CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
FERNANDO AUGUSTO ROMERO DOS SANTOS

ACOPLAMENTO TÉRMICO DAS REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL E HIDRODEALQUILAÇÃO DO TOLUENO EM REATOR MULTIFUNCIONAL

São Bernardo do Campo
2019

FERNANDO AUGUSTO ROMERO DOS SANTOS

ACOPLAMENTO TÉRMICO DAS REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL E HIDRODEALQUILAÇÃO DO TOLUENO EM REATOR MULTIFUNCIONAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química com ênfase em Processos Químicos e Biotecnológicos.
Orientado pelo Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi.

São Bernardo do Campo

2019

Romero dos Santos, Fernando Augusto.
ACOPLAMENTO TÉRMICO DAS REAÇÕES DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL E HIDRODEALQUILAÇÃO DO TOLUENO EM REATOR MULTIFUNCIONAL / Fernando Augusto Romero dos Santos. São Bernardo do Campo, 2019.
113 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi.

1. reator multifuncional. 2. acoplamento térmico. 3. desidratação etanol. I. Novazzi, Luís Fernando, orient. II. Título.

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química **PGQ-10**

Aluno: Fernando Augusto Romero dos Santos **Matrícula:** 417109-6

Título do Trabalho: Acoplamento térmico das reações de desidratação do etanol e hidrodealquilação do tolueno em reator multifuncional.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi

Data da realização da defesa: 25/02/2019

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi Ass.: _____

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço Ass.: _____

Prof. Dr. Roger Josef Zemp Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho aos
familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário FEI, pela infraestrutura oferecida, e aos funcionários pela receptividade e disponibilidade para auxiliar.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio dado a este trabalho por meio da bolsa de estudo - Código de Financiamento 001.

Aos professores presentes na instituição, em especial a todos do departamento de engenharia química que contribuíram diretamente para minha formação.

Agradeço principalmente ao prof. Novazzi, não só pelas orientações, mas também pela dedicação e disponibilidade para ajudar no que fosse possível.

Aos professores João G. R. Poço e Roger J. Zemp por aceitarem avaliar o trabalho e contribuírem para este com suas proposições.

A todos que de alguma forma apoiaram e contribuíram para minha formação.

“As perguntas que você faz determinam
as respostas que você obtém.”

- Desconhecido

RESUMO

Estudos sobre intensificação de processos, que visam transformar a estrutura das plantas químicas, tornando-as mais compactas, seguras, de maior eficiência energética e menor impacto ambiental, aumentam cada vez mais. Uma das propostas é a utilização de reatores multifuncionais, possibilitando realizar um acoplamento térmico, em que a energia necessária para a condução de uma reação endotérmica é obtida pela energia liberada em uma reação exotérmica, dispensando ou reduzindo o uso de utilidade. Neste trabalho, foi estudada a reação de desidratação do etanol acoplada termicamente com a hidrodealquilação do tolueno. Essa escolha se deveu à importância de etileno e benzeno, produtos dessas reações, na indústria petroquímica. Foi feita a modelagem matemática do reator, escrevendo-se o balanço material, de energia e a perda de carga no equipamento, admitindo-se um meio pseudo-homogêneo. As leis cinéticas foram tomadas da literatura e as análises feitas em regime permanente e transiente. A solução deste sistema foi realizada pelo software MATLab, por solução direta de EDO's no estudo de regime permanente, em um problema de valor inicial para o escoamento paralelo, e por diferenças finitas para o estudo de escoamento contracorrente e em regime transiente. Com uma geometria definida, estudou-se um caso base e posteriormente avaliou-se a influência de alguns parâmetros de processo na conversão das reações, visando a otimização da produção de ambos produtos. Mostrou-se que o acoplamento sugerido é factível, com perfis controlados de temperatura no reator e baixa perda de carga, atingindo conversões superiores a 80% para as duas reações. A melhor condição obtida no escoamento paralelo foi simulada em escoamento contracorrente e foi possível aumentar a conversão do tolueno para 99%. O estudo em regime transiente apresentou o efeito de perturbações nas temperaturas e vazões de entrada, obtendo-se dinâmicas bastante rápidas, da ordem de décimos de segundo, nas variáveis de saída do problema.

Palavras-chave: reator multifuncional; acoplamento térmico; desidratação etanol.

ABSTRACT

Studies on process intensification, which aim on transforming the structure of chemical plants, making them more compact, safer, energy efficient and less harmful to the environment, are increasing more and more. One of the proposals of this work is the use of multifunctional reactors, which, in addition to the reaction, combine another unit operation in the same equipment. With thermal coupling the energy required to carry out an endothermic reaction is supplied by the energy released in an exothermic one, reducing the use of utilities. In this work, ethanol dehydration coupled with hydrodealkylation of toluene was studied. This choice was due to the importance of ethylene and benzene, products of these reactions, in the petrochemical industry. The mathematical model of the reactor was based on material and energy balances and pressure drop in the reactor, considering a pseudo-homogeneous model. The kinetic laws were taken from the literature and the analyzes were done on a steady and transient state. The steady state model, constituted by a system of ODEs, was solved in MATLab, in an initial value problem for the parallel flow, whereas the countercurrent flow and dynamic one was analyzed by using the finite difference method. With a defined geometry, a base case was studied and the influence of some process parameters in the conversion of the reactions was evaluated, aiming the optimization of the production of both products. It was shown that the coupling suggested is feasible, with controlled temperature profiles in the reactor and low pressure drop, reaching conversions above 80% for both reactions. The best condition in the parallel flow was simulated in countercurrent flow increasing the toluene conversion to 99%. The transient study showed the effect of disturbances in the temperatures and inlet flow rates on outlet variables, with fast dynamics, in the order of tenths of a second.

Keywords: multifunctional reactor; thermal coupling; ethanol dehydration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Publicações relacionadas a intensificação de processos e acoplamento térmico 17
Figura 2 – Matéria-prima utilizada na produção global do etileno em 2016 18
Figura 3 – Produção mundial de etanol 19
Figura 4 – Ciclo característico da intensificação de processos 24
Figura 5 – Fluxograma convencional e intensificado para produção de acetato de metila 29
Figura 6 – Reator de membrana para produção de estireno 31
Figura 7 – Reator de dupla membrana para reação de Fischer-Tropsch 32
Figura 8 – Configurações reacionais para acoplamento direto 35
Figura 9 – Estágios do acoplamento regenerativo 36
Figura 10 – Configurações para o acoplamento recuperativo 38
Figura 11 – Conversão do etanol para diferentes catalisadores 42
Figura 12 – Seletividade do etileno para diferentes catalisadores 42
Figura 13 – Estabilidade dos catalisadores utilizados para desidratação 43
Figura 14 – Possíveis rotas para a reação de desidratação do etanol 44
Figura 15 – Perfil de temperatura no interior do reator 45
Figura 16 – Processo esquematizado para produção de benzeno 47
Figura 17 – Efeito da temperatura na conversão do tolueno 47
Figura 18 – Efeito da razão H_2/tolueno na conversão do tolueno 48
Figura 19 – Perfil de temperatura das reações endotérmica e exotérmica na reforma da nafta 50
Figura 20 – Representação lateral em corte de um reator duplo-tubo 51
Figura 21 – Perfil de temperatura do caso base 62
Figura 22 – Perfil de temperatura do caso base 62
Figura 23 – Fluxo molar da reação endotérmica 63
Figura 24 – Fluxo molar em escala ampliada para reação endotérmica 64
Figura 25 – Fluxo molar da reação exotérmica 65
Figura 26 – Perda de carga no meio reacional 66
Figura 27 – Perfil de temperatura para diferentes tempos espaciais 67
Figura 28 – Perfil de vazão molar adimensional para diferentes tempos espaciais 68
Figura 29 – Perfil de temperatura para diferentes pressões e temperaturas de entrada 70
Figura 30 – Perfil de vazão molar do meio endotérmico para diferentes pressões e temperaturas de entrada 71

Figura 31 – Perfil de vazão molar do meio exotérmico para diferentes pressões e temperaturas de entrada 72
Figura 32 – Perfis de temperatura e vazões molares para o reator projetado 73
Figura 33 – Representação do escoamento contracorrente 76
Figura 34 – Representação da discretização do reator 77
Figura 35 – Perfil de temperatura para 87,6% de conversão em benzeno 79
Figura 36 – Perfil de vazão molar do meio endotérmico para 87,6% de conversão em benzeno 80
Figura 37 – Vazões molares no meio exotérmico para 87,6% de conversão em benzeno 80
Figura 38 – Perfil de temperatura para conversões acima de 90% 81
Figura 39 – Perfil de temperatura e de vazão molar para a análise do Caso 4 82
Figura 40 – Perfil de temperatura comparando escoamento paralelo e contracorrente 82
Figura 41 – Perfil molar comparando escoamento paralelo e contracorrente 83
Figura 42 – Esquema de discretização do reator tubular 85
Figura 43 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol 87
Figura 44 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol na saída do reator 88
Figura 45 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol 89
Figura 46 – Perfil de temperatura da reação exotérmica 90
Figura 47 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol na saída do reator 90
Figura 48 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol 91
Figura 49 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol 92
Figura 50 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica na saída do reator 93
Figura 51 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica 93
Figura 52 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica 94
Figura 53 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica 95

Figura 54 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica 95
Figura 55 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica 96
Figura 56 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno 97
Figura 57 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno 97
Figura 58 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno 98
Figura 59 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno 99
Figura 60 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno 99
Figura 61 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno 100
Figura 62 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica 101
Figura 63 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica 101
Figura 64 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica 102
Figura 65 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica 103
Figura 66 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica 104
Figura 67 – Proposta de aquecimento inicial do reator 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos e classificação de reatores multifuncionais.....22
Tabela 2 – Classificação de intensificação de processos.....23
Tabela 3 – Tipos de reatores multifuncionais.....25
Tabela 4 – Vantagens dos reatores multifuncionais.....26
Tabela 5 – Desvantagens dos reatores multifuncionais.....26
Tabela 6 – Tipos de reatores com troca térmica.....33
Tabela 7 – Exemplos de catalisadores utilizados para a desidratação do etanol.....41
Tabela 8 – Reator otimizado para a produção de 60000 toneladas de etileno por ano.....44
Tabela 9 – Comparação dos resultados experimentais e simulados para produção de etileno 45
Tabela 10 – Principais parâmetros do reator.....52
Tabela 11 – Propriedades do catalisador.....52
Tabela 12 – Entalpia de reação para as reações exotérmicas.....56
Tabela 13 – Entalpia de reação para as reações endotérmicas.....57
Tabela 14 – Correlações de propriedades físicas.....58
Tabela 15 – Parâmetros da correlação de calor específico.....58
Tabela 16 – Parâmetros da correlação de viscosidade.....59
Tabela 17 – Parâmetros da correlação de condutividade térmica.....59
Tabela 18 – Taxas de reação do meio endotérmico.....65
Tabela 19 – Tempos espaciais analisados.....67
Tabela 20 – Pressões e temperaturas de alimentação do meio exotérmico.....69
Tabela 21 – Parâmetros finais de projeto para o reator multifuncional.....73
Tabela 22 – Resultados finais.....74
Tabela 23 – Composição na entrada e saída do reator (base molar).....74
Tabela 24 – Casos analisados no escoamento contracorrente.....79
Tabela 25 – Temperaturas do meio exotérmico.....81

LISTA DE SIMBOLOS

a	Área por unidade de volume	m^{-1}
A	Área	m^2
C	Concentração	mol/m^3
Cp	Calor específico	J/mol·K
D	Diâmetro	m
F	Vazão molar	mol/s
G	Velocidade mássica superficial	$kg/s \cdot m^2$
H	Entalpia	J/mol
h_i	Coeficiente de película	$W/m^2 \cdot K$
k	Condutividade térmica	W/m·K
L	Comprimento	m
P	Pressão total	atm
p_i	Pressão parcial do componente i	atm
r_i	Velocidade de reação da reação i	$mol/m^3 \cdot s$
R	Constante universal dos gases	J/mol·K
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
U	Coeficiente global de troca térmica	$W/m^2 \cdot K$
V	Volume	m^3
v_i	Vazão volumétrica da corrente i	m^3/s
W	Massa de catalisador	kg

LETRAS GREGAS

β_0	Constante do leito fixo	$kg/m^2 \cdot s^2$
Δ	Diferença entre o estado final e inicial	-
μ	Viscosidade dinâmica	Pa·s
ρ	Densidade	kg/m^3
τ	Tempo espacial	s
ϕ	Porosidade do leito	-
ω	Fator acêntrico	-

SOBRESCRITOS

°	Propriedade no estado padrão de formação
*	Propriedade adimensional
k	Posição da célula discretizada

SUBSCRITOS

0	Valor inicial da propriedade
b	Propriedade do leito
c	Propriedade no valor critico
e	Valor externo da propriedade
endo	Propriedade do meio endotérmico
exo	Propriedade do meio exotérmico
f	Valor final da propriedade
i	Valor interno da propriedade
m	Propriedade da mistura
p	Propriedade da partícula
r	Propriedade reduzida
t	Valor transversal da propriedade
T	Valor total da propriedade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS 17

2 OBJETIVO 20

2.1 OBJETIVO GERAL 20

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21

3.1 INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS 21

3.1.1 Reatores multifuncionais 25

3.1.1.1 Separações reativa 27

3.1.1.1.1 Destilação reativa 27

3.1.1.1.2 Extração e adsorção reativa 29

3.1.1.1.3 Reatores de membrana 30

3.1.1.2 Reatores de troca térmica 32

3.1.2 Acoplamento térmico de reações químicas 34

3.1.2.1 Acoplamento direto 35

3.1.2.2 Acoplamento regenerativo 36

3.1.2.3 Acoplamento recuperativo 37

3.1.2.4 Tipos de reatores 39

3.2 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL 40

3.3 REAÇÃO DE HIDRODEALQUILAÇÃO DO TOLUENO 46

3.4 ACOPLAMENTO DA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL COM A HIDRODEALQUILAÇÃO DO TOLUENO 49

4 REATOR EM REGIME PERMANENTE E ESCOAMENTO PARALELO 51

4.1 METODOLOGIA 51

4.1.1 Modelagem e simulação 51

4.1.2 Modelo cinético 55

4.1.3 Propriedades físico-químicas 57

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 61
4.2.1 Caso base 61
4.2.2 Mapeamento das condições operacionais 67
4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS 74
5 REATOR EM REGIME PERMANENTE E ESCOAMENTO CONTRACORRENTE 76
5.1 METODOLOGIA 76
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 79
5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS 84
6 REATOR EM REGIME TRANSIENTE EM ESCOAMENTO PARALELO 85
6.1 METODOLOGIA 85
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 87
6.2.1 Perturbação na vazão molar de etanol 87
6.2.2 Perturbação na temperatura da reação endotérmica 92
6.2.3 Perturbação na vazão molar de tolueno 97
6.2.4 Perturbação na temperatura de entrada da reação exotérmica 100
6.2.5 Partida do reator 104
6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS 106
7 CONCLUSÕES 107
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 109
REFERÊNCIAS 110

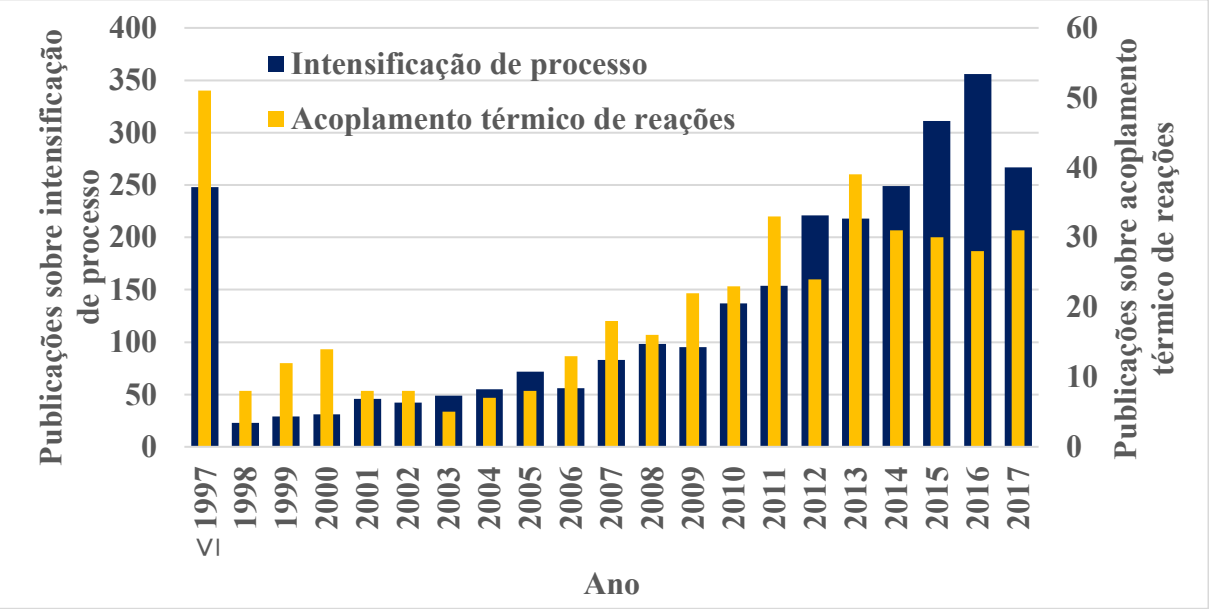
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O processo industrial tem como principal meta garantir o maior lucro sem que se perca qualidade. Para que isso ocorra, deve-se elevar a produtividade e aumentar a competitividade no mercado. Assim, há um foco muito grande em se descobrir e se desenvolver novas rotas tecnológicas que permitam reduzir os custos associados à produção.

Grande parte dos estudos recentes visam transformar a estrutura das plantas químicas, tornando-as mais compactas, seguras, de maior eficiência energética e menor impacto ambiental, tornando assim o processo mais sustentável. Essa busca aumentou a aplicação do conceito de intensificação de processo nos últimos anos, que tem como ideia principal a integração de operações unitárias visando a reduzir o número de equipamentos e o reaproveitamento material e energético (STANKIEWICZ; MOULIJN, 2000).

A Figura 1 apresenta um levantamento do número de publicações, utilizando como base de pesquisa a plataforma *ScienceDirect*, detalhado anualmente desde 1998 e o acúmulo de trabalhos anteriores a este período, sobre intensificação de processos, focando na integração energética que pode ser feita através de acoplamentos de reações.

Figura 1 – Publicações relacionadas a intensificação de processos e acoplamento térmico

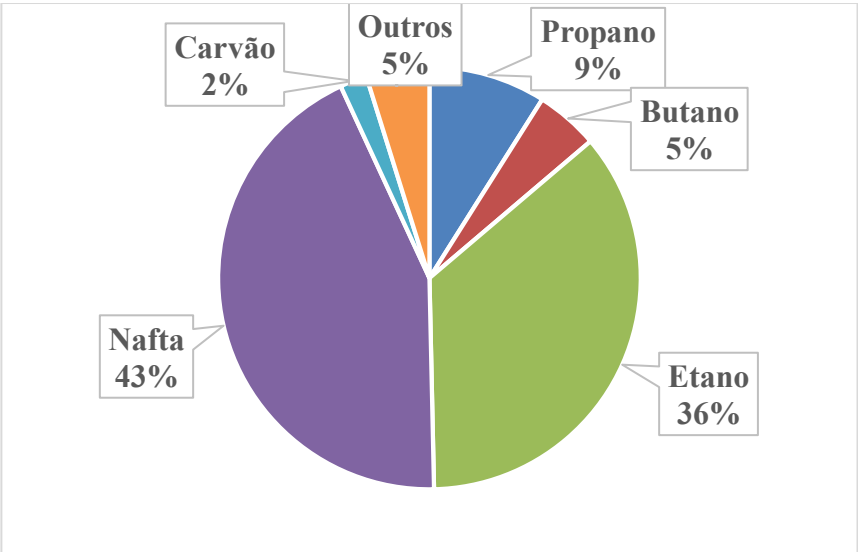


Fonte: Autor

Nota-se que a partir de 2006 este tipo de estudo tem se tornado mais frequente nas principais publicações mundiais, sempre em busca de desenvolver e modificar conceitos que permitam melhorar a produção atual.

