



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS MATHEUS FERRER DA SILVA

**ANÁLISE COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
DME A PARTIR DA DESIDRATAÇÃO DE METANOL, QUANTO À
PERFORMANÇAS DE CATALISADORES**

FORTALEZA

2023

LUCAS MATHEUS FERRER DA SILVA

ANÁLISE COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE DME
A PARTIR DA DESIDRATAÇÃO DE METANOL, QUANTO À PERFORMANCE DE
CATALISADORES.

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química do Centro de
Tecnologia da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial à obtenção do
grau de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Andréa da
Silva Pereira.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S581a Silva, Lucas Matheus Ferrer da.
Análise computacional do processo de produção de DME a partir da desidratação de metanol, quanto à performance de catalisadores / Lucas Matheus Ferrer da Silva. – 2023.
88 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Profa. Dra. Andréa da Silva Pereira.
1. DME. 2. H-mordenita. 3. γ -Al₂O₃. 4. Modelagem. 5. Reação de desidratação. I. Título.
CDD 660
-

LUCAS MATHEUS FERRER DA SILVA

ANÁLISE COMPUTACIONAL DA PERFORMANCE DE DIFERENTES
CATALISADORES PARA A REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE METANOL
PARA A FORMAÇÃO DE DME.

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química do Centro de
Tecnologia da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial à obtenção do
grau de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Andréa da
Silva Pereira.

Aprovada em 03/07/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dr.^a. Andréa da Silva Pereira (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João José Hiluy Filho

Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e as oportunidades as quais tive durante a vida até chegar na universidade e poder experimentar a excelsa formação fornecida pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

Em seguida, agradeço a minha família, principalmente aos meus pais Maria Ferrer e Francisco Cleiton, por terem feito de tudo para que eu estudasse mesmo tendo frequentado praticamente boa parte da minha educação no ensino público. Também manifesto gratidão à minha tia Ana Paula que durante muito tempo da minha graduação não deixou que eu me atrasasse para as aulas e um fraterno abraço à minha irmã Juliana.

Agradeço enormemente pela paciência e orientação da Prof^a.Dr^a. Andréa da Silva Pereira que gentilmente se disponibilizou para me ajudar nesse trabalho e gastou um tempo considerável sanando minhas dúvidas e me ajudando nos momentos de dificuldade durante o progresso do trabalho. Também manifesto um carinho ao Prof. Dr. João José Hiluy Filho pelos conselhos e conhecimento compartilhado, além de ter me norteado na escolha do tema deste presente trabalho.

Neste ponto, quero manifestar um abraço fraterno aos meus colegas de curso os quais me acompanharam durante esta jornada, Robson Ângelo, Leonardo Coelho, Pedro Mendes, Ítalo Gomes, Cícero Oberlando, Ari Barros, José Bezerra, José Victor e Vinicius Sousa. Aos meus colegas da Escola Piloto de Engenharia Química em especial João Vitor, Mario Vagner, Vitor Sampaio e Rennan Guthierrez. E sem esquecer, aos meus amigos da vida Thiago Thales, Edson Braga, Michael Araújo, Leonardo Braga, José Michael, Raquel Alves e Ariel Patrício.

E por fim, agradeço de todo coração aos professores que lá atrás me forneceram as bases para chegar até aqui: Marcelo Maia, Ludimila Carvalho, Péricles Nunes Pacheco, Isac Ferreira do Vale Neto e Maria José Cajazeiras Falcão.

*“Criaí ânimo; o pálido medo
deixai de lado. Tudo isso há de ser
recordado algum dia.” (Virgílio)*

RESUMO

O dimetil éter (DME) pode ser considerado um provável substituto para os combustíveis tradicionais, desta maneira, recebendo grande interesse industrial. Além disso, sua pequena toxicidade, alto número de octanas e boas propriedades inflamáveis, fazem o DME um forte candidato a substituto do gás liquefeito de petróleo (GLP). A síntese do DME pode ser obtida através de matérias-primas tais como: metanol, biomassa e gás de síntese. Das matérias-primas mencionadas, a obtenção do DME é possível por meio de duas rotas: a indireta e a direta. Na síntese indireta, a obtenção é realizada a partir de uma reação de desidratação do metanol em catalisadores sólidos acidificados, enquanto na síntese direta o DME é obtido diretamente do gás de síntese, a produção e desidratação do metanol ocorrem em um único reator e utilizando catalisadores bifuncionais. Neste trabalho, a síntese indireta do metanol foi avaliada computacionalmente em um reator tubular catalítico, utilizando dois catalisadores a saber H-mordenita e γ -Al₂O₃. Com a modelagem para o reator desenvolvida (cinética da reação, conservação da massa e energia), ambos os catalisadores foram testados com o objetivo de avaliar a sensibilidade das variáveis de saída (conversão e temperatura) frente a variação das condições operacionais. Comparativamente, a H-mordenita apresentou melhor desempenho, com conversão superior a γ -Al₂O₃ para mesmas condições de processo.

Palavras-chave: DME. H-mordenita. γ -Al₂O₃. Modelagem. Reação de desidratação.

ABSTRACT

Dimethyl ether (DME) can be considered a likely substitute for traditional fuels, thus receiving great industrial interest. In addition, its small toxicity, high octane count and good flammable properties make DME a strong candidate to substitute liquefied petroleum gas (LPG). The synthesis of DME can be obtained through raw materials such as methanol, biomass and synthesis gas. Of the raw materials mentioned, obtaining the DME is possible through two routes: indirect and direct. In indirect synthesis, the production is performed from a dehydration reaction of methanol in acidified solid catalysts, while in direct synthesis the DME is obtained directly from the synthesis gas, methanol production and dehydration occur in a single reactor and using bifunctional catalysts. In this work, the indirect synthesis of methanol was evaluated computationally in a tubular catalytic reactor, using two catalysts namely H-mordenite and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. With the modeling for the reactor developed (reaction kinetics, mass conservation and energy), both catalysts were tested in order to evaluate the sensitivity of the output variables (conversion and temperature) against the variation of operating conditions. Comparatively, H-mordenite presented better performance, with conversion superior to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for the same process conditions.

Keywords: DME. H-mordenite. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Modeling. Dehydration reaction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Emissões de NO _x , hidrocarbonetos sem metano (NHMC), CO e PM (material particulado- <i>particle matter</i>) gerados por motores regulados no Japão e DME.....	21
Figura 2- Fluxograma do processo de obtenção do dimetil éter via síntese indireta.....	24
Figura 3- Representação esquemática do reator resfriado.....	26
Figura 4- Crescimento do mercado do DME por região, 2018-2030.....	27
Figura 5- Esquema de um reator de leito fixo.	30
Figura 6- Representação diferencial para análise do balanço de energia de um reator tubular.....	42
Figura 7- Fluxograma da modelagem da reação.	47
Figura 8- Ambiente do website PlotDigitalizer.....	49
Figura 9- Perfil de composição ao longo do reator da reação de desidratação do metanol.	49
Figura 10- Conversão, queda de pressão e vazão volumétrica na reação do óxido de etileno.	50
Figura 11- Lei de velocidade do óxido de etileno.	51
Figura 12- Comparação entre os dados do artigo versus o modelo.....	53
Figura 13- Conversão e queda de pressão da reação do óxido de etileno (modelo).....	54
Figura 14- Lei de velocidade da reação do óxido de etileno (modelo).	54
Figura 15- Perfil de conversão ao longo do reator (H-mordenita).	56
Figura 16- Perfil de temperatura ao longo do reator (H-mordenita).	56
Figura 17- Perfil da fração molar ao longo do reator (H-mordenita).	57
Figura 18- Perfil da conversão ao longo do reator (H-mordenita).	58
Figura 19- Perfil de temperatura ao longo do reator.	58
Figura 20- Perfil da conversão e queda de pressão ao longo do reator (H-mordenita). .	59
Figura 21- Perfil da fração molar ao longo do reator (H-mordenita).	59
Figura 22- Perfil da conversão ao longo do reator (γ -Al ₂ O ₃).	61
Figura 23- Perfil de temperatura ao longo do reator (γ -Al ₂ O ₃).	61
Figura 24- Perfil da fração molar ao longo do reator (γ -Al ₂ O ₃).	62
Figura 25- Perfil da conversão ao longo do reator (γ -Al ₂ O ₃).	63
Figura 26- Perfil da temperatura ao longo do reator γ -Al ₂ O ₃	63
Figura 27- Perfil da conversão e queda de pressão ao longo do reator (γ -Al ₂ O ₃).	64
Figura 28- Fração molar ao longo do reator (γ -Al ₂ O ₃).	64
Figura 29- Temperatura de entrada versus conversão.	66

Figura 30 - Temperaturas de saída para diferentes temperaturas de entrada a cada comprimento de reator.....	67
Figura 31- Perfil da pressão de entrada versus a conversão.....	68
Figura 32- Pressão de saída versus pressões de entrada para cada comprimento.	69
Figura 33- Perfil da conversão versus número de tubos.....	70
Figura 34- Pressão de saída para cada comprimento do reator.	71
Figura 35- Perfil da conversão versus vazão molar.....	72
Figura 36- Pressão de saída versus vazão molar para cada comprimento do reator.	73
Figura 37- Temperatura de entrada versus conversão.....	74
Figura 38- Temperaturas de saída para diferentes temperaturas de entrada a cada comprimento de reator.....	75
Figura 39- Perfil da pressão de entrada versus a conversão.....	76
Figura 40- Pressão de saída versus pressões de entrada para cada comprimento.	77
Figura 41- Perfil da conversão versus número de tubos.....	78
Figura 42- Pressão de saída para cada comprimento do reator.	79
Figura 43- Perfil da conversão versus vazão molar.....	80
Figura 44- Pressão de saída versus vazão molar para cada comprimento do reator.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação entre as propriedades físicas do DME e GLP.	20
Tabela 2- Propriedades do dimetil éter.....	20
Tabela 3- Potencial de aquecimento global do DME e outros compostos.	22
Tabela 4- Parâmetros do catalisador H-mordenita.	25
Tabela 5- Parâmetros do catalisador γ -Al ₂ O ₃	25
Tabela 6- Preços do dimetil éter.	28
Tabela 7- Constantes e valores para a análise da reação catalítica.....	39
Tabela 8- Pontos obtidos do artigo.	52
Tabela 9- Análise quantitativa entre o modelo e os dados retirados do artigo.....	53
Tabela 10- Comparação entre a referência e o modelo.	55
Tabela 11- Comparativo entre as frações molares de saída sem e com os efeitos da queda de pressão.	60
Tabela 12 - Comparativo entre as frações molares de saída sem e com os efeitos da queda de pressão.....	65
Tabela 13- Comparativo entre as conversões de saída sem e com os efeitos da queda de pressão.	65

LISTA DE SÍMBOLOS

A_C	área da seção transversal (m^2)
C_P	capacidade calorífica ($J/molK$)
D_p	diâmetro da partícula (m)
F	vazão molar ($kmol/h$)
G	velocidade superficial mássica (kg/m^2s)
H	entalpia (J/mol)
H°	entalpia de formação padrão (J/mol)
P	pressão (Pa)
R	constante dos gases ideais ($J/molK$)
r'_A	lei de velocidade em termos de massa de catalisador
r_A	lei de velocidade em termos de volume
T	temperatura (K)
T_a	temperatura do fluido refrigerante (K)
T_R	temperatura de referência (K)
U	coeficiente global de transferência de calor (W/m^2K)
U	velocidade superficial (m/s)
V	volume (m^3)
X	conversão
Y	fração molar do componente
z	comprimento (m)

Letras gregas

α	coeficiente de queda de pressão em termos de massa de catalisador
ρ	massa específica
ε	variação volumétrica
ϕ	porosidade
μ	viscosidade cinemática (kg/m*s)
π	constante matemática
ν	coeficiente estequiométrico
Θ	fração molar de alimentação em relação ao reagente limitante

Subscritos

MeOH	Metanol
DME	dimetil éter
H ₂ O	água
eq	equilíbrio químico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
1.2. JUSTIFICATIVAS	17
1.3. OBJETIVOS	17
1.3.1. <i>Objetivo geral</i>	17
1.3.2. <i>Objetivos específicos</i>	17
1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. DIMETIL ÉTER	19
2.2. PRINCIPAIS USOS	22
2.3. SÍNTESE DIRETA	23
2.4. SÍNTESE INDIRETA.....	23
2.5. CATALISADORES	25
2.6. REATOR TUBULAR RESFRIADO	26
2.7. MERCADO.....	27
2.8. PREÇO.....	28
3. MODELAGEM.....	29
3.1. BALANÇO MATERIAL	29
3.2. CATALISADORES	32
3.2.1 <i>H-mordenita</i>	32
3.2.1. Lei de velocidade	32
3.2.1.1. Constantes cinéticas e de equilíbrio	32
3.2.1.2. Estequiometria	33
3.2.1.3. Conversão no equilíbrio	36
3.2.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	37
3.2.2.1. Lei de velocidade	37
3.2.2.2. Constantes de cinéticas:	37
3.2.2.3. Constantes de equilíbrio:.....	38
3.2.2.4. Estequiometria:	39
3.2.2.5. Conversão no equilíbrio	40
3.3. QUEDA DE PRESSÃO	41
3.4. BALANÇO DE ENERGIA	42
4. METODOLOGIA.....	46
4.1. SIMULAÇÃO	46
4.1.1. <i>Algoritmo</i>	46
4.1.2. <i>Método numérico</i>	47

4.2.	VALIDAÇÃO INDIRETA	48
4.2.1.	<i>Catalisador H-mordenita</i>	48
4.2.2.	<i>Queda de pressão no reator</i>	50
4.3.	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	51
5.	RESULTADOS	52
5.1.	RESULTADOS DA VALIDAÇÃO INDIRETA.	52
5.1.1.	<i>Catalisador H-mordenita</i>	52
5.1.2.	<i>Queda de pressão</i>	53
5.2.	<i>H-mordenita</i>	55
5.3.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	60
5.4.	RESULTADOS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	65
5.4.1.	<i>Catalisador (H-mordenita)</i>	65
5.4.1.1.	Temperatura.....	65
5.4.1.2.	Pressão	67
5.4.1.3.	Número de tubos.....	69
5.4.1.4.	Vazão	71
5.4.2.	<i>Catalisador ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)</i>	73
5.4.2.1.	Temperatura.....	73
5.4.2.2.	Pressão	75
5.4.2.3.	Número de tubos.....	77
5.4.2.4.	Vazão.....	79
6.	CONCLUSÃO.....	82
7.	SUGESTÕES	83
	REFERÊNCIAS	84
	ANEXO- PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SUBSTÂNCIAS.....	87
	ANEXO- VALIDAÇÃO INDIRETA H-MORDENITA	89

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo tem como função apresentar a situação estudada neste trabalho. De modo que seja estabelecido a relevância do tema e que os principais objetivos sejam atingidos.

1.1. Considerações iniciais

A função do projeto de um processo químico é se apropriar da química fundamentada em uma escala de bancada e dimensioná-la para um processo industrial eficiente e seguro, o qual produza grandes quantidades de um produto utilizável.

No começo do século vinte aconteceu uma efervescência na atividade dos projetos de processos químicos. Petróleo e gás natural se tornaram a principal fonte de energia assim como matérias-primas para produtos de base. A larga variedade de hidrocarbonetos os quais estão presentes no petróleo ou aqueles que são produzidos em refinarias pelos processos de reforma e craqueamento fornecem matérias-primas baratas e energia para a indústria química.

Esse desenvolvimento em ritmo acelerado, trouxe como consequência a presença de substâncias na atmosfera antes sequer imaginadas na história antropológica. O que faz a humanidade buscar alternativas de fontes de energia mais limpas a longo prazo.

À medida que os processos químicos avançaram a passos largos, a tecnologia acompanhou concomitantemente esse progresso. Dispondo de ferramentas computacionais para a modelagem de processos que antes sequer seriam possíveis, sem primeiramente realizar uma etapa no laboratório, por conseguinte um teste em escala piloto, e por fim, alcançar a escala industrial. A utilização de ferramentas computacionais proporciona um primeiro contato para averiguar se um determinado processo é qualificado tecnicamente e economicamente, sem precisar dispor de quantidades onerosas de capital.

1.2. Justificativas

O presente trabalho tem como objetivo estudar a reação de desidratação do metanol para a obtenção de dimetil éter o qual se mostra bastante promissor como fonte de energia limpa, seja ela utilizada em meios de transporte ou como gás de cozinha domiciliar. Estuda-se o desempenho dessa reação em dois catalisadores: H-mordenita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o objetivo de verificar qual deles é mais vantajoso para essa operação. Analisando como as condições operacionais influenciam no processo e considerando os efeitos da queda de pressão os quais são consideráveis quando se trabalha com sistemas particulados.

1.3. Objetivos

1.3.1. *Objetivo geral*

O objetivo geral do presente trabalho é estudar as leis de velocidades de dois catalisadores distintos, H-mordenita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gamma-alumina), respectivamente, avaliando os efeitos da temperatura e da queda de pressão em ambos, simulando a conversão obtida nas condições de processo, com apoio do ambiente computacionalmente Jupyter Notebook utilizando a linguagem de programação Python.

1.3.2. *Objetivos específicos*

- Realizar uma análise de sensibilidade submetendo os catalisadores a diferentes condições operacionais com o fito de observar o comportamento resultante;

- Simular a máxima conversão a qual os catalisadores podem atingir;
- Apresentar qual catalisador obteve melhor desempenho.

1.4. Estrutura do trabalho

No Capítulo 1, são apresentados os motivos para a execução do trabalho, fornecendo a base temática, justificção e os objetivos desejados.

No Capítulo 2, uma revisão bibliográfica sobre o tema é apresentada. Contemplando o uso do dimetil éter, as características dele em comparação com os gases liquefeitos do petróleo (GLP), a utilização dessa substância na atualidade, os métodos de obtenção, o processo convencional de obtenção do dimetil éter, como está o mercado e os preços para este insumo químico.

No Capítulo 3, a fundamentação matemática é apresentada minuciosamente através dos balanços de massa, de energia e a equação de Ergun para o estudo da queda de pressão.

No Capítulo 4, é discutido em como o trabalho foi realizado, desde as validações para o estudo do catalisador H-mordenita e da queda de pressão, de que maneira o algoritmo é implementado e o método numérico utilizado para a resolução das equações diferenciais.

No Capítulo 5, são apresentados os resultados das simulações. Primeiramente, considerando os catalisadores sem os efeitos da queda de pressão e com a queda de pressão, e por último avaliando como a variação das variáveis de processo afetam a reação.

No Capítulo 6, neste capítulo são realizadas as conclusões deste trabalho e, verifica-se se os objetivos do Capítulo 1 foram alcançados.

No Capítulo 7, sugere-se quais trabalhos podem ser realizados *a posteriori* acerca dessa temática.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dimetil éter

O dimetil éter é um propelente e refrigerante conhecido, uma opção para combustível de motores a diesel os quais concomitantemente são capazes de atingir elevado desempenho e baixas emissões de CO, NO_x e particulados da própria combustão. Pode ser produzido através de uma variedade de matérias-primas, tais como gás natural, carvão ou biomassa, e também pode ser transformado em subprodutos valiosos tal como o hidrogênio como uma fonte de energia sustentável para o futuro (ZOHA *et al.* 2014).

A utilização desenfreada dos combustíveis de origem fóssil para fins de transporte é uma das principais razões do esgotamento do petróleo o qual é responsável pela maior parcela dos problemas ambientais. Esses problemas têm provocado o desenvolvimento de combustíveis para transporte mais limpos.

Nos últimos anos a utilização do dimetil éter como um potencial substituto do diesel com aplicação na ignição-compressão de motores tem atraído uma notável atenção (TOKAY *et al.* 2012, CHEN *et al.* 2012). Essa substância é volátil e forma uma fase líquida quando submetida a pressões acima de 0,5 MPa, desta forma, é manuseada normalmente e armazenada na fase líquida.

A chama de combustão do DME é azul e com propriedades semelhantes aos do propano e butano, o dimetil éter pode então ser aplicado como um gás liquefeito do petróleo (GLP) para aquecimento e gás de cozinha domiciliar (ZHANG *et al.* 2010). Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades físicas comparando o DME com os principais componentes do GLP, e na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades do dimetil éter.

Tabela 1- Comparação entre as propriedades físicas do DME e GLP.

Propriedades	DME	Principais componentes do GLP	
		Propano	Butano
Ponto de fusão (°C)	-24,9	-42,1	-0,5
Pressão de vapor a 20°C(bar)	5,1	8,4	2,1
Densidade do líquido a 20°C(kg.m ⁻³)	668	501	610
Capacidade calorífica (kcal.kg ⁻¹)	6880	11090	10920
Limite de flamabilidade no ar (vol.%)	3,4-17	2,1-9,4	1,9-8,4

Fonte: *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, George A. Olah, Alain Goepfert, and G. K. Surya Prakash, 2009.

Tabela 2- Propriedades do dimetil éter

Fórmula química	CH ₃ OCH ₃
Massa molecular	46,07
Aparência	Gás incolor
Odor	Ligeiramente adocicado
Ponto de fusão	-138,5 °C
Ponto de ebulição	-24,9 °C
Densidade do líquido a 20°C	668 kg.m ⁻³
Energia disponível	6880 kcal.kg ⁻¹
Número de cetanos	55-60
Ponto flash	-41°C
Temperatura de autoignição	350°C
Limite de flamabilidade no ar	3,4-17%
Composição química (%)	
Carbono	52
Hidrogênio	13
Oxigênio	35

Fonte: *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, George A. Olah, Alain Goepfert, and G. K. Surya Prakash, 2009, adaptado.

Esse éter é conhecido como um combustível limpo, alguns dos motivos são:

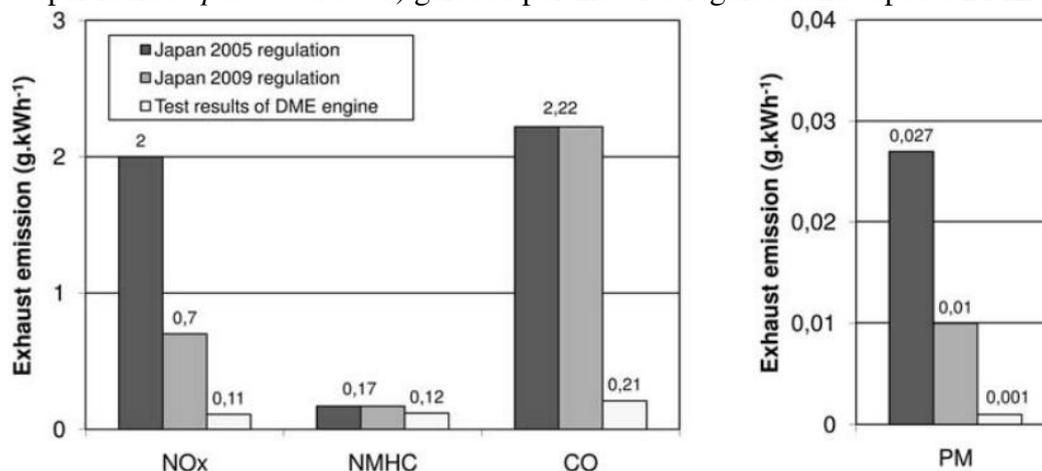
- Diferentemente de outros éteres semelhantes, é de armazenamento e manuseamento seguro e não origina peróxidos explosivo (RAOOF *et al.* 2008);
- Desde que o DME tem apenas ligações C-H e C-O, mas não ligações C-C, e contém cerca de 35% de oxigênio, a combustão dos seus produtos tais como monóxido de carbono e hidrocarbonetos de combustão incompleta, a emissão são menores que as do gás natural;
- Como é próprio dele um alto número de cetanos, o dimetil éter é considerado uma excelente alternativa aos atuais combustíveis empregados no transporte com nenhuma emissão de particulado

significativo e gases tóxicos, por exemplo, NO_x (TOKAY *et al.* 2012, CHEN *et al.* 2012; RAOOF *et al.* 2008; HAYER *et al.* 2013);

- Além disso, devida a pressão de vapor bastante semelhante ao do gás liquefeito de petróleo (GLP), portanto pode ser utilizado em infraestruturas já existentes para transporte e armazenamento (LADERA *et al.* 2012).

