



**11ª Jornada Científica e  
Tecnológica do IFSULDEMINAS**

**& 8º Simpósio de  
Pós-Graduação**

## **ESTUDO DO PROCESSO CATALÍTICO MTO (METHANOL-TO-OLEFINS) EM MICRORREATORES: implementação e verificação da modelagem cinética**

**Eduardo A. MARTINS<sup>1</sup>; Harrson S. SANTANA<sup>2</sup>; João L. SILVA JR.<sup>3</sup>**

### **RESUMO**

Olefinas leves (eteno, propeno e butenos) fazem parte dos principais produtos utilizados na indústria química, sendo seu consumo crescente a cada ano. Esse insumo pode ser obtido pelo processo MTO (*Methanol-to-Olefins*). O presente trabalho buscou desenvolver um modelo matemático capaz de prever as principais características do processo MTO. Para isso, utilizou a técnica numérica de fluidodinâmica computacional (CFD). Os resultados do modelo fluidodinâmico com cinética acoplado (modelo matemático) foram verificados através do comportamento dos produtos formados em um reator de leito fixo. Os resultados foram comparados com dois casos de estudos de Zhuang et al. (2012) e Zhuang et al. (2016). Concluiu-se que um novo modelo cinético deve ser proposto de maneira a minimizar a formação de coque (C<sub>6</sub>) desde que sua presença diminui o rendimento do processo de obtenção de olefinas leves.

#### **Palavras-chave:**

*Olefinas leve; Processo MTO; CFD; Modelo matemático.*

### **1. INTRODUÇÃO**

O aumento na variedade dos produtos químicos resulta na necessidade de plantas industriais mais flexíveis, que possam produzir desde pequenas quantidades para o uso em testes até grandes volumes de produção (BIERINGER et al., 2013). Sendo assim, engenheiros optaram por utilizar ferramentas de uma área da ciência chamada microfluídica por causa do seu potencial de aplicação no desenvolvimento e otimização de processos químicos. Nesta área, o uso de microdispositivos se destaca devido a possibilidade da utilização de módulos com diversos microrreatores operando continuamente em paralelo visando aumentar a capacidade produtiva, oferecendo oportunidades para intensificação de processos e diferentes riscos de investimentos (VENVIK e YANG, 2017).

Um dos produtos químicos com crescente demanda são as Olefinas. A partir da reação catalítica utilizando metanol eles podem ser obtidos. Mas um dos grandes problemas enfrentados nessa reação é a formação de coque, uma vez que o aumento desse subproduto altera o rendimento da reação. Portanto, utilização de microrreatores para obtenção de Olefinas apresenta-se promissora devido ao fácil controle. Entretanto, o design desses microrreatores é um problema adicional que pode ser estudado pela fluidodinâmica computacional (CFD).

---

1 Aluno de Iniciação Científica, IFSULDEMINAS – Campus Pouso Alegre. E-mail: eng2016eduardo@gmail.com.

2 Colaborador externo. FEQ/UNICAMP E-mail: harrison.santana@gmail.com.

3 Orientador, IFSULDEMINAS – Campus Pouso Alegre. E-mail: joao.lameu@ifsuldeminas.edu.br.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Um microleito fixo de diâmetro 1 mm e 5 mm de comprimento foi simulado utilizando o software ANSYS® CFD. O modelo matemático foi fundamentado nas seguintes considerações: Escoamento laminar, permanente em condições isotérmicas; reação química ocorre na fase gasosa, abordagem de 7 lumps, conforme o modelo cinético de Lu et al. (2016) detalhado abaixo; Propriedades termodinâmicas: as propriedades foram calculadas pelo software, considerando o modelo do gás ideal. A reação MTO foi considerada segundo modelo cinético de 7-lumps descrita por Lu et al. (2016) que pode ser resumida pela Figura 1:

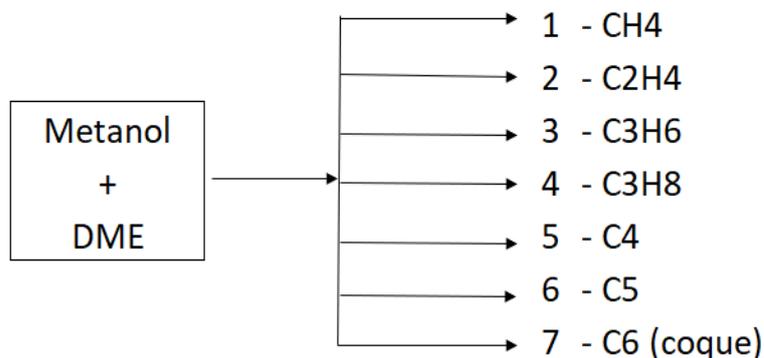


Figura 1. Esquema dos 7 lumps de Lu et al. (2016).