O etileno é uma matéria-prima muito utilizada nos processos petroquímicos, por possuir diversas utilidades, que vão desde a produção de óxidos até a confecção de polímeros que são utilizados abundantemente como é o caso das variações de polietileno. Por ser um composto insaturado e de cadeia curta, ele apresenta uma alta reatividade, tornando-o muito eficaz em diversas reações. A matéria-prima de quase toda a produção do etileno vem de fontes não renováveis, como mostra a Figura 2.

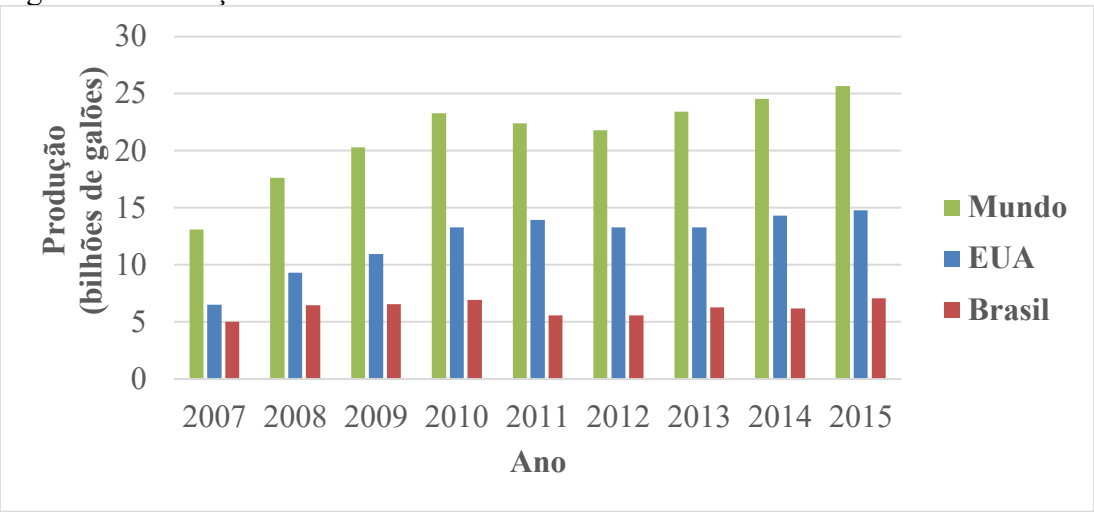
Figura 2 – Matéria-prima utilizada na produção global do etileno em 2016



Fonte: Mitsubishi Chemical Techno-Research.
http://www.lpgc.or.jp/corporate/information/program5_Japan2.pdf

Com o aumento do custo dos derivados de petróleo, a produção do etileno vem se tornando cada vez mais cara. Uma rota alternativa de produção é a utilização do etanol como matéria-prima, um caminho que se mostra bastante próspero, principalmente no Brasil. Isso se deve à produção de etanol através da fermentação da cana açúcar, que resultaria em uma rota ambientalmente mais adequada. Como apresenta a Figura 3, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, mas ainda com potencial de crescimento.

Figura 3 – Produção mundial de etanol



Fonte: Renewable Fuels Association. http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454098996479-8715d404-e546

Consolidar a produção de etileno a partir do etanol permite a integração dos processos, desenvolvendo assim "biorefinarias" capazes de produzir etileno vindo de fontes renováveis. Além de todas as vantagens ambientais que este tipo de fonte propicia, também tornaria a produção de etileno independente do petróleo, criando assim uma enorme vantagem competitiva diante de oscilações de preço imposta pelos grandes produtores.

Outro tipo de matéria-prima que tem grande utilidade nas indústrias petroquímicas são os compostos aromáticos, como o benzeno, por exemplo. Esse componente se destaca por sua versatilidade e alta reatividade, sendo matéria-prima para inúmeras substâncias, tais como ciclohexano e etilbenzeno, que são intermediários para a obtenção de estireno e de nylon. Uma das rotas de produção de benzeno é através de hidrodealquilação do tolueno. A produção do tolueno normalmente é maior que a necessidade de mercado e, por isso, diversos países transformam parte da sua produção em benzeno, visando equilibrar a demanda, quando este possui uma maior atratividade comercial (FOLKINS, 2011).

As implementações de novas formas de produção geralmente conflitam com o alto custo associado a esta mudança. Uma alternativa que pode viabilizar estas produções, principalmente ampliar a produção do "etileno verde", é a integração de processos. Nesse contexto, o presente trabalho envolve o estudo do acoplamento térmico de reações, integrando a produção de etileno e benzeno em um reator multifuncional, por meio da desidratação do etanol e da hidrodealquilação do tolueno. Isso pode ser bastante atraente para indústrias petroquímicas, pois seriam obtidas duas matérias-primas relevantes (etileno e benzeno) e de forma energeticamente autossustentável, reduzindo custos de operação e de capital.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a desidratação do etanol para que se possa tornar a produção de “etileno verde” mais viável. A proposta está apresentada no objetivo geral, que será estudada segundo as etapas estipuladas pelos objetivos específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudo do acoplamento térmico das reações de desidratação do etanol e hidrodealquilação do tolueno em um reator multifuncional.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) modelagem e simulação em regime permanente do reator multifuncional;
b) análise de diferentes condições operacionais do reator;
c) modelagem e simulação do equipamento em regime transiente;
d) análise dinâmica do sistema.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A proposta deste capítulo é abordar os fundamentos teóricos importantes para a elaboração e execução deste estudo, partindo do conceito geral de intensificação de processos para fundamentar a configuração adotada. Dentre os tópicos apresentados estão presentes os conceitos de intensificação de processos com enfoque no uso de reatores multifuncionais para acoplamento térmico de reações e as principais características das reações de desidratação do etanol e hidrodealquilação do tolueno.

3.1 INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS

Uma das primeiras definições para intensificação de processos foi de Ramshaw, um dos pioneiros neste estudo, em 1995. Durante a abertura da primeira Conferência Internacional em Intensificação de Processos, ele definiu o conceito de intensificação como sendo uma estratégia para reduzir drasticamente o tamanho da planta química e ainda assim atingir os objetivos de produção, seja diminuindo o tamanho dos equipamentos ou eliminando algumas operações unitárias (STANKIEWICZ; MOULIJN, 2000).

Porém, a definição dada por Ramshaw limita a intensificação de processo ao dimensionamento dos equipamentos. Em sua pesquisa, Lutze et al. (2010) adiciona, além da redução de tamanho, outros aspectos na definição do conceito de intensificação, como a diminuição do consumo de energia, custos, resíduos gerados e o aumento da segurança do processo, sem reduzir a qualidade do produto. Sugere-se a classificação de intensificação de processos em quatro princípios:

a) integração de operações: unidades integradas no mesmo equipamento;
b) integração de funções: mais de uma função ocorre simultaneamente no equipamento;
c) integração de fenômenos: mais de um fenômeno ocorre na unidade;
d) aprimoramento de um fenômeno: melhoramento devido às modificações ao comparar com um equipamento tradicional.

A Tabela 1 mostra alguns exemplos de reatores intensificados que foram classificados de acordo com os quatro princípios apresentados anteriormente.

Tabela 1 – Exemplos e classificação de reatores multifuncionais

Princípios	**Exemplos de reatores intensificados**			
	Reator de membrana	Reator de mistura estática	Reator de disco rotativo	Micro reator
Integração de operações	Unidades de reator e membrana	-	-	-
Integração de funções	Conversão e separação	Conversão, contato e mistura	-	-
Integração de fenômenos	Reação, difusão em membrana	Reação, transferência de massa e calor	Reação, transferência de massa e calor	-
Aprimoramento	Reação	Transferência de massa e calor	Transferência convectiva de calor	Transferência difusiva de massa e calor

Fonte: Lutze et al. 2010 p. 548

De forma mais ampla do que aquela proposta por Lutze (2010), Stankiewicz e Moulijn (2000) divide a intensificação de processo em dois grandes grupos: equipamentos e métodos. A intensificação de processos em equipamentos consiste no desenvolvimento de novos equipamentos capazes de realizar mais de uma função ou aprimorar a eficiência do processo. Já quando se avalia a categoria de métodos, tem-se o desenvolvimento de novas formas operacionais, podendo até utilizar equipamentos tradicionais, para se atingir melhorias no processo. Diferentemente do primeiro grupo em que se desenvolve um novo equipamento com geometria e funções adaptadas para o processo a classificação de métodos propõe a mudança na forma em que o processo é conduzido, como por exemplo a utilização de colunas de destilação como reatores, permitindo que ocorra de forma simultânea a reação e separação de alguns componentes em um só equipamento. A Tabela 2 apresenta esquematicamente alguns exemplos desta divisão.

Tabela 2 – Classificação de intensificação de processos

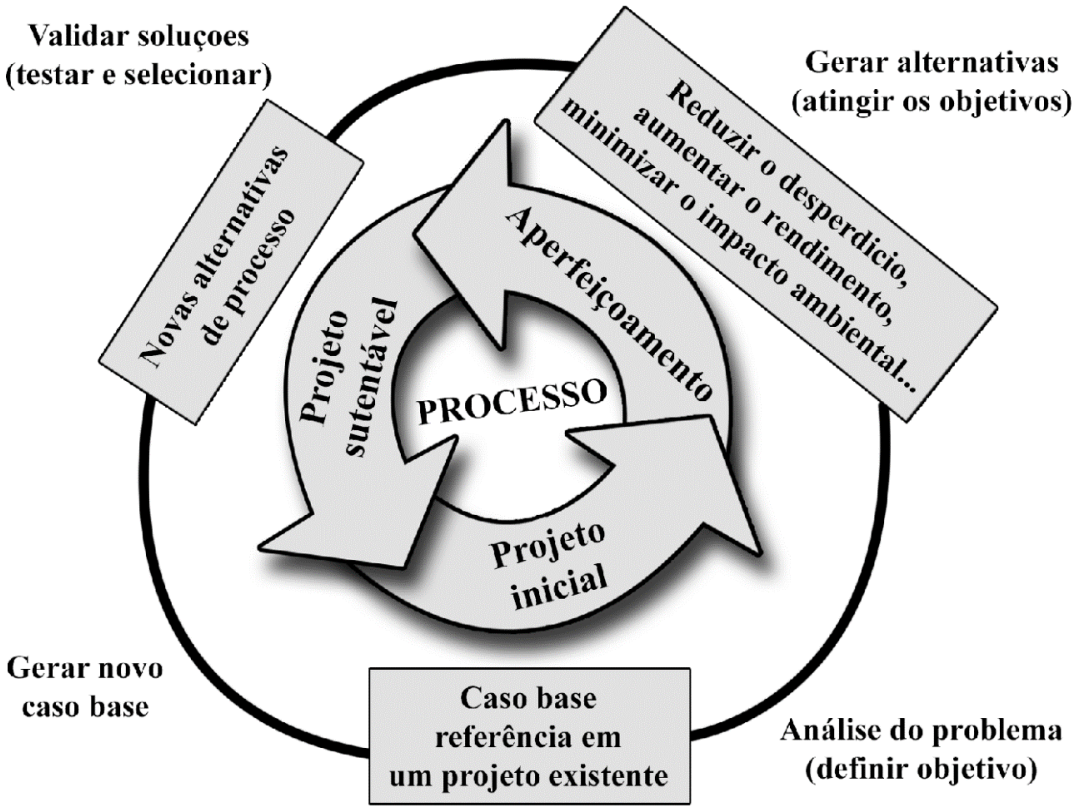
INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS					
Equipamento		Métodos			
Com reações químicas	Sem reações químicas	Reator multifuncional	Separações hibridas	Energia alternativa	Outros
EXEMPLOS					
Reator de disco rotativo	Misturadores estáticos	Reatores de fluxo reverso	Adsorção por membrana	Ultrassom	Fluidos supercríticos
Reator de mistura	Trocadores de calor compactos	Destilação reativa	Destilação por membrana	Energia solar	
Micro reatores	Trocador de calor de micro canais	Reator de membrana		Micro-ondas	
Reator trocador de calor		Extrusão reativa		Campos elétricos	

Fonte: Stankiewicz e Moulijn, 2000 p. 24

Além dos dois grupos citados, também é possível criar subdivisões: os equipamentos podem ser separados por contemplarem ou não reações. Já os métodos são divididos em três grupos principais, sendo eles: reatores multifuncionais, separações hibridas e fontes alternativas de energia, que são os pontos mais recorrentes quando se analisa intensificação de processos. Existem outros pontos que podem ser estudados, porém, por serem menos recorrentes, foram agrupados na categoria de outros métodos.

Babi, Cruz e Gani (2016) abordam intensificação de processos como um evento cíclico, esquematizado na Figura 4. Sempre que um processo é consolidado pode-se reavaliar seus resultados e propor novas modificações.

Figura 4 – Ciclo característico da intensificação de processos



Fonte: Autor "adaptado de" Babi, Cruz e Gani, 2016, p. 8

A intensificação começa partindo da análise de um caso-base, uma forma de produção já conhecida. Desta forma, é possível identificar pontos que podem ser melhorados e definir objetivos. Metodologias alternativas são testadas para aprimorar o processo, seja reduzindo a gerações de resíduos, aumentando a conversão obtida na reação ou reduzir os impactos ambientais. Alguns segmentos são amplamente estudados para que se atinja tais objetivos, como elencado a seguir:

a) materiais: projetos de operações unitárias com novos materiais que permitem combinar mais de um fenômeno no mesmo equipamento;
b) energia: integrar energeticamente os processos envolvidos na produção.

O próximo tópico apresenta as configurações mais utilizadas nos reatores multifuncionais, apresentando seu embasamento teórico, exemplos esquemáticos e aplicações.

3.1.1 Reatores multifuncionais

Dentre as diversas possibilidades de intensificação de processos, uma consiste na utilização de reatores multifuncionais. Este tipo de reator integra, além da reação química, outras operações físicas, como por exemplo separação ou acoplamento térmico. Desta forma, pode-se obter diversos benefícios como aumentar a produtividade, atingir seletividades mais altas, reduzir o custo de equipamentos e o uso de fontes energéticas (SUNDMACHER, 2010).

As operações mais frequentes para serem integradas no reator são as de separação, processos mecânicos e transferência de calor. Na Tabela 3 são apresentados alguns tipos de reatores multifuncionais.

Tabela 3 – Tipos de reatores multifuncionais

Operação integrada	Reator multifuncional
Separação	Destilação reativa Absorção reativa Adsorção reativa Cromatografia reativa Reator de membrana Extração reativa Cristalização reativa Precipitação reativa
Processo mecânico	Cominuição reativa Filtração reativa Extrusão reativa
Troca térmica	Acoplamento térmico Células combustível diretas

Fonte: SUNDMACHER, 2010, p. 193

As vantagens de se utilizar reatores multifuncionais dependem do sistema adotado. Em alguns, a reação pode facilitar a separação dos componentes ou em casos em que a reação é limitada por equilíbrio, esta pode ser favorecida com a retirada de alguns compostos. A Tabela 4 apresenta algumas vantagens ao utilizar este tipo de equipamento.

Tabela 4 – Vantagens dos reatores multifuncionais

Vantagens
Aumento da velocidade/conversão/ seletividade de reações
Melhora na qualidade do produto
Aumento na vida útil do catalisador
Reduz a quantidade de equipamentos
Reduz custos operacionais
Benefícios de integração energética

Fonte: SUNDMACHER, 2010, p. 193

Apesar de melhorar diversos pontos, nem sempre é possível a utilização de reatores multifuncionais. A Tabela 5 apresenta algumas desvantagens ao utilizar este tipo de equipamento, o que pode limitar sua utilização.

Tabela 5 – Desvantagens dos reatores multifuncionais

Desvantagens
Tecnologia relativamente nova
Processo com comportamento complexo
Operações e aplicações limitadas
Problemas ao projetar, modelar e controlar o processo
Altos custos de desenvolvimento
Operação mais complexa
Riscos ao aumentar a escala

Fonte: SUNDMACHER, 2010, p. 193

Liu (2007) apresenta três etapas para determinar quais operações podem favorecer a reação, de modo a:

a) entender a reação e fazer um estudo sobre seu mecanismo, termodinâmica e cinética;
b) identificar as limitações do processo, sejam elas devido a cinética, termodinâmica ou transporte;

c) superar as limitações através de princípios de engenharia, novo catalisador para melhorar cinética, aumentar a transferência de calor e massa etc.

A integração geralmente altera o perfil de temperatura ou concentração dentro do reator. Em casos limitados por cinética ou equilíbrio termodinâmico, manter um composto em baixa concentração pode ser favorável, utilizando assim métodos de separação como destilação reativa ou a implementação de membranas.

As separações reativas, detalhadas no próximo tópico, são frequentemente estudadas para que se obtenham conversões maiores e produtos mais puros em um mesmo equipamento.

3.1.1.1 Separações reativa

Ramshaw et al. (2008) classifica as separações reativas, unidades em que a separação está integrada ao sistema reacional, em:

a) destilação;
b) extração;
c) absorção;
d) adsorção;
e) membrana;
f) cristalização.

As principais vantagens de combinar estas operações estão na economia tanto no custo quanto na energia utilizada, além de aumentar a eficiência da reação. A seguir, algumas das operações citadas são detalhadas para uma melhor exemplificação do funcionamento deste tipo de integração, começando por sistemas de destilação reativa, que são os mais utilizados.

