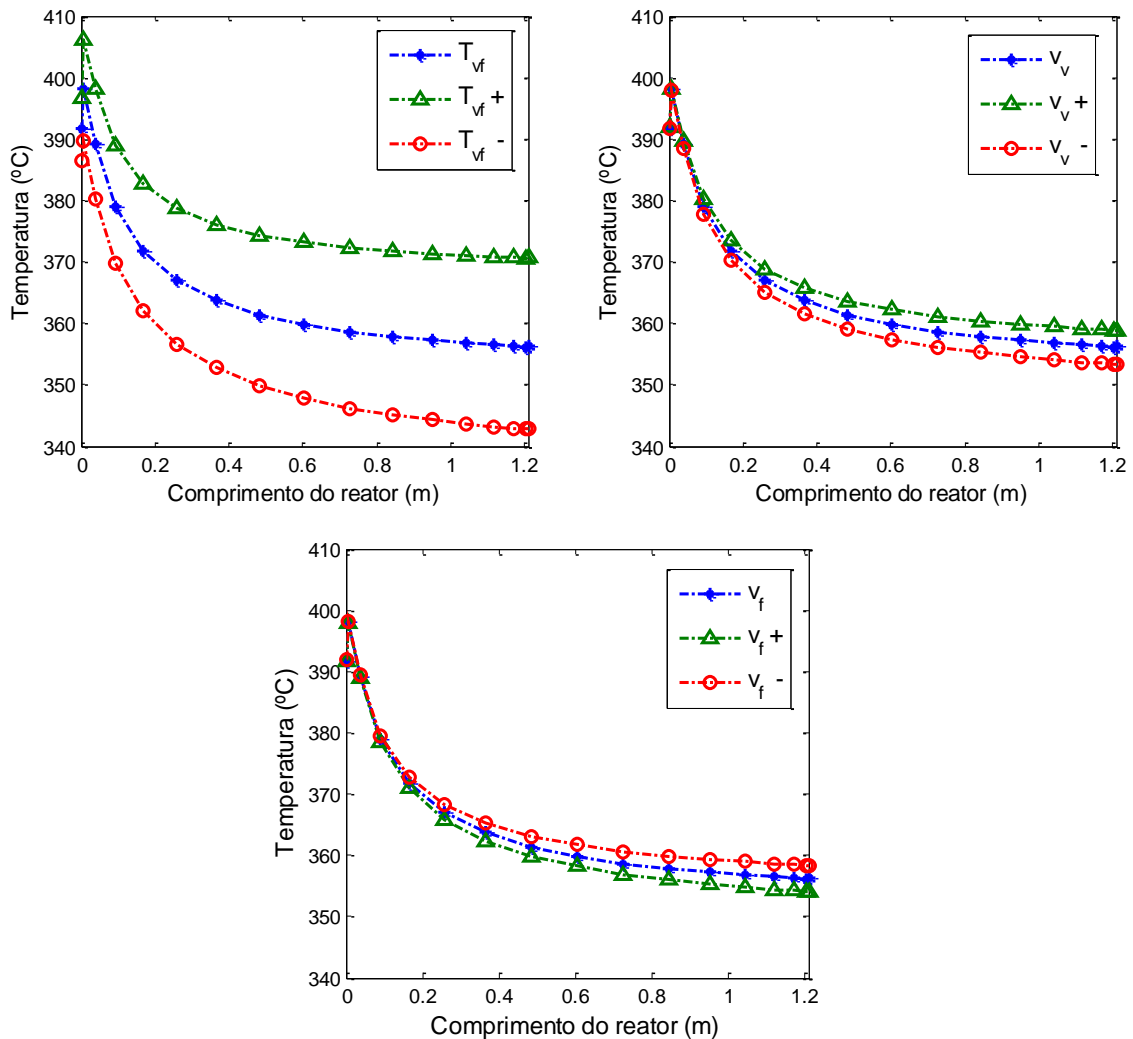


Figura 5.10 - Perfis de temperatura após perturbações - correntes paralelas.

Observa-se que ao aumentar em 5% (21,5°C) a temperatura de alimentação do fluido térmico, todo o perfil de temperatura do reator sofre um aumento considerável. No início do reator se observa um aumento de cerca de 5°C, até chegar a um acréscimo de 14,5°C na saída do reator, em relação ao perfil sem perturbações. A perturbação negativa também gera diferenças de temperatura da mesma ordem de grandeza, porém com sinal oposto.

Ao aumentar em 0,15 m/s a velocidade do fluido térmico, a temperatura do reator sofre um aumento irrisório inicialmente. A diferença se amplifica continuamente, até alcançar 2,6°C a mais na saída do reator. Decréscimos da mesma ordem são observados com uma perturbação negativa no parâmetro. O efeito, contudo, é o oposto com as perturbações na velocidade de escoamento da mistura reacional. Com a perturbação positiva de 0,015 m/s, a temperatura do reator decresce, e vice-versa. Essa característica evidencia que a elevação da velocidade do fluido térmico aumenta a quantidade de calor transferida ao reator. Isso ocorre porque uma maior velocidade do fluido leva ao aumento do coeficiente de transferência de calor por convecção. Por outro lado, quanto maior a velocidade da mistura reacional dentro do reator, menor é a capacidade do mesmo em absorver o calor fornecido. Além disso, quando o reagente permanece menos tempo no reator, menor é o tempo de contato com o leito catalítico e menor é a sua conversão.

Na Figura 5.11, observam-se os efeitos de variações nos parâmetros sobre o perfil de temperatura do reator, quando utilizada a configuração em contracorrente.

Ao aumentar a temperatura de alimentação do fluido térmico, além de se observar o aumento da temperatura no perfil como um todo, é importante observar que a temperatura do ponto de mínimo se eleva em 18°C. Esse fator é muito importante, pois quanto menor a temperatura do ponto frio, maior a tendência de ocorrer a reação paralela de formação de éter etílico. Além disso, quanto maior a temperatura do fluido aquecedor, mais rapidamente a temperatura do reator fica constante na saída. Como se observa na curva com o menor valor de T_{vf} , a temperatura do reator não chega a se manter constante no final do mesmo. Outra característica importante é que ao diminuir o valor de T_{vf} em apenas 5% (21,5°C), a queda de temperatura no meio do reator (na posição de 0,4829 m) chega a um máximo de 62°C.