Dessa forma, existe uma perspectiva substancial na qual o DME pode ser utilizado como uma fonte de energia alternativa. Na Figura 1 são mostradas as emissões geradas por motores combustíveis os quais seguem a legislação ambiental do Japão de 2005 e 2009, e pelos motores que utilizam o dimetil éter.

Figura 1- Emissões de NO_x , hidrocarbonetos sem metano (NHMC), CO e PM (material particulado-*particle matter*) gerados por motores regulados no Japão e DME.



Fonte: *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, George A. Olah, Alain Goepfert, and G. K. Surya Prakash, 2009.

Na Tabela 3 é apresentado o potencial de aquecimento global, o qual é uma medida de como determinada quantidade de gás do efeito estufa contribui para o aquecimento do planeta Terra. É uma medida relativa a qual compara o gás que se deseja saber o potencial de aquecimento global com o dióxido de carbono (CO_2) que tem o valor definido como 1. Essa medida é calculada sobre um intervalo de tempo específico e este valor deve ser declarado para a comparação. Na Tabela 3 são apresentados os valores para alguns gases nos períodos de tempo de 20, 100 e 500 anos.

Tabela 3- Potencial de aquecimento global do DME e outros compostos.

Gás	Horizonte temporal (anos)		
	20	100	500
DME	1,2	0,3	0,1
CO ₂	1	1	1
Metano	62	23	7
N ₂ O	275	296	156

Fonte: *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, George A. Olah, Alain Goeppert, and G. K. Surya Prakash, 2009.

2.2. Principais usos

Existem poucas aplicações para o DME, tais como aerossol, propelente, insumo químico, combustível para transporte ou refrigerante.

Nos últimos anos, o gás liquefeito de petróleo (GLP) aparece como a principal aplicação. De fato, a escassez de GLP representa uma ameaça. Além disso, a baixa toxicidade, alto índice de octanagem e boas propriedades inflamáveis fazem do DME um bom substituto do GLP. Ademais, o DME pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas como a partir da reação de desidratação do metanol, biomassa e gás de síntese que auxilia no aumento da produção e do mercado. No mercado asiático, principalmente na China, o GLP é misturado com DME e utilizado para o consumo residencial na produção de alimentos, outras aplicações domiciliares e na indústria.

O dimetil éter pode ser utilizado como um refrigerante ecológico. Além disso, o potencial como gás do efeito estufa é pequeno quando comparado com os clorofluorcarbonos e tem o potencial nulo de degradação da camada de ozônio (ZOHA *et al.* 2014, GOOD *et al.* 1998).

Não obstante, outra importante utilização do DME é o seu uso como matéria-prima para a síntese de outros produtos, por exemplo, dimetil sulfato, acetato de metila, olefinas leves (ZOHA *et al.* 2014, LUYBEN, DIEMER, 2010). O DME também pode ser convertido em ácido acético através da carbonilação pelo processo Monsanto.

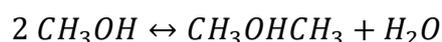
2.3. Síntese direta

Recentemente, um método de síntese direta está em desenvolvimento. Essa rota permite que a síntese do dimetil éter seja obtida diretamente a partir do gás de síntese: a produção e desidratação do metanol ocorrem em um único reator utilizando um catalisador bi-funcional (ZOHA *et. al.* 2014).

No presente trabalho a etapa da síntese indireta é estudada, a síntese direta é mencionada com o objetivo de informar que já existe um outro método de obtenção para o dimetil éter.

2.4. Síntese indireta

Historicamente, o DME pode ser sintetizado a partir do gás de síntese em duas etapas: metanol é em um primeiro momento produzido, purificado e então convertido em dimetil éter (DME) em um segundo reator. Comumente, o metanol é comprado e armazenado em reservatórios de estocagem. Na maioria das vezes esse insumo é obtido a partir da reforma do gás natural, visto que ainda possui um preço baixo. A conversão do metanol a dimetil éter acontece através da reação de desidratação do metanol:



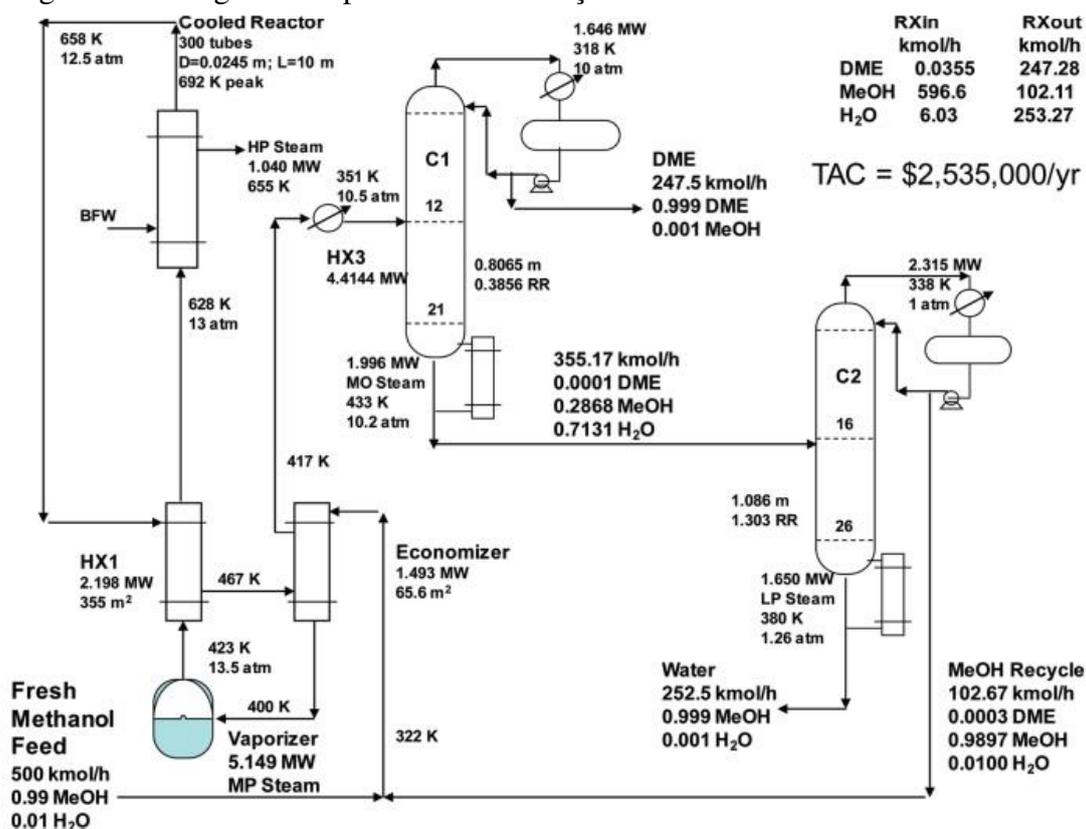
Teoricamente, como a reação de desidratação do metanol para formar o dimetil éter é uma reação exotérmica, a produção de DME é favorecida à baixas temperaturas. Os catalisadores utilizados para conduzir essa reação são do tipo ácido-sólido.

Um fluxograma para obtenção do dimetil éter a partir da desidratação do metanol é apresentado na Figura 2. Resumidamente, em um tanque de armazenamento contendo metanol líquido a 99%, ocorre o transporte dele até um trocador de calor para aquecê-lo, de 322 K a 400 K. Após a passagem no primeiro trocador de calor, o metanol tem a temperatura elevada mais uma vez de 400 K a 423 K. Na temperatura de 423 K o metanol já está completamente na fase vapor, na próxima etapa o vapor é aquecido até 628 K com o objetivo de deixá-lo em uma temperatura satisfatória para a reação no reator. Após a

reação ocorrer, uma mistura na fase vapor de metanol, água e dimetil éter sai a uma temperatura de 658 K. A mistura tem contato novamente com os trocadores de calor com o objetivo de resfriá-la até a temperatura de saturação para que seja separada nas colunas de destilação, a mistura reacional é resfriada de 658 K a 467 K, e posteriormente de 467 K a 417 K.

Antes de iniciar a destilação, a mistura reacional é resfriada em mais uma etapa de 417 K a 351 K. Após esse procedimento, a mistura contendo metanol, água e dimetil éter é separada, nessa primeira torre de destilação, a corrente de topo contém o dimetil éter e a de fundo uma mistura de água e metanol, a próxima etapa consiste em recuperar metanol para utilizá-lo no processo com o uso de uma corrente de reciclo. Ao sair da primeira torre de destilação, a mistura é separada com o metanol na corrente de topo e a água na corrente de fundo. O metanol é bombeado e reintegrado no processo, continuando o processo de produção do dimetil éter a partir da reação de desidratação do metanol.

Figura 2- Fluxograma do processo de obtenção do dimetil éter via síntese indireta.



Fonte: Design and Control of a Methyl Acetate Process Using Carbonylation of Dimethyl Ether, R. Bertrum Diemer and William L. Luyben, 2010.

2.5. Catalisadores

Os catalisadores utilizados no estudo dessa reação são H-mordenita e γ -Al₂O₃. O primeiro é uma zeólita preparada através da acidificação dos sítios ativos (BANDIERA, Jean; NACACCHE, Claude, 1998). Similarmente como o primeiro catalisador, γ -Al₂O₃ também é preparado de modo a deixar os sítios ativos acidificados (SIERRA *et al.* 2013).

Os catalisadores que não utilizam alumina apresentam um melhor desempenho na reação estudada. Contudo, é comum a formação de hidrocarbonetos em temperaturas superiores a 270°C. Uma forma de contornar esse problema é impregnando o catalisador com algum metal, tais como: Mg, Zn, Zr e Na. O catalisador de mordenita estudado aqui é impregnado com o metal sódio (Na). Na Tabela 4, alguns parâmetros desse catalisador são apresentados.

Tabela 4- Parâmetros do catalisador H-mordenita.

H-mordenita	
Dp(m)	0,008
ρ (kg/m ³)	2500
Preço (USD/kg)	50
ϕ	0,4

Fonte: Design and Control of a Methyl Acetate Process Using Carbonylation of Dimethyl Ether, R. Bertrum Diemer and William L. Luyben, 2010.

γ -Al₂O₃ é provavelmente o catalisador mais utilizado na síntese do DME. O preço menor, alta seletividade e alta resistência mecânica, são alguns dos atributos dele. Não obstante, existem alguns gargalos na sua utilização, dos quais dois se destacam: subprodutos gerados e baixa atividade hidrotérmica. Já existem estudos para melhorar o desempenho desse catalisador, como a incorporação de sílica nele o que melhora a catálise. O catalisador de γ -Al₂O₃ apresentado aqui possui sítios acidificados, na Tabela 5 são apresentados alguns parâmetros do catalisador utilizado.

Tabela 5- Parâmetros do catalisador γ -Al₂O₃.

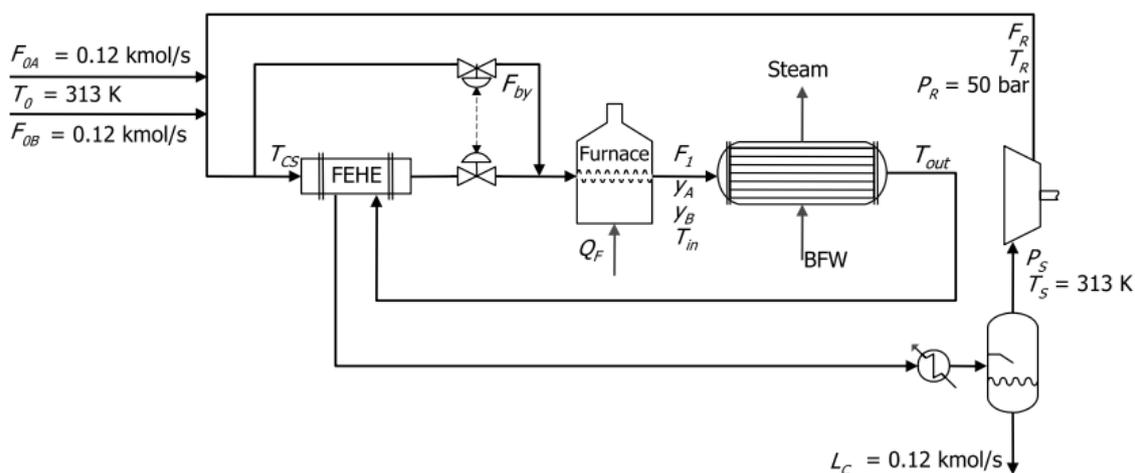
γ -Al ₂ O ₃	
Dp(m)	0,003
ρ (kg/m ³)	1880
Preço (USD/kg)	10,91
ϕ	0,5

Fonte: Manufacturing of DME from Methanol, Nasser *et al.* 2016, adaptado.

2.6. Reator tubular resfriado

O reator resfriado (*cooled reactor*) é um trocador de calor casco e tubo, em que há catalisador empacotado dentro de tubos dispostos em paralelo internamente. Vapor é fornecido no lado do casco, funcionando como um refrigerante. O nível no casco é controlado trazendo BFW(*Boiler feedwater*) para manter os tubos cobertos. A temperatura do vapor é constante em todas as posições axiais do reator porque a BFW é vaporizada à temperatura constante. (CHEMICAL REACTOR DESIGN AND CONTROL, LUYBEN, 2007). A Figura 3 é apenas uma representação ilustrativa de como o sistema do reator resfriado pode ser operado.

Figura 3- Representação esquemática do reator resfriado.



Fonte: CHEMICAL REACTORS DESIGN AND CONTROL, LUYBEN, 2007.

Primeiramente, a corrente de reagente é alimentada e parte para o FEHE (*feed-effluent heat exchanger*), ele tem como principal função reaproveitar a energia gerada por outras correntes de processo para aquecer ou resfriar o fluido de interesse, no exemplo da ilustração o fluido está sendo aquecido. Ao passar pelo FEHE, o fluido entra numa fornalha para ser aquecido antes de entrar no reator, ao término da reação a corrente de produtos entra no FEHE, porém agora trocando calor com os reagentes para resfriar a temperatura. A próxima etapa é um resfriamento em mais um trocador de calor antes de entrar na etapa de separação, que no caso do exemplo é uma coluna de destilação, separar o produto de interesse, e no caso da ilustração, o vapor gerado é reaproveitado para aquecer a corrente de entrada.

2.7. Mercado

O mercado de dimetil éter (DME) é dividido em cinco regiões principais: Ásia, Europa, América, América Latina, Oriente Médio e África, como é visto na figura a seguir.

A Ásia é hegemônica no mercado, particularmente devido a China que é a principal produtora e consumidora no mundo inteiro com mais de 85% de participação. Isso se deve principalmente em consequência da utilização dessa substância como combustível doméstico e o crescimento constante da indústria automobilística naquela região. Ademais, outras nações tais como o Japão, Índia e Coréia do Sul esperam ser os países com o crescimento mais rápido. Tal crescimento está atrelado às condições regulatórias nesses países com o objetivo de promover o uso do DME, como é ilustrado na Figura 4.

Figura 4- Crescimento do mercado do DME por região, 2018-2030.



Fonte: Polaris Market Research Analysis (2022).

A Europa possui uma parcela significativamente menor no mercado onde os contribuidores em destaque são a Alemanha, Reino Unido e Itália, com a maior utilização na indústria automobilística. Seguido pela América do Norte onde o mercado é destacado pelos Estados Unidos da América (EUA). Finalmente, a América Latina e o Oriente Médio são esperados o crescimento com a utilização como um combustível de transporte.

As principais companhias as quais produzem DME para o mercado são apresentadas adiante:

- Azko Nobel N.V (Países Baixos);

- China Energy Limited (China);
- The Chemours Company (EUA);
- Mitsubishi Corporation (Japão);
- Royal Dutch Shell plc (Países Baixos);
- Ferrostaal GmbH (Alemanha);
- Grillo Werke AG (Alemanha);
- Jiutai Energy Group (China);
- Oberon Fuels (EUA);
- Zagros Petrochemical Company (Irã).

2.8. Preço

Em junho de 2023, o preço na China para o DME (conteúdo de 99%) é aproximadamente U\$ 522,79 (R\$ 2502,42). Alguns preços para o DME são apresentados na Tabela 6 para o mês de junho do ano de 2023.

Tabela 6- Preços do dimetil éter.

Commodity	Setores	Preço (USD/ton)	Data
DME	Energia	521,74	25/06/2023
DME	Energia	523,83	24/06/2023
DME	Energia	523,83	23/06/2023
DME	Energia	523,83	22/06/2023
DME	Energia	523,83	21/06/2023
DME	Energia	519,66	20/06/2023

Fonte: Sunsirs, adaptado.

3. MODELAGEM

O reator utilizado para estudar a reação de desidratação do metanol para a formação do dimetil éter (DME), é um reator de leito fixo (PBR- *packed bed reactor*), considerando os efeitos da queda de pressão e da temperatura. Avaliando o desempenho da reação em dois catalisadores distintos: H-mordenita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Algumas das hipóteses simplificadoras são expressas abaixo, contudo no desenvolvimento de cada tópico elas são lembradas:

- Gradientes radiais de temperatura, velocidade de reação, concentração e pressão são negligenciáveis;
- A queda de pressão pode ser modelada pela correlação de Ergun;
- As propriedades físicas não variam com a posição;
- Não são considerados efeitos difusionais nas reações, ou seja, as leis de velocidade têm como etapa limitante a reação na superfície;
- A equação de estado dos gases ideais pode ser utilizada para expressar as pressões parciais e concentrações em termos de conversão.

3.1. Balanço material

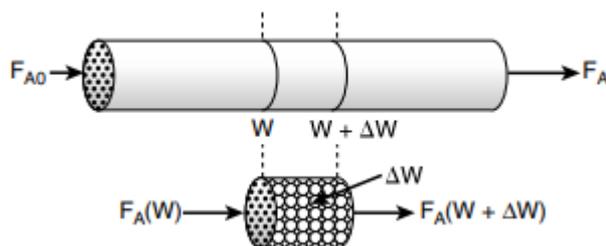
Assume-se que o PBR não tem gradientes na variação radial, na temperatura ou na velocidade de reação. O balanço material realizado para a quantidade ΔW de catalisador.

$$\textit{Entra} - \textit{sai} + \textit{gerado} - \textit{consumido} = \textit{acúmulo}$$

Uma representação esquemática é apresentada na Figura 5, sendo o balanço infinitesimal mostrado na Equação 1.

$$F_{A|W} - F_{A|W+\Delta W} + r'_A \Delta W = 0 \quad (1)$$

Figura 5- Esquema de um reator de leito fixo.



Fonte: FOGLER, Elements of Chemical Reaction Engineering.

As dimensões do termo $r'_A \Delta W$ são apresentadas na Equação 2. Assim, substituindo a Equação 2 em 1, dividindo por ΔW e aplicando o limite quando $\Delta W \rightarrow 0$, obtém-se a Equação 4.

$$r'_A \Delta W \equiv \frac{[\text{mols de A}]}{[\text{tempo}][\text{massa de catalisador}]} [\text{massa de catalisador}] \equiv \frac{[\text{mols de A}]}{[\text{tempo}]} \quad (2)$$

$$-\frac{(F_{A|W+\Delta W} - F_{A|W})}{\Delta W} = -r'_A \quad (3)$$

$$\frac{dF_A}{dW} = r'_A \quad (4)$$

Quando possível é sempre intuitivo trabalhar com a conversão, X , das espécies químicas da reação. Para o caso analisado aqui, tem-se:

$$X = \frac{\text{moles reagidos}}{\text{moles iniciais}} \quad (5)$$

$$X = \frac{F_{A_0} - F_A}{F_{A_0}} \quad (6)$$

$$F_{A_0} X = F_{A_0} - F_A \quad (7)$$

$$F_A = F_{A_0} - F_{A_0} X \quad (8)$$

$$F_A = F_{A_0} (1 - X) \quad (9)$$

Derivando a equação (9) em relação a conversão, X e substituindo na Equação 4, obtém-se a equação da variação da conversão com a massa de catalisador presente no reator (Equação 11).

$$dF_A = -F_{A_0}dX \quad (10)$$

$$\frac{dX}{dW} = -\frac{r'_A}{F_{A_0}} \quad (11)$$

A Equação 16 mostra a expressão em termos de volume:

$$V = \rho_b W \quad (12)$$

$$\frac{dX}{d\left(\frac{V}{\rho_b}\right)} = -\frac{r'_A}{F_{A_0}} \quad (13)$$

$$\rho_b \frac{dX}{dV} = -\frac{r'_A}{F_{A_0}} \quad (14)$$

$$\frac{dX}{dV} = -\frac{r'_A}{\rho_b F_{A_0}} \quad (15)$$

$$\frac{dX}{dV} = -\frac{r_A}{F_{A_0}} \quad (16)$$

Explicitando a equação diferencial em termos do comprimento do reator, tem-se:

$$\frac{dX}{dV} = -\frac{r_A}{F_{A_0}} \quad (17)$$

$$V = A_C \times z \quad (18)$$

$$\frac{1}{A_C} \frac{dX}{dz} = -\frac{r_A}{F_{A_0}} \quad (19)$$

$$\frac{dX}{dz} = -\frac{r_A}{F_{A_0}} \times A_C \quad (20)$$

3.2. Catalisadores

3.2.1 H-mordenita

3.2.1. Lei de velocidade

A lei de velocidade é sugerida pela West Virginia University Chemical Engineering Department's Web site, a qual utilizou os estudos da desidratação do metanol em mordenita desaluminada (BANDIERA, Jean; NACACCHE, Claude, 1998).

$$r_{desidratação} = k_{desidratação} \left(P_{MeOH} - \frac{P_{DME}P_{H_2O}}{P_{MeOH}K_{desidratação}} \right) \quad (21)$$

$$r_{desidratação} = \frac{[kmol]}{[kg_{catalisador}] \times [s]} \quad (22)$$

3.2.1.1. Constantes cinéticas e de equilíbrio

Nas equações 23 e 25, têm-se as constantes cinéticas e de equilíbrio, respectivamente.

$$k_{desidratação}(T) = e^{-8 - \frac{9680}{T(K)}} \quad (23)$$

$$k_{desidratação} = \frac{[kmol]}{[kg][Pa][s]} \quad (24)$$

$$K_{eq} = e^{-2,8086 + \frac{3061}{T(K)}} \quad (25)$$

3.2.1.2. Estequiometria

Escrevendo as vazões molares de metanol, água e dimetil éter, respectivamente, têm-se as Equações 28, 29 e 30.

$$F_{MeOH} = F_{MeOH_0} (1 - X) \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (26)$$

Onde:

$$\frac{P_{MeOH}}{P_{0MeOH}} = p \quad (27)$$

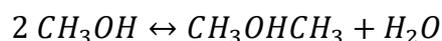
Assim:

$$F_{MeOH} = F_{MeOH_0} (1 - X) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p) \quad (28)$$

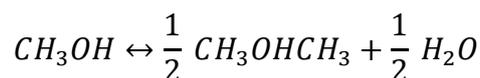
$$F_{H_2O} = F_{MeOH_0} \left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2} X \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p) \quad (29)$$

$$F_{DME} = F_{MeOH_0} \left(\theta_{DME} + \frac{1}{2} X \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p) \quad (30)$$

Para avaliar se há variação de volume no sistema precisamos calcular o delta (δ), e em seguida o ε , este último informa se existe mudança de volume no sistema, a reação de desidratação do metanol é:



Como o metanol é o reagente limitante, tem-se:



A Equação 31 mostra a definição de δ , onde d e c são os coeficientes estequiométricos dos produtos e a o do reagente. Assim, tem-se $\varepsilon = 0$ (não há variação de volume na reação).

$$\delta = \frac{\text{Variação total de mols}}{\text{mol do reagente limitante reagido}} = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - 1 \quad (31)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - 1 \right) y_{A_0} = (\delta)(y_{A_0}) \quad (32)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 \right) y_{A_0} = (0)(y_{A_0}) \quad (33)$$

$$\varepsilon = 0 \quad (34)$$

Dessa forma, as concentrações das espécies podem ser escritas da seguinte maneira:

$$C_{MeOH} = \frac{F_{MeOH}}{v} = \frac{F_{MeOH_0}(1-X) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p)}{v_0(1+\varepsilon X)} \quad (35)$$

$$C_{MeOH} = \frac{C_{MeOH_0} v_0 (1-X) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p)}{v_0} \quad (36)$$

$$C_{MeOH} = C_{MeOH_0} (1-X) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p) \quad (37)$$

$$C_{H_2O} = C_{MeOH_0} \left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2} X \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p) \quad (38)$$

$$C_{DME} = C_{MeOH_0} \left(\theta_{DME} + \frac{1}{2} X \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p) \quad (39)$$