3.1.1.1.1 Destilação reativa

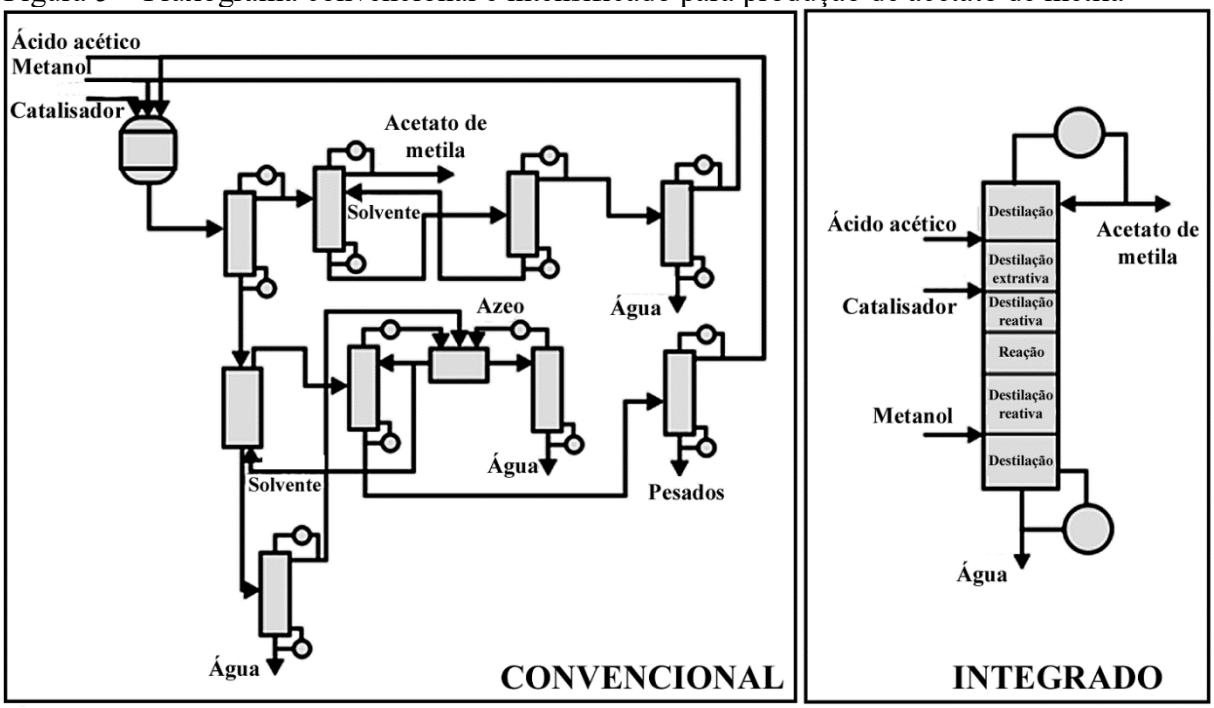
Utiliza do princípio da destilação para remover produtos voláteis, o que em alguns casos, de acordo com as relações termodinâmicas e/ou cinética, aumenta a conversão da reação. Sua construção é similar a uma coluna de destilação, porém inclui-se o catalisador em seus estágios. Algumas vantagens da utilização deste método são:

a) simplificação do processo: uma redução no custo acontece, pois, a quantidade de etapas envolvidas no processo normalmente é reduzida. O processo de produção do metil acetato, por exemplo, requer dois reatores e oito colunas de destilação. Agreda et al (1990) conseguiram realizar esta produção com uma coluna reativa e duas colunas de separação;
b) aumento da conversão: ao remover o produto do meio reacional, a reação é deslocada para formação de mais produtos;
c) aumento da seletividade: em alguns casos, um dos reagentes é mais reativo com o produto formado do que com os demais reagentes, gerando reações indesejáveis, como por exemplo a produção de etilbenzeno a partir de benzeno e etano. Como o etilbenzeno é mais reativo com o etano do que o benzeno, ao removê-lo do meio reacional evita-se a formação de subprodutos, como mostra o estudo de Qi e Zhang (2004);
d) redução da quantidade relativa de catalisador por produto formado;
e) aumento da segurança do processo, pois este opera com uma menor quantidade de equipamentos;
f) redução da quantidade de energia requerida;
g) remoção de azeótropos;
h) multifuncionalidade, ao envolver mais de um processo;
i) redução de subprodutos;
j) integração energética, operando em temperaturas favoráveis à troca térmica;
k) controle de reações altamente exotérmicas;
l) redução de problemas de pontos quentes durante a reação.

O maior problema na aplicação deste método é o custo de desenvolvimento. Estudos de modelagem e a construção em escala piloto são etapas caras no processo, além da dificuldade de redimensionamento para a escala industrial.

A vantagem de utilizar uma coluna de destilação reativa fica evidente ao se comparar a produção de acetato de metila pela rota convencional com a produção através do processo integrado, como ilustrado pelos fluxogramas da Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma convencional e intensificado para produção de acetato de metila



Fonte: Autor "adaptado de" Stankiewicz, 2003, p. 139

Os sistemas de separação reativa são utilizados geralmente em esterificações, eterificações e alquilações. (TUCHLENSKI et al., 2001). Além disso, algumas hidrogenações e a hidrodesulfurização também podem ser operadas desse modo (HARMSEN, 2007).

Todos os sistemas de separação reativa seguem os mesmos princípios básicos apresentados. Outras operações utilizadas são as extrações e adsorções reativas, as quais são detalhadas no tópico seguinte.

3.1.1.1.2 Extração e adsorção reativa

De forma geral, as condições de uso destes processos são semelhantes aos apresentados para a destilação reativa, podendo-se aplicar a maioria das características anteriormente apresentadas nestes dois casos.

A extração reativa é a integração da reação química com um processo de extração por solvente. Assim como visto na destilação reativa, este processo, além de diminuir os custos, pode aumentar a seletividade e eficiência da reação, removendo produtos do meio reacional e favorecendo a reação principal. O modo de operação da extração reativa consiste em adicionar um segundo líquido no reator, que seja um solvente seletivo para remover o produto desejado. Por exemplo, em uma bromação de diálcool em fase aquosa é necessário evitar que o segundo

grupo OH também reaja com o bromo, a adição de um hidrocarboneto na mistura reacional extrai o álcool monosubstituído, prevenindo assim a outra substituição (KRISHNA, 2002).

A adsorção ocorre paralelamente à reação e, por reter algumas substâncias, também podem aumentar a conversão da reação. Contudo, diferente dos outros métodos, a adsorção tem uma desvantagem particular que é a necessidade realizar um processo de dessorção do produto, que nem sempre ocorre rapidamente. No estudo de Kulprathipanja (2002), utiliza-se este método para reações de hidrogenação, resultando em boas seletividades, mas não há registros de situações comerciais que a utilizem.

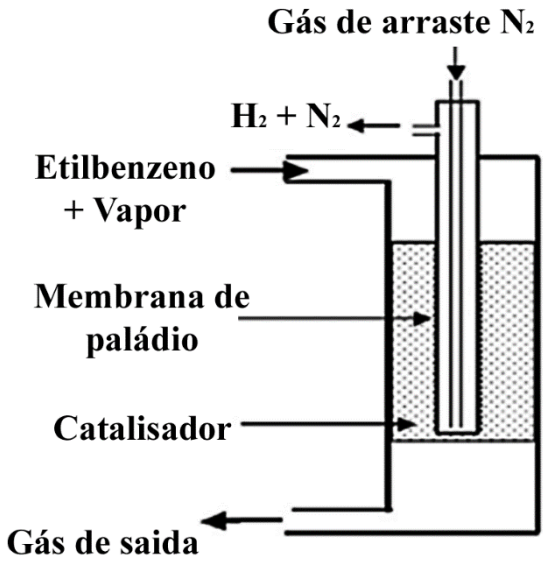
Além dos sistemas reativos, outro tipo de separação muito utilizada é a separação por membrana, que utiliza o princípio de difusão para separar os componentes, como pode ser visto de forma mais detalhada a seguir.

3.1.1.1.3 Reatores de membrana

Este tipo de reator vem despertando muito interesse nos últimos anos, por ser uma forma de separação efetiva, permitindo a remoção contínua de produtos até o final da reação. A construção na forma de reator tubular é a mais comum para este tipo de processo. Algumas membranas, por possuírem tanto uma boa resistência térmica quanto mecânica, suportam diversos tipos de reações. Um exemplo dessas membranas são as paredes porosas confeccionadas com paládio e prata, que permitem a difusão de hidrogênio.

Muitos estudos empregam este tipo de reator com membranas de paládio para separação de hidrogênio, pois além de se facilitar a reação pela retirada de um produto, também se permite a obtenção de H_2 com alto grau de pureza. Yu (2011) utilizou um reator de membrana, como ilustrado na Figura 6, para aumentar a seletividade de estireno na desidrogenação do etilbenzeno. Além do aumento na seletividade, a utilização de membrana também permitiu que o etilbenzeno atingisse conversões superiores quando comparada com processos em reatores tradicionais.

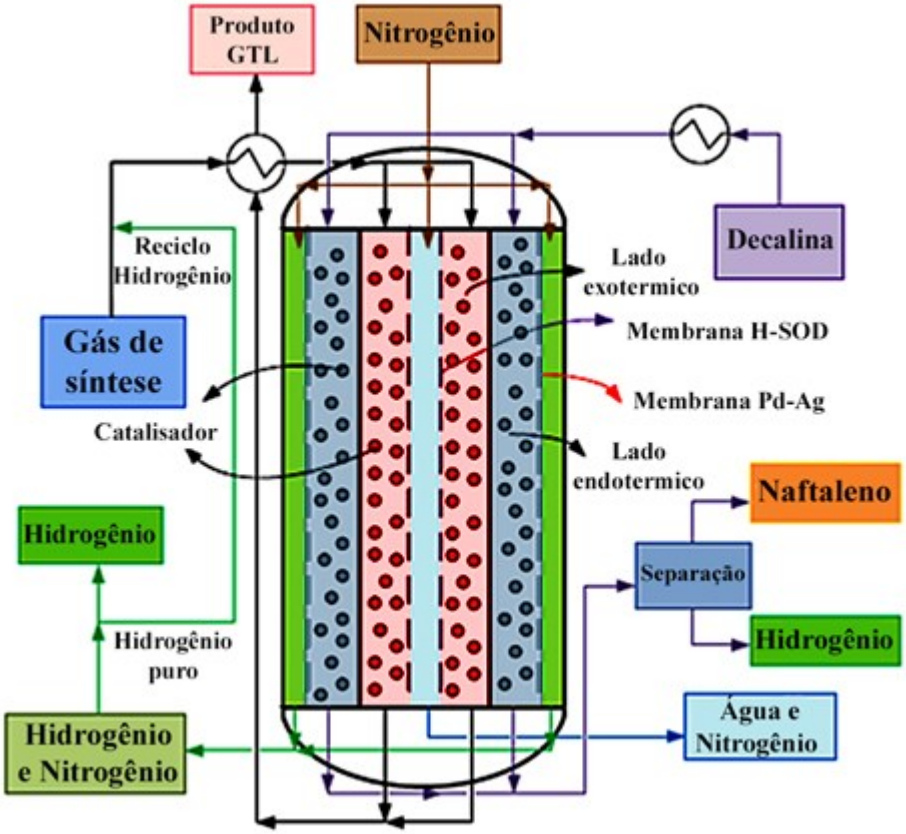
Figura 6 – Reator de membrana para produção de estireno



Fonte: Autor “adaptado de” Yu 2011, p. 250

Rahimpour (2011a) utiliza este tipo de configuração para a produção de hidrogênio pela desidrogenação da decalina em um reator termicamente acoplado com as reações de Fischer-Tropsch (FT). Além da membrana externa para a separação do hidrogênio, foi utilizada uma membrana no centro do reator para a retirada da água formada pelas reações de FT, como mostra a Figura 7, favorecendo, desse modo, as duas reações.

Figura 7 – Reator de dupla membrana para reação de Fischer-Tropsch



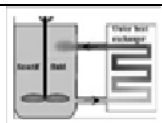
Fonte: Autor "adaptado de" Rahimpour 2011a, p. 4919

Além dos sistemas de separação, reatores com troca térmica são amplamente utilizados em diversos processos. O tópico seguinte aborda suas características e aplicações.

3.1.1.2 Reatores de troca térmica

Reatores do tipo tanque agitado são utilizados para conduzir diversas reações. Nestes reatores, a troca térmica pode ocorrer basicamente de duas formas, com a implementação de sistemas de refrigeração ou aquecimento, com camisa ou serpentina, ou a utilização de um trocador de calor externo com a recirculação do meio reacional. Além destes dois tipos, a Tabela 6 apresenta algumas características referentes à troca térmica quando a reação ocorre em reatores tubulares ou em trocadores de calor compactos, sendo uma das principais características o coeficiente de troca térmica por volume, que determina a capacidade de troca térmica pelo volume do equipamento, obtido pela multiplicação do coeficiente de transferência pela área especifica.

Tabela 6 – Tipos de reatores com troca térmica

Processo	Trocador de calor compacto		Reator de troca tubular	Reator batelada com trocador de calor externo	Reator batelada com dupla camisa
	Material sinterizado Re=1000	*Offset strip fins* Re=2000			
Ilustração					
Área especifica /m²·m^{-3}	400	800	400	10	2,5
Coeficiente de transferência de calor global (U) /W·m^{-2}·K^{-1}	3500	5000	500	1000	400
Coeficiente de troca térmica por volume /kW·m^{-3}·K^{-1}	1400	4000	200	10	1

Fonte: ANXIONNAZ et al, 2008, p. 2031

Pode-se observar que mesmo com sistemas de troca térmica como camisas externas e/ou serpentinas, os reatores na forma de tanque não apresentam um bom desempenho, com coeficiente de troca térmica por volume na ordem de 10 kW·m^{-3}·K^{-1}, enquanto um reator tubular alcança valores de 200 kW·m^{-3}·K^{-1}.

Outros tipos de reatores surgem como solução para este problema: promover reações em trocadores de calor compactos, como por exemplo os trocadores a placa, que podem ter coeficiente de troca térmica por volume de 1400 kW·m^{-3}·K^{-1}, ou mesmo em reatores tubulares com troca térmica como apresentado anteriormente, obtendo uma performance muito superior aos tradicionais reatores do tipo tanque. Conduzir reações de forma contínua também propicia

muitas vantagens na troca térmica, ao afetar o valor do coeficiente de transferência, e no processo, ao eliminar etapas entre ciclos (ANXIONNAZ et al, 2008).

Dautzenberg e Mukherjee (2001) citam três formas de realizar transferência de energia junto a reações químicas:

a) reação em trocadores de calor: é o método mais comum, conduzir a reação dentro de um trocador de calor, permitindo o controle de temperatura das duas correntes. Nesse caso, reatores tubulares com partículas de catalisadores no seu interior são frequentemente utilizados;
b) acoplamento térmico de reações: ao invés de utilizar fluidos para aquecer / resfriar as reações, utiliza-se outra reação. Dessa forma, o reator opera com uma reação endotérmica e uma exotérmica paralelamente (mais informações na seção 3.1.2)
c) acúmulo de energia: ocorre na forma de escalonada, ou seja, primeiro a reação exotérmica é conduzida, liberando calor e fazendo com que essa energia seja absorvida pelas partículas do leito. Em seguida, a reação endotérmica tem lugar e absorve a energia contida nas partículas.

3.1.2 Acoplamento térmico de reações químicas

O acoplamento térmico de reações químicas consiste na utilização da energia gerada pela reação exotérmica para sustentar a endotérmica. Para que isso seja possível, é imprescindível que a reação exotérmica ocorra em um patamar de temperatura superior à endotérmica, fazendo com que exista força motriz para a troca de calor (RAHIMPOUR et al., 2012).

Diversos estudos são feitos buscando combinações possíveis para os acoplamentos energéticos. Porém, não basta que estas combinações sejam apenas possíveis, elas devem ser atrativas do ponto de vista industrial. Um exemplo dessa atratividade acontece em reações que resultem em produtos de uma mesma categoria ou família. Rahimpour et al. (2012) fizeram um levantamento das principais publicações sobre o assunto no período de 1994-2011, as quais foram divididas em três tipos de acoplamento, sendo eles:

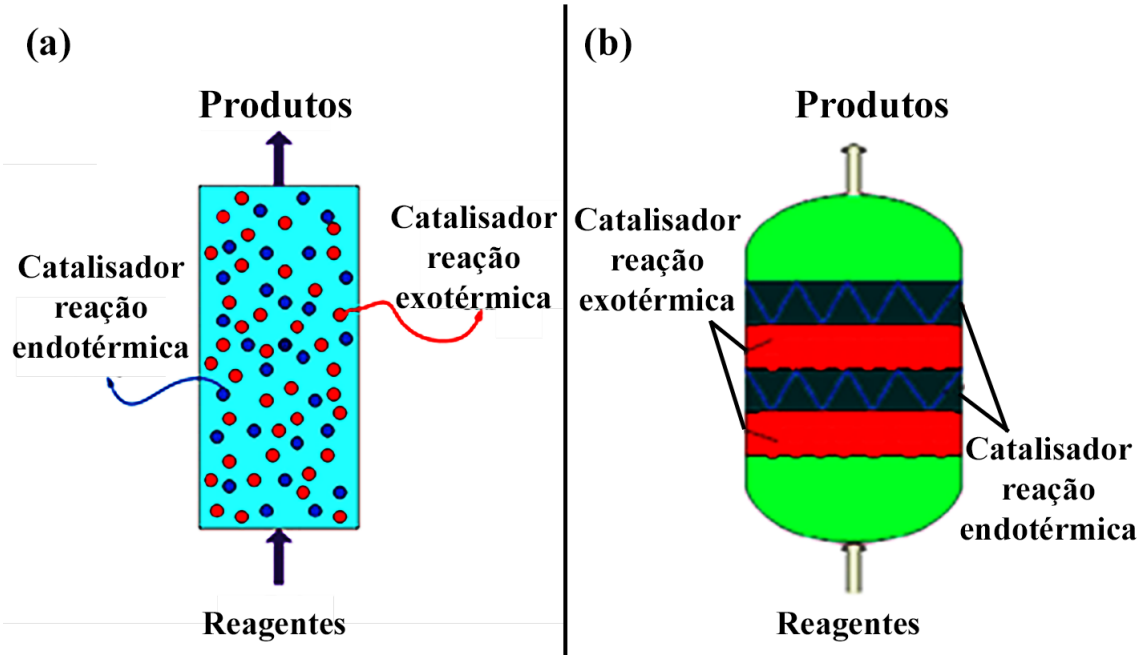
a) acoplamento direto;
b) acoplamento regenerativo;
c) acoplamento recuperativo.

Os tópicos a seguir abordam as principais caraterísticas dos três tipos de acoplamento citados.

3.1.2.1 Acoplamento direto

Neste tipo de acoplamento, as reações ocorrem no mesmo meio reacional, fato que evidencia a sua principal limitação. Por ocorrem simultaneamente, as duas reações devem possuir catalisadores seletivos e que suportem as mesmas condições de temperatura e pressão. Duas configurações podem ser utilizadas para este tipo de acoplamento: simultâneo ou em estágios. No acoplamento direto simultâneo, os catalisadores são uniformemente misturados na mesma zona reacional. Já no acoplamento direto sequencial são construídos leitos distintos para cada catalisador. A Figura 8 indica a diferença entre estas configurações.

Figura 8 – Configurações reacionais para acoplamento direto



Fonte: Autor "adaptado de" RAHIMPOUR, 2012, p. 500

Este tipo de acoplamento pode ser utilizado combinando reações de oxidação e redução, desidrogenação e hidrogenação, hidratação e desidratação, entre outras. Pode-se citar alguns exemplos de estudos anteriores como:

a) oxidação do metano e reforma de metano por vapor (CHEN et al., 2006);

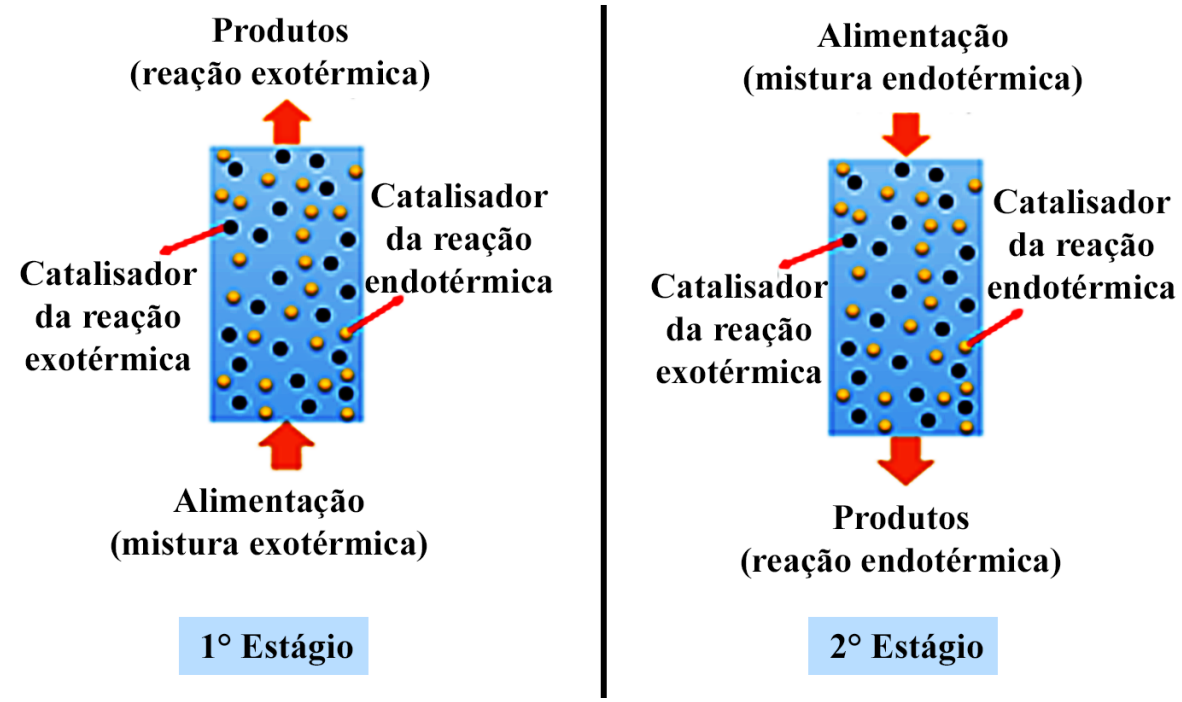
b) hidrogenação do benzeno a ciclohexano e desidrogenação do etilbenzeno a estireno (ABASHAR, 2004);
c) metanação de dióxido de carbono e desidrogenação de etilbenzeno a estireno (QIN et al., 2003).