As variações nas velocidades de fluido térmico e da mistura reacional ocasionaram mudanças consideráveis apenas na primeira metade do reator. Mais especificamente, ocorrem alterações na temperatura do ponto frio próximo à entrada do reator

e na posição a partir da qual a temperatura passa a ficar uniforme. Com maior velocidade do fluido térmico, a temperatura do ponto frio aumenta e maior é a faixa na qual a temperatura se mantém mais constante. Por outro lado, a velocidade da mistura reacional leva ao comportamento inverso.

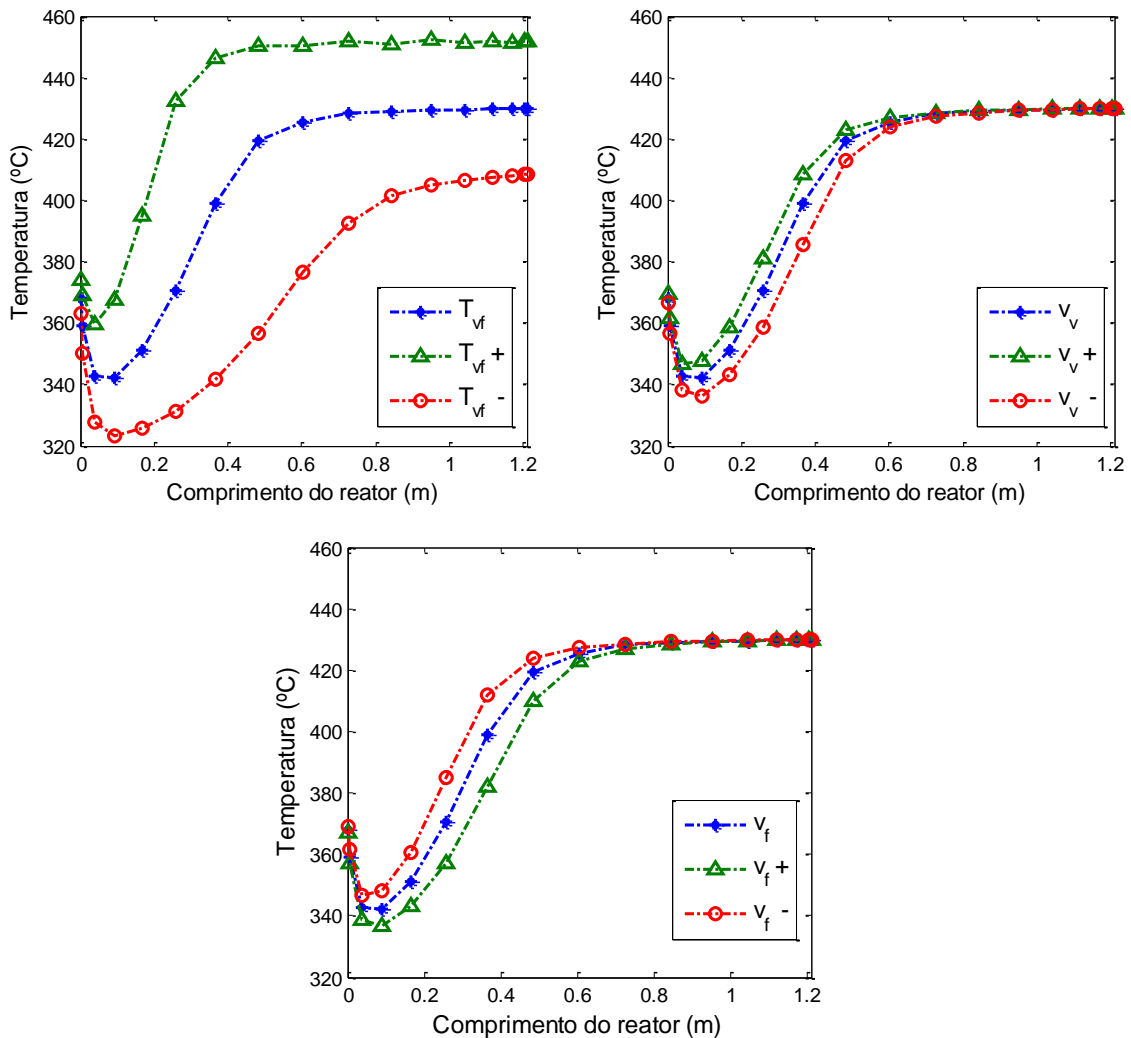


Figura 5.11 - Perfis de temperatura após perturbações - contracorrente.

Com o objetivo de observar os efeitos combinados dos parâmetros operacionais relacionados ao fluido de aquecimento, para ambas as configurações de troca térmica, foram traçados os perfis de temperatura da Figura 5.12, com perturbações positivas e negativas de 5% em T_{vf} e v_v . Pela Figura 5.12, é possível constatar que perturbações de mesma magnitude percentual na temperatura de alimentação do fluido térmico de fato ocasionam em diferenças mais marcantes no perfil de temperatura do reator. Na configuração em contracorrente também se nota que, para menores valores de T_{vf} , a velocidade do fluido térmico proporciona maiores alterações no perfil de temperatura

do reator, do que quando utilizados valores de T_{vf} elevados. Além disso, variações de 5% nos parâmetros, mesmo combinadas, não são o suficiente para levar o reator a uma condição termicamente instável.

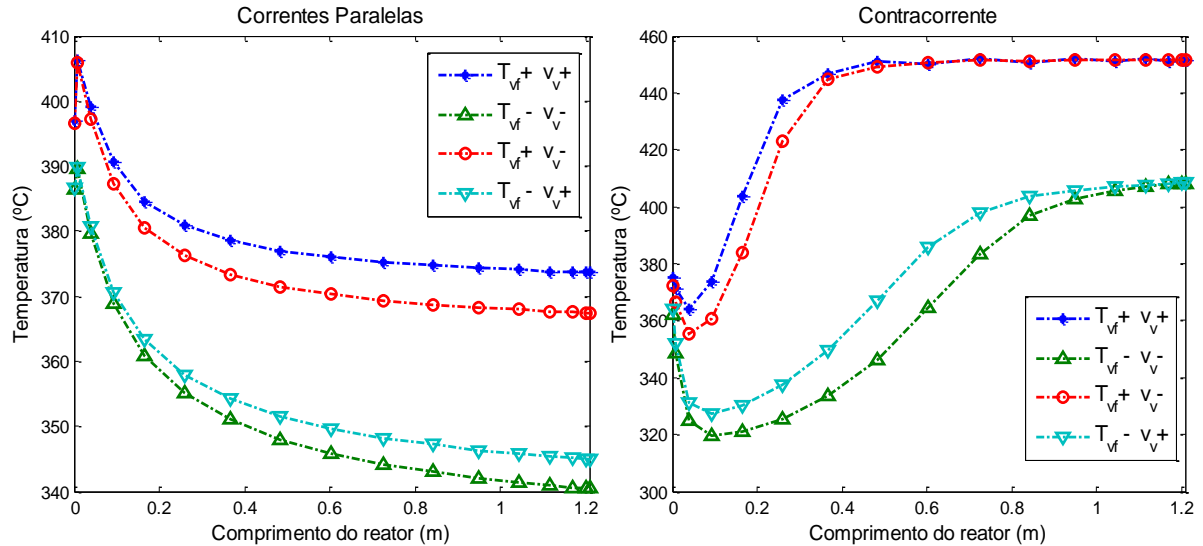


Figura 5.12 - Efeitos combinados de perturbações nos parâmetros.