Onde θ_{H_2O} e θ_{DME} são respectivamente:

$$\theta_{H_2O} = \frac{F_{H_2O_0}}{F_{MeOH_0}} \quad (40)$$

$$\theta_{DME} = \frac{F_{DME_0}}{F_{MeOH_0}} \quad (41)$$

Pela lei dos gases ideais, tem-se:

$$P_{MeOH} = C_{MeOH} RT \quad (42)$$

$$P_{H_2O} = C_{H_2O} RT \quad (43)$$

$$P_{DME} = C_{DME} RT \quad (44)$$

Substituindo as Equações 37-39 e 42-44 na Equação 21, tem-se:

$$r_{desidratação} = k_{desidratação} \left[C_{MeOH} RT - \frac{C_{H_2O} RT C_{DME} RT}{C_{MeOH} RT K_{desidratação}} \right] \quad (45)$$

$$r_{desidratação} = k_{desidratação} \left[C_{MeOH} RT - \frac{C_{H_2O} C_{DME} RT}{C_{MeOH} K_{desidratação}} \right] \quad (46)$$

$$r_{desidratação} = (k_{desidratação}) \left[C_{MeOH_0} (1-X) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p) (RT) - \frac{C_{MeOH_0}^2 \left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2} X \right) \left(\theta_{DME} + \frac{1}{2} X \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 (p)^2 (RT)}{C_{MeOH_0} (1-X) \left(\frac{T_0}{T} \right) (p) K_{desidratação}} \right] \quad (47)$$

Lembrando que:

$$C_{MeOH_0} = \frac{P_{MeOH_0}}{RT_0} \quad (48)$$

$$P_{MeOH_0} = C_{MeOH_0} RT_0 \quad (49)$$

Assim:

$$r_{desidratação} = k_{desidratação} \left[P_{MeOH_0} (1-X) (p) - \frac{P_{MeOH_0} \left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2} X \right) \left(\theta_{DME} + \frac{1}{2} X \right) (p)}{(1-X) K_{desidratação}} \right] \quad (50)$$

$$r_{desidratação} = k_{desidratação} \left[P_{MeOH_0} (1-X) (p) - \frac{P_{MeOH_0} \left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2} X \right) \left(\theta_{DME} + \frac{1}{2} X \right) (p)}{(1-X) K_{desidratação}} \right] \quad (51)$$

Finalmente, a Equação 54 apresenta a lei de velocidade para a H-mordenita:

$$r_{desidratação} = k_{desidratação} \left[P_{MeOH_0} (1-X) (p) - \frac{P_{MeOH_0} \left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2} X \right) \left(\theta_{DME} + \frac{1}{2} X \right) (p)}{(1-X) K_{desidratação}} \right] \quad (52)$$

$$r_{desidratação} = k_{desidratação} (P_{MeOH_0}) \left(\frac{P_{MeOH}}{P_{MeOH_0}} \right) \left[(1-X) - \frac{\left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2} X \right) \left(\theta_{DME} + \frac{1}{2} X \right)}{(1-X) K_{desidratação}} \right] \quad (53)$$

$$r_{desidratação} = k_{desidratação} P_{MeOH} \left[(1-X) - \frac{\left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2} X \right) \left(\theta_{DME} + \frac{1}{2} X \right)}{(1-X) K_{desidratação}} \right] \quad (54)$$

3.2.1.3. Conversão no equilíbrio

Para obter a conversão no equilíbrio, tem-se que $r_{desidratação} \equiv 0$, logo:

$$(1 - X_{eq}) = \frac{\left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2}X_{eq}\right)\left(\theta_{DME} + \frac{1}{2}X_{eq}\right)}{(1 - X_{eq})K_{desidratação}} \quad (55)$$

$$\frac{(1 - X_{eq})^2}{\left(\theta_{H_2O} + \frac{1}{2}X_{eq}\right)\left(\theta_{DME} + \frac{1}{2}X_{eq}\right)} = \frac{1}{K_{desidratação}} \quad (56)$$

$$\frac{X_{eq}^2 - 2X_{eq} + 1}{\frac{1}{4}X_{eq}^2 + \frac{1}{2}X_{eq}\theta_{DME} + \frac{1}{2}X_{eq}\theta_{H_2O} + \theta_{DME}\theta_{H_2O}} = \frac{1}{K_{desidratação}} \quad (57)$$

$$X_{eq}^2K_{desidratação} - 2X_{eq}K_{desidratação} + K_{desidratação} = \frac{1}{4}X_{eq}^2 + \frac{1}{2}X_{eq}\theta_{DME} + \frac{1}{2}X_{eq}\theta_{H_2O} + \theta_{DME}\theta_{H_2O} \quad (58)$$

$$X_{eq}^2\left(K_{desidratação} - \frac{1}{4}\right) - X_{eq}\left(2K_{desidratação} + \frac{1}{2}\theta_{DME} + \frac{1}{2}\theta_{H_2O}\right) + K_{desidratação} - \theta_{DME}\theta_{H_2O} = 0 \quad (59)$$

Rearranjando a Equação 59 na forma da resolução de uma equação quadrática, a Equação 60 é obtida.

$$X_{eq} = \frac{\left(2K_{desidratação} + \frac{1}{2}\theta_{DME} + \frac{1}{2}\theta_{H_2O}\right) \pm \sqrt{\left(2K_{desidratação} + \frac{1}{2}\theta_{DME} + \frac{1}{2}\theta_{H_2O}\right)^2 - 4\left(K_{desidratação} - \frac{1}{4}\right)\left(K_{desidratação} - \theta_{DME}\theta_{H_2O}\right)}}{2\left(K_{desidratação} - \frac{1}{4}\right)} \quad (60)$$

Sabendo que na situação analisada $\theta_{DME} = 0$, simplificando a Equação 60, tem-se a conversão no equilíbrio (X_{eq}) obtida pela Equação 61.

$$X_{eq} = \frac{\left(2K_{desidratação} + \frac{1}{2}\theta_{H_2O}\right) \pm \sqrt{\left(2K_{desidratação} + \frac{1}{2}\theta_{H_2O}\right)^2 - 4\left(K_{desidratação} - \frac{1}{4}\right)\left(K_{desidratação} - \theta_{H_2O}\right)}}{2\left(K_{desidratação} - \frac{1}{4}\right)} \quad (61)$$

3.2.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.2.2.1. Lei de velocidade

A lei de velocidade, Equação 62, para a desidratação do metanol em um catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi obtida na biblioteca do *software* ASPEN HYSYS, AIChE Design Report 2018.

$$r_A = \frac{kC_{\text{MeOH}}^m - k'C_{\text{DME}}C_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(1 + K_1C_{\text{MeOH}}^{f_{1\text{MeOH}}}C_{\text{H}_2\text{O}}^{f_{1\text{H}_2\text{O}}} + K_2C_{\text{H}_2\text{O}}^{f_{2\text{H}_2\text{O}}}\right)^n} \frac{[\text{kmol}]}{[\text{m}^3][\text{s}]} \quad (62)$$

Onde:

k é a velocidade específica da reação direta

k' é a velocidade específica da reação inversa

m é a ordem da reação direta

n é o expoente do denominador

$f_{1\text{MeOH}}$ é um coeficiente experimental

$f_{1\text{H}_2\text{O}}$ é um coeficiente experimental

$f_{2\text{H}_2\text{O}}$ é um coeficiente experimental

3.2.2.2. Constantes de cinéticas:

As constantes cinéticas da reação direta e inversa são apresentadas nas Equações 63 e 64, respectivamente.

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \frac{[\text{kmol}]}{[\text{m}^3][\text{s}]} \quad (63)$$

$$k' = A'e^{-\frac{E'}{RT}} \frac{[\text{kmol}]}{[\text{m}^3][\text{s}]} \quad (64)$$

Onde:

A é o fator de frequência da reação direta

A' é o fator de frequência da reação inversa

E é a energia de ativação da reação direta

E' é a energia de ativação da reação inversa

R é a constante dos gases ideais

T é a temperatura

3.2.2.3. Constantes de equilíbrio:

As constantes de equilíbrio são apresentadas nas Equações 65 e 66, respectivamente.

$$K_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (65)$$

$$K_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (66)$$

A_1 é um coeficiente adimensional

A_2 é um coeficiente adimensional

E_1 é a energia de ativação da reação no equilíbrio

E_2 é a energia de ativação da reação no equilíbrio

R é a constante dos gases ideais

T é a temperatura

A Tabela 7 mostra os valores desses parâmetros sumarizados.

Tabela 7- Constantes e valores para a análise da reação catalítica.

Parâmetro	Valor
A (kmol/m ³ s)	1,0626x10 ⁶
E(kJ/kmol)	65633
m	2
n	4
A'(kmol/m ³ s)	1.4677x10 ⁷
E'(kJ/kmol)	88994
A ₁	0,5366
A ₂	4,50x10 ⁻²
E ₁ (kJ/kmol)	-3450
E ₂ (kJ/kmol)	9395
$f_{1_{MeOH}}$	0,5
$f_{1_{H_2O}}$	0
$f_{2_{H_2O}}$	1

Fonte: 2018 AIChE Design Report, Dimethyl Ether for Transportation, 2018, adaptado.

3.2.2.4. Estequiometria:

Analogamente ao que foi desenvolvido para o catalisador H-mordenita, tem-se que a lei de velocidade para a $\gamma - Al_2O_3$ pode ser expressa como mostrado na Equação 67.

$$-r_A = \frac{\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 C_{A_0}^2 \left[k(1-X)^2 - k' \left(\theta_B + \frac{1}{2}X\right) \left(\theta_C + \frac{1}{2}X\right) \right]}{\left(1 + K_2 C_{A_0} \left(\theta_C + \frac{1}{2}X\right) \left(\frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right) + K_1 \sqrt{C_{A_0} (1-X) \left(\frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^4} \quad (67)$$

3.2.2.5. Conversão no equilíbrio

No estado estacionário, $-r_A \equiv 0$, consegue-se a Equação 68:

$$0 = \frac{\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 C_{A_0}^2 \left[k(1-X)^2 - k' \left(\theta_B + \frac{1}{2}X \right) \left(\theta_C + \frac{1}{2}X \right) \right]}{\left(1 + K_2 C_{A_0} \left(\theta_C + \frac{1}{2}X \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) + K_1 \sqrt{C_{A_0} (1-X) \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right)^4} \quad (68)$$

A partir de agora, o desenvolvimento da expressão para a conversão de equilíbrio do catalisador de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é apresentado. Da Equação 69 a 73 o desenvolvimento da expressão quadrática é exposto minuciosamente.

$$0 = k(1 - X_{eq})^2 - k' \left(\theta_B + \frac{1}{2}X_{eq} \right) \left(\theta_C + \frac{1}{2}X_{eq} \right) \quad (69)$$

$$0 = k(1 - X_{eq})^2 - k' \left(\theta_B \theta_C + \frac{1}{2}X_{eq} \theta_B + \frac{1}{2}X_{eq} \theta_C + \frac{1}{4}X_{eq}^2 \right) \quad (70)$$

$$0 = k(1 - X_{eq})^2 - k' \theta_B \theta_C - k' \frac{1}{2}X_{eq} \theta_B - k' \frac{1}{2}X_{eq} \theta_C - \frac{k'}{4}X_{eq}^2 \quad (71)$$

$$0 = k(1 - 2X_{eq} + X_{eq}^2) - k' \theta_B \theta_C - k' \frac{1}{2}X_{eq} \theta_B - k' \frac{1}{2}X_{eq} \theta_C - \frac{k'}{4}X_{eq}^2 \quad (72)$$

$$0 = k - 2X_{eq}k + X_{eq}^2k - k' \theta_B \theta_C - k' \frac{1}{2}X_{eq} \theta_B - k' \frac{1}{2}X_{eq} \theta_C - \frac{k'}{4}X_{eq}^2 \quad (73)$$

Rearranjando a Equação 73 e resolvendo, chega-se a equação para obtenção da conversão no equilíbrio (Equação 75).

$$\left(k - \frac{k'}{4} \right) X_{eq}^2 - X_{eq} \left(2k + \frac{k'}{2} \theta_B + \frac{k'}{2} \theta_C \right) + k - k' \theta_B \theta_C = 0 \quad (74)$$

$$X_{eq} = \frac{\left(2k + \frac{k'}{2} \theta_B + \frac{k'}{2} \theta_C \right) \pm \sqrt{\left(2k + \frac{k'}{2} \theta_B + \frac{k'}{2} \theta_C \right)^2 - 4 \left(k - \frac{k'}{4} \right) (k - k' \theta_B \theta_C)}}{2 \left(k - \frac{k'}{4} \right)} \quad (75)$$

Considerando que não há entrada de DME, $\theta_B = 0$, e rearranjando, tem-se finalmente a forma simplificada para a conversão de equilíbrio na Equação 76.

$$X_{eq} = \frac{\left(2k + \frac{k'\theta_c}{2}\right) \pm \sqrt{\left(2k + \frac{k'\theta_c}{2}\right)^2 - 4\left(k - \frac{k'}{4}\right)(k)}}{2\left(k - \frac{k'}{4}\right)} \quad (76)$$

3.3. Queda de pressão

A expressão para a queda de pressão ao longo do reator de leito fixo é:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{G(1-\varphi)}{\rho_0 g_c D_P \varphi^3} \left[\frac{150(1-\varphi)\mu}{D_P} + 1.75G \right] \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \frac{F_T}{F_{T_0}} \quad (77)$$

Sabendo que $\varepsilon = 0$ e substituindo a Equação 78 na Equação 77 e rearranjando, tem-se a Equação 81 que descreve a variação da pressão ao longo do comprimento do reator.

$$\frac{F_T}{F_{T_0}} = (1 + \varepsilon X) \quad (78)$$

$$\frac{F_T}{F_{T_0}} = 1 \quad (79)$$

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{G(1-\varphi)}{\rho_0 g_c D_P \varphi^3} \left[\frac{150(1-\varphi)\mu}{D_P} + 1.75G \right] \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \quad (80)$$

$$\frac{dP}{dz} = -\beta_0 \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \quad (81)$$

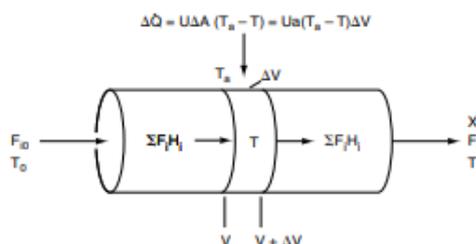
Onde na Equação 82 β_0 é:

$$\beta_0 = \frac{G(1-\varphi)}{\rho_0 g_c D_P \varphi^3} \left[\frac{150(1-\varphi)\mu}{D_P} + 1.75G \right] \quad (82)$$

3.4. Balanço de energia

Considera-se um reator tubular, no qual calor é adicionado ou removido pelas paredes cilíndricas do reator. Na modelagem do reator, deve-se supor que não existam gradientes radiais no reator e que o fluxo de calor pela parede por unidade de volume de reator é dado conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6- Representação diferencial para análise do balanço de energia de um reator tubular.



Fonte: Elements of Chemical Reaction Engineering, Fogler.

Realizando um balanço de energia no volume ΔV , negligenciando o trabalho de eixo (\dot{W}_S) obtém-se a Equação 83:

$$\Delta\dot{Q} + \sum F_i H_i \Big|_V - \sum F_i H_i \Big|_{V+\Delta V} = 0 \quad (83)$$

A taxa de calor $\Delta\dot{Q}$, é dada em termos do coeficiente global de transferência de calor, U , da área de transferência de calor, ΔA , e da diferença entre a temperatura ambiente T_a e a temperatura do reator T , dessa forma a Equação 84 resulta em:

$$\Delta\dot{Q} = U\Delta A(T_a - T) = Ua\Delta V(T_a - T) \quad (84)$$

Onde a é a área de transferência de calor dividida pelo volume do reator. Na situação do reator tubular, tem-se o apresentado na Equação 85:

$$a = \frac{A}{V} = \frac{\pi DL}{\frac{\pi D^2 L}{4}} = \frac{4}{D} \quad (85)$$

Onde D é o diâmetro do reator. Substituindo $\Delta\dot{Q}$ na Equação 83, dividindo-a por ΔV e tomando o limite quando tende a zero, procedimentos algébricos realizados nas Equações 86 e 87, obtém-se a Equação 88:

$$Ua\Delta V(T_a - T) + \sum F_i H_i \Big|_V - \sum F_i H_i \Big|_{V+\Delta V} = 0 \quad (86)$$

$$Ua(T_a - T) - \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left[\frac{\sum F_i H_i \Big|_{V+\Delta V} - \sum F_i H_i \Big|_V}{\Delta V} \right] = 0 \quad (87)$$

$$Ua(T_a - T) - \frac{d \sum (F_i H_i)}{dV} = 0 \quad (88)$$

Desenvolvendo a Equação 88 e aplicando a regra da cadeia, chega-se a Equação 89:

$$Ua(T_a - T) - \sum \frac{dF_i}{dV} H_i - \sum \frac{dH_i}{dV} F_i = 0 \quad (89)$$

Do balanço molar para a espécie i , obtém-se a Equação 91:

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i \quad (90)$$

$$\frac{dF_i}{dV} = v_i(r_A) \quad (91)$$

Diferenciando a Equação 92, em relação ao volume, obtém-se a Equação 93:

$$H_i = H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T C_{P_i} dT \quad (92)$$

$$\frac{dH_i}{dV} = C_{P_i} \frac{dT}{dV} \quad (93)$$

Substituindo as Equações 91 e 93 na Equação 89 para o balanço de energia, tem-se a Equação 94:

$$Ua(T_a - T) - \sum v_i H_i(r_A) - \sum F_i C_{P_i} \frac{dT}{dV} = 0 \quad (94)$$

Onde $\sum v_i H_i = \Delta H_{R_x}$, e rearranjando a Equação 94, obtém-se a Equação 96:

$$Ua(T_a - T) - \Delta H_{Rx}(r_A) - \sum F_i C_{P_i} \frac{dT}{dV} = 0 \quad (95)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{-\Delta H_{Rx}r_A + Ua(T_a - T)}{\sum F_i C_{P_i}} \quad (96)$$

Como o reator estudado tem catalisador, é válido lembrar que:

$$dV = \rho_b dW \quad (97)$$

$$\frac{dT}{\rho_b dW} = \frac{\Delta H_{Rx}r_A + Ua(T_a - T)}{\sum F_i C_{P_i}} \quad (98)$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{\Delta H_{Rx}r'_A + \frac{Ua(T_a - T)}{\rho_b}}{\sum F_i C_{P_i}} \quad (99)$$

Escrevendo a equação anterior em termos de conversão, X, obtém-se a Equação 100:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{\Delta H_{Rx}r'_A + \frac{Ua(T_a - T)}{\rho_b}}{F_{A_0}(\sum \theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} \quad (100)$$

Escrevendo a equação para avaliar o perfil de temperatura ao longo do reator e considerando que a área da seção transversal, A_c , constante, obtém-se a Equação 105.

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\Delta H_{Rx}r_A + Ua(T_a - T)}{F_{A_0}(\sum \theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} \quad (101)$$

$$dV = z \times A_c \quad (102)$$

$$\frac{dT}{d(z \times A_c)} = \frac{\Delta H_{Rx}r_A + Ua(T_a - T)}{F_{A_0}(\sum \theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} \quad (103)$$

$$\frac{1}{A_c} \frac{dT}{dz} = \frac{\Delta H_{Rx}r_A + Ua(T_a - T)}{F_{A_0}(\sum \theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} \quad (104)$$

$$\frac{dT}{dz} = \left[\frac{\Delta H_{Rx}r_A + Ua(T_a - T)}{F_{A_0}(\sum \theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} \right] \times A_c \quad (105)$$

A corrente de vapor é adicionada a uma temperatura constante, ou seja, a equação diferencial para essa situação é representada pela Equação 106:

$$\frac{dT_a}{dz} = 0 \quad (106)$$

4. METODOLOGIA

4.1. Simulação

A partir das seções seguintes serão explicados como o desenvolvimento da simulação foi realizada. Como o Python fora utilizada em conjunto com o ambiente de programação Jupyter Notebook, as bibliotecas utilizadas e como o código foi pensado.

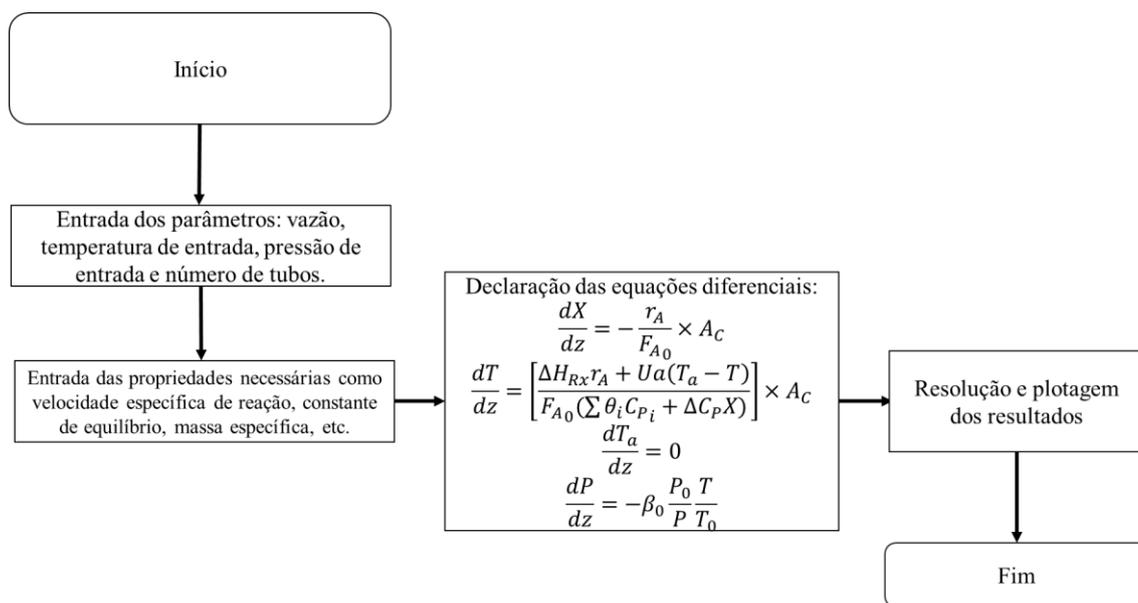
Posteriormente é explicado o motivo das validações, de que maneira foram realizadas, e por fim, apresenta-se como a análise de sensibilidade foi realizada para avaliar os diferentes comportamentos do estudo desse processo.

4.1.1. Algoritmo

O ambiente de simulação computacional utilizado foi o Jupyter Notebook, com o uso em conjunto da linguagem computacional Python, na versão 3.7.3. A biblioteca utilizada para a resolução das equações diferenciais é a `scipy.integrate` importando o módulo `odeint`. Esse módulo utiliza Runge-Kutta de quarta ordem para resolver equações diferenciais de primeira ordem, ele necessita de três informações para solver as equações diferenciais: o modelo (conjunto das equações), as condições iniciais e o número de pontos os quais devem ser calculados. É importante salientar que o módulo permite o usuário modificar o passo para resolver as equações diferenciais, dessa forma, é um método adaptativo.

Após a resolução das expressões acima, os resultados foram plotados utilizando a biblioteca `matplotlib` com o objetivo de observar o comportamento da temperatura, da queda de pressão, da conversão e da conversão de equilíbrio ao longo de reator.

Figura 7- Fluxograma da modelagem da reação.



Fonte: Autor.

4.1.2. Método numérico.

O método de Runge-Kutta, provavelmente é um dos métodos numéricos mais conhecidos e, simultaneamente, de maior acurácia para conseguir soluções aproximadas de equações diferenciais.