O próximo tipo de acoplamento a ser apresentado é o acoplamento regenerativo.

3.1.2.2 Acoplamento regenerativo

No acoplamento regenerativo as reações ocorrem na mesma zona reacional, mas não de forma simultânea, como no caso do acoplamento direto. Esse tipo de acoplamento é caracterizado pela operação em ciclos, nos quais a transferência de energia ocorre pelo acúmulo de energia na estrutura do reator, paredes e catalisador. Primeiro ocorre um ciclo de reação exotérmica, aquecendo o meio reacional e, na sequência e em fluxo contrário, ocorre a reação endotérmica, que absorve energia das zonas anteriormente aquecidas. A Figura 9 ilustra este tipo de acoplamento.

Figura 9 – Estágios do acoplamento regenerativo



Fonte: Autor "adaptado de" RAHIMPOUR, 2012, p. 500

A maior vantagem deste método é que, por ocorrer uma reação de cada vez, a separação dos produtos se torna mais fácil. Porém, pode-se facilmente comprometer a vida útil do leito catalítico devido ao superaquecimento. Seguem alguns estudos que utilizaram este tipo de acoplamento para a recuperação de energia:

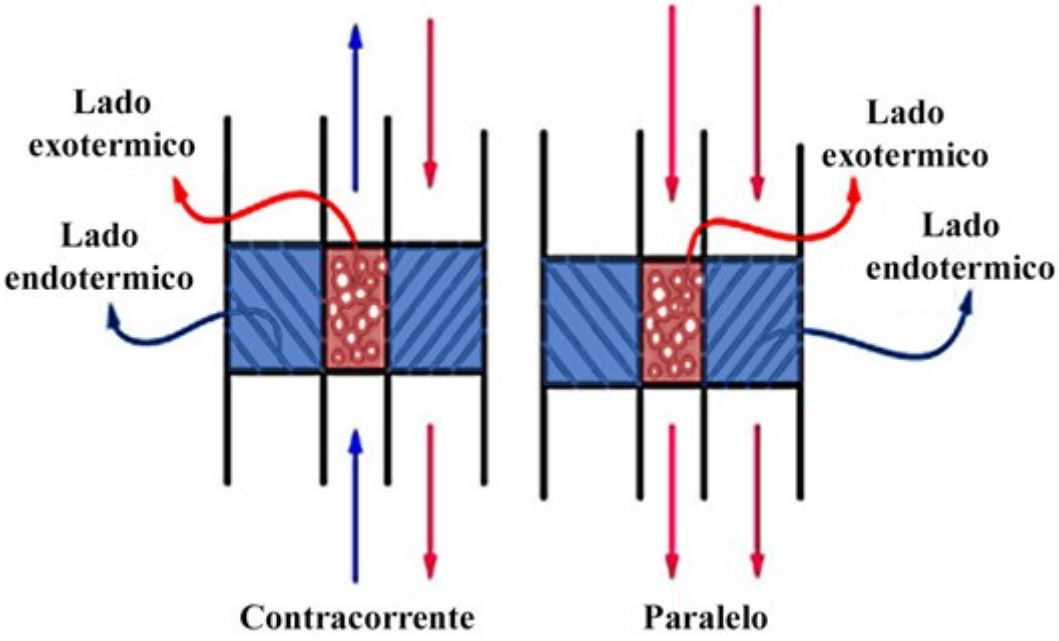
a) combustão de hidrogênio e desidrogenação do etilbenzeno a estireno (KOLIOS et al., 1999)
b) oxidação parcial catalítica do metano e reforma de metano por vapor (LIU et al., 2009)
c) combustão de metano e desidrogenação de propano a propileno (ANNALAND, 2000).

Por fim, o último tipo de acoplamento, o recuperativo, tem suas características e aplicações apresentadas no próximo tópico.

3.1.2.3 Acoplamento recuperativo

Diferente dos dois modelos já descritos, o acoplamento recuperativo utiliza meios distintos para as duas reações. Os meios são separados fisicamente, seja por membrana ou uma parede, com construção semelhante aos trocadores do tipo casco e tubos. A principal vantagem deste tipo de construção é que as reações ocorrem simultaneamente e não precisam mais operarem em mesma condição de pressão e temperatura, pois cada uma possui um meio reacional próprio. Pode-se operar este tipo de reator com fluxo paralelo ou contracorrente, como mostra a Figura 10. Esta escolha está diretamente ligada à forma de troca térmica desejada para o sistema.

Figura 10 – Configurações para o acoplamento recuperativo



Fonte: Autor "adaptado de" RAHIMPOUR, 2012, p. 501

Nesse caso, os produtos das reações não se misturam, facilitando o processo final de separação. A troca térmica ocorre através da parede e é ditada pelo coeficiente global de troca térmica, que é função de algumas propriedades físicas dos fluidos, do material que os separa e também pelas condições de escoamento.

A possibilidade de separar os meios por membranas seletivas possibilita, além da troca térmica, transferência de massa entre meios distintos. Isso pode ser vantajoso para algumas reações, com a retirada de produtos ou substâncias indesejáveis favorecendo a reação e possibilitando que esta apresente conversões maiores quando comparada com sistemas nos quais a concentração de alguns elementos permanece alta no meio reacional.

Este tipo de acoplamento é o mais utilizado em estudos, por apresentar vantagens como uma maior gama de reações possíveis de serem acopladas, a transferência térmica pode ser controlada alterando as condições de operação de cada reação, além da facilidade de separação final. Como exemplo de reações estudadas utilizando este tipo de acoplamento tem-se:

a) síntese de metanol e desidrogenação de ciclohexano a benzeno (KHADEMI et al., 2009);
b) reações de metanação e decomposição da amônia (ABASHAR et al., 2002);

c) síntese de Fischer-Tropsch e desidrogenação de ciclohexano a benzeno (RAHIMPOUR et al., 2011b; RAHIMPOUR et al., 2011c).

Além do tipo de acoplamento utilizado também pode-se alterar o reator utilizado, os exemplos mais comuns são apresentados a seguir.

3.1.2.4 Tipos de reatores

A maioria dos reatores utilizados para acoplamento térmico possuem construção semelhante à de um trocador casco e tubos. Isso gera diversas vantagens em sua operação, como operar em altas pressões e temperatura e apresentar perda de pressão relativamente baixa, principalmente no interior dos tubos. Contudo, existem algumas limitações, como o fato de se tratar de um equipamento grande e de manutenção não tão simples.

Pode-se construir reatores semelhante a trocadores de calor do tipo placas. Porém, esta configuração, apesar de mais compacta e flexível, possui uma construção mais frágil, não permitindo atingir pressões e temperaturas elevadas, o que torna o uso do tipo casco e tubos ainda preferencial.

A principal distinção quanto ao reator acontece na forma em que o leito é construído, podendo ser de leito fixo ou leito fluidizado. Utilizar um reator com leito fluidizado traz algumas vantagens, como temperaturas mais homogêneas no interior do reator, facilitando o controle de temperatura, juntamente com a facilidade no contato entre catalisador de reagente. Apesar das vantagens que o leito fluidizado apresenta, ainda se utiliza muito a construção com leito fixo, pois este tipo de construção é mais fácil. A implementação de membranas seletivas pode ocorrer em ambos os casos, resultando assim nos quatro principais tipos de reatores:

a) reator de leito fixo sem membrana permeável;
b) reator de leito fixo com membrana permeável;
c) reator de leito fluidizado sem membrana permeável;
d) reator de leito fluidizado com membrana permeável.

No presente estudo, uma das reações a serem acopladas é a da desidratação do etanol e algumas de suas características físico-químicas são detalhadas na próxima seção.

3.2 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

A conversão do etanol para etileno é uma reação endotérmica catalisada por ácidos sólidos, como apresenta a Equação (3.1), essa transformação ocorre de forma direta através da desidratação do etanol.

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O \tag{3.1}$$

Essa reação é conduzida em temperaturas de 150 – 300 °C. Além da reação principal, pode-se observar a produção de diversos subprodutos, tais como: ácido acético, acetato de etila, acetaldeido, acetona, metanol, metano, propano, propileno, butano, buteno, hidrocarbonetos, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e principalmente dietil éter. Entretanto, com catalisador e altas temperaturas, nem todos esses compostos são formados, principalmente pelo fato de o dietil éter, principal subproduto, também ser convertido em etileno através da Reação (3.2).

$$(C_2H_5)_2O \rightarrow 2\ C_2H_4 + H_2O \tag{3.2}$$

Diversos catalisadores foram testados para essa reação, como mostra a Tabela 7, mas comercialmente alumina é o mais utilizado (GALLO et al., 2014).

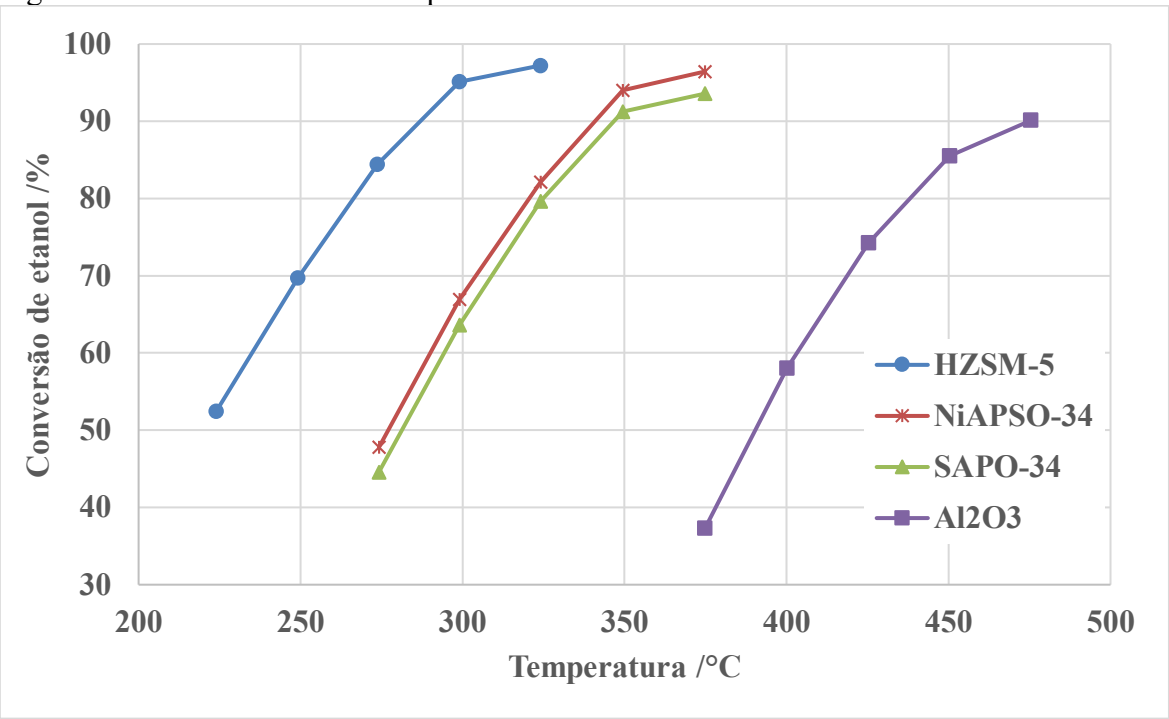
Tabela 7 – Exemplos de catalisadores utilizados para a desidratação do etanol

Catalisador	Temperatura /°C	Conversão /%	Seletividade /%	Rendimento /%	Referência
γ-Al_2O_3[a]	460	~90	~90	~81	CHEN, 2007
SiO_2-Al_2O_3	300	-	-	76,7	TAKAHARA et al., 2005
$45Mn_2O_{3:4}$: $5Fe_2O_3$:$10SiO_2$	400	-	-	66	ZAKI, 2005
V-MCM-41[b]	400	99	67	66	GUCBILMEZ et al., 2006
WO_x-silicato ($W/Si=0,16$)	350	~92	>99	~92	VARISLI et al., 2009
$H_3PW_{12}O_{40}$	250	~88	~87	~77	VARISLI et al., 2007
$Ag_3PW_{12}O_{40}$	200	-	-	95	MATACHOWSKI, 2012
ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=25$)	180	-	-	95,9	TAKAHARA et al., 2005
La-ZSM-5	260	98,5	99,5	98	OUYANG et al., 2009
Mordenite ($SiO_2/Al_2O_3=20$)	180	-	-	99,8	TAKAHARA et al., 2005
Mordenite ($SiO_2/Al_2O_3=90$)	180	-	-	99,9	TAKAHARA et al., 2005
zeolita Beta ($SiO_2/Al_2O_3=25$)	180	-	-	57,5	TAKAHARA et al., 2005
zeolita Y ($SiO_2/Al_2O_3=5,5$)	250	-	-	71,3	TAKAHARA et al., 2005

Fonte: GALLO, 2014, p. 2234.
Nota: [a] Catalisador testado em um micro reator [b] razão de etanol/oxigênio igual a 2.

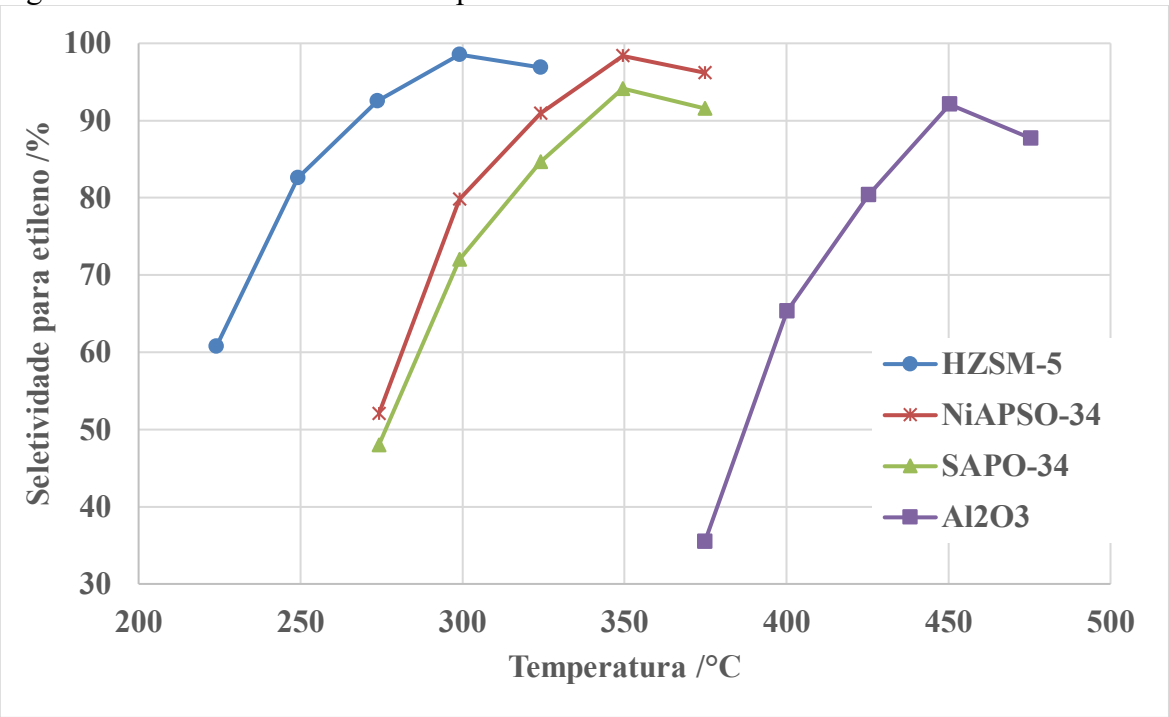
Zhang et al. (2008) compararam o desempenho de quatro catalisadores para esta reação, sendo dois deles comerciais (HZSM-5 e Al_2O_3) e dois sintetizados em laboratório (SAPO-34 e NiAPSO-34). A avaliação ocorreu quanto à conversão e à seletividade da reação em diferentes temperaturas, juntamente com uma análise da estabilidade de cada catalisador, como mostrado na Figura 11, Figura 12 e Figura 13.