É possível observar pelos perfis de temperatura das Figuras 5.10 a 5.12, que os mesmos estão em acordo com os coeficientes de sensibilidade calculados, tanto no que se refere aos parâmetros que possuem maior influência sobre a temperatura do reator, quanto nas regiões do reator que são mais sensíveis às mudanças nos parâmetros.

Quanto aos processos reacionais, ao aumentar a velocidade e a temperatura de alimentação do fluido térmico, são alcançadas maiores conversão de etanol e seletividade de eteno, devido ao aumento da temperatura do reator. Ao aumentar a velocidade do escoamento dentro do reator, o efeito contrário é alcançado. Logo, torna-se possível modificar esses parâmetros para alcançar condições operacionais mais favoráveis, desde que respeitados os limites de estabilidade. Sabe-se também que o aumento excessivo da temperatura pode ocasionar o consumo de eteno para a formação de buteno, que não é um produto desejado nesse processo.

Os resultados obtidos pela análise da influência dos parâmetros operacionais permitiram verificar a consistência do modelo, de modo a observar que os mesmos influenciam a temperatura do reator conforme o esperado. Também foi visto que, apesar de a configuração em contracorrente garantir maior conversão de etanol, ela é mais sensível às perturbações sofridas nos parâmetros. Observou-se que a

temperatura de alimentação do fluido de aquecimento possui grande influência sobre o perfil de temperatura do reator, de modo que uma estrutura de controle que venha a reduzir os efeitos de perturbações nesse parâmetro é de grande importância para a estabilidade do processo. A velocidade do fluido de aquecimento, apesar de apresentar influência reduzida, é capaz de atuar principalmente na temperatura do ponto frio, condição mais crítica da operação.

5.5. Controle de Temperatura

Como foi discutido no tópico 5.2, a configuração de troca térmica em contracorrente se mostrou mais indicada para o processo de desidratação de etanol, nas condições avaliadas. Portanto, uma estratégia de controle de temperatura foi proposta para esta configuração.

Como observado na Figura 5.2, o perfil de temperatura do reator apresenta um ponto de mínimo próximo à entrada do mesmo. Essa região fria do reator leva ao favorecimento da formação de éter etílico, um produto indesejado. Além disso, é importante considerar que, do ponto de vista operacional, é mais simples operar com um perfil de temperatura com menor variação.

Assim, foi definida uma estratégia de controle, com o objetivo de não permitir que a temperatura da zona fria seja ainda menor quando o reator passar por perturbações indesejadas nas suas condições operacionais. Além disso, por meio de um teste servo, pretendeu-se encontrar uma condição operacional em que a temperatura da zona fria fosse mais elevada. Para controlar a temperatura nessa região, foi considerado que haveria um termopar na posição mais fria do reator (0,038 m), conforme previamente observado na Figura 5.2. Foi utilizada como variável manipulada a velocidade de escoamento do fluido térmico, uma vez que a mesma apresentou considerável influência sobre a temperatura do ponto frio.

5.5.1. Sintonia do Controlador

Para proceder com a sintonia do controlador PI pelo Método IMC (Controle por Modelo Interno), foi necessário realizar a identificação do processo, que consistiu em definir o

ganho estacionário e a constante de tempo do processo. Para isso, foi aplicado um degrau de +10% na velocidade de escoamento do fluido térmico (entrada – variável manipulada), e foi registrado o comportamento da temperatura do reator no ponto frio, a partir do estado estacionário anterior até atingir o novo.

A Figura 5.13 apresenta a resposta do sistema em malha aberta ao degrau na variável manipulada. É possível observar que o sistema leva em torno de 250 s para entrar no novo estado estacionário e que o mesmo se comporta como um sistema de 1ª ordem.

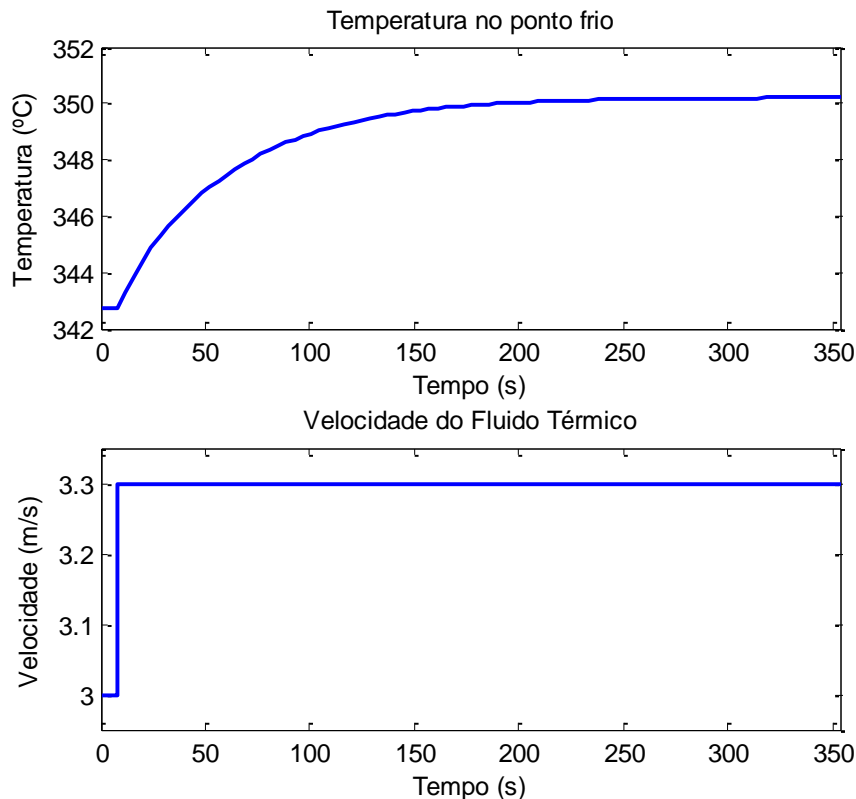


Figura 5.13 - Resposta do sistema em malha aberta a um degrau na velocidade do fluido térmico.