O método de Runge-Kutta de quarta ordem consiste em determinar constantes apropriadas tais que tenha uma fórmula como a Equação 107:

$$y_{n+1} = y_n + h(ak_1 + bk_2 + ck_3 + dk_4) \quad (107)$$

De tal maneira que concorde com um desenvolvimento de Taylor até h^4 , ou seja, até o quinto termo. A dedução minuciosa é, no mínimo, hercúlea; dessa forma, limita-se apenas a enunciar os resultados presentes nas Equações 108-112:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (108)$$

$$k_1 = hf(x_n, y_n) \quad (109)$$

$$k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right) \quad (110)$$

$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_2\right) \quad (111)$$

$$k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_3) \quad (112)$$

4.2. Validação indireta

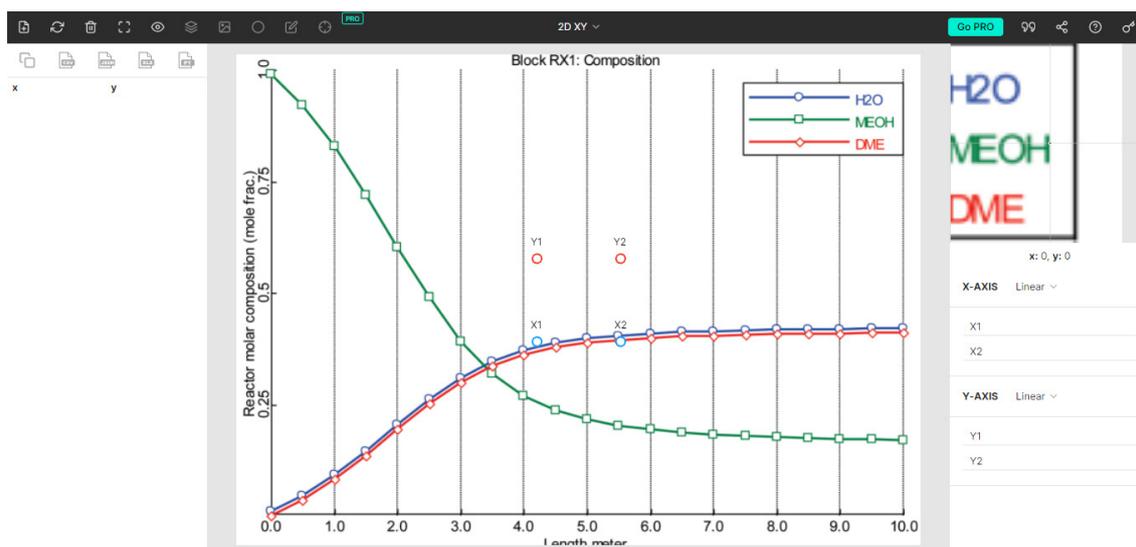
Durante o desenvolvimento do modelo foram necessárias duas validações, a saber: da lei de velocidade para o catalisador H-mordenita e para a queda de pressão no reator. A primeiro foi necessária, devido ao autor do artigo apresentar a lei de velocidade, contudo não apresentar perfis da conversão e da conversão de equilíbrio ao longo do reator. E em segundo lugar, avaliar a queda de pressão, porquanto no estudo feito pelo autor, os efeitos da pressão foram negligenciados, algo que apenas pode ser acatado quando os cálculos foram realizados e constatados que o efeito da queda de pressão pode ser descartado, uma vez validade a queda de pressão é possível utilizar o diâmetro do tubo da referência.

4.2.1. Catalisador H-mordenita

Para validar a lei de velocidade desse catalisador, uma ferramenta chamada *PlotDigitalizer* foi utilizada para retirar os pontos calculados no artigo com o objetivo de comparar com os obtidos no modelo proposto. A seguir é apresentado o ambiente do *website*, o usuário coloca alguns pontos pertencentes ao conjunto de dados para que seja possível extrair outros pontos.

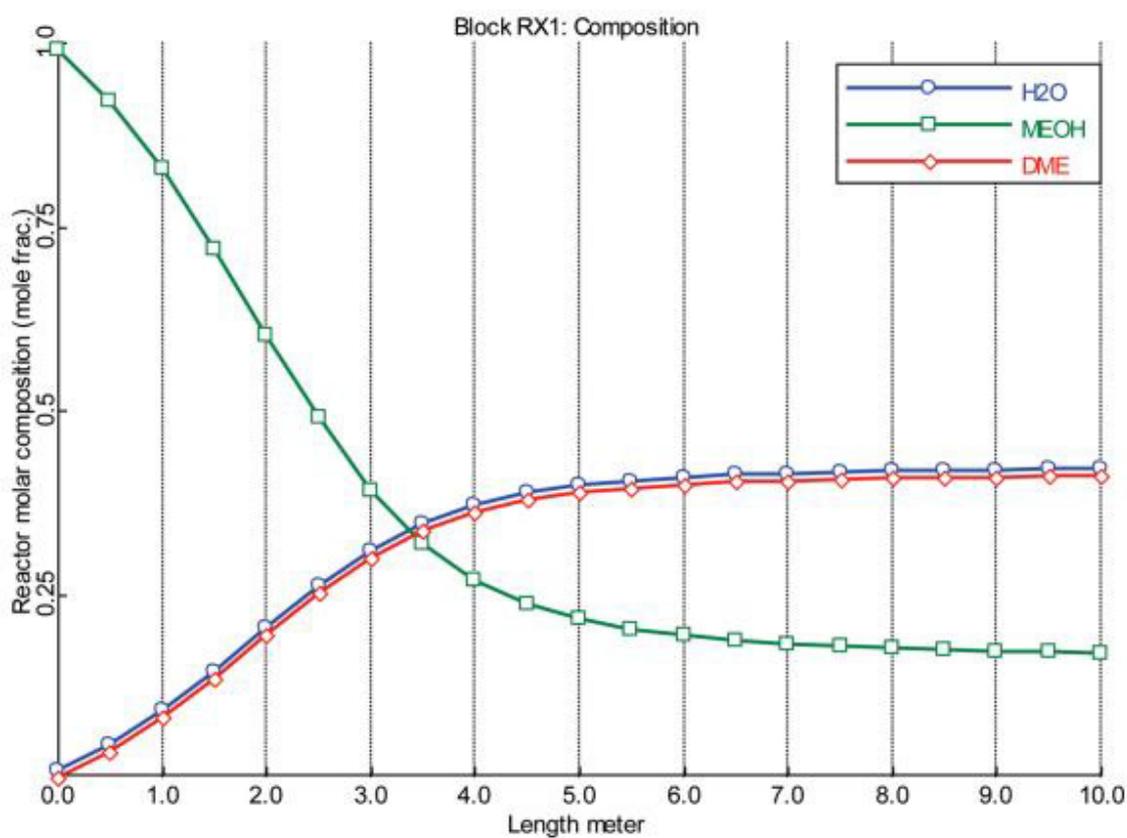
A Figura 9 apresenta o gráfico do perfil de composição ao longo de reator presente no artigo.

Figura 8- Ambiente do website PlotDigitalizer.



Fonte: Autor.

Figura 9- Perfil de composição ao longo do reator da reação de desidratação do metanol.



Fonte: Design and Control of a Methyl Acetate Process Using Carbonylation of Dimethyl Ether, R. Bertrum Diemer and William L. Luyben, 2010.

4.2.2. Queda de pressão no reator

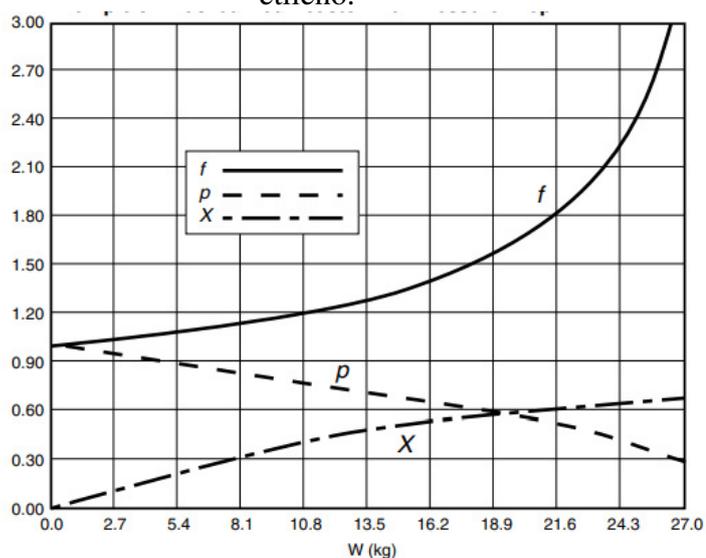
A avaliação da queda de pressão no reator utilizou como referência a reação do óxido de etileno a qual é estudada em *Elements of Chemical Reaction, Fifth Edition, Fogler, 2016*.

Quadro 1 - Avaliação da queda de pressão.

Parâmetros	Equações Diferenciais
$-r'_A = -\frac{k'(1-X)}{1+\varepsilon X} p$ $k' = 0,0074 \frac{[mol]}{[kg][s]}$ $F_{A0} = 0,1362 \frac{[mol]}{[s]}$ $\varepsilon = -0,15$ $D_{tubo} = 0,0381 \text{ m}$	$\frac{dX}{dW} = -\frac{r'_A}{F_{A0}}$ $\frac{dp}{dW} = -\frac{\alpha(1+\varepsilon X)}{2p}$

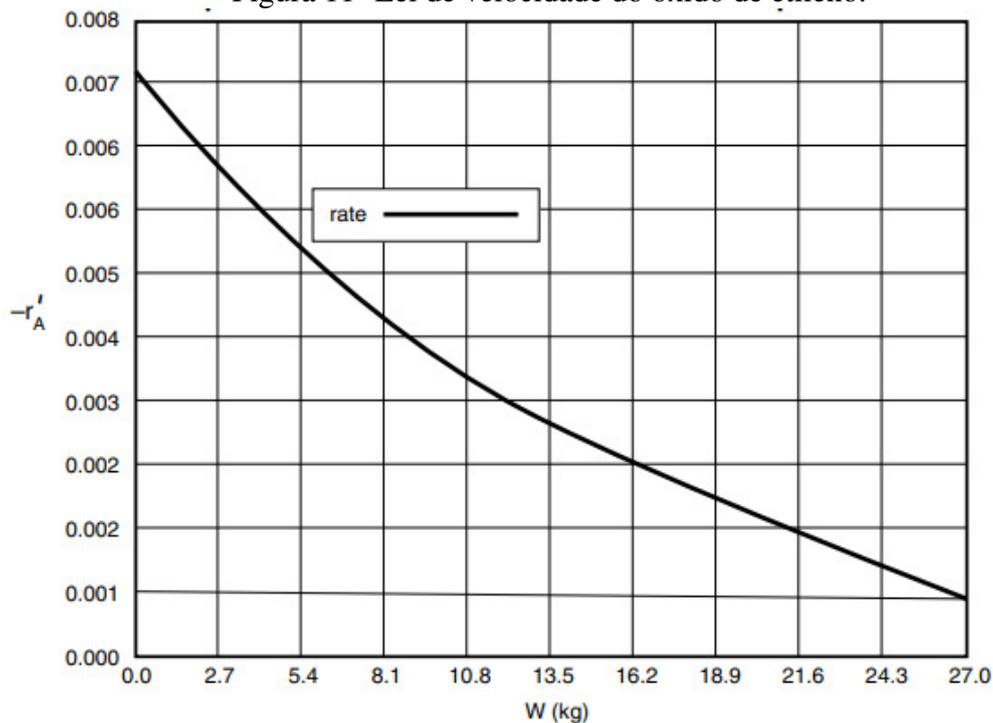
Do mesmo modo como foi feito na seção anterior, o *PlotDigitalizer* foi utilizado para retirar alguns pontos dos gráficos.

Figura 10- Conversão, queda de pressão e vazão volumétrica na reação do óxido de etileno.



Fonte: *Elemental Chemical Engineering Reaction, Fifth Edition, Fogler, 2016*.

Figura 11- Lei de velocidade do óxido de etileno.



Fonte: *Elemental Chemical Engineering Reaction, Fifth Edition, Fogler, 2016.*

4.3. Análise de sensibilidade

Uma análise de sensibilidade foi realizada com o seguinte procedimento: enquanto uma variável de processo era variada, as outras eram mantidas constantes. Por exemplo, ao variar a temperatura de entrada do reator, a vazão, pressão de entrada e número de tubos eram mantidas constantes.

As variáveis modificadas nesta análise foram: temperatura de entrada da reação, pressão de entrada, número de tubos do reator e vazão de alimentação do reator.

5. RESULTADOS

5.1. Resultados da validação indireta.

5.1.1. Catalisador *H-mordenita*

A seguir são apresentados os resultados da validação indireta para o catalisador. Primeiramente, os valores retirados da Figura 10 estão presentes na Tabela 8.

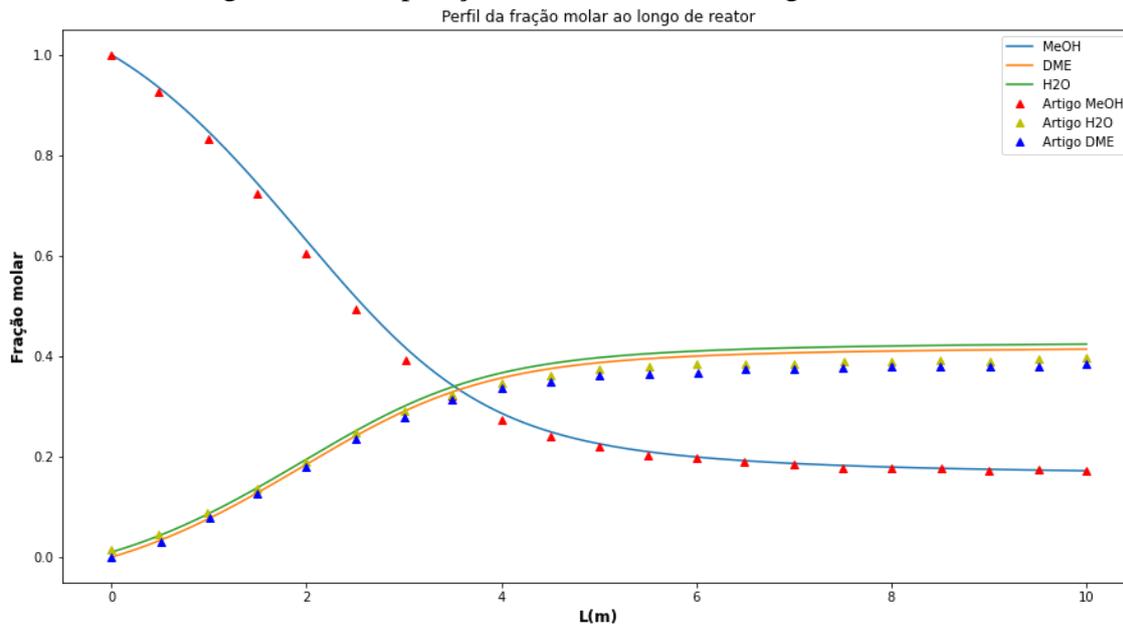
Tabela 8- Pontos obtidos do artigo.

yMeOH	yH ₂ O	yDME
1,0002	0,0156	0
0,9272	0,0449	0,0311
0,8335	0,0881	0,0778
0,7230	0,1365	0,1262
0,6050	0,1901	0,1798
0,4926	0,2489	0,2351
0,3933	0,2921	0,2783
0,3222	0,3249	0,3128
0,2735	0,3474	0,3353
0,2398	0,3630	0,3491
0,2191	0,3751	0,3612
0,2023	0,3785	0,3647
0,1985	0,3837	0,3681
0,1911	0,3854	0,3733
0,1854	0,3854	0,3751
0,1779	0,3906	0,3768
0,1761	0,3906	0,3802
0,1779	0,3923	0,3785
0,1723	0,3906	0,3802
0,1742	0,3941	0,3802
0,1723	0,3975	0,3837

Fonte: Autor.

Os dados acima foram plotados em conjunto com o modelo, no ambiente de programação Python. Os resultados são apresentados na Figura 13.

Figura 12- Comparação entre os dados do artigo versus o modelo.



Fonte: Autor.

Os resultados concordam significativamente com os apresentados no artigo. No anexo estão disponibilizados os pontos do artigo versus os pontos do modelo para cada posição. Na Tabela 9 são sumarizados os desvios entre o modelo e os resultados do artigo:

Tabela 9- Análise quantitativa entre o modelo e os dados retirados do artigo.

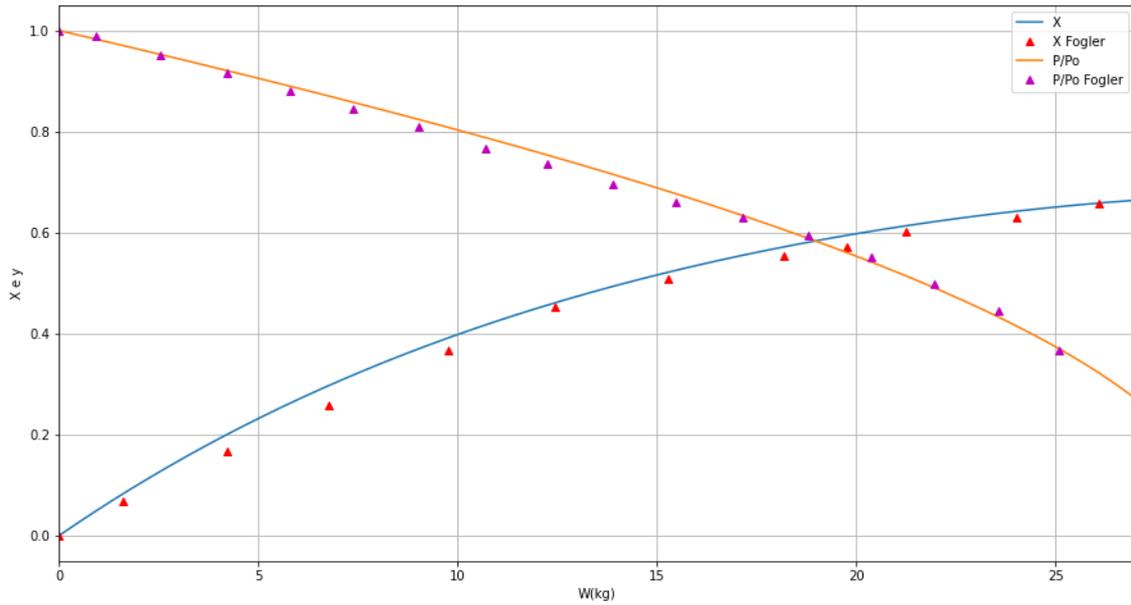
	Erro²(MeOH)	Erro²(H₂O)	Erro²(DME)
SOMA DOS ERROS	0,0118	0,0014	0,0014
DESVPAD	0,000626788	5,83452E-05	6,21621E-05

Fonte: Autor.

5.1.2. Queda de pressão

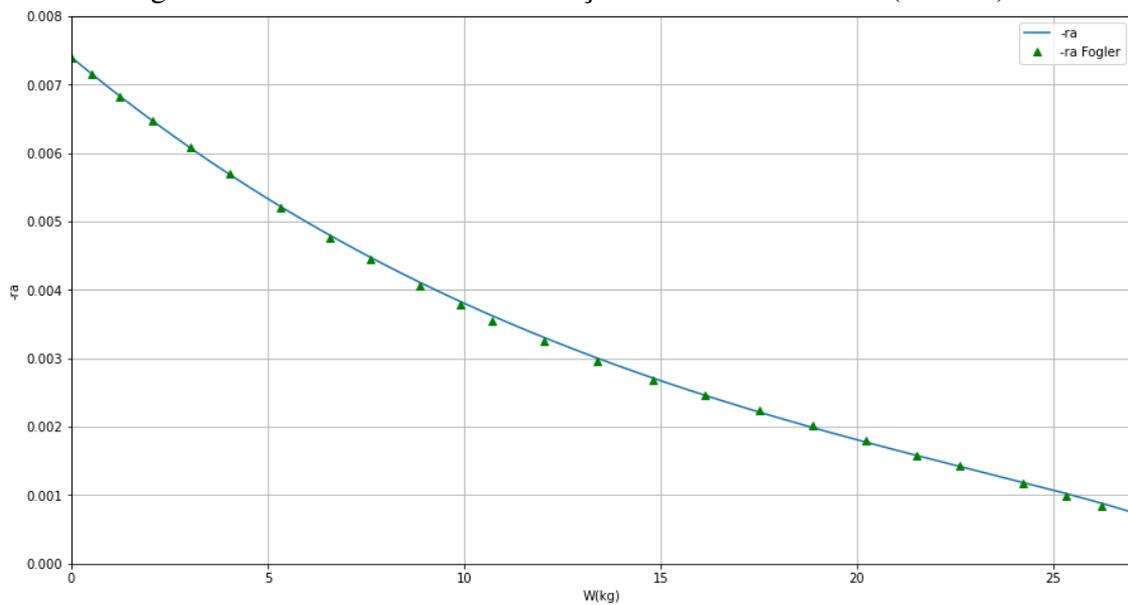
Comparando os comportamentos obtidos pela solução das equações diferenciais do Fogler com as do modelo, tem-se:

Figura 13- Conversão e queda de pressão da reação do óxido de etileno (modelo).



Fonte: Autor

Figura 14- Lei de velocidade da reação do óxido de etileno (modelo).



Fonte: Autor

A seguir são apresentados na tabela os valores obtidos da referência e o simulado, respectivamente:

Tabela 10- Comparação entre a referência e o modelo.

	Fogler	Modelo	Erro (%)
$-r'_A$	0,0007504	0,0007504	0,0025
X	0,6639461	0,6639459	0,00002
$p(P/P_0)$	0,2716958	0,2716943	0,0006

Fonte: Autor.

Como é possível constatar, o modelo obedeceu com bastante semelhança os resultados obtidos na referência.

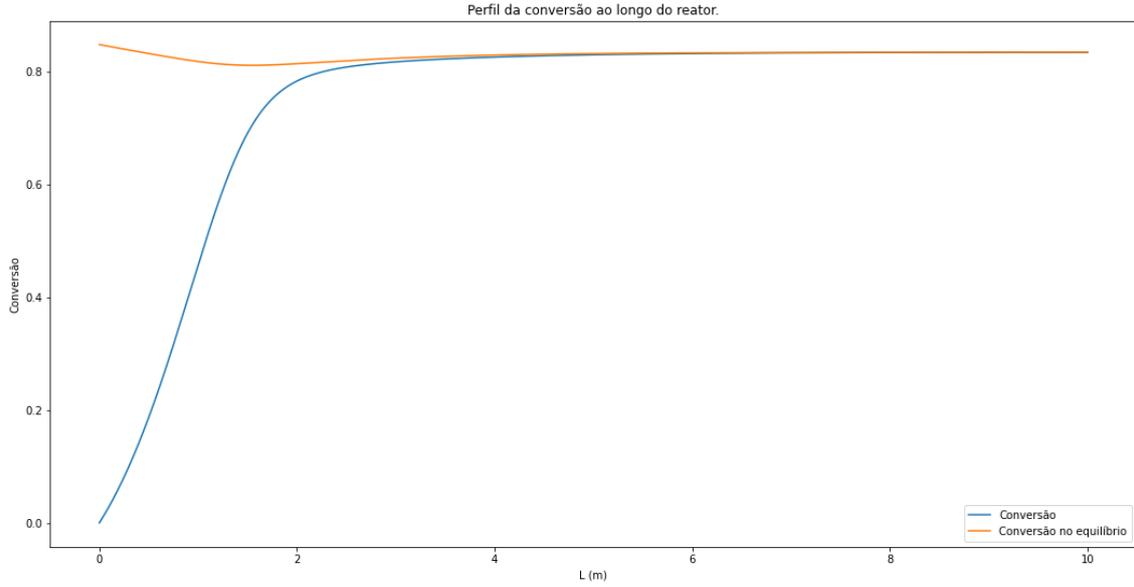
5.2. *H-mordenita*

Primeiramente, são apresentados os resultados considerando os efeitos térmicos apenas, sem considerar os efeitos da queda de pressão.

Da Figura 15 é possível perceber que aproximadamente a partir dos 4 m de comprimento do reator, a conversão de equilíbrio já é atingida. Na Figura 16 é observado que em cerca de 1,5 m, a temperatura atinge um pico, aproximadamente 702,74 K (429,74°C) e depois a temperatura diminui e atinge uma estabilidade em uma temperatura por volta de 655 K(382°C).