A taxa de reação segue o modelo 7-lumps descrita por Lu et al. (2016). Ou seja, são descritas sete taxas de reações. De forma genérica, a fonte de massa devido a reação é dada por:

$$S_{C_n} = \frac{1}{n} k_i \varphi_i \rho_{cat} C_{MeOH} M_{C_n} \quad (1)$$

Sendo  $n$  o número de carbonos da espécie formada,  $k_i$  a constante de taxa de reação correspondente ao *lump* da espécie  $i$  em L/gcat.s,  $\varphi_i$  é a função de desativação do catalisador devido a deposição de coque,  $\rho_{cat}$  é a massa específica do catalisador igual a 1500 kg/m<sup>3</sup>,  $C_{MeOH}$  é a concentração molar do metanol, em mol/L,  $M_n$  é a massa molar da espécie  $i$ , em g/mol.

A função de desativação do catalisador  $\varphi_i$  ocorre devido a formação de coque e é calculada por:

$$\varphi_i = \frac{\exp(-\alpha_i \omega_c)}{1 + 9 \exp(2 \cdot (\omega_c - 7,8))} \quad (2)$$

Sendo  $\alpha_i$  o parâmetro cinético de desativação do catalisador devido à contribuição do *lump*  $i$ ,  $\omega_c$  é a fração mássica do coque, os parâmetros cinéticos  $k_i$  e  $\alpha_i$  são listados em Lu et al. (2016) para a faixa de temperatura usual do processo MTO. O modelo cinético foi acoplado às equações da continuidade, de Navier-Stokes e massa das espécies, na qual a Eq. 1 foi considerada .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dois casos de estudo foram simulados para verificação do modelo matemático: Caso A: por meio do experimento de Zhang et al (2018) que utilizou leito fluidizado no processo MTO, com alimentação 66,7% de metanol e restante de vapor d'água. Considerou-se a composição normalizada (desconsiderando as frações de água, metanol e dióxido de carbono) na saída do reator, conforme mostrado na Figura 2; Caso B: baseado no experimento de Zhuang et al (2012) utilizando leito fixo com alimentação pura de metanol, o qual considerou composição normalizada na saída do reator conforme a Figura 3.

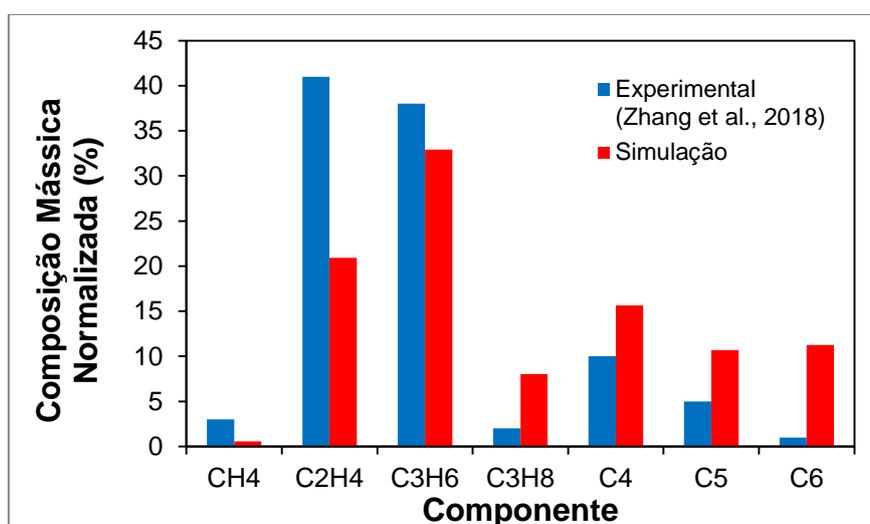


Figura 2. Composição normalizada dos hidrocarbonetos obtidos no processo MTO – caso A.