O ganho estacionário (K_E) foi calculado conforme a Equação 4.2. A constante de tempo do processo (τ_P), tempo que a resposta leva para atingir 63,2% do valor estacionário após um degrau na alimentação, foi de 51,95 s.

$$K_E = \frac{\Delta y}{\Delta u} = 24,96 \left(\frac{^\circ\text{C}}{\text{m/s}} \right) \quad (4.2)$$

Em que Δy é a variação na variável resposta e Δu é a variação na variável de entrada. Chien e Fruehauf (1990) apresentaram relações de sintonia para controladores PI e PID para modelos de processos usuais, com base no método de IMC. Considerando

o sistema de primeira ordem, sem tempo morto, o ganho proporcional e a constante de tempo integrativa foram calculados conforme as Equações 4.3 e 4.4.

$$K_C = \frac{\tau_P}{\tau_C K_E} \quad (4.3)$$

$$\tau_i = \tau_P \quad (4.4)$$

Em que τ_C é um parâmetro ajustável do controlador IMC.

Foi utilizado o critério de seleção do valor da constante τ_C proposto por Chien e Fruehauf (1990), o qual diz que $\tau_C < \tau_P$. Seguindo o critério, e por meio de um ajuste com base na resposta do controlador, definiu-se o valor de τ_C como 10,9 s.

5.5.2. Teste Servo e Teste Regulador

Inicialmente foi realizado o teste servo, no qual foram aplicados degraus no *set point* de temperatura do ponto frio, com o intuito de observar como o sistema se comporta quando houver a demanda de se mudar as condições operacionais.

Sendo de interesse do processo que a temperatura do ponto frio fosse maior, o *set point* foi variado do estado estacionário inicial (342,7°C) até o valor de 355°C. Como se observa na Figura 5.14, o controlador atuou para levar a variável controlada até o novo valor especificado, sem ocorrer oscilações de temperatura. Foi então aplicado mais um degrau positivo no *set point*, para avaliar se o controlador estaria apto para elevar ainda mais a temperatura do ponto frio do reator. Novamente, a atuação foi eficaz, levando a temperatura até o novo *set point* em cerca de 150 s.

Na Figura 5.15 estão apresentados os perfis de temperatura do reator antes (com o valor nominal de velocidade) e após a ação de controle do teste servo, para fins de comparação. Observa-se que ao elevar a temperatura do ponto frio para 370°C por meio da manipulação da velocidade do fluido térmico, o perfil de temperatura se eleva consideravelmente na primeira metade do reator. Esse comportamento segue o padrão dos resultados obtidos no tópico 5.3, onde foi mostrado que a velocidade do fluido térmico tem forte influência sobre a temperatura do ponto frio e na rapidez em que a temperatura se aproxima do valor atingido na saída do reator.

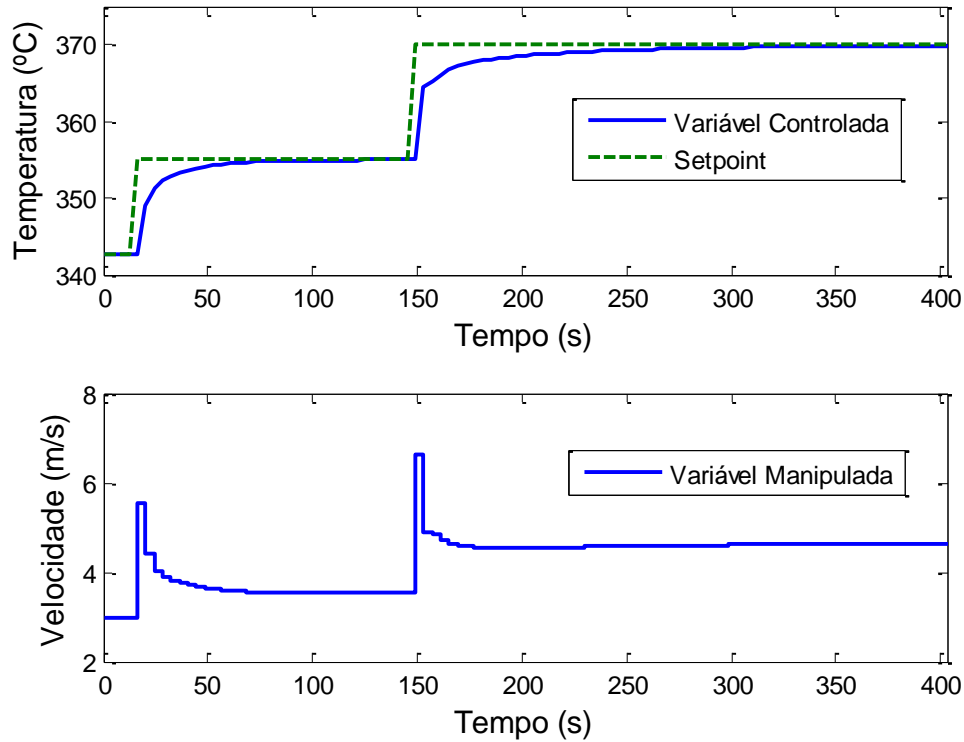


Figura 5.14 - Resposta da temperatura à degraus no *set point* (teste servo).

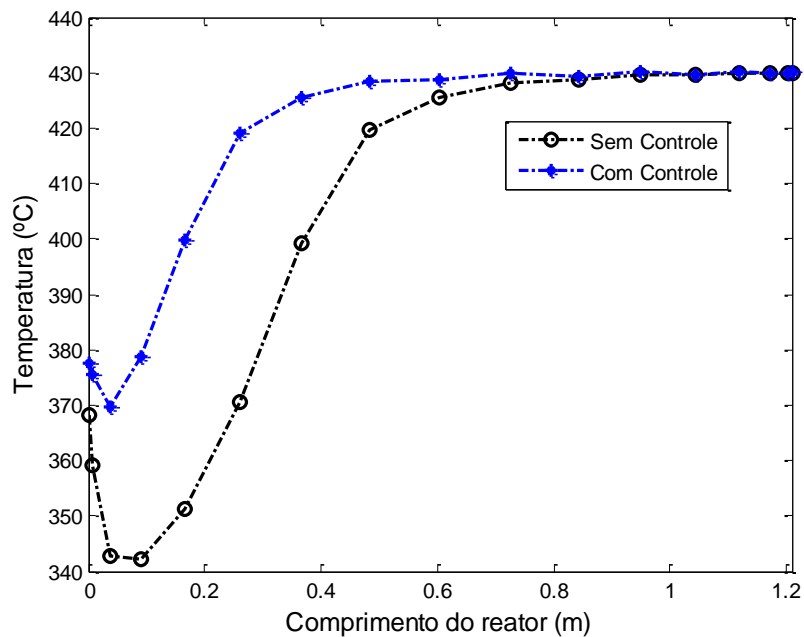


Figura 5.15 - Perfis de temperatura do reator antes e após a ação de controle.

