11ª Jornada Científica e Tecnológica do IFSULDEMINAS & 8º Simpósio de Pós-Graduação

SIMULAÇÃO DO PROCESSO MTO EM MICRORREATOR DE PAREDE RECOBERTA

Gláucia F. MIRANDA[1]; Harrson S. SANTANA[2]; João L. SILVA JR.[3]

RESUMO

O processo MTO (Methanol-To-Olefins) é uma maneira promissora de converter gás natural ou outras fontes de carbono em produtos químicos de alto valor agregado, usando metanol como intermediário. Nos últimos anos, a microfluídica tem recebido grande atenção devido ao seu potencial de aplicação no desenvolvimento e otimização de processos químicos. Usualmente, operações com poucos segundos/minutos de tempo de residência em microdispositivos otimizados, resultam em altos índices de mistura entre os componentes químicos. Simulações com vazões entre 2,2 x 10^{-8} a 9,9 x 10^{-11} kg/s foram definidas, correspondentes a tempos de residência entre 45 – 10000 ms g/mL em um reator de parede recoberta. O modelo cinético de 7 lumps representou bem o padrão esperado de distribuição dos produtos. Microrreatores de parede recoberta apresentam uma alternativa viável para o processo MTO, no entanto, para tornar viável a produção em larga escala é necessário o escalonamento dos dispositivos, mantendo a eficiência da conversão.

Palavras-chave:
Olefinas, processo MTO, simulação numérica, microfluídica.

1. INTRODUÇÃO

A demanda de produtos químicos no cenário mundial atual é determinada pelos mercados globalizados voláteis, cada vez mais exigentes sobre a qualidade e a especificidade de produtos. O aumento na variedade dos produtos 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). Neste contexto, o uso de microdispositivos se destaca devido a possibilidade da utilização de módulos com diversos microrreatores operando continuamente em paralelo, como demonstrado em Barthe et al. (2008) e Bieringer et al. (2013). A manipulação de fluidos em canais de dimensões micrométricas, área da ciência denominada microfluidica, tem se destacado nos últimos anos como um novo campo com grande potencial de aplicações em diversas áreas. Fundamentado nisto, justifica-se o estudo da modelagem matemática do processo MTO (Methanol-To-Olefins) empregando a técnica CFD para a validação de modelos e o desenvolvimento de microrreatores otimizados.

1 Iniciação Científica, IFSULDEMINAS – *Campus* Pouso Alegre. E-mail: glauciamiranda1@hotmail.com
2 Colaborador Externo – Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. E-mail: harrison.santana@gmail.com
3 Orientador, IFSULDEMINAS – *Campus* Pouso Alegre. E-mail: joao.lameu@ifsuldeminas.edu.br.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia usada na análise numérica é fundamentada na aplicação Fluidodinâmica Computacional (CFD), em que esta fornece detalhes sobre todo o campo de escoamento, permitindo análises qualitativas e quantitativas deste. O software Ansys® CFD foi utilizado. Para validação do modelo matemático, a queda de pressão no microrreator será avaliada por comparação a correlações empíricas e/ou dados experimentais da literatura. Este foi fundamentado nas seguintes considerações: escoamento laminar, permanente em condições isotérmicas e isobáricas (queda de pressão muito baixa ao longo do microcanal); reação química heterogênea ocorre na superfície catalítica, conforme o modelo cinético de 7 lumps de Lu et al. (2016), adaptado para superfície catalítica. O sistema de equações de transporte é então composto pelas equações da continuidade, Navier-Stokes e balanço de massa das espécies químicas.

$$\nabla \cdot U = 0 \tag{1}$$

$$\rho\left(U \cdot \nabla U\right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 U + \rho g \tag{2}$$

$$\rho\left(U \cdot \nabla Y_i\right) = \rho D_{i-mix} \nabla^2 Y_i \tag{3}$$

Para considerar a transferência de massa devido às reações químicas a abordagem de sete agrupamentos (7-lumps) descrita por Lu et al. (2016) foi empregada.