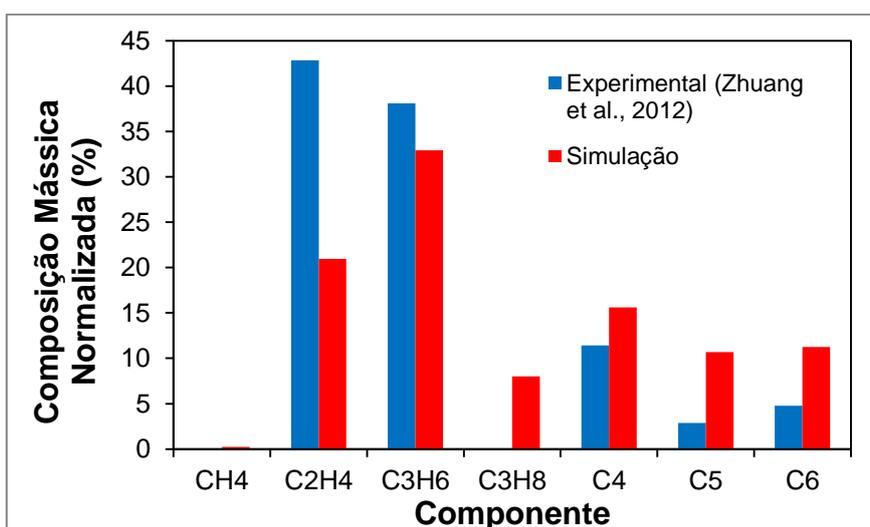


Figura 3. Composição normalizada dos hidrocarbonetos obtidos no processo MTO – caso B.

Observa-se pelos resultados das Figuras 2 e 3, propano ( $C_3H_8$ ) foi formado em maior quantidade no microreator quando comparado ao reator de leito fluidizado. Entretanto, em ambos os

casos, a modelagem do microreator alcançou composição mássica menor que a composição para reatores tradicionais em relação aos produtos de maior valor comercial, eteno ( $C_2H_4$ ) e propeno ( $C_3H_6$ ). As possíveis causas desse pequeno rendimento podem ser explicadas pela elevada presença de coque ( $C_6$ ), os quais obstruem os poros do reator, conseqüentemente, diminuem o contato superficial, causando desativação do catalisador.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos conclui-se que outros modelos cinéticos devem ser testados e validados com dados experimentais de forma a melhor representar o comportamento do reator em leito fixo. Os outros modelos devem, também, buscar maximizar a seletividade do processo para os hidrocarbonetos  $C_2H_4$  e  $C_3H_6$ , minimizando a formação de coque, sem causar interferência na produção dos compostos de alto valor comercial. Outro ponto a se destacar é que o microdispositivo atingiu composições de Olefinas leves consideráveis, mas que devem ser otimizados, uma vez que a intenção é aumentar a produção. Por fim, após validação do modelo, pode-se fazer o design do reator e, assim, ver qual o melhor formato do reator para o processo MTO.

#### AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem ao IFSULDEMINAS *Campus* Pouso Alegre e a FAPEMIG (Processo TEC-APQ-02144-17), e a FEQ/UNICAMP.

#### REFERÊNCIAS

BIERINGER, T.; BUCHHOLZ, S.; KOCKMANN, N. Future Production Concepts in the Chemical Industry: Modular – Small-Scale – Continuous. **Chemical Engineering & Technology**, 36, 900-910, 2013.

LU, B.; LUO, H.; LI, H.; WANG, W.; YE, M.; LIU, Z.; LI, J. Speeding up CFD simulation of fluidized bed reactor for MTO by coupling CRE model. **Chemical Engineering Science**, 143, 341-350, 2016.

VENVIK, H.J.; YANG, J. Catalysis in microstructured reactors: Short review on small-scale syngas production and further conversion into methanol, DME and Fischer-Tropsch products. **Catalysis Today**, 285, 135-146, 2017.

ZHANG, J.; LU, B.; CHEN, F.; LI, H.; YE, M.; WANG, W. Simulation of a large methanol-to-olefins fluidized bed reactor with consideration of coke distribution. **Chemical Engineering Science**, 189, 212-220, 2018.

ZHUANG, Y.Q.; GAO, X.; ZHU, Y.; LUO, Z. CFD modeling of methanol to olefins process in a fixed-bed reactor. **Powder Technology**, 221, 419-430, 2012.