Essa mudança no perfil de temperatura permitiu que já na posição de 0,3662 m do reator, por exemplo, a percentagem molar em base seca de eteno já fosse de 94,2%, enquanto que antes da atuação do controlador esse percentual era de 79,5%. Logo,

pode-se concluir que ao usar o teste servo para a definição de uma velocidade do fluido térmico que aumente a temperatura do ponto frio, é possível tornar o processo ainda mais eficiente. No caso do projeto de um reator, essa alteração permitiria construir um reator de menor comprimento, com capacidade de produção igual, reduzindo assim os custos do mesmo.

Um teste regulador também foi executado para avaliar a capacidade do controlador em manter a temperatura do ponto frio no *set point* após perturbações. Para isso, foi aplicado um degrau de -22°C na temperatura de alimentação do fluido térmico. O comportamento da temperatura no ponto frio, assim como a variação da variável manipulada podem ser observados na Figura 5.16. A perturbação foi realizada no tempo de 4 s e o *set point* foi mantido no valor do estado estacionário original.

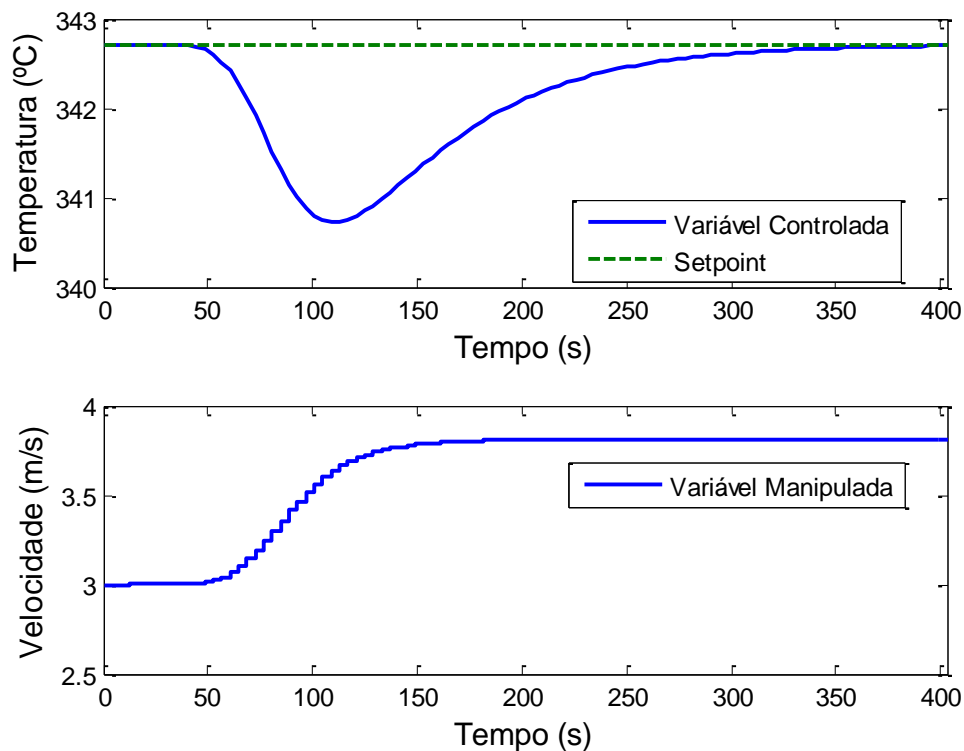


Figura 5.16 - Resposta do sistema a um degrau de -22°C na temperatura de alimentação do fluido térmico.

Pode ser observado que a ação de controle é capaz de devolver a temperatura do ponto frio ao *set point*. Apesar de a ação de controle no teste regulador ter sido mais vagarosa do que no teste servo, deve-se levar em conta a própria dinâmica do processo após a perturbação, que retarda o tempo para o equilíbrio do sistema.

Foi observado na Figura 5.11 que a temperatura do ponto frio cai para 328°C, em malha aberta, quando a temperatura de alimentação do fluido térmico sofre uma perturbação de cerca de -22°C. Com a atuação do controlador, por outro lado, a temperatura do ponto frio não se reduz para menos de 340,7°C. Logo, é possível afirmar que a estratégia de controle utilizada foi eficaz em minimizar o efeito da perturbação na temperatura de alimentação do fluido térmico e em manter a operação mais estável.

Com base nos resultados, foi possível concluir que o controlador PI foi eficaz para promover mudanças de *set point* e para minimizar o efeito de perturbações.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho, assim como sugestões para trabalhos futuros.

6.1. Conclusões

O estudo de reatores catalíticos de leito fixo é um tópico bastante abordado na literatura, desde as características gerais de operação, até as etapas de modelagem e simulação. Entre os processos reativos em reatores de leito fixo, o estudo da desidratação catalítica de etanol apresentou um grande crescimento nas últimas décadas, tanto pela forma alternativa de obtenção de produtos, como o eteno, como pelas características que tornam o processo menos agressivo ao meio ambiente, em relação aos processos mais convencionais. Pelo crescimento do número de plantas industriais do processo de desidratação de bioetanol, é esperado que nas próximas décadas essa rota alternativa seja ainda mais difundida, tornando-se mais relevante na produção mundial de eteno.

Dessa forma, estudos sobre a simulação da desidratação catalítica de etanol em reatores de leito fixo apresentam grande relevância para avaliar condições mais apropriadas para o alto desempenho do processo. O estudo das configurações de troca térmica no reator catalítico de leito fixo se mostrou importante para uma melhor performance do reator, principalmente pelo fato de não haver estudos sobre as configurações de troca térmica para este processo na literatura. As simulações indicaram que a configuração em contracorrente leva a maior conversão de etanol e maior produção de eteno nas condições operacionais avaliadas. Esses resultados são importantes, visto que para o projeto de reatores, a escolha da configuração de troca térmica apropriada pode aumentar a eficiência do processo.