Figura 11 – Conversão do etanol para diferentes catalisadores



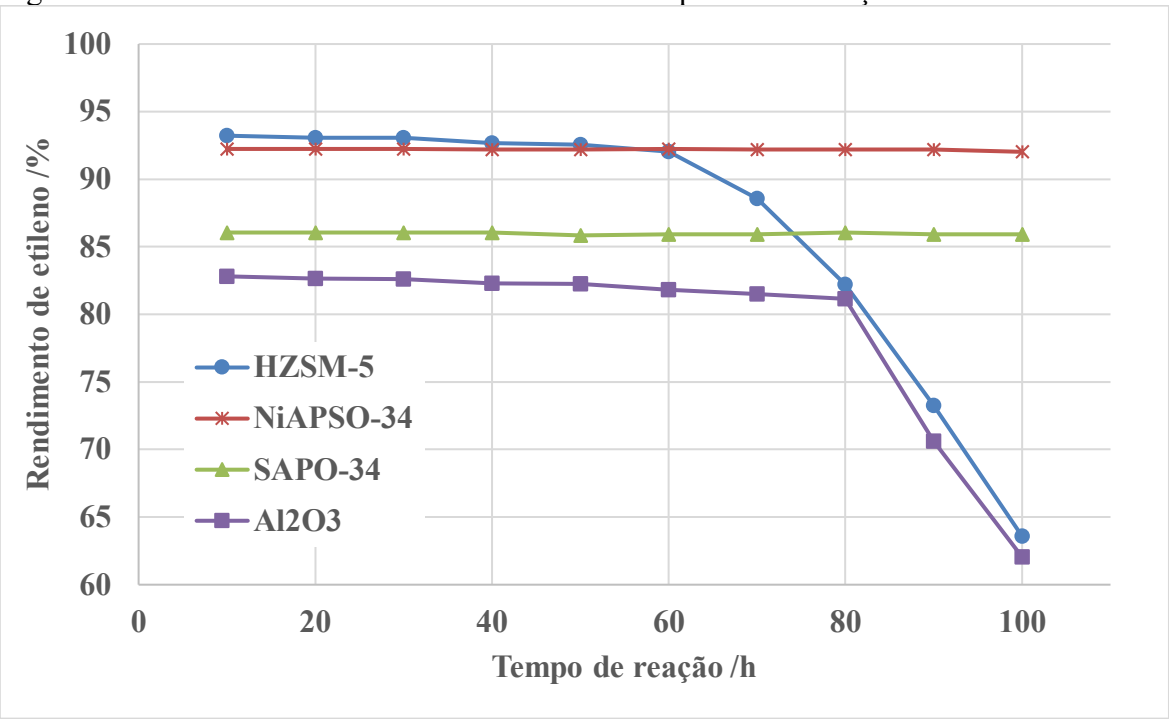
Fonte: Autor "adaptado de" Zhang et al, 2008, p. 214

Figura 12 – Seletividade do etileno para diferentes catalisadores



Fonte: Autor "adaptado de" Zhang et al, 2008, p. 214

Figura 13 – Estabilidade dos catalisadores utilizados para desidratação



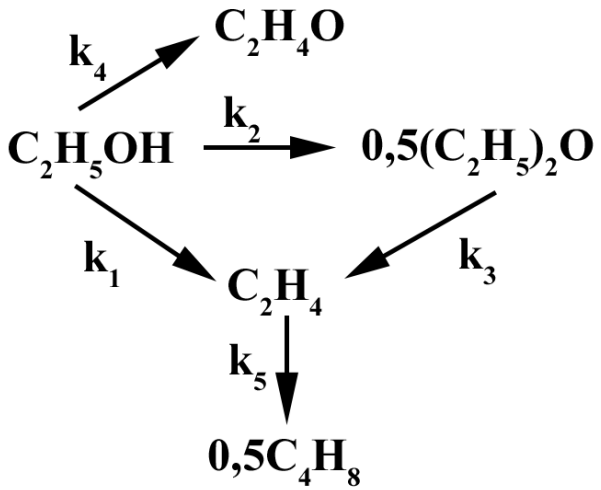
Fonte: Autor "adaptado de" Zhang et al, 2008, p. 214

Todos os catalisadores apresentaram conversão e seletividade superior a 90%, o que pode ser considerado um bom resultado. Um fator importante a ser analisado é a temperatura, já que a reação catalisada por Al_2O_3 ocorre em um patamar bem superior aos demais. Quanto à estabilidade, ambos catalisadores comerciais apresentam grande queda de rendimento após longo uso. Já os que foram sintetizados em laboratório apresentaram boa estabilidade.

Para facilitar a integração da produção de etileno com as indústrias produtoras de bioetanol, é viável encontrar meios de operação com etanol diluído, pois assim poderia ser utilizada uma matéria-prima mais acessível, obtida diretamente do caldo de fermentação e sendo necessária apenas uma unidade de flash para separação, ao invés de etapas para concentração do etanol (ROSSETTI, 2017).

Um estudo cinético desta reação foi realizado por Kagyrmanova et al (2011), contemplando as cinco reações mais favoráveis quando a reação ocorre com catalisador de alumina. A Figura 14 apresenta as rotas reacionais sugeridas por esses autores.

Figura 14 – Possíveis rotas para a reação de desidratação do etanol



Fonte: Kagyrmanova et al., 2011, p. 189

Com base no levantamento cinético, o estudo simulou a produção de etileno partindo do etanol e comparou os resultados com uma planta piloto. A condição inicial de operação otimizada para uma produção industrial de 60000 toneladas por ano em um reator tubular pode ser observada na Tabela 8.

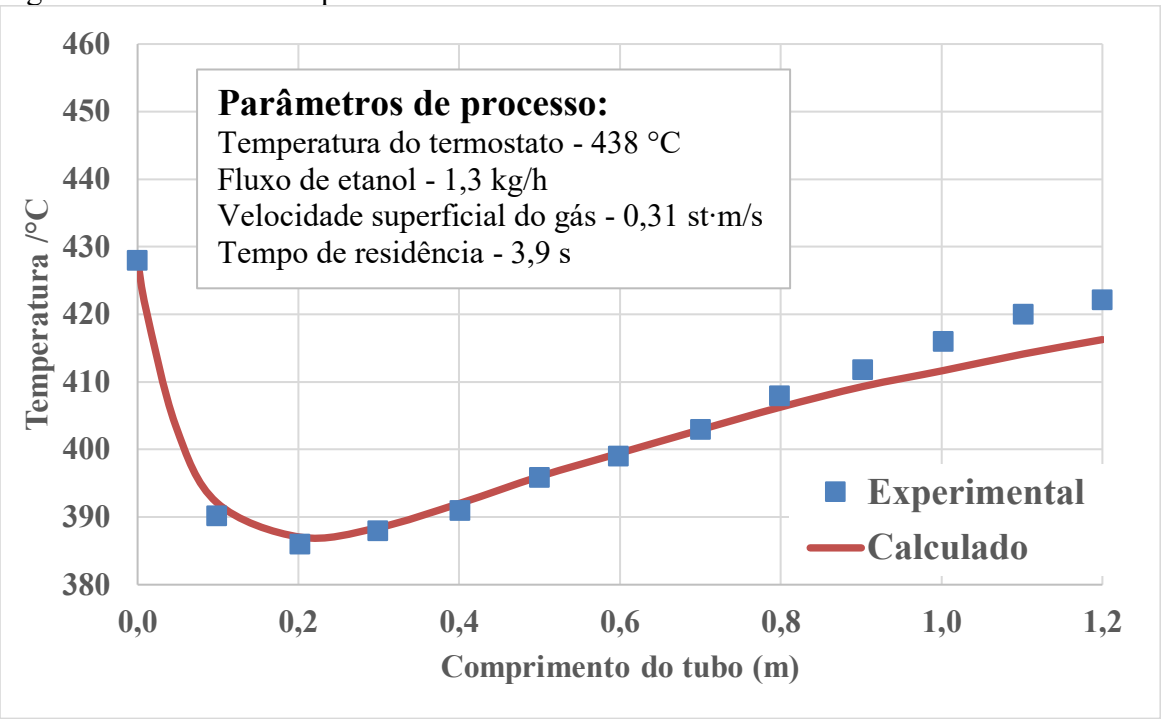
Tabela 8 – Reator otimizado para a produção de 60000 toneladas de etileno por ano

Parâmetro	Valor
Diâmetro interno do tubo (mm)	30
Comprimento do tubo (m)	3,0
Concentração de etanol (%massa)	96,0
Pressão (atm)	1,3
Temperatura (°C)	420
Velocidade superficial do gás (m/s)	1,0
Tempo de residência (s)	3,0
Número de tubos	2642
Massa de catalisador (kg)	4197

Fonte: Kagyrmanova et al., 2011, p. 193

A Figura 15 mostra o perfil de temperatura no interior do reator e a Tabela 9 apresenta os resultados obtidos em ambos cenários.

Figura 15 – Perfil de temperatura no interior do reator



Fonte: Autor "adaptado de" Kagyrmanova et al., 2011, p. 193

Tabela 9 – Comparação dos resultados experimentais e simulados para produção de etileno

Parâmetro	Experimental	Simulação
Conversão etanol (%)	98,9	98,5
Seletividade etileno (%)	98,6	98,8
Seletividade acetaldeido (%)	0,17	0,26
Seletividade dietil-éter (%)	0,11	0,21
Seletividade buteno (%)	1,1	0,9

Fonte: Kagyrmanova et al., 2011, p. 193

Os resultados da simulação foram bem próximos aos obtidos de forma experimental, de modo a validar o modelo matemático proposto. O processo foi favorável para a produção de etileno, com conversão e seletividade próxima aos 99% e a utilização de um catalisador simples. Durante os testes em escala piloto, notou-se uma boa estabilidade do catalisador (KAGYRMANOVA et al., 2011).

Para o acoplamento térmico desta reação, por ser endotérmica, é necessário que outra reação forneça calor. A reação de hidrodealquilação do tolueno, detalhada na seção seguinte, foi escolhida devido suas condições de operação e importância industrial.

3.3 REAÇÃO DE HIDRODEALQUILAÇÃO DO TOLUENO

A reação de hidrodealquilação do tolueno pode ser conduzida de forma térmica ou catalítica, não precisando de temperaturas tão altas. Como catalisador, pode-se utilizar metais, como por exemplo níquel ou outros mais nobres, além de alguns óxidos. A produção de benzeno a partir de processos de hidrodealquilação corresponde de 25 a 30% da produção total (FRUSCELLA, 2007).

O processo, ao ser conduzido de forma catalítica, opera com temperatura entre 575 e 650 °C e pressão de 25 a 60 atmosferas, enquanto o processo térmico ocorre geralmente entre 600 e 660 °C com pressões que chegam a alcançar 70 atm. O principal subproduto obtido é o bifenil, que, mesmo sendo formado em pequenas quantidades, é usualmente reciclado para manter a baixa concentração de equilíbrio e permitir alta conversão em benzeno (FOLKINS, 2011).

A Reação (3.3) representa a transformação do tolueno em benzeno na presença de hidrogênio.

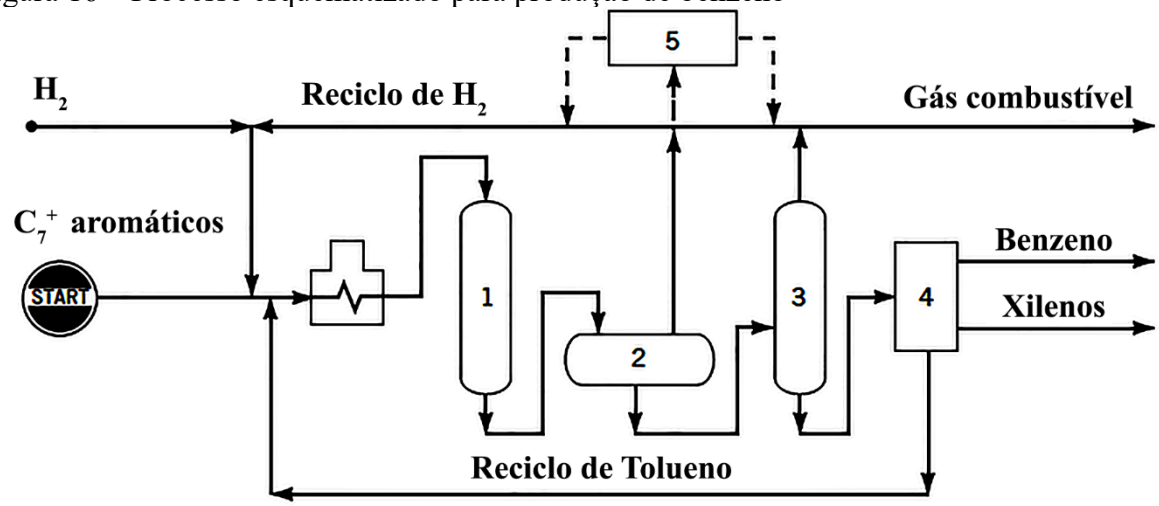
$$C_6H_5CH_3+H_2 \rightarrow C_6H_6+CH_4 \tag{3.3}$$

A formação de bifenil ocorre conforme a Reação (3.4) partindo da reação entre moléculas de benzeno.

$$2C_6H_6 \rightleftharpoons C_{12}H_{10}+H_2 \tag{3.4}$$

Independentemente do processo ser catalítico ou térmico, ele apresenta basicamente as mesmas etapas, como mostra a Figura 16. No processo catalítico, as correntes de tolueno e hidrogênio são misturadas e aquecidas antes de entrarem no reator preenchido pelo catalisador (1). A reação é altamente exotérmica e controlada pela injeção de hidrogênio frio, sendo a conversão por passe de aproximadamente 90% com seletividade superior a 95% para o benzeno. O hidrogênio que não reagiu é separado (2), purificado (5) e reciclado para a alimentação. Posteriormente, o benzeno é separado do metano formado (3) e uma última purificação (4) retira outros aromáticos que estavam na corrente de alimentação. O benzeno é separado e o tolueno reciclado para a entrada do forno.

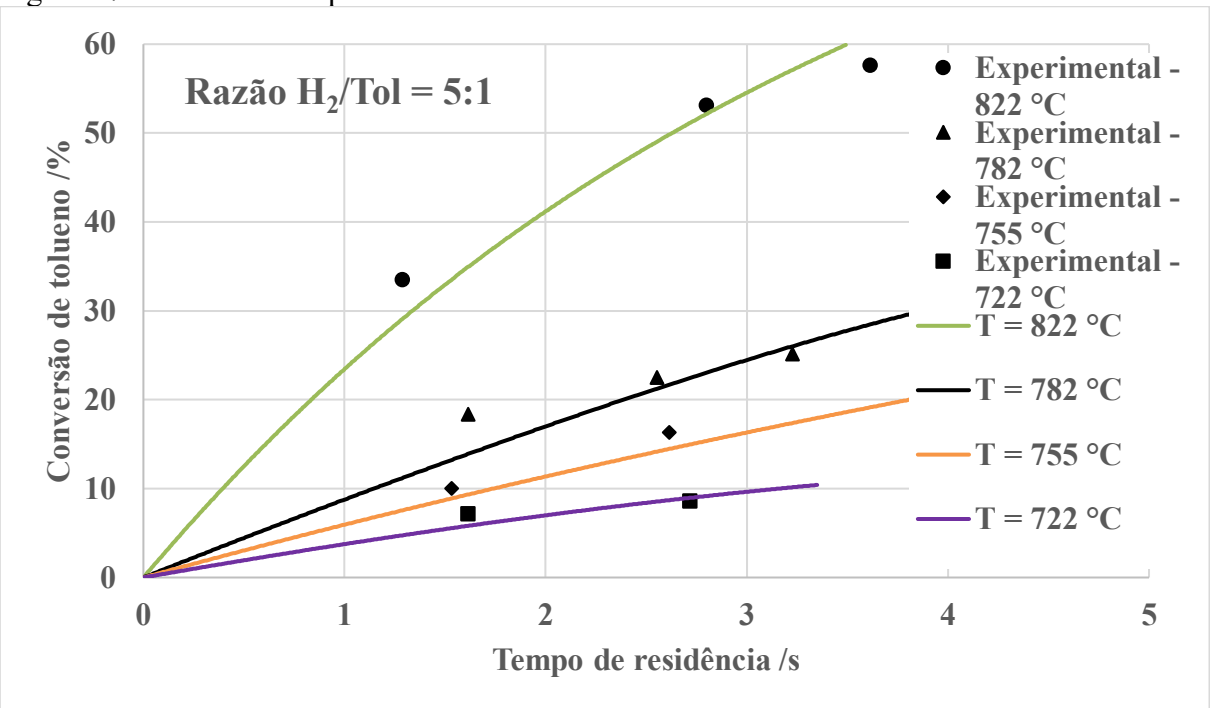
Figura 16 – Processo esquematizado para produção de benzeno



Fonte: Autor "adaptado de" FRUSCELLA, 2007, p.607
1. Reator; 2. Separação Hidrogênio; 3. Separação do Metano; 4. Separação de Aromáticos; 5. Purificação do hidrogênio.

Para o processo não catalítico, o estudo de caso publicado por Rase (1977) mostra que a temperatura reacional precisa ser superior a 430 °C para que a reação ocorra, sugerindo-se que a faixa de trabalho seja entre 620 e 730 °C. Não é desejável que a temperatura atinja valores muito superiores a estes, para evitar a formação de subprodutos indesejados. Pode-se observar na Figura 17 como a conversão do tolueno varia conforme a temperatura.

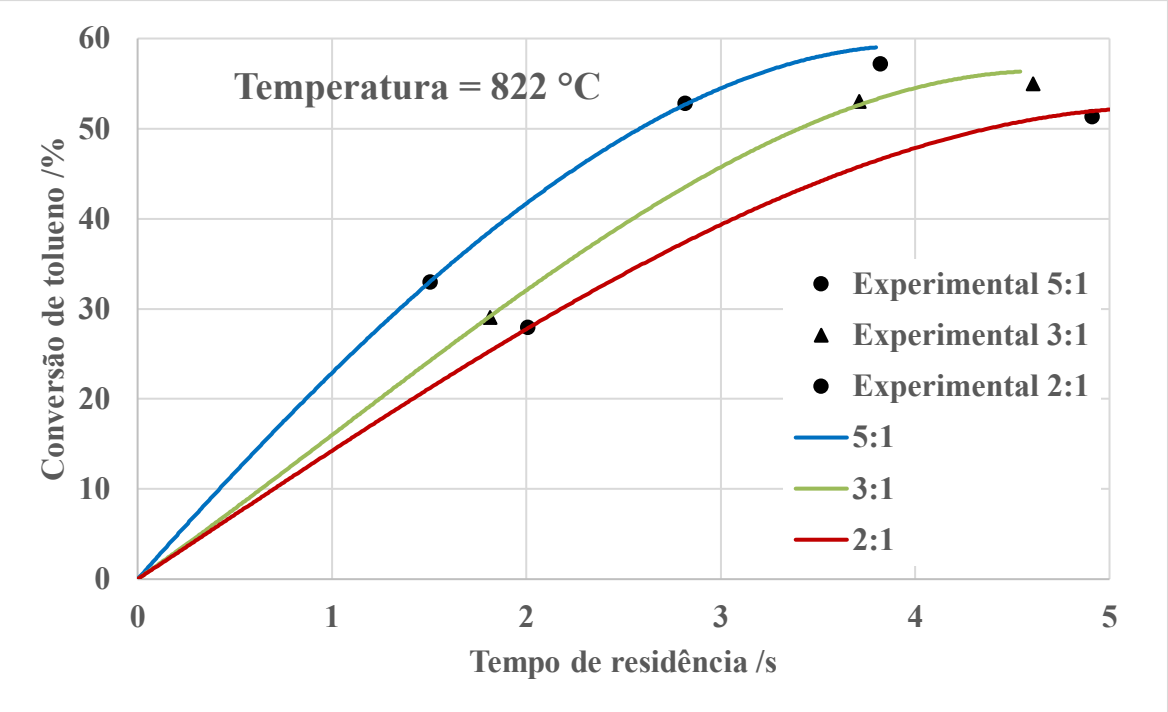
Figura 17 – Efeito da temperatura na conversão do tolueno



Fonte: Autor "adaptado de" ZIMMERMAN e YORK, 1964, p.256

A reação ocorre em um sistema pressurizado, a 30 atm, a fim de aumentar a concentração molar dos reagentes e, por consequência, as velocidades de reação. Vale notar que a pressão por si só não altera o equilíbrio da reação. Na Figura 18 se apresenta uma análise da influência da razão molar hidrogênio / tolueno e do tempo de residência τ sobre o grau de conversão dessa reação.

Figura 18 – Efeito da razão H_2/tolueno na conversão do tolueno



Fonte: Autor "adaptado de" ZIMMERMAN e YORK, 1964, p.256

O processo de obtenção do benzeno a partir de tolueno já foi amplamente estudado na literatura. Com isso, os parâmetros em que a reação é conduzida já estão bem definidos. Normalmente se opera na ausência de catalisadores, variando apenas a temperatura e razão de alimentação e obtendo resultados satisfatórios com seletividade do benzeno superior a 95%, o que é considerado um bom desempenho. Em virtude disso, não são apresentados muitos estudos sobre catalisadores ou novas formas de conduzi-la, pois aumentaria os gastos para um pequeno acréscimo na reação. O único motivo que justificaria a utilização de catalisadores é o custo com energia que seria menor. Porém, deve-se comparar essa potencial economia com o custo dos catalisadores (ZIMMERMAN e YORK, 1964).