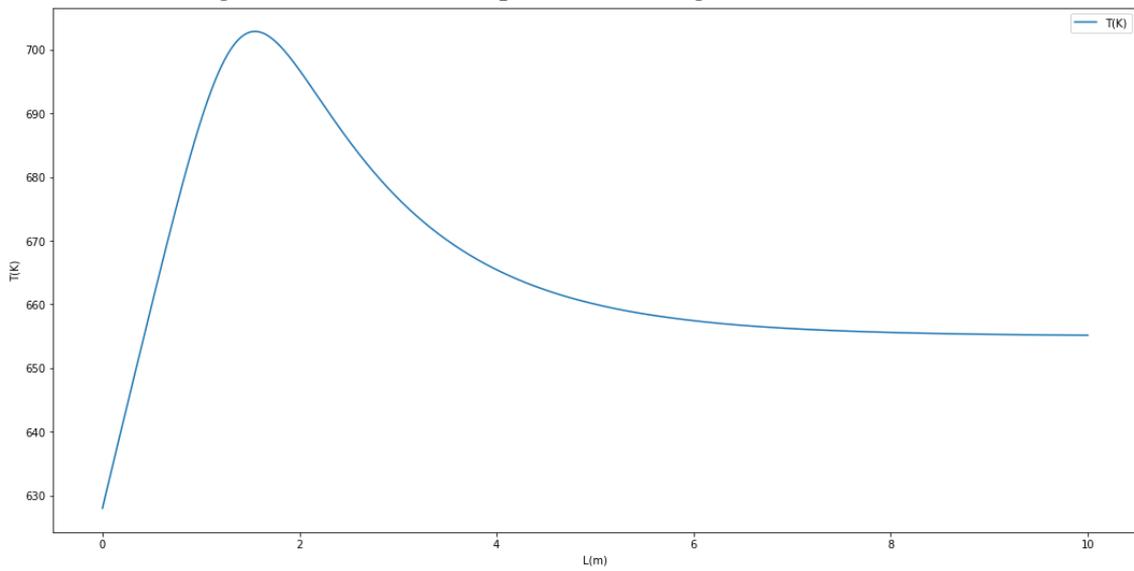
Na Figura 17 a linha contínua em azul representa o metanol, e as linhas contínuas laranja e verde representam o DME e H₂O, respectivamente. No início, o reagente (metanol) é consumido para a formação dos produtos. Por volta de 4 m do comprimento do reator a reação já alcança uma estabilidade na formação dos produtos e no consumo do reagente, é importante ressaltar que o reagente não é totalmente consumido por ser uma reação em equilíbrio químico.

Figura 15- Perfil de conversão ao longo do reator (H-mordenita).



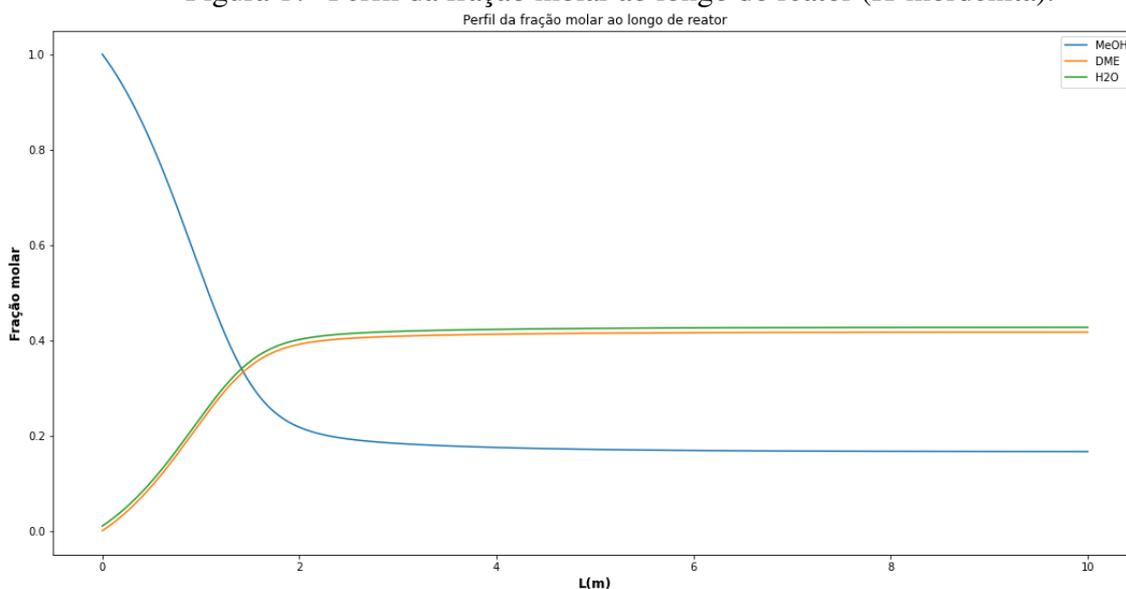
Fonte: Autor.

Figura 16- Perfil de temperatura ao longo do reator (H-mordenita).



Fonte: Autor.

Figura 17- Perfil da fração molar ao longo do reator (H-mordenita).



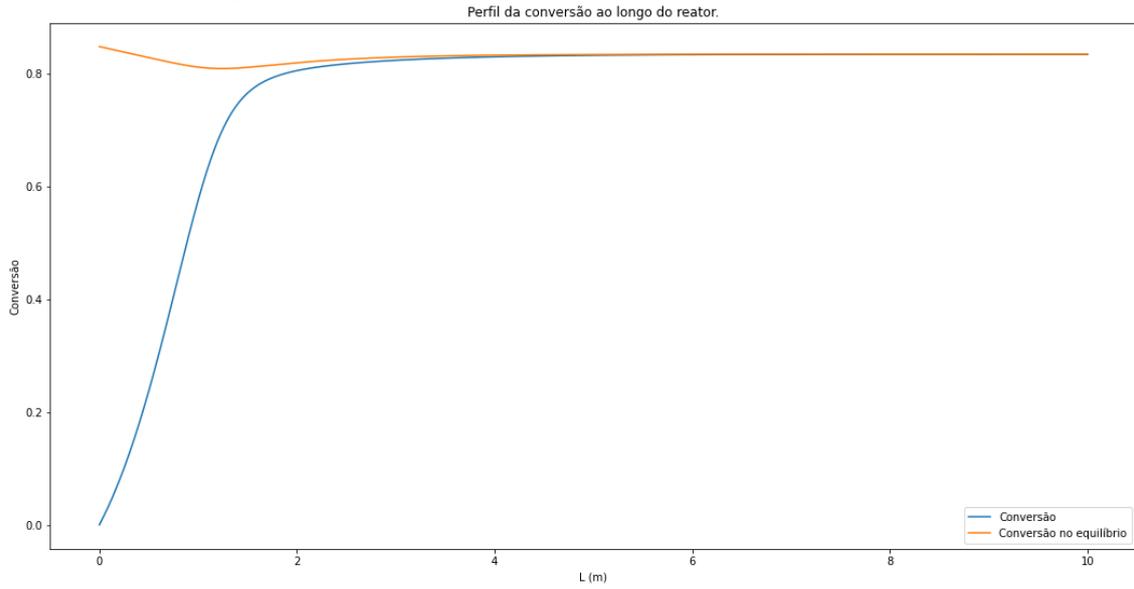
Fonte: Autor.

Agora são apresentados os resultados considerando a queda de pressão.

Da figura 18 quando comparada em relação à figura 15, observa-se que ao incluir o efeito da pressão na simulação, a conversão de equilíbrio é alcançada em cerca do comprimento de 3 m do reator. Na figura 19 se observa que a temperatura atinge um pico de 701,95 K (428,95°C) por volta de 1,3 m e, logo após, a temperatura tende a diminuir e estabilizar em 655 K(382°C).

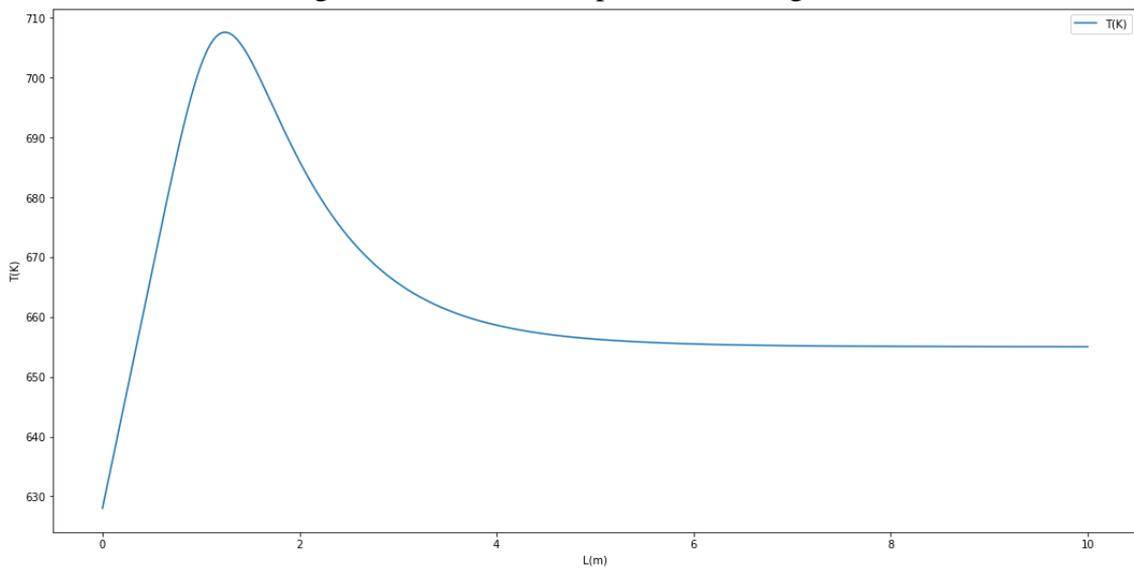
Na figura 20 observa-se a queda de pressão ao longo do reator, a pressão começa com 13 atm (1,3 MPa) e ao final do reator 7,1 atm (0,718 MPa), uma variação de 6,1 atm, ou seja, negligenciar os efeitos da pressão na reação não é uma boa simplificação. Na Figura 21 onde é observado o comportamento do perfil da fração molar ao longo do reator, os efeitos da pressão na reação causam uma queda da fração molar dos produtos ao longo do sistema, comparando com a Figura 17, não há uma estabilidade, reagente e produtos tendem a diminuir linearmente.

Figura 18- Perfil da conversão ao longo do reator (H-mordenita).



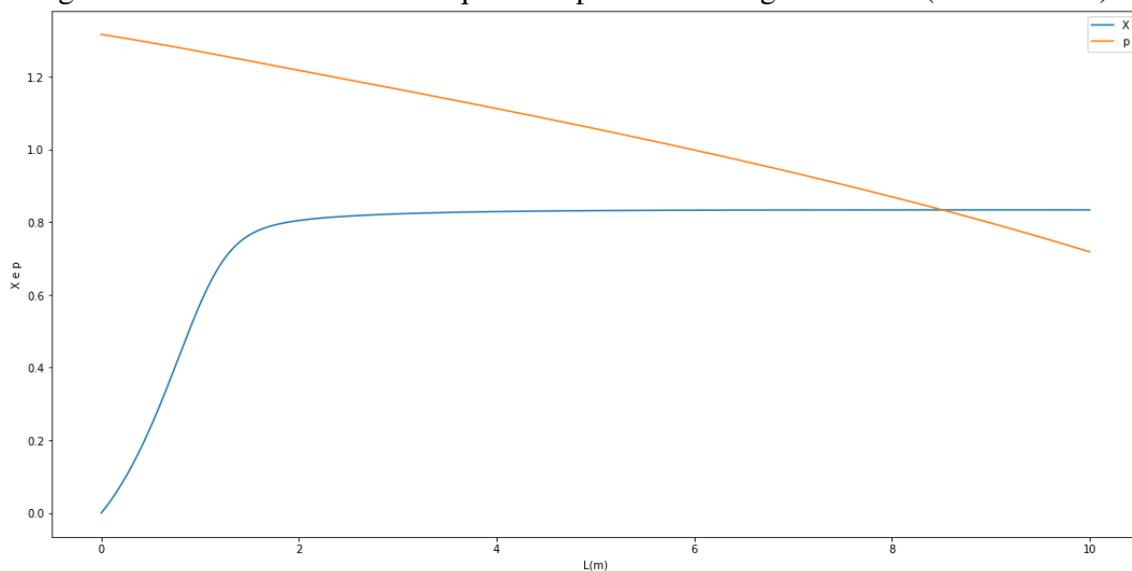
Fonte: Autor.

Figura 19- Perfil de temperatura ao longo do reator.



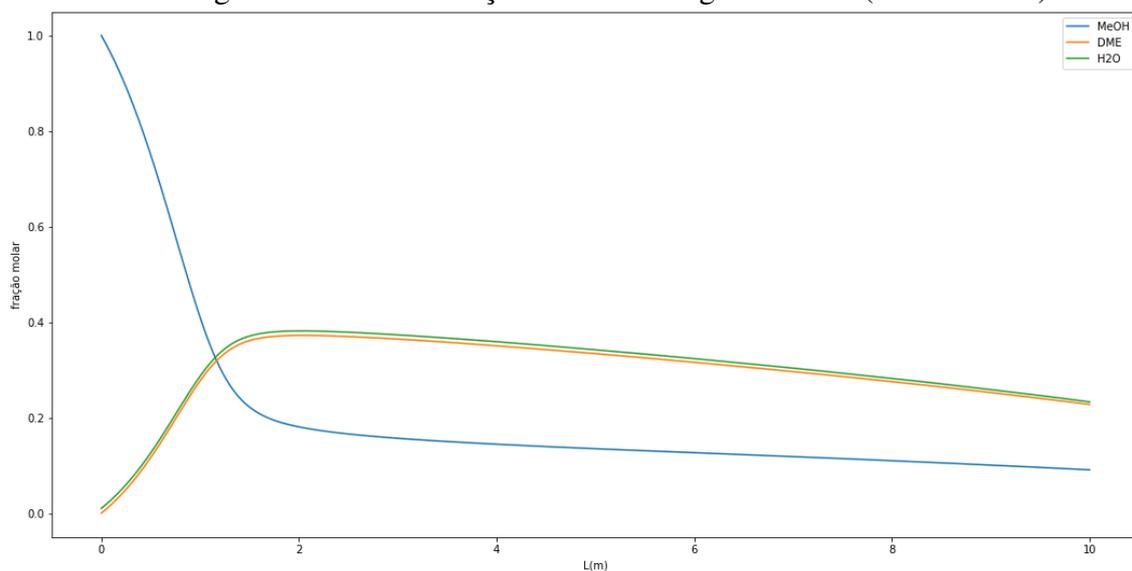
Fonte: Autor.

Figura 20- Perfil da conversão e queda de pressão ao longo do reator (H-mordenita).



Fonte: Autor

Figura 21- Perfil da fração molar ao longo do reator (H-mordenita).



Fonte: Autor.

Através dos perfis apresentados é perceptível que o maior impacto da inclusão da queda de pressão é em relação a fração molar de saída de metanol, dimetil éter e água. Na Tabela 11 são apresentados os valores.

Tabela 11- Comparativo entre as frações molares de saída sem e com os efeitos da queda de pressão.

Fração molar de saída	Sem queda de pressão	Com queda de pressão
y_{MeOH}	0,1663	0,0906
y_{DME}	0,4169	0,2275
$y_{\text{H}_2\text{O}}$	0,427	0,233

Fonte: Autor.

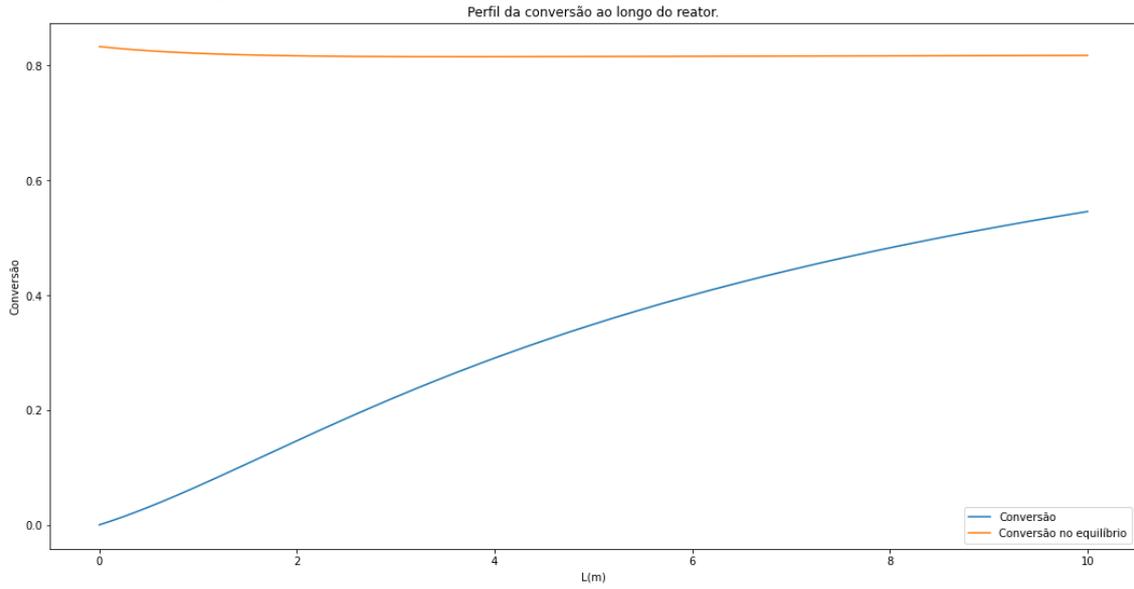
Comparando as Figuras 15 e 18, observa-se que o reator com os efeitos da queda de pressão alcança a conversão de equilíbrio em um comprimento antecipado em comparação ao que negligencia os efeitos da pressão.

5.3. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

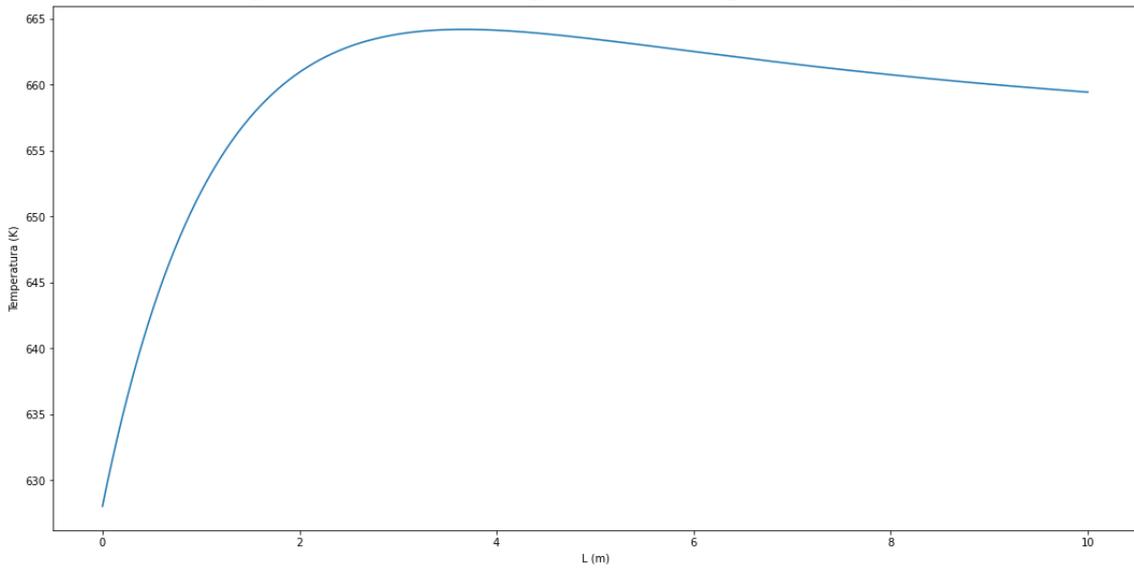
Primeiramente são apresentados os resultados considerando os efeitos térmicos apenas, sem considerar os efeitos da queda de pressão.

Na figura 22 é observado que a conversão de equilíbrio não é alcançada utilizando o catalisador de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, diferentemente do observado com o catalisador H-mordenita na Figura 15. Na Figura 23 o pico da temperatura é de 664,11 K (391,11°C) em cerca de 4 m do comprimento do reator, e a temperatura tende a diminuir ligeiramente até 659,42 K (386,42°C) a qual corresponde a temperatura de saída do reator.

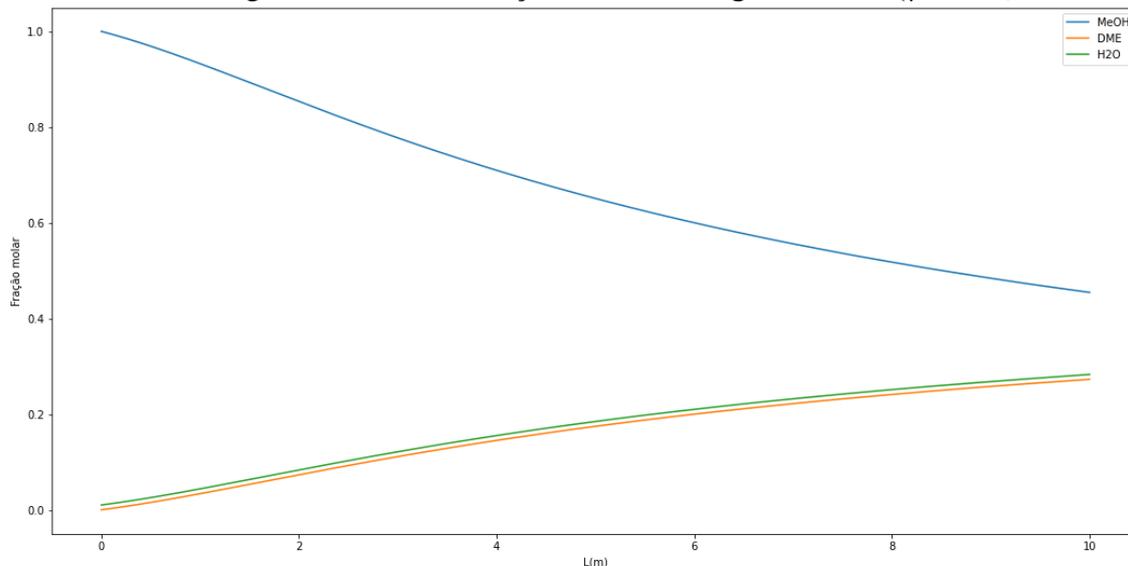
Na análise do perfil da fração molar ao longo do reator, Figura 24, constata-se que a reação não se desenvolveu plenamente. Ainda há metanol disponível, linha contínua em azul, para ser consumido e formar os produtos, linhas contínuas laranja e azul, DME e H_2O , respectivamente.

Figura 22- Perfil da conversão ao longo do reator ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Fonte: Autor.

Figura 23- Perfil de temperatura ao longo do reator ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Fonte: Autor.