A análise de sensibilidade paramétrica permitiu avaliar os efeitos que os parâmetros operacionais têm sobre o perfil de temperatura. Pôde-se concluir que, em geral, a temperatura de alimentação do fluido térmico exerce maior influência sobre o perfil de temperatura, enquanto as velocidades de escoamento da mistura reacional e do fluido

térmico influenciam em menor proporção o perfil axial de temperatura, com maiores alterações observadas nas regiões mais frias do reator.

O controle da temperatura do ponto frio, no processo com troca térmica em contracorrente, permitiu alcançar um melhor desempenho para o reator, auxiliando a manter as condições que favorecem a reação de formação de eteno. Ao manipular a velocidade do fluido térmico, foi possível elevar a temperatura do ponto frio, por meio da mudança do *set point*, o que acelera a conversão de etanol ao longo do eixo axial. Para o projeto de reatores isso se torna um fator muito relevante, pois permite que um reator menor, e menos custoso, seja operado com a mesma capacidade de produção. O controlador PI utilizado também foi capaz de reduzir consideravelmente o efeito que perturbações na temperatura de alimentação do fluido térmico teriam sobre o perfil de temperatura do mesmo, garantindo uma maior estabilidade para o processo.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se a implementação de modelos matemáticos mais simples (sem dispersão axial) e detalhado (considerando variações radiais e a heterogeneidade do sistema), para então comparar os resultados com aqueles obtidos para o modelo pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial estudado neste trabalho. Quanto ao modelo cinético do processo, sugere-se a contemplação da desativação catalítica da alumina, principalmente pela formação de coque, e a avaliação de que modo isso influencia na conversão de etanol e na produção de eteno. Além disso, pode-se prosseguir com a otimização do processo para encontrar condições ótimas de operação, que maximizem a produção de eteno e diminuam o consumo energético do processo. Sugere-se também a avaliação de configurações alternativas de troca térmica (combinações das direções de fluxo convencionais), para comparar se seus efeitos levam a resultados superiores aos obtidos com as configurações consideradas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M. M. **Emprego do Método de Resíduos Ponderados para Análise de Tubos**. 2005. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2005.

ANASTASOV, A. I. A study of the influence of the operating parameters on the temperature of the hot spot in a fixed bed reactor. **Chemical Engineering Journal**. v. 86, p. 287-297, fev. 2002.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BEJAN, A. **Transferência de Calor**. São Paulo: Edgar Blücher, 2004.

CARMO, R. W.; BELLOLI, R.; MORSCHBACKER, A. Polietileno Verde. **CETEA Informativo – Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 24, n. 1, 2012.

CHAVES, I. D. G.; LÓPEZ, J. R. G.; ZAPATA, J. L. G.; ROBAYO, A. L.; NIÑO, G. R. **Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering**. Springer International Publishing, 2015.

CHEN, G.; LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors. **Catalysis Today**, v. 125, p. 111-119, mar. 2007.

CHIEN, I. L.; FRUEHAUF, P. S. Consider IMC Tuning to Improve Controller Performance. **Chemical Engineering Progress**, v. 86, p. 33-41, 1990.

CHOOPUN, W.; JITKARNKA, S. Catalytic activity and stability of HZSM-5 zeolite and hierarchical uniform mesoporous MSU-SZSM-5 material during bio-ethanol dehydration. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 368-378, 2016.

COKER, A. **Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants**, 4ª ed., v. 2. Gulf Professional Publishing, 2010.

COSTA, T. C. **Método de Galerkin Tradicional com Computação Algébrica**. 2013. 98f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Matemática) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville, 2013.

DA ROS, S. **Produção de Eteno a partir de Etanol Utilizando Aluminas**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems: Distribution of residence times. **Chemical Engineering Science**, v. 2, p. 1-13, 1953.

EIGENBERGER, G. Fixed Bed Reactors. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. vol. B.4. Weinheim, Alemanha: VCH-Verlag, 1992. p. 199-238.

FAN, D.; DAI, D. J.; WU, H. S. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. **Materials**, v. 6, p. 101-115, 2013.

FARSI, M.; ESLAMLOUEYAN, R.; JAHANMIRI, A. Modeling, simulation and control of dimethyl ether synthesis in an industrial fixed-bed reactor. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, p. 85-94, jan. 2011.

FILEK, U.; KIRPSZA, A.; MICEK-ILNICKA, A.; LALIK, E.; BIELANSKI, A. Ethanol conversion over cesium-doped mono- and bi-cationic aluminum and gallium $H_3PW_{12}O_{40}$ salts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 407, p. 152-162, out. 2015.

FINLAYSON, B. A. Packed Bed Reactor Analysis by Orthogonal Collocation, **Chemical Engineering Science**, v. 26, pp. 1081-1091, 1971.

FRAUHAMMER, J.; EIGENBERGER, G.; HIPPEL, L. v.; ARNTZ, D. A new reactor concept for endothermic high-temperature reactions. **Chemical Engineering Science**. v. 54, n. 15-16, p. 3661-3670, jul. 1999.

FRAZER, R. A.; JONES, W. P.; SKAN, S. W. Approximations to functions and to the solutions of difference equations. **Gt. Brit. Aero. Res. Council Reut and Memo**, v.. 1, p. 517-549, 1937.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B.; DE WILDE, J. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.

GARCÍA, J.; ANAYA, G. F.; VILLAMIL, F. D. V. V.; QUINTERO, A. R. Interpolated Control of a Fixed-Bed Reactor with Cold-Shot Cooling. **Chemical Engineering Communications**, v. 196, p. 1262-1277, 2009.

GOMES, M. R. **Conversão Catalítica de Etanol sobre Carvões Activados**. 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2013.

GUDEKAR, K. G. **Modeling, Control and Optimization of Fixed Bed Reactors**. 157 f. Tese (Doutorado) – Graduate Faculty of Texas Tech University, Lubbock, 2002.

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

HUANG, D.; WUNSCH, D.C.; LEVINE, D.S.; JO, K., **Advanced Intelligent Computing Theories and Applications**, Springer Verlag NY, New York, 2008.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 4044-4098, 2006.

ICIS. GPCA: Ethylene continues expansion in 2012. **ISIS Chemical Business**, 22 nov. 2012. Disponível em: <<http://www.icis.com/resources/news/2012/11/22/9617145/gpca-ethylene-continues-expansion-in-2012/>>. Acesso em: 13 abr. 2016.