O calor gerado pela desidratação pode ser utilizado para suprir a demanda energética de outro sistema, no próximo tópico será abordado o uso desta energia para favorecer a desidratação do etanol.

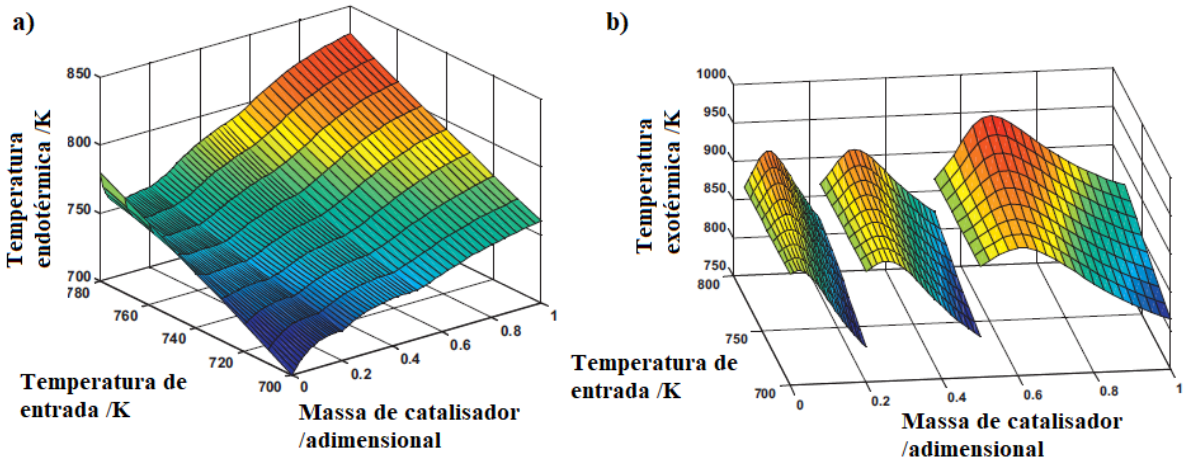
3.4 ACOPLAMENTO DA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL COM A HIDRODEALQUILAÇÃO DO TOLUENO

Utilizar a reação de desidratação do etanol em um acoplamento térmico não é tão simples, por se tratar de uma reação endotérmica, que opera em temperaturas elevadas, próximas a 400 ºC. Como a característica básica necessária a um acoplamento térmico é a diferença de temperatura entre os leitos, é necessário que a reação exotérmica ocorra em um patamar de temperatura elevado, tendo-se então força motriz para haver transferência de calor. Apesar de essa desidratação ser uma reação importante, permitindo se obter hidrocarbonetos de fonte renovável, não se encontram, até o momento, estudos de acoplamento que a utilizem. Isso provavelmente se deve à dificuldade em compatibilizá-la com outras reações de natureza exotérmica que tenham interesse industrial e que operem sob alta temperatura.

A reação de hidrodealquilação do tolueno se apresentou como uma possibilidade viável de ser compatível. Trata-se de uma reação que normalmente é conduzida por via não catalítica e que tem como característica ocorrer em altas temperaturas. Alguns trabalhos já utilizaram esta reação com o propósito de se promover o acoplamento, como Meidanshahi et al. (2011) e Iranshahi et al. (2017). Nesses estudos, esses autores analisam o acoplamento térmico da hidrodealquilação de tolueno com a reforma da nafta, que opera sob temperatura elevada.

No trabalho publicado por Meidanshahi et al. (2011) foram estudadas diferentes formas de acoplar a reforma da nafta com a hidrodealquilação, em um modelo unidimensional e homogêneo. A reação exotérmica foi capaz de suprir a demanda energética da endotérmica, como pode ser visto na Figura 19. Além disso, a troca de calor com a reação endotérmica foi suficiente para conter o aquecimento da reação exotérmica, o que de forma preliminar indica um bom acoplamento. Foi obtida uma produção 21% maior de nafta ao se comparar o processo tradicional com o alternativo, no qual se faz o acoplamento.

Figura 19 – Perfil de temperatura das reações endotérmica e exotérmica na reforma da nafta



Fonte: Meidanshahi et al, 2011, p. 901

Em um trabalho mais recente, Iranshahi et al. (2017) fizeram um estudo semelhante, mas utilizando configurações reacionais diferentes, em um modelo bidimensional. Além de confirmar a compatibilidade entre os níveis de temperatura, também se conseguiu produções 23% maiores que aquelas obtidas na rota convencional.

Tendo-se em mente que a reação de hidrodealquilação do tolueno é conduzida em temperaturas superiores a 700 ºC, trata-se de uma potencial candidata para ser acoplada num reator multifuncional com a desidratação do etanol, que tem lugar a 400 ºC. Essa hidrodealquilação também ajuda a equilibrar a demanda comercial entre os produtos aromáticos benzeno / tolueno. A desidratação do etanol, gerando etileno, é uma reação bastante importante num processo petroquímico, por usar como matéria-prima um componente renovável, o que tem apelo ambiental. A principal indústria petroquímica brasileira, por exemplo, tem unidades de produção de etileno a partir de etanol, o qual ficou comercialmente conhecido como “etileno verde”. Assim, o possível acoplamento das reações de desidratação de etanol com a hidrodealquilação do tolueno num reator multifuncional teria também importância estratégica numa central petroquímica, ao produzir simultaneamente etileno e benzeno.

4 REATOR MULTIFUNCIONAL EM REGIME PERMANENTE E ESCOAMENTO PARALELO

Esta parte do trabalho é destinada para o estudo do processo em regime permanente em escoamento paralelo, começando com a metodologia utilizada seguida dos resultados obtidos.

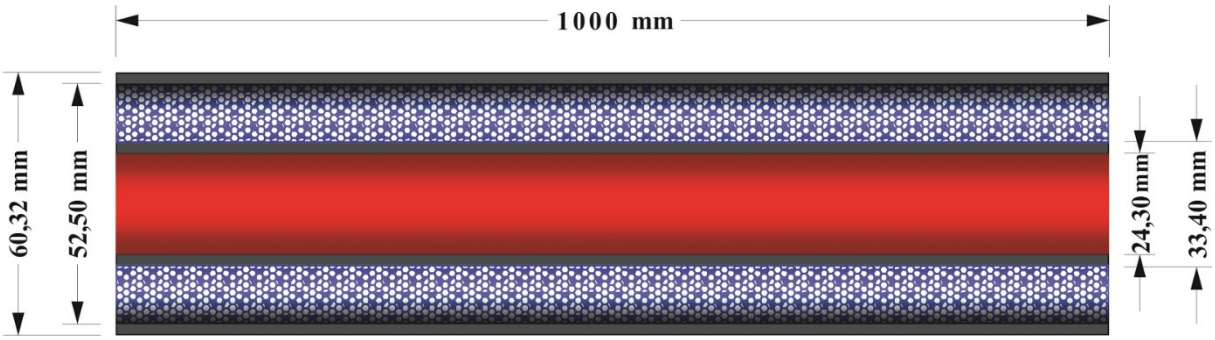
4.1 METODOLOGIA

A metodologia proposta é apresentada em três tópicos: o primeiro mostra o modelo matemático e as características do reator; o segundo indica o modelo cinético adotado para cada reação e, por fim, são apresentadas as correlações utilizadas na estimativa das propriedades físico-químicas necessárias para a simulação do reator proposto.

4.1.1 Modelagem e simulação

O tipo de reator definido para estudo é o reator duplo-tubo, representado em corte na Figura 20, devido a sua simplicidade e robustez. Essa escolha também se deve à facilidade de ajuste das condições operacionais. Por operar com pressão elevada, a reação exotérmica é conduzida no tubo interno, pois desta forma a estrutura mecânica mais reforçada precisa estar somente no tubo interno e não em todo o conjunto, o que reduz custos de capital. Além disso, essa configuração também aumenta o aproveitamento energético, fazendo com que a energia seja trocada com o meio endotérmico, minimizando perda de calor para o ambiente.

Figura 20 – Representação lateral em corte de um reator duplo-tubo



Fonte: Autor

Para determinar as condições de operação do reator aqui idealizado, foram utilizados os trabalhos apresentados previamente nas seções 3.2 e 3.3. Como em nenhum deles se tem

diretamente o acoplamento entre a desidratação do etanol e a hidrodealquilação de tolueno, as condições de operação foram tomadas como sendo as das reações isoladas e elas são detalhadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Principais parâmetros do reator

Parâmetro	Desidratação do etanol	Hidrodealquilação do tolueno	Unidade
Seção de escoamento	Anular	Interno	-
Comprimento do reator	1	1	m
Número de tubos	1	1	-
Diâmetro interno do tubo	52,50	24,30	mm
Espessura do tubo	3,91	4,55	mm
Pressão de alimentação	1,3	70	atm
Temperatura de alimentação	700	970	K
Tempo espacial	4	5	s
Razão molar H_2/Tolueno	-	5	-

Fonte: Autor

A Tabela 11 apresenta as propriedades do catalisador de Al_2O_3 utilizado para a reação endotérmica.

Tabela 11 – Propriedades do catalisador

Parâmetro	Valor
Diâmetro da partícula	2 mm
Densidade	755,25 kg/m³
Porosidade do leito	0,81

Fonte: Autor

Para a definição do modelo matemático as seguintes hipóteses são adotadas:

a) modelo unidimensional, com gradiente de temperatura e concentração apenas na direção axial;
b) modelo pseudo-homogêneo, desprezando-se o gradiente de temperatura ou concentração na fase sólida (catalisador);
c) porosidade do leito constante;
d) coeficiente global de transferência de calor constante ao longo do reator;
e) perdas de calor para o ambiente são desprezadas;
f) regime permanente.

A modelagem fenomenológica de um reator tem como base as equações de balanço material, que deve ser descrito para cada componente, representada na Equação (4.1). Nessa expressão, F_j é a vazão molar do componente j; r_{ij} a velocidade de reação do componente j em cada reação i; W é a massa de catalisador da reação e n o número de reações. Por se tratar de meio pseudo-homogêneo, o balanço molar da reação exotérmica é feito com base no volume do reator ao invés da massa de catalisador.

$$\frac{dF_j}{dW} = \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \tag{4.1}$$

Além dos balanços molares, também se deve escrever um balanço de energia para cada reação, como mostram as Equações (4.2) e (4.3), nas quais T representa temperatura, U simboliza o coeficiente global de transferência de calor, ρ_b é a densidade aparente do leito, D é o diâmetro interno do tubo interno, $\Delta H_{r,i}$ é a entalpia da *i-ésima* reação, $C_{P,j}$ o calor especifico do componente j e o índices exo e $endo$ se referem aos meios exotérmico e endotérmico, respectivamente (FOGLER, 2009).

$$\frac{dT_{endo}}{dW} = \frac{\frac{4U}{\rho_b D}(T_{exo}\text{-}T_{endo}) + \sum_{i=1}^{n} r_{ij}\Delta H_{r,i}}{\sum_{j=1}^{m} F_j C_{P,j}} \tag{4.2}$$

$$\frac{dT_{exo}}{dV} = \frac{\frac{4U}{D}(T_{endo}\text{-}T_{exo}) + \sum_{i=1}^{n} r_{ij}\Delta H_{r,i}}{\sum_{j=1}^{m} F_j C_{P,j}} \tag{4.3}$$

Para a reação endotérmica, onde reator possui partículas de catalisador, pode ocorrer perda de carga significativa durante o escoamento. Para avaliar essa variação de pressão, utiliza-se a equação de Ergun, representada nas Equações (4.4) e (4.5). Nessas expressões, P é a pressão da mistura, G a vazão mássica superficial, ϕ representa a porosidade do leito, ρ_0 é a densidade da mistura na entrada do reator, D_p o diâmetro médio das partículas do leito, μ a viscosidade da mistura, A_t é a área da seção transversal do tubo e F_T é a vazão molar total da mistura. O índice *0* representa as propriedades na entrada do reator.

$$\frac{dP}{dW} = -\frac{\beta_0}{A_t \cdot \rho_b}\left(\frac{P_0}{P}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{F_T}{F_{T0}}\right) \tag{4.4}$$

$$\beta_0 = \frac{G(1\text{-}\phi)}{\rho_0 D_p \phi^3}\left[\frac{150(1\text{-}\phi)\mu}{D_p} + 1{,}75G\right] \tag{4.5}$$

Como a ordem de grandeza das variáveis vazão molar (F_j), temperatura (T), pressão (P) e comprimento do reator (L) são muito diferentes entre si, sob o ponto de vista numérico é conveniente adimensionalizar as equações em jogo. Para isso, as vazões molares dos meios endotérmico e exotérmico foram divididas pelas vazões molares dos respectivos reagentes limitantes na entrada do reator ($F_{etanol,0}$ e $F_{tolueno,0}$). Seguiu-se a mesma lógica para as temperaturas, que foram divididas pela temperatura de alimentação, para as pressões, relacionadas com a pressão de alimentação, e para o comprimento do equipamento, adimensionalizado em função do comprimento total L_0. As variáveis adimensionais criadas são representadas da Equação (4.6) até a Equação (4.12).

$$F^*_{j,endo} = \frac{F_{j,endo}}{F_{etanol,0}} \tag{4.6}$$

$$F^*_{j,exo} = \frac{F_{j,exo}}{F_{tolueno,0}} \tag{4.7}$$

$$T^*_{endo} = \frac{T_{endo}}{T_{0,endo}} \tag{4.8}$$

$$T^*_{exo} = \frac{T_{exo}}{T_{0,endo}} \tag{4.9}$$

$$P^*_{endo} = \frac{P_{endo}}{P_{0,endo}} \tag{4.10}$$

$$P^*_{exo} = \frac{P_{exo}}{P_{0,endo}} \tag{4.11}$$

$$L^* = \frac{L}{L_0} \tag{4.12}$$

Substituindo as variáveis adimensionalizadas nas equações de balanço resulta em:

$$\frac{dF^*_{j,endo}}{dL^*} = \frac{\rho_b L_0 \pi \left(D_e^2 - D_i^2\right)}{4 \cdot F_{etanol,0}} \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \tag{4.13}$$

$$\frac{dF^*_{j,exo}}{dL^*} = \frac{L_0 \pi D_i^2}{4 \cdot F_{tolueno,0}} \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \tag{4.14}$$

$$\frac{dT^*_{j,endo}}{dL^*} = \frac{\rho_b L_0 \pi \left(D_e^2 - D_i^2\right)}{4 \cdot T_{0,endo}} \frac{\left[U \frac{4D_i}{\rho_b \left(D_e^2 - D_i^2\right)} T_{0,endo}\left(T^*_{exo} - T^*_{endo}\right) + \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \Delta H_{r,i}\right]}{F_{etanol,0}\left(\sum_{i=1}^{m} F_j^* C_{p,j}\right)} \tag{4.15}$$

$$\frac{dT^*_{j,exo}}{dL^*} = \frac{L_0 \pi D_i^2}{4 \cdot T_{0,endo}} \frac{\left[U \frac{4}{D_i} T_{0,endo} \left(T^*_{endo} - T^*_{exo}\right) + \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \Delta H_{r,i}\right]}{F_{tolueno,0}\left(\sum_{i=1}^{m} F_j^* C_{p,j}\right)} \tag{4.16}$$

$$\frac{dP^*_{endo}}{dL^*} = \frac{\rho_b L_0 \pi \left(D_e^2 - D_i^2\right)}{4 \cdot P_{0,endo}} \left[- \frac{\beta_0}{A_t \cdot \rho_b} \left(\frac{T^*_{endo}}{P^*_{endo}}\right) \left(\frac{F^*_T}{F^*_{T0}}\right)\right] \tag{4.17}$$

As Equações (4.13) até a (4.17) representam o modelo do reator em regime permanente. Como apenas uma reação possui catalisador, todas as equações diferenciais foram escritas em relação ao comprimento do reator e não mais em relação à massa de catalisador.

O modelo consiste em um sistema de equações diferenciais, caracterizando um problema de valor inicial. Para resolver este sistema, deve-se especificar as condições de concentração, temperatura e pressão na entrada do reator, em $L^* = 0$.

Para a solução destas equações diferenciais utilizou-se a rotina de cálculo *ode45*, presente no MATLab, que se baseia num algoritmo da fórmula de Dormand-Prince, um método numérico para a resolução de EDOs que pertence à família de soluções Runge-Kutta de quarta e quinta ordem.

O modelo cinético e as propriedades físico-químicas necessárias para a resolução do modelo são apresentadas nos próximos tópicos.

4.1.2 Modelo cinético

Os modelos cinéticos utilizados para a elaboração deste trabalho foram obtidos através de dados publicados na literatura e são apresentados de acordo com cada reação.

A Reação (4.18) da hidrodealquilação do tolueno é utilizada como fonte de calor, e, nas mesmas condições ocorre a Reação (4.19), na qual se converte o benzeno em bifenil.

$$C_6H_5CH_3+H_2 \rightarrow C_6H_6+CH_4 \tag{4.18}$$

$$2C_6H_6 \rightleftharpoons C_{12}H_{10}+H_2 \tag{4.19}$$

Meidanshahi et al. (2011) propõem em seu trabalho que as velocidades de reação podem ser obtidas através das leis representadas nas Equações (4.20) e (4.21), onde, r_i é a taxa de reação da reação i em mol/(m³·s), T é a temperatura reacional em Kelvin e p é a pressão parcial de cada composto, em atm.

$$r_1=5{,}5473\cdot 10^{10}\exp\left(-\frac{25616}{T}\right)p_{Tolueno}\,p_{H_2}^{1/2} \tag{4.20}$$

$$r_2=3{,}4551\cdot 10^{9}\exp\left(-\frac{25616}{T}\right)p_{Benzeno}^{2}-1{,}4733\cdot 10^{10}\exp\left(-\frac{25616}{T}\right)p_{bifenil}p_{H2} \tag{4.21}$$

A Tabela 12 apresenta a entalpia de reação para cada reação, a 298 K.

Tabela 12 – Entalpia de reação para as reações exotérmicas

Reação	Entalpia de reação $\Delta H°$ /(J/mol)
$C_6H_5CH_3+H_2 \rightarrow C_6H_6+CH_4$	-41810
$2C_6H_6 \rightleftharpoons C_{12}H_{10}+H_2$	12730

Fonte: SINNOTT e TOWLER, 2009, Apêndice C

Para a desidratação do etanol catalisado por alumina, também ocorrem reações secundárias, representadas da Reação (4.22) até a (4.26), totalizando cinco reações.

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4+H_2O \tag{4.22}$$

$$2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O+H_2O \tag{4.23}$$

$$(C_2H_5)_2O \rightarrow 2C_2H_4+H_2O \tag{4.24}$$

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O+H_2 \tag{4.25}$$

$$2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8 \tag{4.26}$$

Estudos cinéticos realizados por Kagyrmanova (2011) apresentaram as leis de velocidade descritas da Equação (4.27) até a Equação (4.31), onde, r_i é a taxa de reação da reação i em mol/(s·kg$_{cat}$), T é a temperatura reacional em Kelvin e p é a pressão parcial de cada composto, em atm.

$$r_1 = 5{,}41 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{17765}{T}\right) p_{C_2H_5OH} \tag{4.27}$$

$$r_2 = 9{,}55 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{12148}{T}\right) p^2_{C_2H_5OH} \tag{4.28}$$

$$r_3 = 2{,}79 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{16238}{T}\right) p_{(C_2H_5)_2O} \tag{4.29}$$

$$r_4 = 2{,}78 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{16647}{T}\right) p_{C_2H_5OH} \tag{4.30}$$

$$r_5 = 1{,}45 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{13676}{T}\right) p^2_{C_2H_4} \tag{4.31}$$

A Tabela 13 apresenta a entalpia de reação para cada reação, na temperatura de 298 K.