Figura 24- Perfil da fração molar ao longo do reator ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

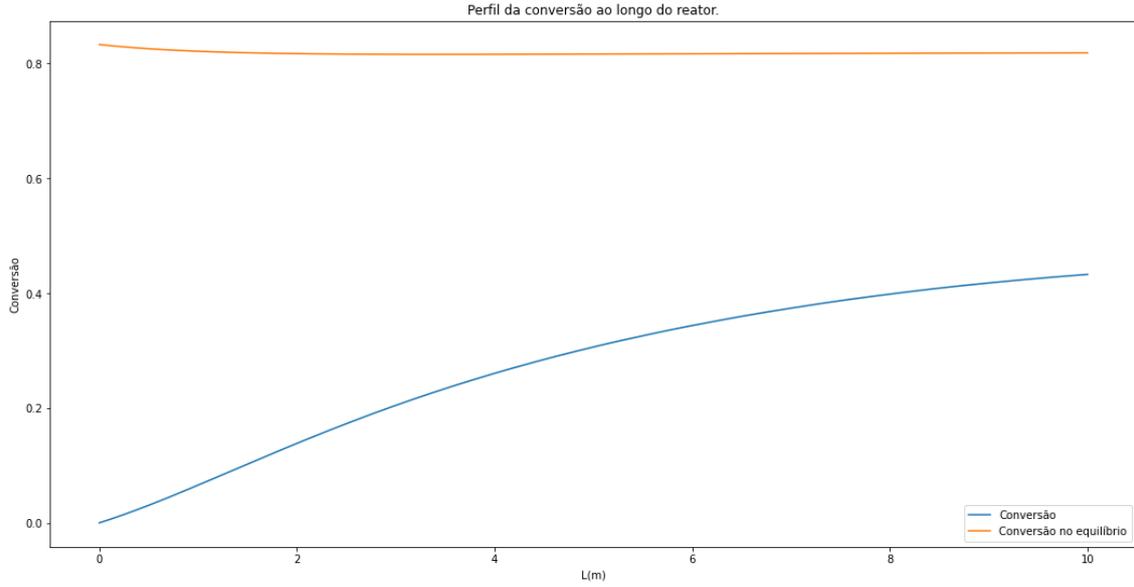
Fonte: Autor.

Agora são apresentados os resultados considerando a queda de pressão.

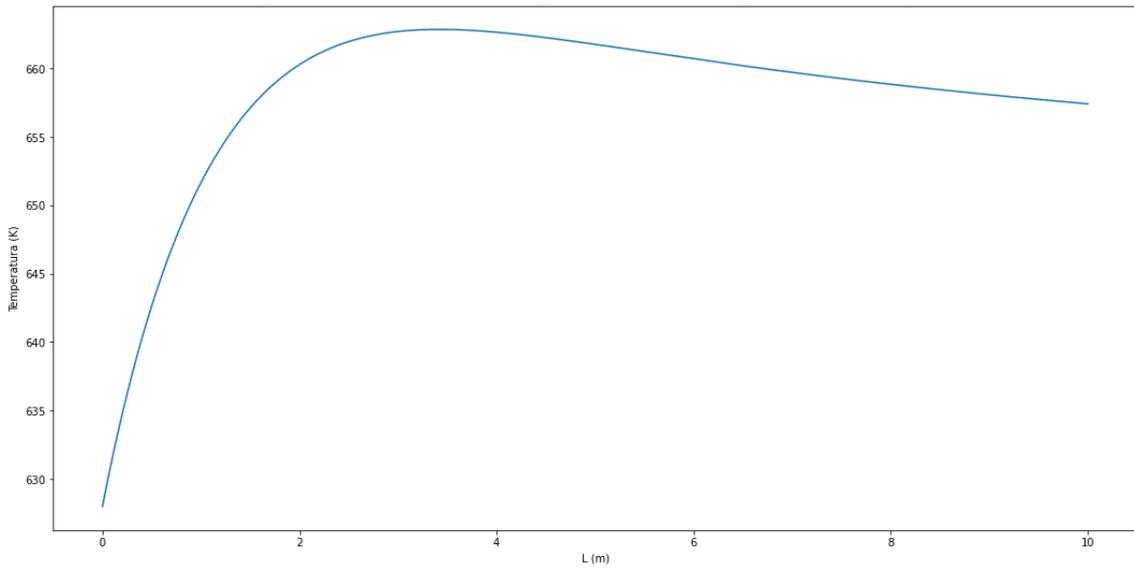
Ao considerar os efeitos da queda de pressão na reação, Figura 25, é perceptível que a conversão diminui quando comparado a situação onde esse efeito era negligenciável. Na Figura 26 o pico da temperatura alcança um valor menor e em uma posição antecipada que o obtido na situação anterior, 662,69 K (389,69°C) em 3 m.

Na Figura 27, quando a queda de pressão é analisada, observa-se que ao final do reator a pressão de saída é de 6,12 atm (0,62 MPa) enquanto a pressão de entrada era de 13 atm, uma variação de 6,82 atm na pressão. Isso explicita que negligenciar os efeitos da queda de pressão não é uma aproximação satisfatória.

No perfil da fração molar ao longo do reator, Figura 28, é observado que há uma maior quantidade de metanol, linha contínua azul, ou seja, a reação ainda não alcançou integralmente todo o desenvolvimento, e as frações molares dos produtos, linhas contínuas laranja e verde, DME e H₂O, respectivamente, são menores do que as da situação na qual os efeitos da queda de pressão não são avaliados.

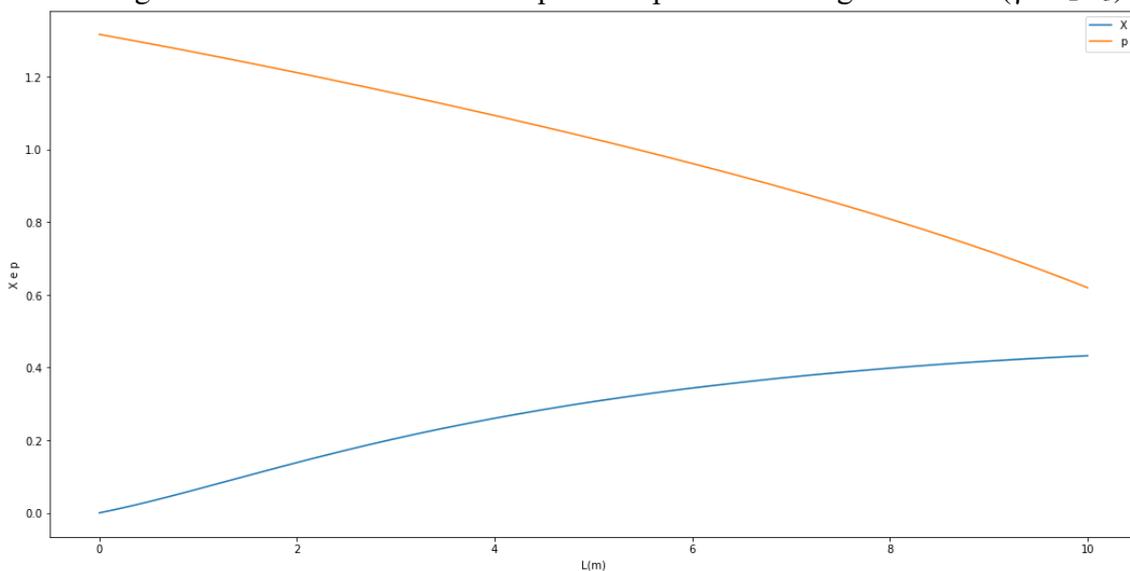
Figura 25- Perfil da conversão ao longo do reator ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Fonte: Autor.

Figura 26- Perfil da temperatura ao longo do reator $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

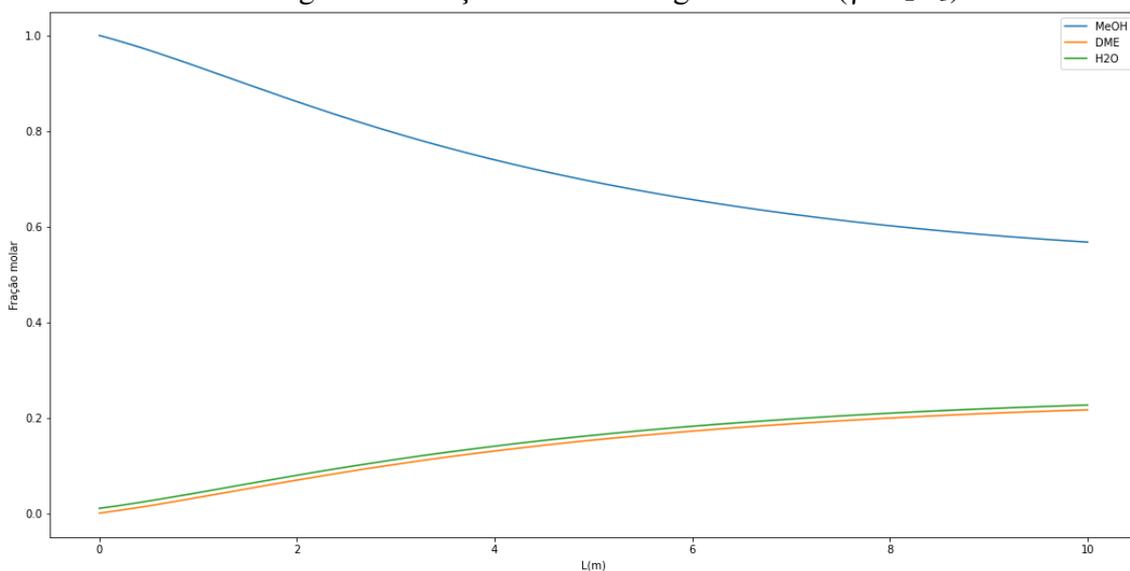
Fonte: Autor.

Figura 27- Perfil da conversão e queda de pressão ao longo do reator ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).



Fonte: Autor.

Figura 28- Fração molar ao longo do reator ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).



Fonte: Autor.

Através dos perfis apresentados, é perceptível que o maior impacto da inclusão da queda de pressão é em relação a fração molar de saída de metanol, dimetil éter e água. Na tabela abaixo são apresentados os valores.

Tabela 12 - Comparativo entre as frações molares de saída sem e com os efeitos da queda de pressão.

Fração molar de saída	Sem queda de pressão	Com queda de pressão
y_{MeOH}	0,4544	0,5674
y_{DME}	0,2728	0,2162
y_{H_2O}	0,2829	0,2264

Fonte: Autor.

Comparando as Figuras 22e 25, também é percebido que o reator com os efeitos da queda de pressão não alcança a conversão de equilíbrio, assim como o reator desconsiderando esses efeitos. Outro resultado importante é que a conversão considerando a queda de pressão é menor do que do reator que negligencia tal efeito.

Tabela 13- Comparativo entre as conversões de saída sem e com os efeitos da queda de pressão.

Conversão sem queda de pressão	Conversão com queda de pressão
0,5455	0,4325

Fonte: Autor.

5.4. Resultados da análise de sensibilidade

5.4.1. Catalisador (*H-mordenita*)

5.4.1.1. Temperatura

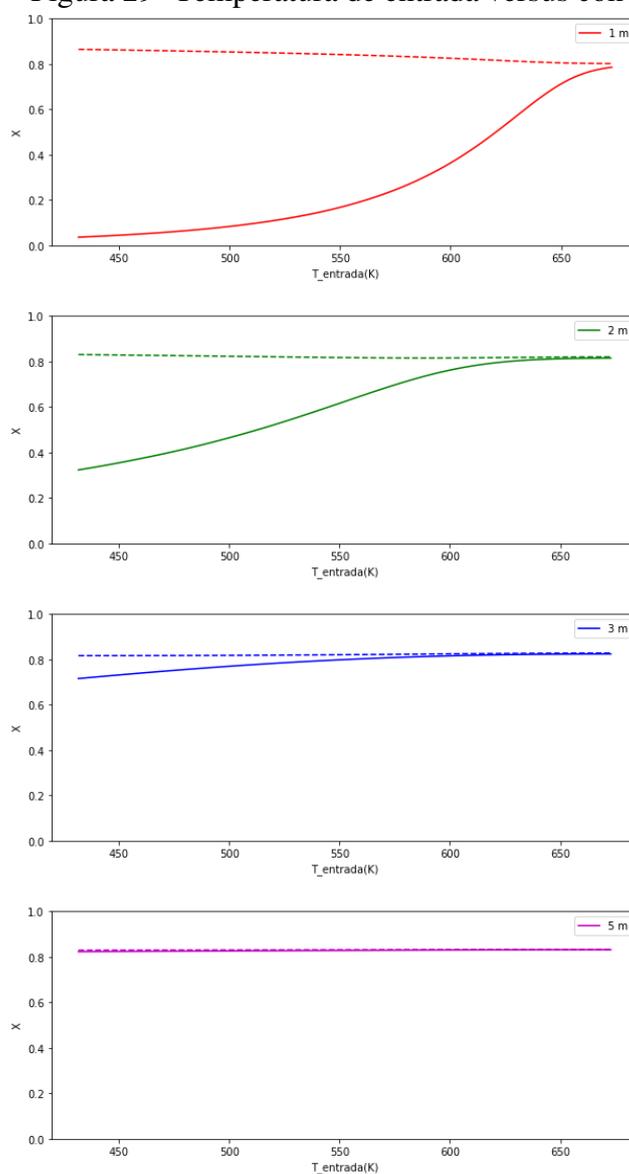
As temperaturas de entrada avaliadas foram de 431,5 K a 673 K (158,5°C a 400°C). Esses valores de temperaturas foram utilizados pois 431,5 K é a temperatura na qual o sistema se apresenta na forma de vapor, e 673 K é a temperatura máxima de operação a qual o catalisador pode receber.

Da Figura 29 é possível observar que a partir de temperaturas de entrada superiores a conversão de equilíbrio é alcançada antecipadamente. Esse comportamento é bastante notável nos comprimentos de 1m, 2 m e 3 m, respectivamente. Não obstante,

no comprimento de 5 m, em temperaturas mais baixas a conversão de equilíbrio é alcançada em praticamente todas as faixas de temperatura de entrada.

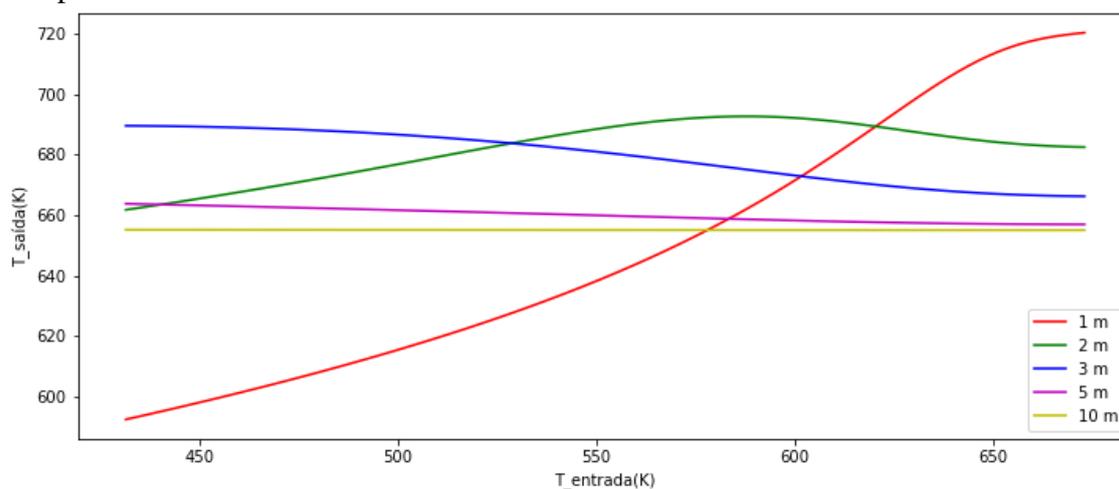
Da Figura 30 é observado o comportamento de variações consideráveis nos comprimentos de 1 m, 2 m e 3 m, respectivamente, isso é explicado pelo caráter exotérmico da reação de desidratação de metanol, nos comprimentos mencionados a reação ainda não atingiu o pico de temperatura para em seguida ser resfriada pelo meio de resfriamento que passa no casco. Isso explica o motivo de no comprimento de 5 m, na Figura 29, a conversão de equilíbrio ser atingida em temperaturas de entrada menores, devido ao pico de temperatura ser obtido e, logo em seguida, ser controlado pelo meio de resfriamento.

Figura 29- Temperatura de entrada versus conversão.



Fonte: Autor.

Figura 30 - Temperaturas de saída para diferentes temperaturas de entrada a cada comprimento de reator.



Fonte: Autor.

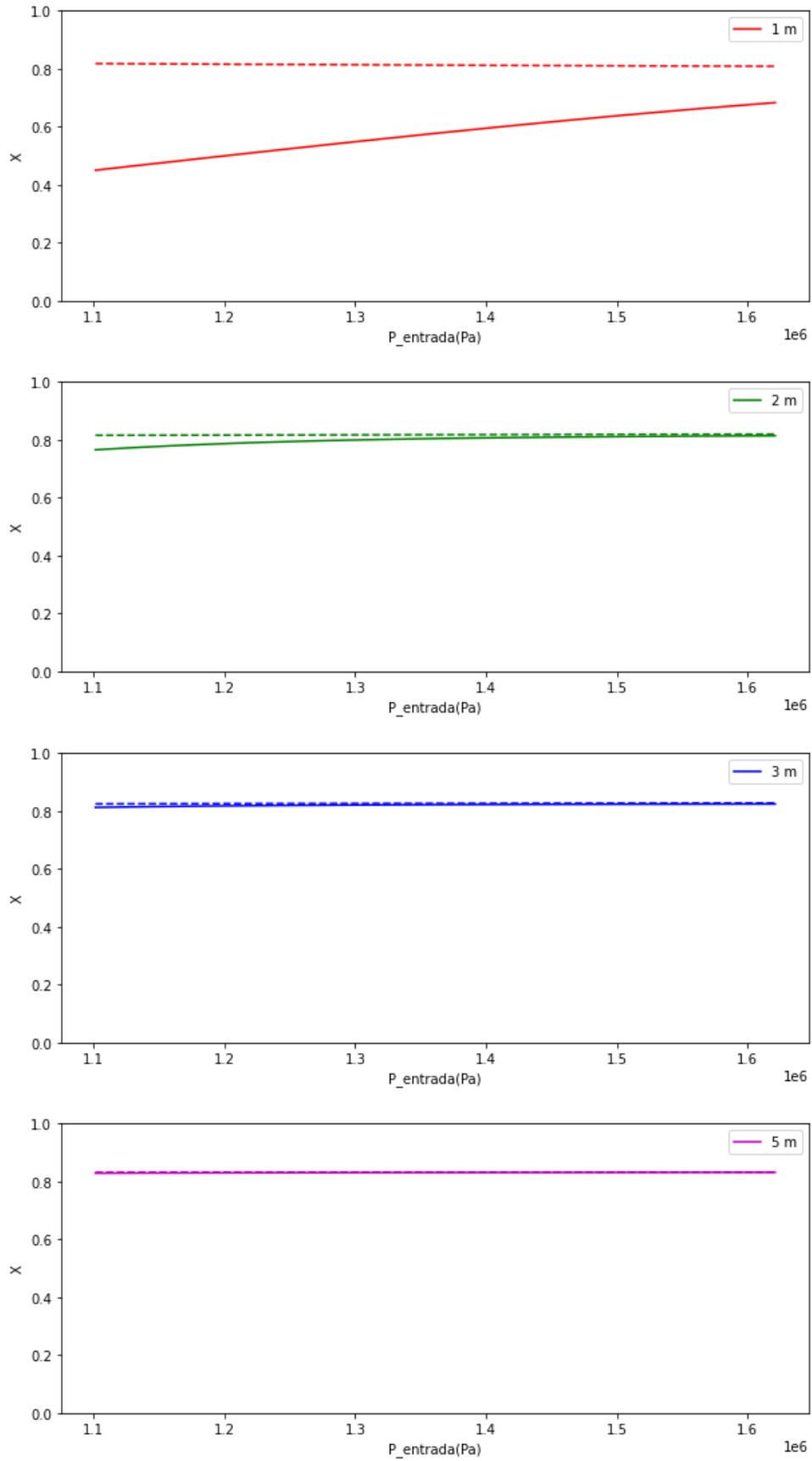
5.4.1.2. Pressão

As pressões foram avaliadas de 10 atm a 16 atm. O intervalo dessas pressões correspondem ao sugerido pela referência, Design and Control of a Methyl Acetate Process Using Carbonylation of Dimethyl Ether, R. Bertrum Diemer and William L. Luyben, 2010.

Na Figura 31, observa-se que ao aumentar a pressão de entrada a conversão de equilíbrio é alcançada antecipadamente, em um comprimento de 3 m, a conversão de equilíbrio já é estabelecida. Como é uma reação em equilíbrio químico, ao aumentar a pressão de entrada, a quantidade de metanol disponível inicialmente também é acrescida, dessa maneira, favorecendo a reação para formar os produtos, dimetil éter e água, respectivamente. Assim, a conversão de equilíbrio é rapidamente obtida em comprimentos antecipados do reator.

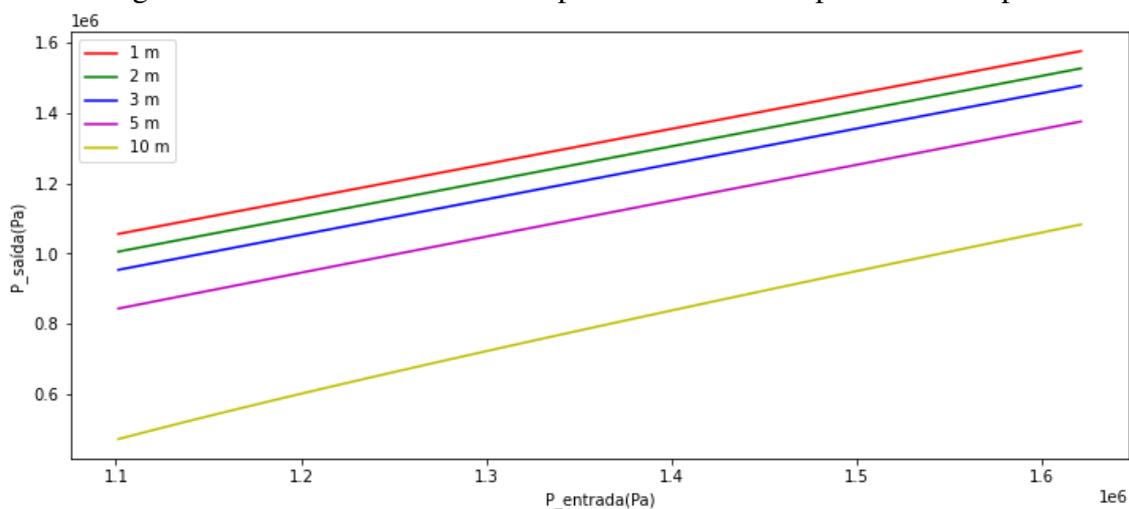
Na Figura 32, a queda de pressão para todos os comprimentos tem um comportamento linear, tendência esperada, pela natureza desta correlação.

Figura 31- Perfil da pressão de entrada versus a conversão.



Fonte: Autor.

Figura 32- Pressão de saída versus pressões de entrada para cada comprimento.



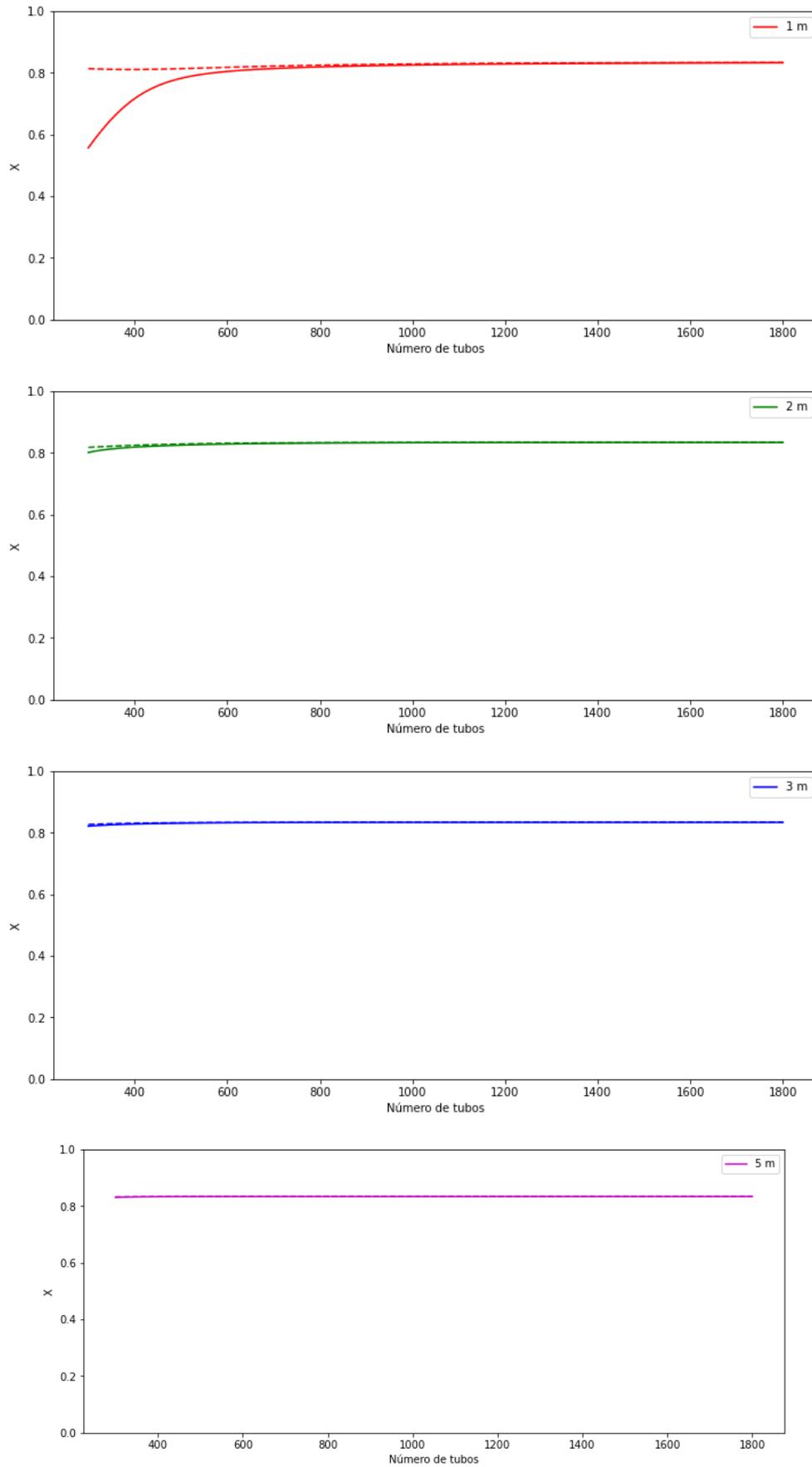
Fonte: Autor.