No presente trabalho, apenas o metanol foi considerado como fonte de carbono para geração dos hidrocarbonetos (C_1-C_6+). De modo geral, a estequiometria das rotas de formação de hidrocarbonetos insaturados (alcenos) segue:

$$nCH_3OH \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \tag{4}$$

Com base nisto, r_i as taxas de reação de reação volumétricas, i.e., mol/m^3.s, são apresentadas abaixo:

$$r_{CH_4} = k_1 \varphi_1 C_{MeOH} \qquad r_{C_2H_4} = \frac{1}{2} k_2 \varphi_2 C_{MeOH} \qquad r_{C_2H_4} = \frac{1}{2} k_2 \varphi_2 C_{MeOH} \tag{5}$$

$$r_{C_2H_4} = \frac{1}{2} k_2 \varphi_2 C_{MeOH} \qquad r_{C_3H_6} = \frac{1}{3} k_3 \varphi_3 C_{MeOH} \qquad r_{C_3H_6} = \frac{1}{3} k_3 \varphi_3 C_{MeOH} \tag{6}$$

$$r_{C_3H_6} = \frac{1}{3} k_3 \varphi_3 C_{MeOH} \qquad r_{C_3H_8} = \frac{1}{3} k_4 \varphi_4 C_{MeOH} \qquad r_{C_3H_8} = \frac{1}{3} k_4 \varphi_4 C_{MeOH} \tag{7}$$

$$r_{C_3H_8} = \frac{1}{3} k_4 \varphi_4 C_{MeOH} \qquad r_{C_4} = \frac{1}{4} k_5 \varphi_5 C_{MeOH} \qquad r_{C_5} = \frac{1}{5} k_6 \varphi_6 C_{MeOH} \tag{8}$$

$$r_{Coque} = \frac{1}{6} k_7 \varphi_7 C_{MeOH} \qquad r_{MeOH} = -\left(\sum_{i=1}^{7} k_i \varphi_i\right) C_{MeOH} \qquad r_{H_2O} = \left(\sum_{i=1}^{7} k_i \varphi_i\right) C_{MeOH} \tag{9}$$

Em que k_i indica a constante de taxa de reação correspondente ao *lump* da espécie *i*, em L/gcat.s, φ_i é a função de desativação do catalisador devido a deposição de coque, C_{MeOH} é a

concentração molar do metanol, em mol/L.

As taxas de transferência de massa entre as espécies foram consideradas como condição de contorno na parede catalítica (z = 0), considerando a estequiometria das reações e a conversão da taxa de reação para as unidades coerentes com base na área superficial do catalisador (A_{cat}), considerada igual a 380,87 m^2/g (Xu et al., 2018). Têm-se então:

$$N_i\big|_{z=0} = \frac{r_i}{A_{cat}} M_i \tag{10}$$

Em que i é a espécie química e M_i a massa molar das espécies, kg/kmol.

Na simulação, dióxido de carbono foi considerado na mistura gasosa como restrição para o fechamento da fração mássica. Os hidrocarbonetos com 4 ou mais carbonos foram considerados como alcenos para determinação da massa molar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação do desempenho do microrreator de parede recoberta foi realizada com base no experimento de Zhuang et al. (2016) que utilizou um reator em leito fixo com alimentação de metanol puro, operando a uma vazão de 0,0087 kg/s a 698 K e pressão de 0,2 MPa. A simulação 4 vazões entre 2,2 x 10^{-8} a 9,9 x 10^{-11} kg/s foram definidas, correspondentes a tempos de residência entre 45 – 10000 ms g/mL, com o intuito de verificar a possibilidade de processamento eficiente em baixos tempos de residência. As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados preditos pelas simulações.