Tabela 13 – Entalpia de reação para as reações endotérmicas

Reação	Entalpia de reação $\Delta H°$ /(J/mol)
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	45290
$2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$	-24460
$(C_2H_5)_2O \rightarrow 2C_2H_4 + H_2O$	115040
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	68490
$2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$	-104709

Fonte: SINNOTT e TOWLER, 2009, Apêndice C

4.1.3 Propriedades físico-químicas

Para simular o comportamento dos componentes no reator é necessário conhecer suas propriedades. Para isso, são utilizadas correlações que estimam estes valores com base na condição de operação. As correlações utilizadas para este trabalho são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Correlações de propriedades físicas

Parâmetro	Correlação	Referência
Calor específico do componente	$C_p = C1 + C2 \cdot T + C3 \cdot T^2 + C4 \cdot T^3$	POLING et al., 2001
Viscosidade do componente	$\mu = \dfrac{C1 \cdot T^{C2}}{1 + C3/T + C4/T^2}$	
Condutividade térmica do componente	$k = \dfrac{C1 \cdot T^{C2}}{1 + C3/T + C4/T^2}$	PERRY, 2008
Propriedade de mistura	Média ponderada baseada na composição	

Fonte: Autor

A Tabela 15 apresenta os parâmetros necessários para correlação do calor específico de cada componente.

Tabela 15 – Parâmetros da correlação de calor específico

Componente	*C1* /(J/mol·K)	*C2* / (J/mol·K²)	*C3* / (10^{-5} J/mol·K³)	*C4* /(10^{-9} J/mol·K⁴)
C_2H_5OH	9,0140	0,2141	-8,3900	1,3733
C_2H_4O	7,7160	0,1823	-10,0700	23,8020
$(C_2H_5)_2O$	21,4240	0,3359	-10,3500	-9,3570
C_2H_4	3,8060	0,1566	-8,3480	17,5510
C_4H_8	-2,9940	0,3532	-19,8200	44,6310
H_2O	32,2430	0,0019	1,0555	-3,5960
H_2	27,1430	0,0093	-1,3810	7,6451
CH_4	19,2510	0,0521	1,1974	-11,3200
C_6H_6	-33,9170	0,4744	-30,1700	71,3010
C_7H_8	-24,3550	0,5125	-27,6500	49,1110
$C_{12}H_{10}$	-97,0670	1,1057	-88,5500	279,010

Fonte: SINNOTT e TOWLER, 2009, Apêndice C

Os parâmetros necessários para a correlação da viscosidade de cada componente estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros da correlação de viscosidade

Componente	*C1* / (10^{-7})	*C2*	*C3*	*C4*
C_2H_5OH	1,0613	0,8066	52,7	0
C_2H_4O	1,222	0,787	77	0
$(C_2H_5)_2O$	19,48	0,41	495,8	0
C_2H_4	20,789	0,4163	352,7	0
C_4H_8	6,9744	0,5462	305,25	0
H_2O	0,17096	1,1146	0	0
H_2	1,797	0,685	-0,59	140
CH_4	5,2546	0,59006	105,67	0
C_6H_6	0,3134	0,9676	7,9	0
C_7H_8	8,7268	0,49397	323,79	0
$C_{12}H_{10}$	13,874	0,4434	678,22	0

Fonte: PERRY, 2008, p. 2-421

Os parâmetros necessários para a correlação da condutividade térmica de cada componente estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros da correlação de condutividade térmica

Componente	*C1*	*C2*	*C3*	*C4*
C_2H_5OH	-0,010109	0,6475	-7332	-268000
C_2H_4O	3,7272e-7	1,8129	0	0
$(C_2H_5)_2O$	-0,0044894	0,6155	-3266,3	0
C_2H_4	8,6806e-6	1,4559	299,72	-29,403
C_4H_8	0,000096809	1,1153	781,82	0
H_2O	6,2041e-6	1,3973	0	0
H_2	0,002653	0,7452	12	0
CH_4	8,3983e-6	1,4268	-49,654	0
C_6H_6	0,00001652	1,3117	491	0
C_7H_8	0,00002392	1,2694	537	0
$C_{12}H_{10}$	2,8646e-6	1,4098	-391,35	156,820

Fonte: PERRY, 2008, p. 2-433

Para melhor representar o comportamento dos gases, principalmente para a reação exotérmica que opera em altas pressões, utilizou-se a equação de Peng-Robinson, uma equação de estado cúbica para determinar o volume molar dos componentes. O modelo de Peng-Robinson é representado pela equação (4.32), onde, P é a pressão em Pa, T a temperatura em K, v o volume molar em m³/mol, R a constante universal dos gases em J/(mol·K) e a, α e b são variáveis do termo de atração que corrige o comportamento ideal.

$$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{4.32}$$

Com:

$$a = 0{,}45724\frac{R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0{,}07780\frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2$$

$$\kappa = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2$$

nas quais T_c, P_c se referem a temperatura e pressão crítica respectivamente, T_r a temperatura reduzida e ω é o fator acêntrico.

Para se dimensionar um trocador de calor é necessário estimar a sua capacidade de trocar calor entre os meios, esta facilidade é diretamente relacionada com o coeficiente global de troca térmica (U). Os coeficientes de troca térmica podem ser estimados de diversas maneiras, desde o uso de valores típicos para o processo estudado até a obtenção das resistências individuais e a associação destas em um coeficiente global, forma que foi adotada neste estudo, utilizando a equação (4.33), apresentada por Bird et al. (2004). Neste processo pode-se descrever três resistências ao fluxo térmico: a resistência condutiva devido ao corpo metálico que separa os meios, calculada com base nas dimensões e propriedades físicas do material, e as resistências convectivas dos dois fluidos.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{exo}} + \left[\frac{A_i\, ln\left(\frac{D_e}{D_i}\right)}{2\pi Lk}\right] + \left(\frac{A_i}{A_e}\frac{1}{h_{endo}}\right) \tag{4.33}$$

O sistema reacional exotérmico escoa no duto interno do reator, sem a presença de catalisador heterogêneo, conforme se detalhou anteriormente. Assim, a estimativa do coeficiente de película é feita por meio de correlações de natureza empírica, para dutos livres. Na literatura existem diversas possibilidades diferentes de correlações para dutos livres, mas nesse trabalho se optou por aquelas apresentadas por Bird et al. (2004). Essas correlações são indicadas nas Equações (4.34) e (4.35), sendo utilizadas para regime laminar e turbulento, respectivamente. A imprecisão que se tem é de aproximadamente 20% e as correlações são válidas para números de Prandtl entre 0,6 e 100,0.

$$h_{exo}=1,86\left(\left(\frac{\rho v D_i}{\mu}\right)\left(\frac{\mu C_p}{k}\right)\left(\frac{D_i}{L}\right)\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{k}{D_i}\right) \tag{4.34}$$

$$h_{exo}=0,026\left(\frac{\rho v D_i}{\mu}\right)^{0,8}\left(\frac{\mu C_p}{k}\right)^{0,3}\left(\frac{k}{D_i}\right) \tag{4.35}$$

Para os escoamentos em dutos existem correlações empíricas bem definidas, que apresentam estimativas razoáveis e são amplamente utilizadas. Contudo, quando o escoamento ocorre em leito empacotado, as incertezas associadas são ainda maiores, pois o tipo de partícula que compõe o leito também influência nos resultados. Diversos estudos possuem como objetivo desenvolver modelos matemáticos que representem o coeficiente de película para um tipo especifico de leito. Neste trabalho foi utilizada a correlação de Leva, apresentada no estudo de Nietert (1983), como escrito na Equação (4.36), por se adequar as condições de operação pré-estabelecidas. Esta correlação apresenta menor incerteza para leitos de partículas esféricas e pequenas, com razão d_p/D menor que 0,35 e parâmetro de escoamento definido por $\frac{d_p G}{\mu}$ entre 100 e 4000, que contempla diversas condições de operação.

$$h_{endo}=0,813\, exp\left(-\frac{6D_p}{D_e-D_i}\right)\left(\frac{d_p G}{\mu_g}\right)^{0,9}\left(\frac{k_m}{D_e-D_i}\right) \tag{4.36}$$

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise em regime permanente se divide em duas seções, a primeira com o estudo de um caso base e posteriormente a modificação de parâmetros operacionais em busca de melhores resultados.

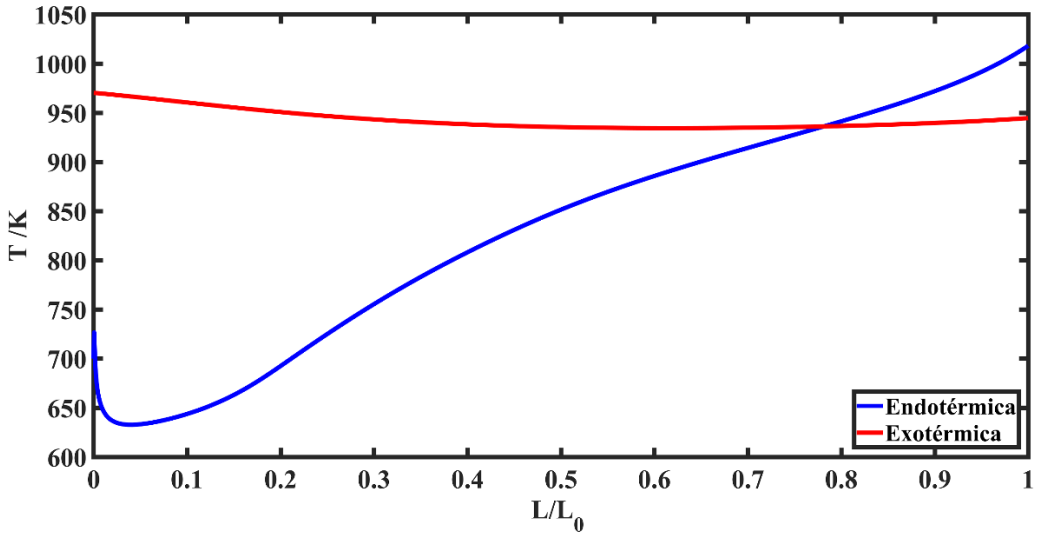
4.2.1 Caso base

Para se avaliar o comportamento apresentado pelo acoplamento proposto, a simulação foi feita inicialmente com os parâmetros indicados na Tabela 10, definido como caso base.

A primeira característica que indica a possibilidade de se realizar o acoplamento é o perfil de temperatura das reações, visto que a troca térmica deve ser eficaz para controlar os dois lados da reação, principalmente a reação exotérmica, evitando que esta superaqueça. A

Figura 21 apresenta o perfil de temperatura das duas reações ao longo do comprimento adimensional, sendo o perfil exotérmico indicado em vermelho e o endotérmico em azul.

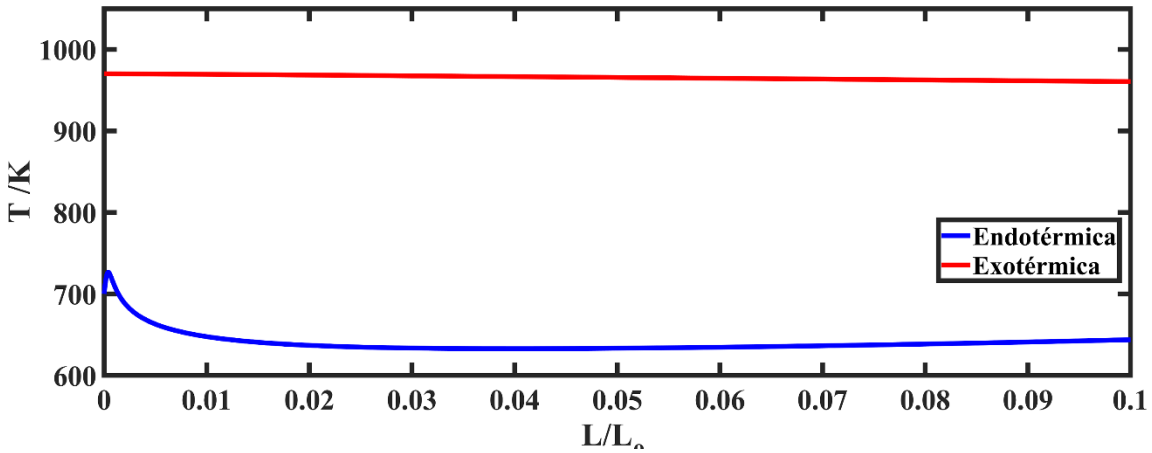
Figura 21 – Perfil de temperatura do caso base



Fonte: Autor

Na região de entrada do reator a temperatura endotérmica sofre uma rápida alteração, a Figura 22, apresenta esta região de forma mais detalhada, indo até 10% do comprimento total do equipamento. A temperatura de alimentação do meio endotérmico se dá a 700 K, mas há uma pequena elevação de temperatura. Isso se deve à ocorrência de reações secundárias e que liberam calor no meio, apesar de ele ter característica endotérmica.

Figura 22 – Perfil de temperatura do caso base



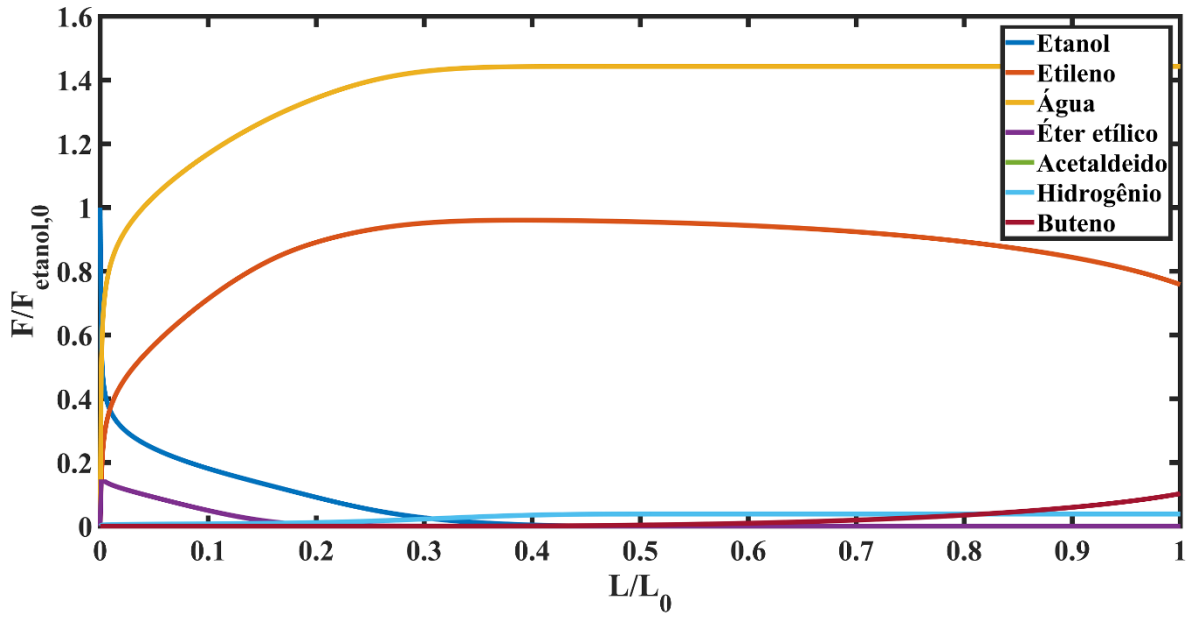
Fonte: Autor

O perfil de temperatura na região de entrada do reator apresenta um comportamento favorável ao acoplamento, pois a temperatura do meio exotérmico pôde ser controlada através da troca térmica realizada com a corrente fria. Nota-se também que estas temperaturas deveriam se estabilizar em um patamar próximo à 950 K. Porém, numa posição próxima a 80% do comprimento do reator, ocorre uma inversão térmica, na qual a temperatura da reação endotérmica ultrapassou a exotérmica. Dessa forma, ambas as correntes tendem a aumentar sua temperatura, uma característica indesejada e que deve ser evitada.

A taxa com que ocorre a transferência de energia é determinada, além da diferença de temperatura, pelos coeficientes de transferência de calor dos dois meios reacionais e a resistência condutiva da parede metálica. Porém, como o metal possui alta condutividade térmica e a parede não é espessa, a influência deste fator é bem menor. No caso analisado, o coeficiente convectivo individual da reação endotérmica foi de 105 W/m²·K e o da reação exotérmica de 48 W/m²·K. Esses valores são coerentes, pois estima-se que para os gases o coeficiente fica entre 10 e 100 W/m²·K (BIRD et al., 2004). Como resultado desses coeficientes individuais, o coeficiente global de transferência térmica foi de aproximadamente 36 W/m²·K.

Para identificar o que causou a inversão de temperatura mencionada anteriormente, o perfil de fluxo molar para os componentes do meio endotérmico é apresentado na Figura 23.

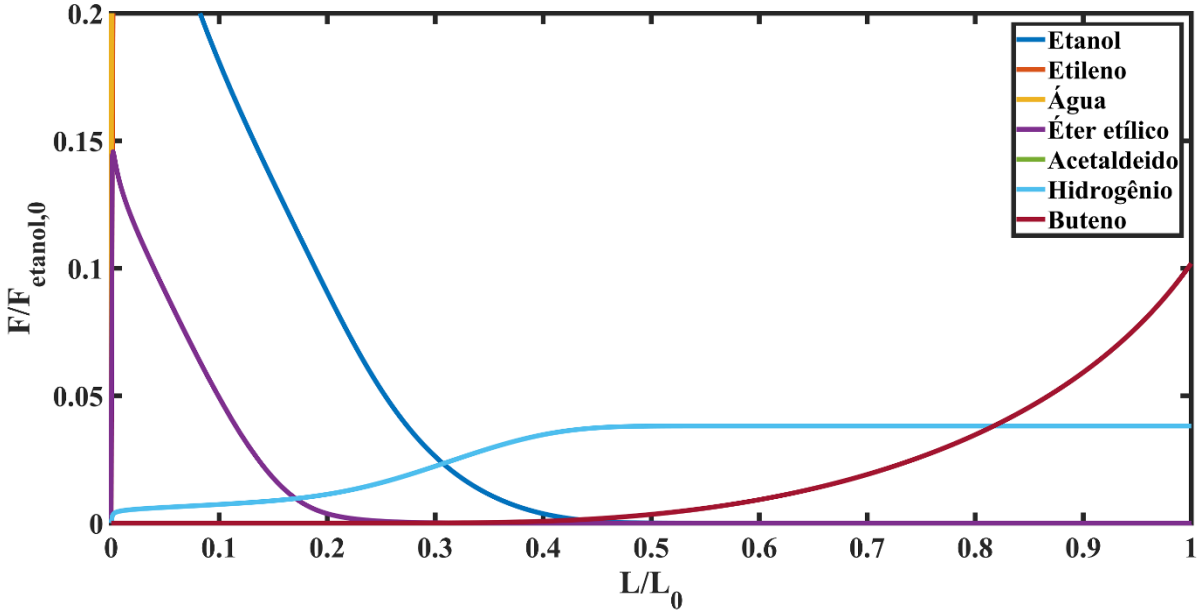
Figura 23 – Fluxo molar da reação endotérmica



Fonte: Autor

A inversão de temperatura acontece numa posição próxima a 80% do comprimento reacional. Ao se analisar a Figura 23, percebe-se que nesse ponto há um consumo mais acentuado de etileno, com a consequente formação de buteno. Também é possível observar que na entrada do reator há uma grande formação de éter etílico o que explica a elevação de temperatura apresentada na Figura 22. Na Figura 24 se apresentam os fluxos molares do meio endotérmico novamente, mas em escala ampliada, tornando mais evidente o aumento na produção de buteno. Previamente, na Tabela 13, foram indicadas as entalpias de reação padrão para o meio endotérmico. Nesse meio, a reação de formação do buteno é exotérmica e isso poderia explicar a inversão de temperatura.