5.4.1.3. Número de tubos

Os números de tubos que foram avaliados dentro do intervalo de 300 a 1800. Na Figura 33 é observado que ao aumentar o número de tubos a conversão de equilíbrio é satisfeita em comprimentos menores. No comprimento de 2m de reator a conversão de equilíbrio é praticamente alcançada.

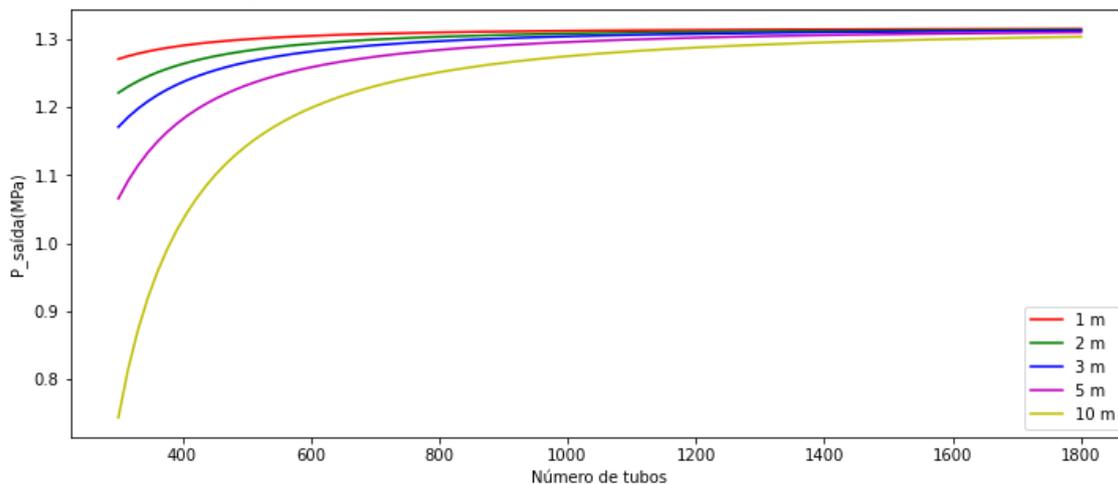
Na Figura 34, é perceptível que o aumento do número de tubos reduz significativamente a queda de pressão em quaisquer comprimentos.

Figura 33- Perfil da conversão versus número de tubos.



Fonte: Autor.

Figura 34- Pressão de saída para cada comprimento do reator.



Fonte: Autor.

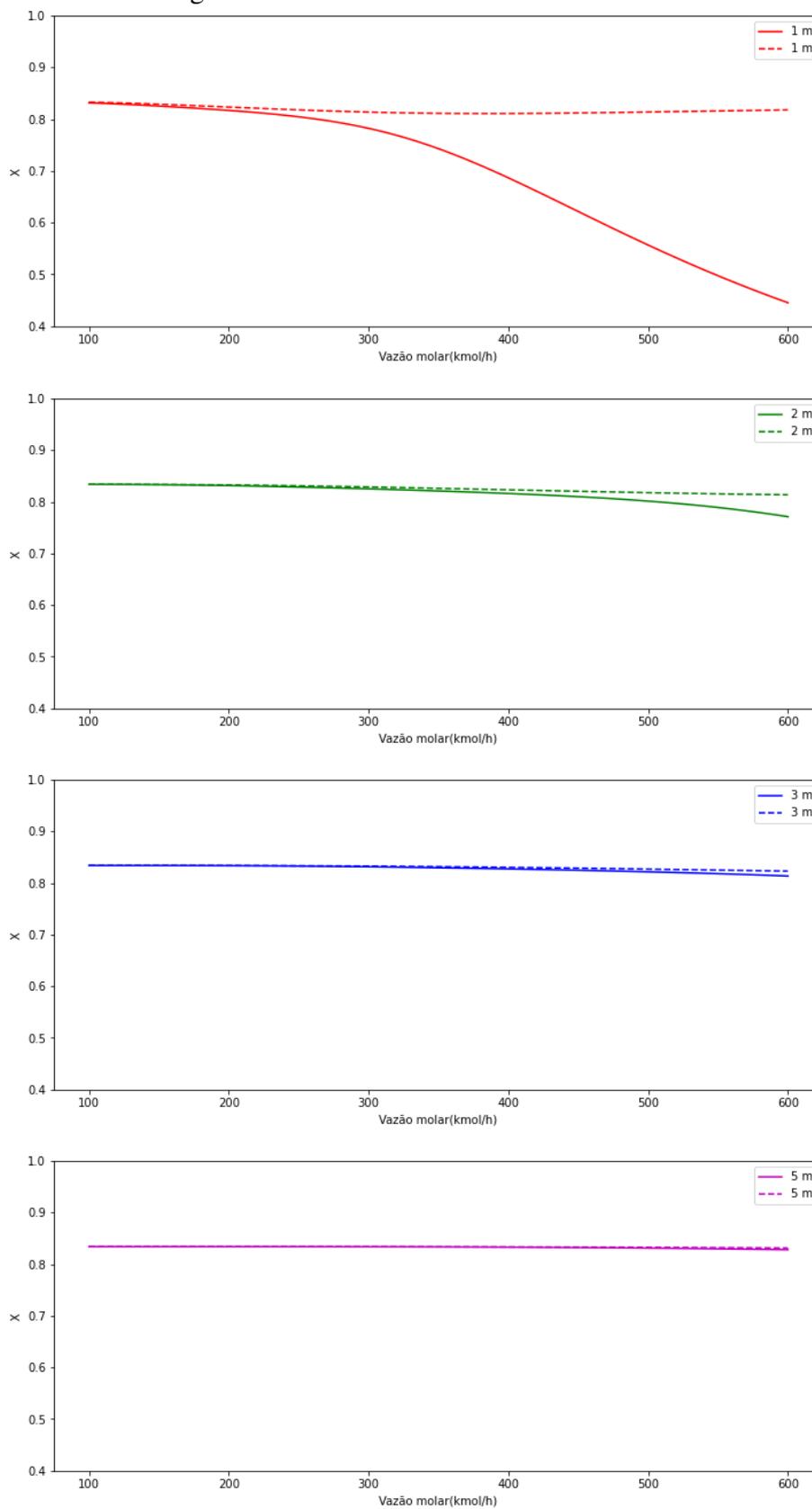
5.4.1.4. Vazão

A vazão molar foi avaliada de 100 kmol/h a 600 kmol/h. Esse intervalo foi escolhido porque na simulação após 600 kmol/h os efeitos da queda de pressão causavam erros na resolução das equações diferenciais.

Na Figura 35 observa-se que em comprimentos de 1 m e 2 m, em vazões molares baixas a conversão de equilíbrio é atingida. Enquanto nos comprimentos 3 m e 5 m, em vazões molares superiores a 500 kmol/h, a conversão é alcançada.

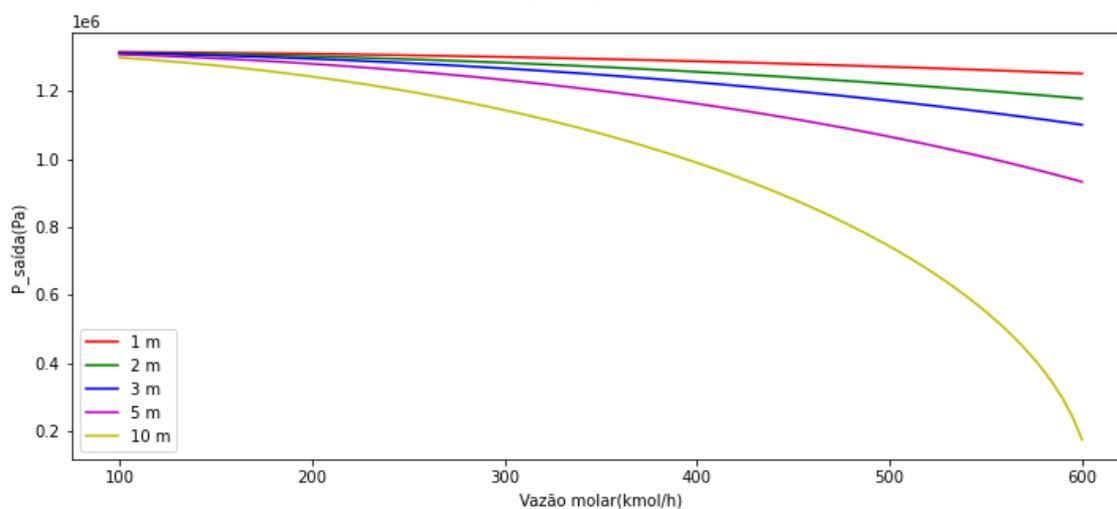
Na figura 36, é visto que o aumento da vazão molar ocasiona um efeito direto: a queda de pressão tende a diminuir à medida que é desejado uma maior produção de dimetil éter.

Figura 35- Perfil da conversão versus vazão molar.



Fonte: Autor.

Figura 36- Pressão de saída versus vazão molar para cada comprimento do reator.



Fonte: Autor.

5.4.2. Catalisador ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

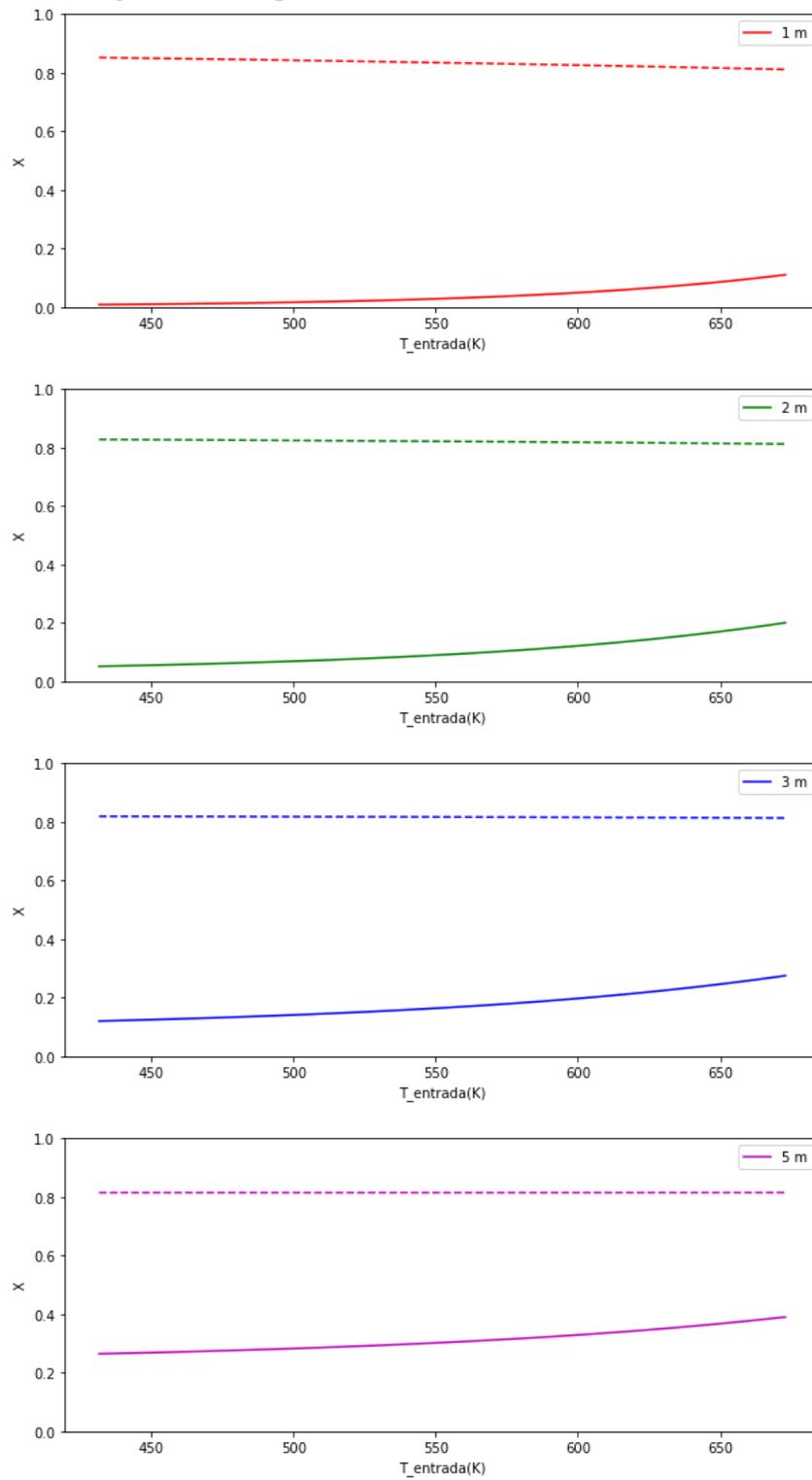
5.4.2.1. Temperatura

As temperaturas de entrada avaliadas foram de 431,5 K a 673 K (158,5°C a 400°C). Esses valores de temperaturas foram utilizados pois 431,5 K é a temperatura na qual o sistema se apresenta na forma de vapor, e 673 K é a temperatura máxima de operação a qual o catalisador pode receber.

Na Figura 37, é observado em que nenhum dos comprimentos a conversão de equilíbrio é atingida ao variar a temperatura de entrada, diferentemente do observado no primeiro catalisador analisado.

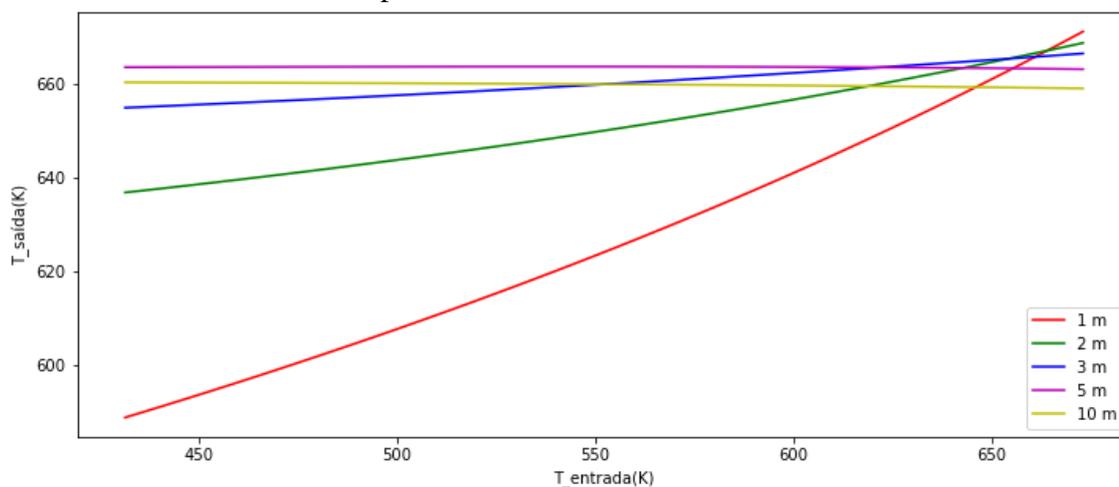
Na Figura 38, observa-se que nos comprimentos de 5 m e 10 m, respectivamente, não há modificações acentuadas da temperatura de saída ao entrarmos com distintas temperaturas de entrada. A reação de desidratação do metanol é exotérmica, nesses comprimentos, a temperatura atingiu o máximo dentro das condições de processo, e foi resfriado pelo vapor o qual está presente no casco, o que não ocorre de modo satisfatório nos comprimentos de 1 m, 2 m e 3 m, devido ao pico na temperatura não ser alcançado.

Figura 37-Temperatura de entrada versus conversão.



Fonte: Autor.

Figura 38- Temperaturas de saída para diferentes temperaturas de entrada a cada comprimento de reator.



Fonte: Autor.

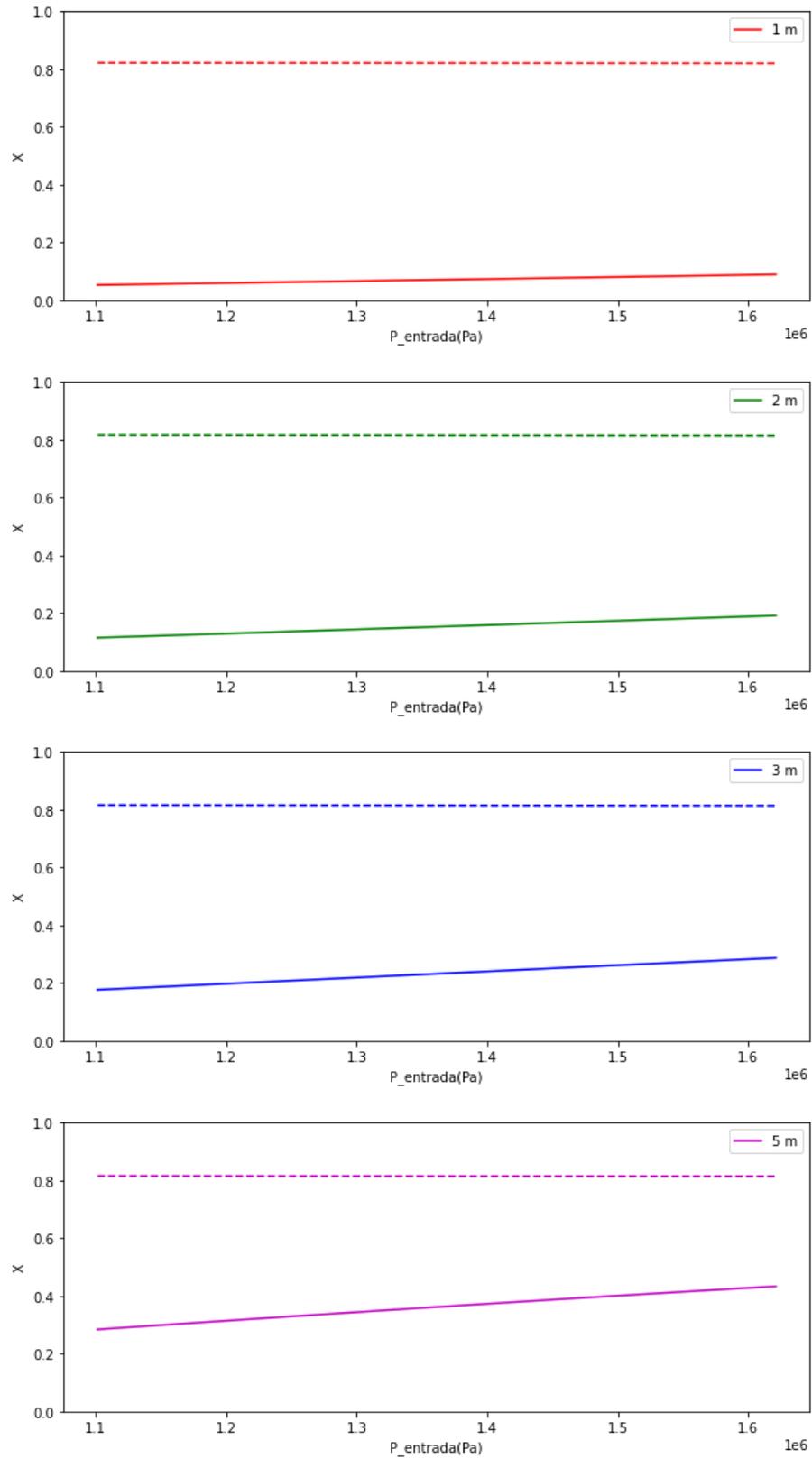
5.4.2.2. Pressão

A pressão foi avaliada de 10 atm a 16 atm. Esses valores foram escolhidos com base na referência Dimethyl Ether for Transportation, Josh Seaberg, 2018.

Na figura 39, observa-se um comportamento semelhante ao da temperatura. Ao modificar a pressão de entrada a conversão não alcança a conversão de equilíbrio. Enquanto para a H-mordenita, na figura 31, em um comprimento de 3 m, a conversão máxima possível é atingida.

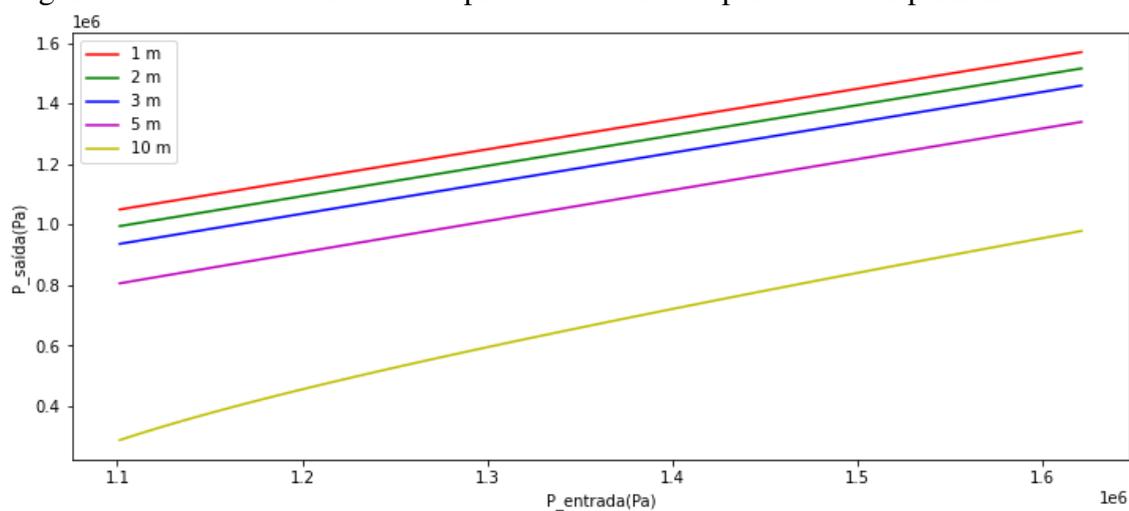
Na Figura 40, é observado que à medida a qual o reator aumenta o comprimento, menor é a pressão de saída, assim obtendo uma maior queda de pressão. Vale ressaltar que o comportamento na queda de pressão é linear.

Figura 39-Perfil da pressão de entrada versus a conversão.



Fonte: Autor.

Figura 40- Pressão de saída versus pressões de entrada para cada comprimento.