ICIS. US daily ethylene production up 5.1% for Nov. **ISIS News**, 8 jan. 2016. Disponível em: < <http://www.icis.com/resources/news/2016/01/08/9959125/us-daily-ethylene-production-up-5-1-for-nov/>>. Acesso em: 13 abr. 2016.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

IORDANIDIS, A. A. **Mathematical Modeling of Catalytic Fixed Bed Reactors**. 2002. 195 f. Tese (Doutorado) – University of Twente, Enschede, Holanda, 2002.

JESUS, J. M. **Modelagem Matemática de um Reator de Leito Fixo Para A Síntese De Anidrido Ftálico e Controle utilizando Estratégias Convencionais e Lógica Fuzzy**. 2013. 226 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

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, p. 188-194, 2011.
KARAFYLLIS, I.; DAOUTIDIS, P. Control of hot spots in plug flow reactors. **Computers and Chemical Engineering**. v. 36, p. 1087-1094, fev. 2002.

LANA, L. D. M. **Convecção forçada transiente em regeneradores utilizando o método das linhas e volumes finitos**. 2011. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.

LEMOS, E. M. **Implementação dos métodos de resíduos ponderados por quadraturas gaussianas**. 2007. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2007.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2000.

LIMA, A. M. **Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio**. 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia – Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2010.

LIMA, A. M.; ASSIS, A. J.; HORI, C. E.; REIS, M. H. E.; MACHADO, A. E. H. Thermodynamic Analysis of Ethanol Dehydration to Ethylene through Equilibrium Constant Method Using Classic Thermodynamics and Quantum Chemistry. **International Review of Chemical Engineering**, v. 4, p. 466-473, 2012.

MAIA, J. G. S. S. **Modelagem e Simulação do Processo de Desidratação do Etanol**. 2015. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

MARCOLLA, R. F. **Investigação e Aplicação de Técnicas de Modelagem e Controle de Processos Baseadas em Redes Neurais com Ajuste em Linha Utilizando Algoritmos Genéticos**. 2005. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MAZZUCCO, M. M. **Introdução ao Controle de Processos Químicos – Aspectos Teóricos e Exemplos com GNU Octave**. 2009.

MIRANDA, H. V. de; SALARDANI, L. S. F.; ALBUQUERQUE, L. P.; VIEIRA, F. T.; DUTRA, J. C. S. Aplicação do Método de Colocação Ortogonal para Simulação de Reator Tubular de Leito Fixo. In: ENCONTRO NACIONAL DE MODELAGEM COMPUTACIONAL, 19, 2016, João Pessoa. **Anais do XIX Encontro Nacional de Modelagem Computacional**, 2016. p. 788-794.

MORAIS, E. R. **Modelagem e Simulação de Reatores Catalíticos de Leito Fixo: Avaliação de Diferentes Configurações para o Fluido Refrigerante**. 2004. 180 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MORAIS, E. R. **Modelagem e Análise de Reatores Catalíticos de Leito Fixo**. 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MOREIRA, E. F. P. **Evolução e Perspectivas do Comércio Internacional de Açúcar e Álcool**. 2007. 188 f. Tese (Doutorado em Ciências Sociais) – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo, 2007.

PHUNG, T. K.; BUSCA, G. Ethanol dehydration on silica-aluminas: Active sites and ethylene/diethyl ether selectivities. **Catalysis Communications**, v. 68, p. 110-115, jul. 2015.

PHUNG, T. K.; HERNÁNDEZ, L. P.; BUSCA, G. Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts: Effect of tungsta addition on catalytic behaviour of titania and zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 180-187, jan. 2015.

PHUNG, T. K.; HERNÁNDEZ, L. P.; LAGAZZO, A.; BUSCA, G. Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. **Applied Catalysis A: General**, v. 493, p. 77-89, mar. 2015.

PINTO, J C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em problemas de Engenharia Química**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

RAHIMPOUR, M. R.; POURAZADI, E. A comparison of hydrogen and methanol production in a thermally coupled membrane reactor for co-current and counter-current flows. **International Journal of Energy Research**, v. 35, n. 10, p. 863-882, ago. 2011.

RIVERA, D. M.; MORARI, M.; SKOGESTAD, S. Internal Model Control. 4. PID Controller Design. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 25, p. 252-265, 1986.

RODRIGUES, V. F. **Critérios de Estabilidade para Reatores de Leito Fixo**. 1994. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

SADOOGHI, P.; RAUCH, R. Pseudo heterogeneous modeling of catalytic methane steam reforming process in a fixed bed reactor. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 11, p. 46-51, mar. 2013.

SALARDANI, L. S. F.; MIRANDA, H. V. de; DA SILVA, W. B.; DUTRA, J. C. S. Aplicação de Filtro de Partículas no Processo de Hidroformilação. In: ENCONTRO NACIONAL DE MODELAGEM COMPUTACIONAL, 19, 2016, João Pessoa. **Anais do XIX Encontro Nacional de Modelagem Computacional**, 2016. p. 1328-1337

SCHWAAB, M.; ALBERTON, A. L.; FONTES, C. E.; BITTENCOURT, R. C.; PINTO, J. C. Modeling of Methane Reformers – Modeling of the Industrial Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 48, n. 21, p. 9376-9382, nov. 2009.

SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A. **Process Dynamics and Control**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

SECCHI, A. R. **Modelagem e Simulação de Processos-Parte 1**. 1995. 199f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, 1995.

SILVA, C. H. F. **Modelagem e Aplicação de Técnicas de Controle Moderno a Sistemas Reguladores de Velocidade e Tensão de Máquinas Síncronas de Pequenas Centrais Hidrelétricas**. 2002. 198 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2002.

SILVA, J. B. **Hidrodinâmica da Fluidização de Biomassa e Inertes em Leito Fluidizado**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SKOGESTAD, S. Simple Analytic Rules for Model Reduction and PID Controller Tuning. **Journal of Process Control**, v. 13, p. 291-309, 2003.

SOARES, R. B. **Estudo da Destilação Extrativa Salina em Coluna Recheada para a Produção de Etanol**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

STANDER, B. F.; EVERSON, R. C.; NEOMAGUS, H. W. J. P.; VAN DER MERWE, A. F.; TIETZ, M. R. Sulphur trioxide decomposition with supported platinum/palladium on rutile catalyst: 2. Performance of a laboratory fixed bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40., n. 6, p. 2493-2499, fev. 2015.