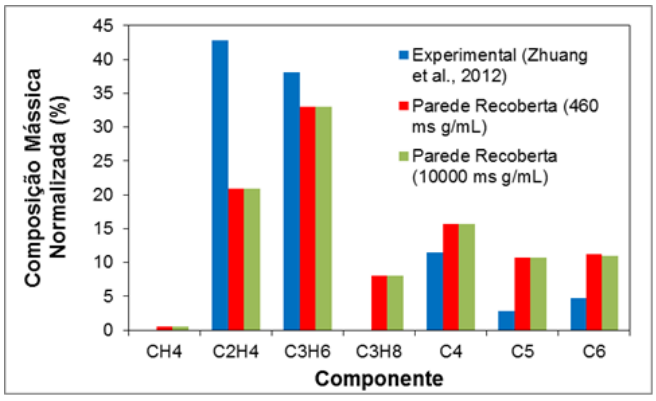

Figura 1. Composição normalizada (descontado a fração mássica de metanol e água).

Com base na Figura 1, para os dois diferentes tempos de residência usados, a composição mássica tem resultados muito próximos. Porém, para os componentes C_2H_4, C_5 e C_6, estes resultados apresentam valores distantes dos valores experimentais. E, para os componentes C_3H_6 e C_4, esses valores não apresentam grande distinção, mas mesmo assim não são coincidentes. Mesmo apresentando essa diferença, pode-se dizer que para os componentes citados, existe a possibilidade de processamento eficiente no microrreator. Pela Figura 2, a conversão do metanol aumenta com o

incremento do tempo de residência, bem como a formação dos hidrocarbonetos. A fração de coque formada chega ao máximo de 3% para o maior tempo de residência avaliado. Apesar da alta conversão do metanol (> 70%) para o tempo de residência de 10000 ms g/mL, a vazão operacional do dispositivo é muito baixa, necessitando de escalonamento e otimização.

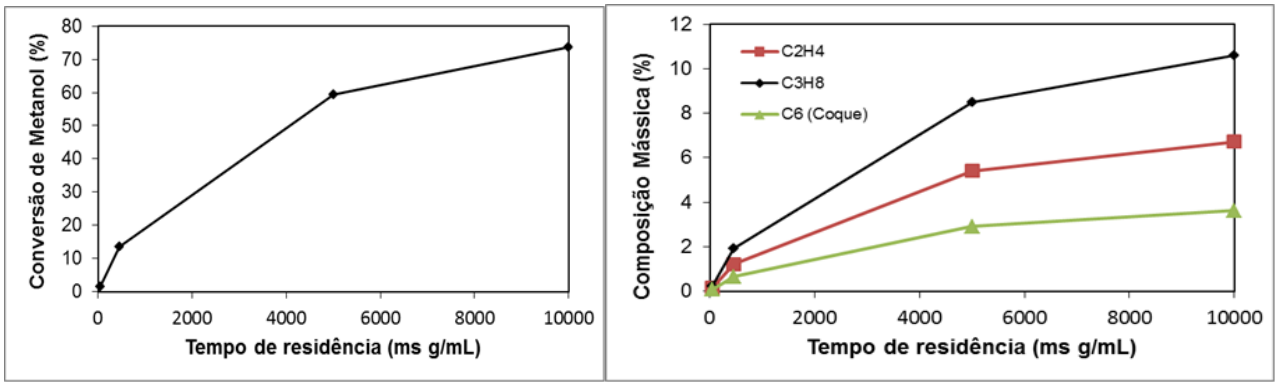

Figura 2. (a) Conversão do metanol no microreator de parede recoberta obtida da simulação; (b) Composição mássica dos hidrocarbonetos na saída do microreator obtidas da simulação.

4. CONCLUSÕES

O modelo cinético de 7 lumps representou bem o padrão esperado de distribuição dos produtos. Microrreatores de parede recoberta apresentam uma alternativa viável para o processo MTO, no entanto, para tornar viável a produção em larga escala é necessário o escalonamento dos dispositivos, mantendo a eficiência da conversão.

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 o IFSULDEMINAS *Campus* Pouso Alegre, a FAPEMIG (Processo TEC-APQ-02144-17) e a FEQ/UNICAMP.

REFERÊNCIAS

BARTHE, P.; GUERMEUR, C.; LOBET, O.; et al. Continuous Multi-Injection Reactor for Multipurpose Production – Part I. **Chemical Engineering & Technology**, 31, 1146-1154, 2008.

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.

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.