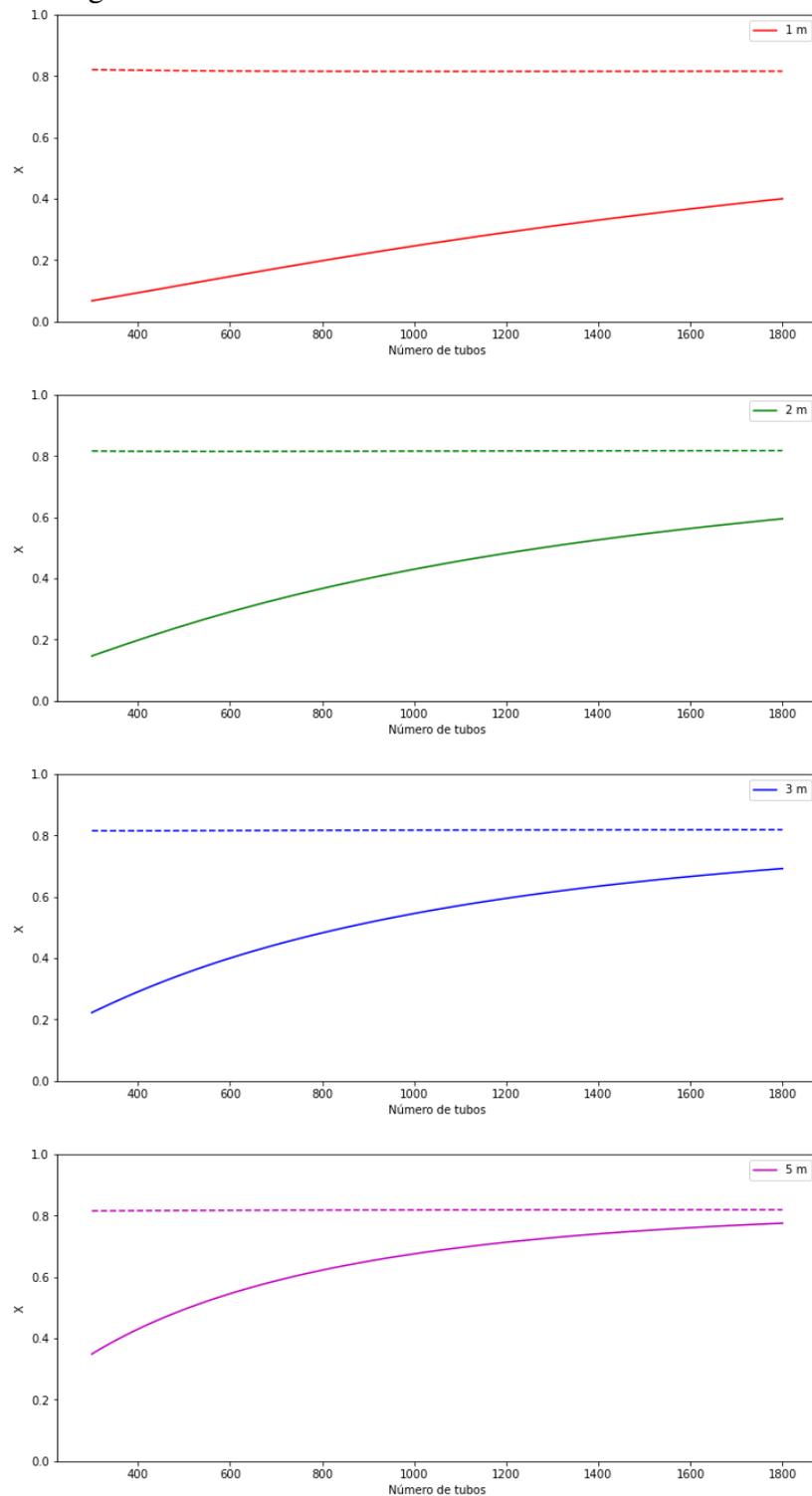
Fonte: Autor.

5.4.2.3. Número de tubos

Os números de tubos foram avaliados de 300 a 1800. Na Figura 41, observa-se que ao passo que os números de tubos são aumentados a conversão chega próxima a conversão de equilíbrio. A partir do comprimento de 5 m, já é possível alcançar uma conversão satisfatória, aproximadamente de 77%. Dentre os cenários vistos até o momento, esse obteve a melhor conversão para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

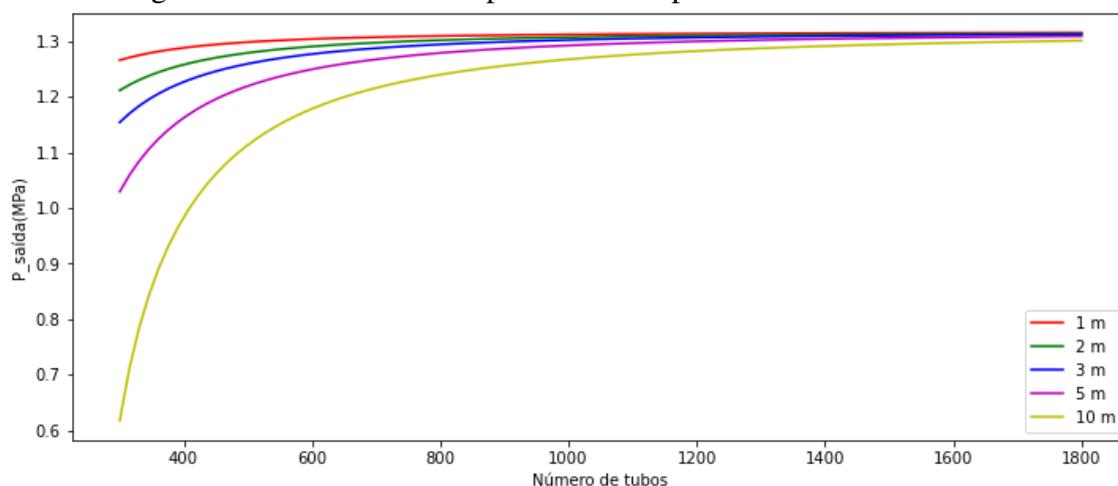
Na Figura 42, observa-se que à medida a qual o número de tubos é acrescido a pressão não diminui significativamente, ou seja, controlando a queda de pressão.

Figura 41- Perfil da conversão versus número de tubos.



Fonte: Autor.

Figura 42- Pressão de saída para cada comprimento do reator.



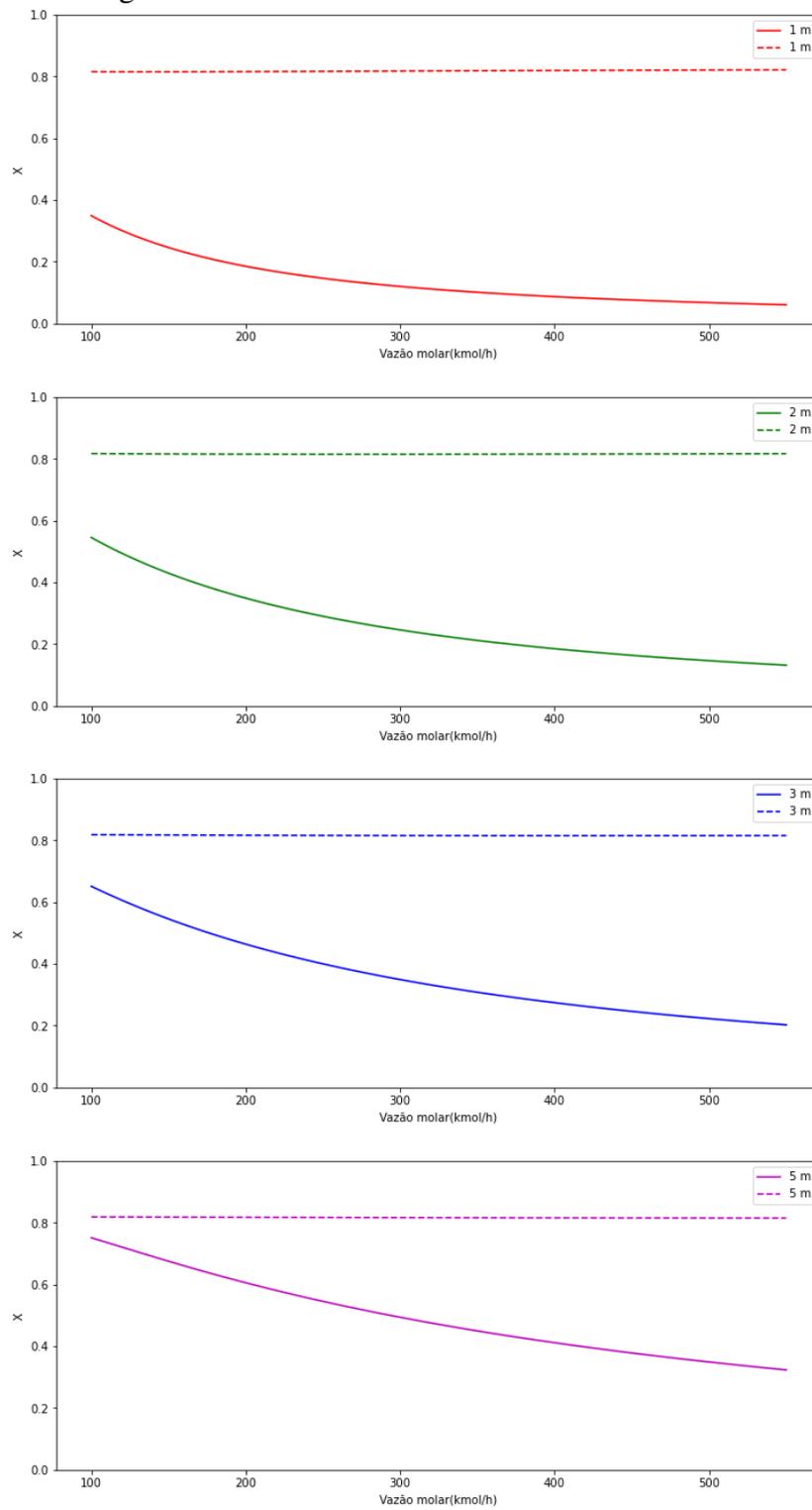
Fonte: Autor.

5.4.2.4. Vazão

A vazão molar foi avaliada de 100 kmol/h a 600 kmol/h. Esse intervalo foi escolhido porque na simulação após 600 kmol/h os efeitos da queda de pressão causavam erros na resolução das equações diferenciais.

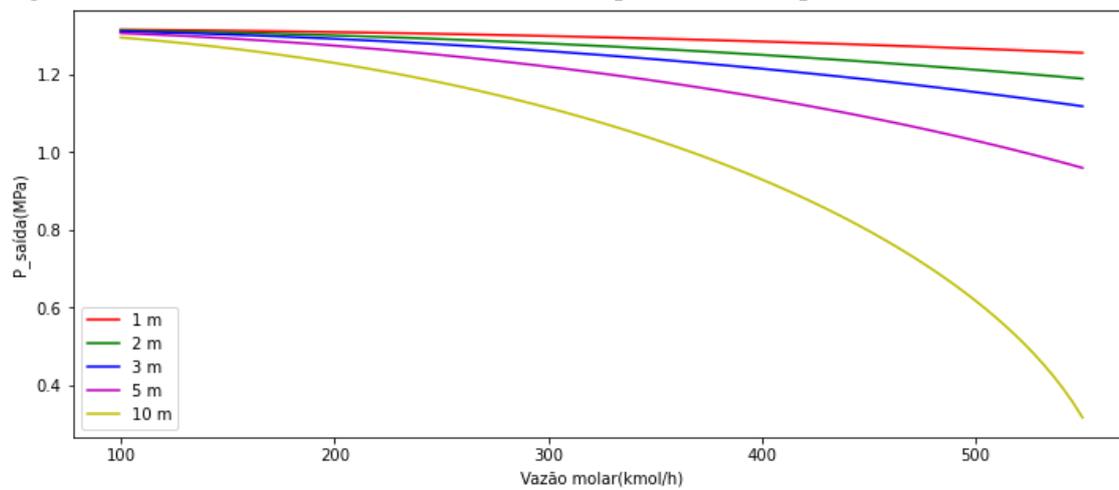
Na Figura 43 observa-se que nos intervalos de vazão molar avaliados, a conversão de equilíbrio não é atingida em nenhum comprimento do reator. Na Figura 44 o comportamento observado é que ao aumentar a vazão, a pressão de saída tende a diminuir substancialmente com o aumento do reator.

Figura 43- Perfil da conversão versus vazão molar.



Fonte: Autor.

Figura 44- Pressão de saída versus vazão molar para cada comprimento do reator.



Fonte: Autor.

6. CONCLUSÃO

Para o catalisador H-mordenita, é bastante notável o quanto as variações nas variáveis de processo afetam o desempenho da reação, para o par pressão-temperatura com comprimentos de 5 m e 3 m, respectivamente, a conversão de equilíbrio é praticamente alcançada. Para o outro par número de tubos/vazão molar, a conversão de equilíbrio é alcançada a partir dos 2 m e 3 m, respectivamente.

Para o catalisador de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é perceptível que a variação das temperaturas e pressões de entrada não afetam significativamente a conversão da reação. A variável de processo a qual é sensível as modificações são os números de tubos. Quando o número de tubos aumenta avaliando a reação ao longo do reator, é percebido que para um reator de 5 m a conversão alcança o máximo de 77%. E ao avaliar diferentes vazões molares, a conversão tem um valor máximo de 75%, em um comprimento de 5 m, contudo em uma vazão molar de 100 kmol/h, o que não é desejado, visto que esse valor corresponde a uma vazão cinco vezes menor do que a da operação original 500 kmol/h.

Diante do que foi supracitado, o catalisador H-mordenita obtém um desempenho melhor do que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na configuração proposta no presente trabalho.

7. SUGESTÕES

O presente trabalho fundamentou a modelagem estudada por Luyben em 2010, onde o autor já nos fornecia o valor do coeficiente global de transferência de energia, U , a uma temperatura de 655 K (382°C). Sugere-se que em trabalhos futuros, considerem na modelagem a variação da temperatura do refrigerante o qual passa pelos tubos em diferentes temperaturas e verificar em como isso influencia no comportamento de reação e uma otimização do processo, avaliando em qual comprimento e em quais condições é obtido uma configuração ótima.

Também avaliar a desativação dos catalisadores estudados nesse sistema proposto, visto que na graduação em Engenharia Química é visto apenas de modo breve sobre esse fenômeno na disciplina de Cálculo de Reatores II.

REFERÊNCIAS

AHMED, Galal Atef; ALMADANI, Abdullah; SHAMMAKH, Abdullah Ba-; NOAMAN, Salman; QASEM, Mohammed. **Manufacturing of DME from Methanol**. 2014. 217 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, King Fahd University Of Petroleum And Minerals, Dhahran, 2015.

AZIZI, Zoha; REZAEIMANESH, Mohsen; TOHIDIAN, Tahere; RAHIMPOUR, Mohammad Reza. Dimethyl ether: a review of technologies and production challenges. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, [S.L.], v. 82, p. 150-172, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2014.06.007>.

BANDIERA, Jean; NACCACHE, Claude. Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: model with acid and basic active centres. **Applied Catalysis**, [S.L.], v. 69, n. 1, p. 139-148, jan. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0166-9834\(00\)83297-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0166-9834(00)83297-2).

CHEN, Wei-Hsin; LIN, Bo-Jhih; LEE, How-Ming; HUANG, Men-Han. One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity. **Applied Energy**, [S.L.], v. 98, p. 92-101, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.082>.

DIEMER, R. Bertrum; LUYBEN, William L.. Design and Control of a Methyl Acetate Process Using Carbonylation of Dimethyl Ether. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 49, n. 23, p. 12224-12241, 25 out. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie101583j>.

DIMETHYL Ether: Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application, Regional Outlook, Competitive Strategies, And Segment Forecasts, 2019 To 2025. Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application, Regional Outlook, Competitive Strategies, And Segment Forecasts, 2019 To 2025. 2019. Grand View Research. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/dimethyl-ether-market>. Acesso em: 22 maio 2023.

DME: Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Application (LPG Blending, Aerosol Propellant, Transportation Fuel, and Others), and Regional Forecast, 2021-2028.. Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Application (LPG Blending, Aerosol Propellant, Transportation Fuel, and Others), and Regional Forecast, 2021-2028.. 2021. Fortune Business Insight. Disponível em:

<https://www.fortunebusinessinsights.com/dimethyl-ether-market-104309>. Acesso em: 27 maio 2023.

FELDER, Richard M.; ROUSSEAU, Ronald W.. **ELEMENTARY PRINCIPLES OF CHEMICAL PROCESSES**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das reações químicas**. 4. ed. Michigan: Pearson Education, Inc, 2006.

FOGLER, H. Scott. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5. ed. Michigan: Prentice Hall, 2016. 993 p.

FOGLER, H. Scott. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 6. ed. Michigan: Prentice Hall, 2020.

FORTIN, Cyril; GIANFOLCARO, Nicolas; GONZALEZ, Rachel; LOHEST, Justine; LONNEUX, Antoine; MORDANT, Pauline; NDONG SILIKI, Ariane Kesnelle; PEIFFER, Thomas; RENSON, Romain; SCHMITZ, Claire. Dimethyl ether, a review of production processes and a modeling of the indirect route.

GOOD, D. A.; FRANCISCO, J. S.; JAIN, A. K.; WUEBBLES, D. J.. Lifetimes and global warming potentials for dimethyl ether and for fluorinated ethers: CH_3OCF_3 (e143a), $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ (e134), CHF_2OCF_3 (e125). **Journal Of Geophysical Research: Atmospheres**, [S.L.], v. 103, n. 21, p. 28181-28186, 1 nov. 1998. American Geophysical Union (AGU). <http://dx.doi.org/10.1029/98jd01880>.

HAYER, Fatemeh; BAKHTIARY-DAVIJANY, Hamidreza; MYRSTAD, Rune; HOLMEN, Anders; PFEIFER, Peter; VENVIK, Hilde J.. Characteristics of integrated micro packed bed reactor-heat exchanger configurations in the direct synthesis of dimethyl ether. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, [S.L.], v. 70, p. 77-85, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2013.03.021>.

LADERA, R.; FINOCCHIO, E.; ROJAS, S.; FIERRO, J.L.G.; OJEDA, M.. Supported niobium catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether: ftir studies of acid properties. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 192, n. 1, p. 136-143, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.025>.

LUYBEN, William L. **CHEMICAL REACTOR DESIGN AND CONTROL**. Bethlehem: John Wiley & Sons, Inc, 2007.

OLAH, George A.; GOEPPERT, Alain; PRAKASH, G. K. Surya. **Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy**. 2. ed. Los Angeles: Wiley-Vch, 2009.

RAOOF, F; TAGHIZADEH, M; A ELIASSI,; YARIPOUR, F. Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina. **Fuel**, [S.L.], v. 87, n. 13-14, p. 2967-2971, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.025>.

SEABERG, Josh. **2018 AIChE Design Report**: dimethyl ether for transportation. 2018. 200 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Oklahoma State University, Stillwater, 2018.

SIERRA, Irene; ERENA, Javier; AGUAYO, Andres; ATEKA, Ainara; BILBAO, Javier. Kinetic modelling for the dehydration of methanol to dimethyl ether over γ - Al_2O_3 . **Chemical Engineering Transactions**, [S.L.], v. 32, p. 613-618, maio 2013. AIDIC: Italian Association of Chemical Engineering. <http://dx.doi.org/10.3303/CET1332103>.

TOKAY, Kenan Cem; DOGU, Timur; DOGU, Gulsen. Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 184, p. 278-285, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.034>.

YAWS, Carl L. **Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds**: physical, thermodynamic and transport properties for 5,000 organic chemical compounds. Beaumont: Knovel Corporation, 2003.

ZHANG, Liwei; WANG, Junhua; WU, Pei; HOU, Zhaoyin; FEI, Jinhua; ZHENG, Xiaoming. Synthesis of Dimethyl Ether via Methanol Dehydration over Combined Al_2O_3 -HZSM-5 Solid Acids. **Chinese Journal Of Catalysis**, [S.L.], v. 31, n. 8, p. 987-992, ago. 2010. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067\(10\)60098-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067(10)60098-8).

ZILL, Dennis G.; CULLEN, Michael R. **Equações Diferenciais**. 3. ed. Los Angeles: Pws-Kent Publishing Co., 1993.

ANEXO- PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SUBSTÂNCIAS

Os valores das capacidades caloríficas do metanol e dimetil éter e os valores das entalpias de formação padrão das três substâncias foram retiradas de Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds: physical, thermodynamic and transport properties for 5,000 organic chemical compounds. Enquanto a capacidade calorífica da água foi retirada de Elementary Principles of Chemical Processes. 3. Ed.

Para o metanol:

$$C_p = A + B \times T + C \times T^2 + D \times T^3 + E \times T^4 \text{ (J/molK)}$$

MeOH	
A	40,046
B	-0,03829
C	0,00024529
D	-2,168E-07
E	5,9909E-11

Para o dimetil éter (DME):

$$C_p = A + B \times T + C \times T^2 + D \times T^3 + E \times T^4 \text{ (J/molK)}$$

DME	
A	34,668
B	0,07029
C	0,0001653
D	-1,77E-07
E	4,93E-11

Para a água:

$$C_p = A + B \times T + C \times T^2 + D \times T^3 \text{ (J/molK)}$$

H₂O	
A	0,03346
B	0,00000688
C	7,604E-09
D	-3,593E-12

Abaixo os valores das entalpias de formação padrão a 298 K, H°(298K):

H°(298K)		
DME	-184100	J/mol
MeOH	-200900	J/mol
H ₂ O	-241800	J/mol

ANEXO- VALIDAÇÃO INDIRETA H-MORDENITA

L(m)	Modelo			Artigo			Erro ²		
	yMeOH	yH ₂ O	yDME	yMeOH	yH ₂ O	yDME	Erro ² (MeOH)	Erro ² (H ₂ O)	Erro ² (DME)
0	1,0000	0,0101	5,96E-05	1,0002	0,0156	0	0,0000	0,0000	0,0000
0,5	0,9084	0,0427	0,032857	0,9272	0,0449	0,0311	0,0004	0,0000	0,0000
1	0,8032	0,0834	0,07387	0,8335	0,0881	0,0778	0,0009	0,0000	0,0000
1,5	0,6865	0,1313	0,121909	0,7230	0,1365	0,1262	0,0013	0,0000	0,0000
2	0,5648	0,1832	0,174009	0,6050	0,1901	0,1798	0,0016	0,0000	0,0000
2,5	0,4496	0,2343	0,225221	0,4926	0,2489	0,2351	0,0019	0,0002	0,0001
3	0,3540	0,2789	0,269879	0,3933	0,2921	0,2783	0,0015	0,0002	0,0001
3,5	0,2856	0,3134	0,304432	0,3222	0,3249	0,3128	0,0013	0,0001	0,0001
4	0,2423	0,3382	0,329096	0,2735	0,3474	0,3353	0,0010	0,0001	0,0000
4,5	0,2163	0,3555	0,346343	0,2398	0,3630	0,3491	0,0005	0,0001	0,0000
5	0,2006	0,3679	0,358658	0,2191	0,3751	0,3612	0,0003	0,0001	0,0000
5,5	0,1906	0,3770	0,36773	0,2023	0,3785	0,3647	0,0001	0,0000	0,0000
6	0,1838	0,3840	0,374586	0,1985	0,3837	0,3681	0,0002	0,0000	0,0000
6,5	0,1789	0,3893	0,379857	0,1911	0,3854	0,3733	0,0001	0,0000	0,0000
7	0,1751	0,3934	0,383956	0,1854	0,3854	0,3751	0,0001	0,0001	0,0001
7,5	0,1722	0,3967	0,387169	0,1779	0,3906	0,3768	0,0000	0,0000	0,0001
8	0,1699	0,3992	0,389702	0,1761	0,3906	0,3802	0,0000	0,0001	0,0001
8,5	0,1680	0,4013	0,391708	0,1779	0,3923	0,3785	0,0001	0,0001	0,0002
9	0,1665	0,4029	0,393303	0,1723	0,3906	0,3802	0,0000	0,0002	0,0002
9,5	0,1652	0,4042	0,394575	0,1742	0,3941	0,3802	0,0001	0,0001	0,0002
10	0,1641	0,4052	0,395574	0,1723	0,3975	0,3837	0,0001	0,0001	0,0001

SUM ERROR	0,0118	0,0014	0,0014
DESVPAD	0,000626788	5,83452E-05	6,21621E-05