TANNEHILL, J. C.; ANDERSON, D. A.; PLETCHER, R. H. **Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer**. 2ª ed. Washington: Taylor & Francis, 1997.

TOLEDO, E. C. V. **Modelagem, Simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo**. 1999. 337 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

TOLEDO, E. C. V. T.; MORAIS, E. R.; MELO, D. N. C.; MARIANO, A. P.; MEYER, J. F. C. A.; MACIEL FILHO, R. Suiting Dynamic Models of Fixed-Bed Catalytic Reactors for Computer-Based Applications. **Engineering**, v. 3, p. 778-785, 2011.

UNICA – União da Indústria da Cana de Açúcar. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=63>>. Acesso em: 12 abr. 2016a.

UNICA – União da Indústria da Cana de Açúcar. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/25950095920326811142/safra-2015-por-cento2F2016-no-centro-sul-deve-atingir-590-milhoes-de-toneladas-de-cana-processadas-por-cento2C-com-prioridade-para-a-producao-de-etanol/>>. Acesso em: 12 abr. 2016b.

VOTO. Braskem registra recorde de produção no RS. **VOTO - política e negócios**, 8 jan. 2016. Disponível em: <http://www.revistavoto.com.br/site/noticias_interna.php?id=6468&t=Braskem_registra_recorde_de_producao_no_RS>. Acesso em: 13 abr. 2016.

XIN, H; LI, X; FANG, Y.; YI, X.; HU, W.; CHU, Y.; ZHANG, F.; ZHENG, A.; ZHANG, H.; LI, X. Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 312, p. 204-215, abr. 2014.

YASARI, E.; SHAHROKHI, M.; ABEDINI, H. Modeling, Simulation and Control of a Tubular Fixed-bed Dimethyl Ether Reactor. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 24, p. 415-423, 2010.

ZAKI, T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 606-613, abr. 2005.

ZHANG, M.; YU, Y. Dehydration of Ethanol to Ethylene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 9505-9514, 2013.

ZHAO, H.; IERAPETRITOU, M. G.; RONG, G. Production planning optimization of an ethylene plant considering process operation and energy utilization. **Computers and Chemical Engineering**, v. 87, p. 1-12, abr. 2016.

ANEXO A – Parâmetros da Simulação

Tabela A.1 – Parâmetros Estruturais.

Parâmetros	Valor	Unidade
Massa específica do catalisador - ρ_s	500	kg.m ⁻³
Concentração mássica do catalisador - \hat{C}_{cat}	209,08	kg.m ⁻³
Diâmetro do catalisador - d_{cat}	3x10 ⁻³	M
Comprimento do catalisador - L_{cat}	5,5x10 ⁻³	M
Comprimento do leito - L	1,209	M
Diâmetro do leito - d	4,077x10 ⁻²	M
Porosidade do leito - ε	0,5072	-

Fonte: Maia (2015).

Tabela A.2 – Parâmetros Operacionais.

Parâmetros	Valor	Unidade
Temperatura de alimentação - T_f	380*	°C
Temperatura de alimentação do fluido térmico - $T_{v,f}$	430*	°C
Temperatura inicial - T_0	380*	°C
Temperatura inicial do fluido térmico - $T_{v,0}$	380*	°C
Pressão no reator - P	121590	Pa
Velocidade da mistura reacional do reator - v_f	0,3*	m/s
Velocidade do fluido térmico - v_v	3,0*	m/s
Fração mássica de etanol na alimentação - $w_{1,f}$	0,96	-
Fração mássica de etanol inicial - $w_{1,0}$	0,96	-
Fração mássica de água na alimentação - $w_{3,f}$	0,04	-
Fração mássica de água inicial - $w_{3,0}$	0,04	-
Frações mássicas alimentadas de outros componentes	0,00	-
Frações mássicas iniciais de outros componentes	0,00	-

Fonte: Maia (2015), modificado pelo autor.

Tabela A.3 – Parâmetros Cinéticos.

Reações j	1	2	3	4	5
$k_{0j,D}$	$4,4 \times 10^2$	$6,4 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^2$	$2,3 \times 10^6$	$9,8 \times 10^{-5}$
Ea_j ($J.mol^{-1}$)	147700	101000	138400	135000	113700

Fonte: Kagyrmanova *et. al* (2011).

Tabela A.4 – Parâmetros fluidodinâmicos.

Parâmetros	Valor	Unidade
$D_{0,M}$	3×10^{-2}	$m^2.s^{-1}.Pa.K^{-1,5}$
$k_{0,H}$	4×10^{-1}	$W.m^{-1}.K^{-1,5}$
U	1200*	$W.m^{-2}.K^{-1}$

Fonte: Maia (2015), modificado pelo autor.

Tabela A.5 – Parâmetros termodinâmicos das espécies químicas.

Parâmetros	Etanol	Eteno	Água	Éter etílico	Etanal	Hidrogênio	Buteno
Massa molar (kg.mol ⁻¹) x10 ³	46,06844	28,05316	18,1528	74,1216	44,05256	2,01588	56,10632
1º coef. da C_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) α_i	27,091	32,083	33,933	35,979	34,140	25,399	24,915
2º coef. da C_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻²) β_i	1,1055x10 ⁻¹	-1,4831 x10 ⁻²	-8,4186 x10 ⁻³	2,8444 x10 ⁻¹	4,0020 x10 ⁻²	2,0178 x10 ⁻²	2,0648 x10 ⁻¹
3º coef. da C_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻³) γ_i	1,0957 x10 ⁻⁴	2,4774 x10 ⁻⁴	2,9906 x10 ⁻⁵	-1,2673 x10 ⁻⁶	1,5634 x10 ⁻⁴	-3,8549 x10 ⁻⁵	5,9828 x10 ⁻⁵
4º coef. da C_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻⁴) δ_i	-1,5046 x10 ⁻⁷	-2,3766 x10 ⁻⁷	-1,7825 x10 ⁻⁸	-1,0128 x10 ⁻⁷	-1,6445 x10 ⁻⁷	3,1880 x10 ⁻⁸	-1,4166 x10 ⁻⁷
Entalpia molar da espécie (J.mol ⁻¹) $\Delta\bar{H}^\circ_{i,T_0}$	-235100	52260	-241820	-252200	-166190	0	-130
Entalpia molar da espécie (Pa.s ⁻¹) $\Delta\bar{G}^\circ_{i,T_0}$	-168490	68150	-228600	-122300	-128860	0	71300

Fonte: Atkins e Jones (2001) e Coker (2010).