Figura 24 – Fluxo molar em escala ampliada para reação endotérmica



Fonte: Autor

É possível observar que a partir de 45% do comprimento do reator o buteno começa a ser gerado e sua velocidade de formação começa a aumentar por conta do aumento na temperatura do meio reacional. Para verificar quantitativamente o comportamento da velocidade de reação, na Tabela 18 são apresentadas as taxas de reação, em módulo, do meio endotérmico, para 50% e 70% do comprimento do reator.

Tabela 18 – Taxas de reação do meio endotérmico

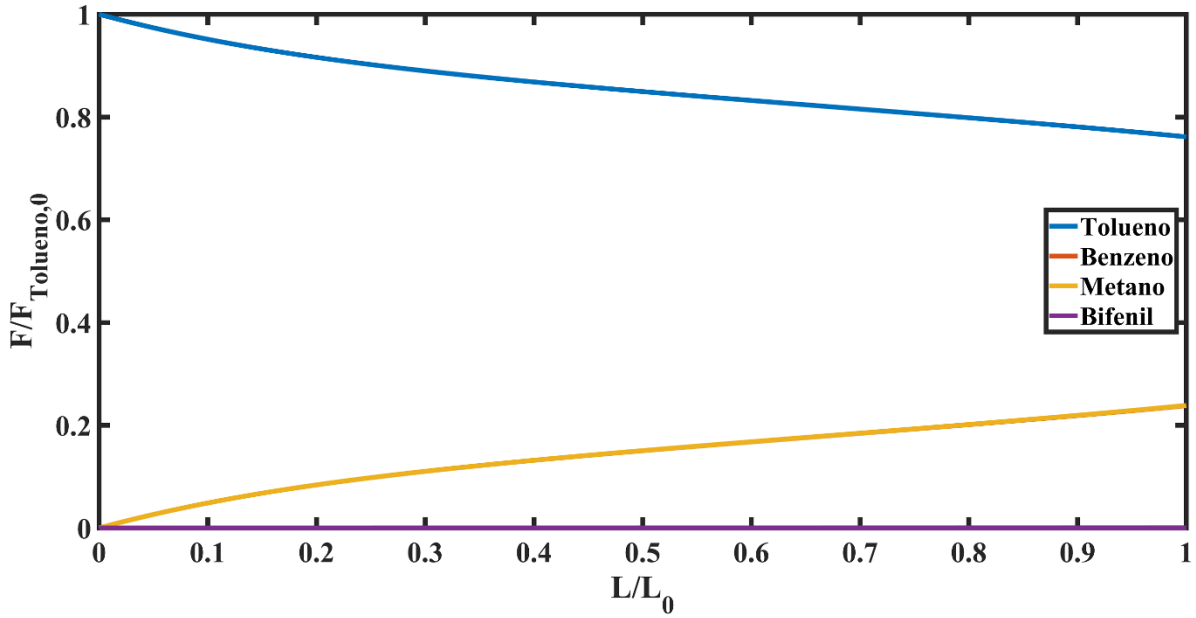
Reação	Taxa de reação$\|_{L^*=0,5}$ / (mol/s·kg$_{cat}$)	Taxa de reação$\|_{L^*=0,7}$ / (mol/s·kg$_{cat}$)
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$1,367 \cdot 10^{-7}$	$2,796 \cdot 10^{-19}$
$2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$	$5,130 \cdot 10^{-8}$	$3,261 \cdot 10^{-32}$
$(C_2H_5)_2O \rightarrow 2C_2H_4 + H_2O$	$4,618 \cdot 10^{-6}$	$1,142 \cdot 10^{-4}$
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	$2,612 \cdot 10^{-5}$	$4,883 \cdot 10^{-17}$
$2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$	$6,045 \cdot 10^{-4}$	$1,835 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Autor

No comprimento de 50% do reator, a temperatura do meio endotérmico é elevada, beirando 850 K. Além disso, nesse ponto, a concentração de etileno também é alta. Isso fez com que a taxa de reação do buteno fosse 10 vezes superior à segunda maior taxa de reação. Ao se avançar até 70% do comprimento do equipamento, a velocidade de produção do buteno se torna ainda mais importante quando comparada com as velocidades das outras reações. Isso significa que se essa reação pudesse ser inibida, através de mudança nas condições de operação do acoplamento, não se teria subida tão significativa de temperatura e nem consumo desnecessário de etileno, que é o produto desejado do sistema endotérmico.

Além do lado endotérmico no reator multifuncional, é importante também a análise das reações exotérmicas, nas quais se produz benzeno. O fluxo molar adimensional do lado exotérmico é apresentado na Figura 25. Como a proporção molar entre o benzeno e o metano produzidos é de 1 para 1, as curvas desses componentes estão sobrepostas no diagrama.

Figura 25 – Fluxo molar da reação exotérmica

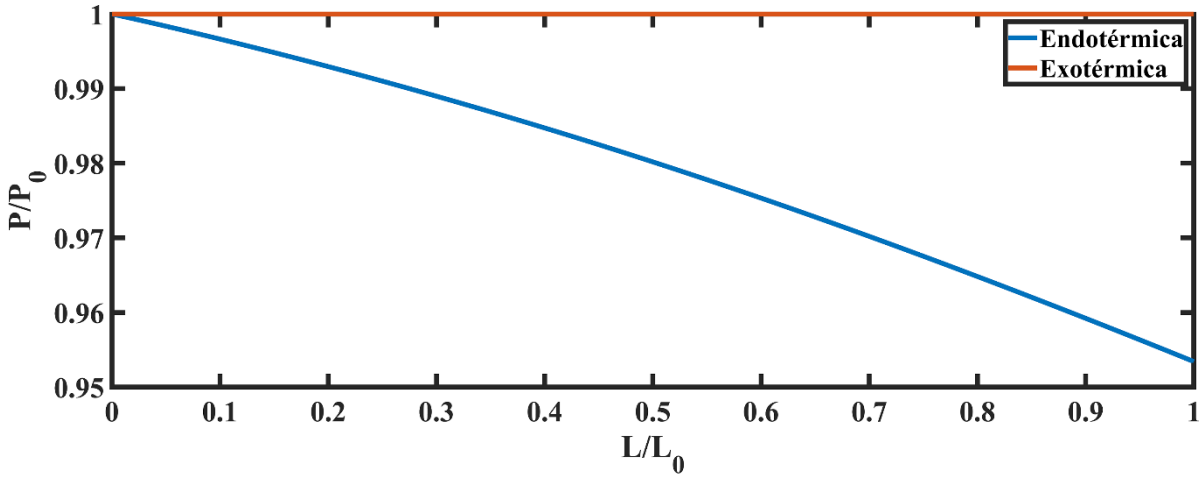


Fonte: Autor

Diferentemente do meio endotérmico, o reagente limitante desta vez não foi totalmente consumido, o que levou a uma baixa conversão em benzeno. Isso se deve ao fato de a temperatura ter diminuído no meio reacional e, a partir de 10% do comprimento do reator, a velocidade de reação diminui substancialmente. Por outro lado, a seletividade é extremamente alta, com praticamente nenhum bifenil formado.

Outra característica do sistema que deve ser observada é a perda de carga durante o escoamento, apresentada para as duas reações na Figura 26. Além de prejudicar a reação, a queda de pressão pode resultar em maiores custos de bombeamento / compressão na entrada do reator.

Figura 26 – Perda de carga no meio reacional



Fonte: Autor

A reação endotérmica é conduzida com catalisador heterogêneo, o que aumenta a perda de carga em virtude do leito de partículas sólidas. Mesmo assim, a queda de pressão foi inferior a 5%, o que praticamente não interfere na reação. Para o meio exotérmico, a variação de pressão é praticamente nula, pois se trata de um duto livre e com velocidades relativamente baixas de escoamento.

É necessário avaliar outras condições operacionais para encontrar o cenário em que as reações possuam uma melhor conversão e alta seletividade para as substâncias principais, que são o etileno e o benzeno. No próximo tópico será avaliada a influência de algumas condições de processo no comportamento das reações.

4.2.2 Mapeamento das condições operacionais

Para buscar um cenário mais favorável ao acoplamento, inicialmente foi analisada a influência do tempo de residência no meio exotérmico. No caso base, o tempo espacial adotado foi de 5 s e a reação não apresentou uma conversão satisfatória. Portanto, deve-se aumentar esse tempo espacial para que a mistura permaneça por mais tempo em reação. A Tabela 19 apresenta os tempos espaciais que foram adotados, para três casos diferentes, mantendo-se os demais parâmetros inalterados (Tabela 10).

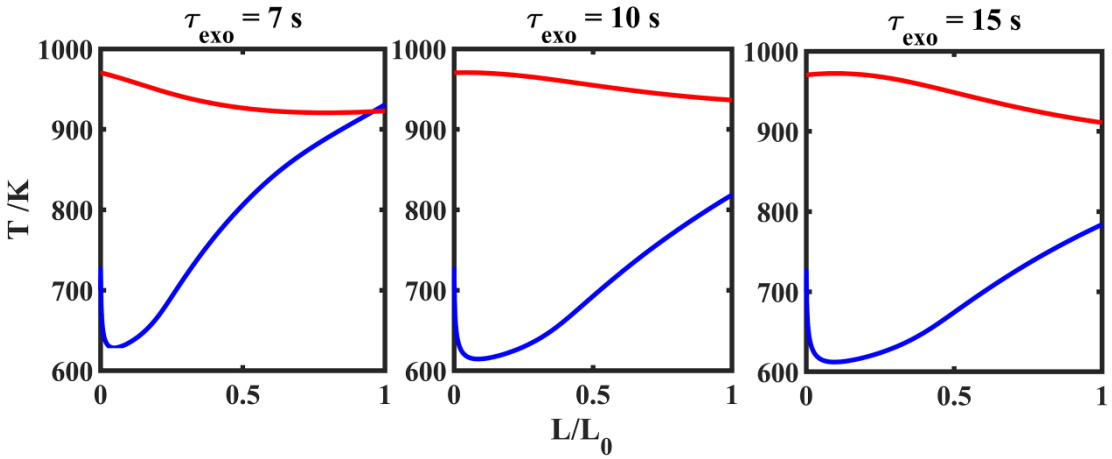
Tabela 19 – Tempos espaciais analisados

Caso	1	2	3
Tempo espacial /s	7	10	15

Fonte: Autor

O primeiro aspecto analisado foi o perfil de temperaturas, para verificar se todas as combinações permitem o controle de temperatura. Na Figura 27 se indicam esses perfis, nos quais a curva vermelha representa a reação exotérmica e a azul a reação endotérmica.

Figura 27 – Perfil de temperatura para diferentes tempos espaciais

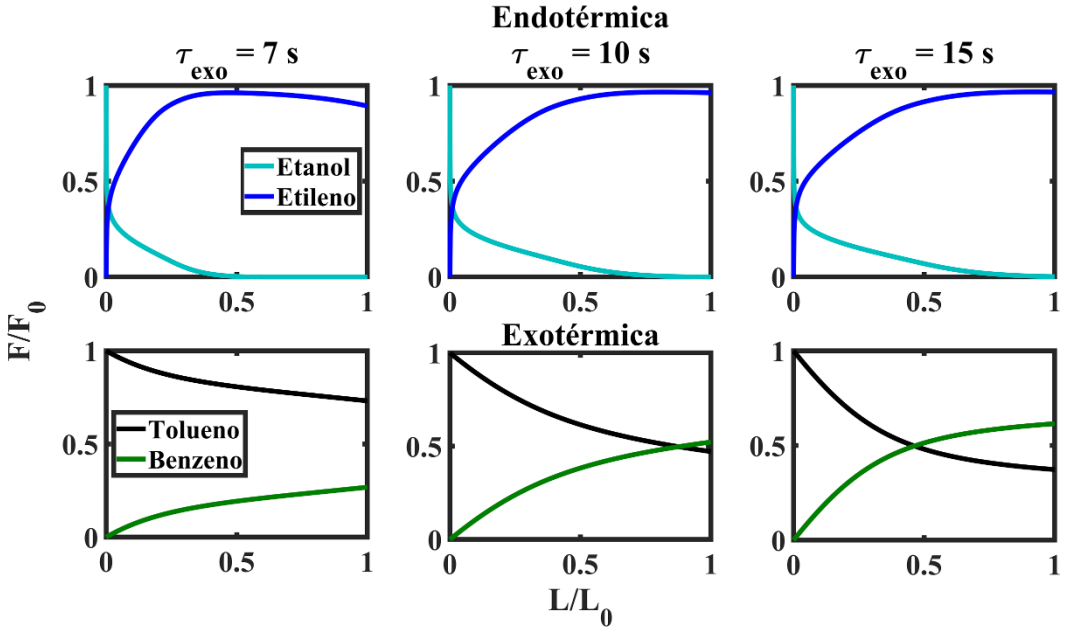


Fonte: Autor

Mesmo com um tempo de residência de 7 s a temperatura da reação endotérmica ultrapassa a reação exotérmica, mas com uma intensidade menor em relação ao caso base, com tempo espacial de 5 s. Para os tempos de 10 e 15 s, o perfil de temperaturas pouco se alterou, pois a troca de calor não foi tão significativa. A diminuição na troca de calor se deve à queda no coeficiente convectivo do meio exotérmico, já que quando se aumenta o tempo espacial a velocidade de escoamento diminui, o que tem impacto direto nesse coeficiente.

Do ponto de vista térmico pode-se dizer que os três cenários são aceitáveis, mesmo que no primeiro a temperatura da reação endotérmica tenha se elevado não chegou a ultrapassar as temperaturas de entrada, ficando basicamente igual à do meio exotérmico. Como foi detalhado no caso base, a temperatura da reação endotérmica só ultrapassa a exotérmica devido à produção de buteno, que é um produto indesejado e proveniente do etileno. É necessário avaliar os perfis de vazão molar adimensional das reações para que se possa julgar o acoplamento. Na Figura 28 tem-se a vazão molar adimensional do reagente limitante e do produto principal, etileno e benzeno, dos dois meios reacionais e para os tempos espaciais analisados.

Figura 28 – Perfil de vazão molar adimensional para diferentes tempos espaciais



Fonte: Autor

Pode-se notar que na entrada do reator a reação endotérmica ocorre de forma bem rápida para todos os casos analisados, pois a temperatura é consideravelmente alta. Por outro lado, os perfis de vazão de etileno, que é o produto desejado, sofrem influência do tempo espacial admitido no meio exotérmico. Para um tempo espacial de 7 s, por exemplo, o ponto ótimo para a produção do etileno está em aproximadamente 40% do comprimento do reator, com posterior declínio. Se fosse considerado 10 s ou eventualmente 15 s para o tempo espacial do meio exotérmico, a produção ótima de etileno se daria em cerca de pelo menos 70% de comprimento do reator. Esse comportamento é interessante e pode ser justificado pela troca de calor: como ela é menos intensa para os tempos espaciais mais elevados, a temperatura do meio endotérmico não sobe tanto, inibindo a formação de butenos. Isso é corroborado pelos perfis de temperatura apresentados anteriormente.

No lado exotérmico do reator multifuncional, a conversão não é boa para um tempo espacial de 7 s, conforme se observa pela curva verde da Figura 28, referente ao benzeno. Contudo, se o tempo espacial for elevado para 10 s a conversão aumenta para mais de 50% e com 15 s ela atinge o valor de 61%. As observações desse parágrafo, juntamente com as do anterior, levam a crer que os tempos espaciais de 10 ou 15 s seriam interessantes na operação do reator.

Como nos tempos espaciais do meio exotérmico iguais a 10 e 15 s a conversão em etileno é bastante satisfatória, cabe analisar mais fatores que impactam a hidrodealquilação do tolueno, como a pressão e temperatura de alimentação.

O tempo espacial é definido a partir da vazão volumétrica na entrada do reator e ela é dependente tanto da temperatura quanto da pressão. Nessa situação, foi fixada a vazão molar de entrada do tolueno em 0,0046 mol/s, que corresponde às condições apresentadas para o tempo de residência de 15 s.

A nova análise segue uma combinação discreta de 3 valores para temperatura e pressão para o meio exotérmico, mantendo parâmetros relacionados ao meio endotérmico e à geometria do reator inalterados. A Tabela 20 apresenta os valores adotados de pressão e temperatura de alimentação do meio exotérmico.

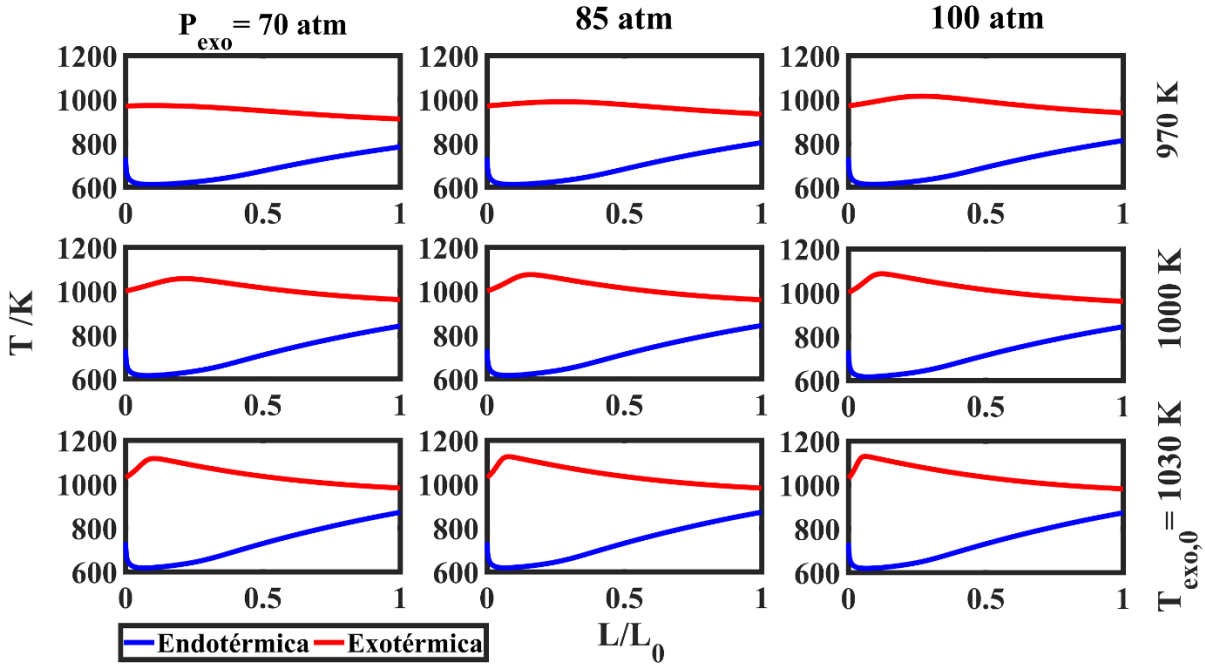
Tabela 20 – Pressões e temperaturas de alimentação do meio exotérmico

Caso	1	2	3
Pressão /atm	70	85	100
Temperatura /K	970	1000	1030

Fonte: Autor

A Figura 29 apresenta o perfil térmico para as 9 combinações feitas com os valores apresentados na Tabela 20. Nessa representação, as linhas dividem as diferentes temperaturas de entrada da reação exotérmica e as colunas separam a pressão do meio exotérmico.

Figura 29 – Perfil de temperatura para diferentes pressões e temperaturas de entrada

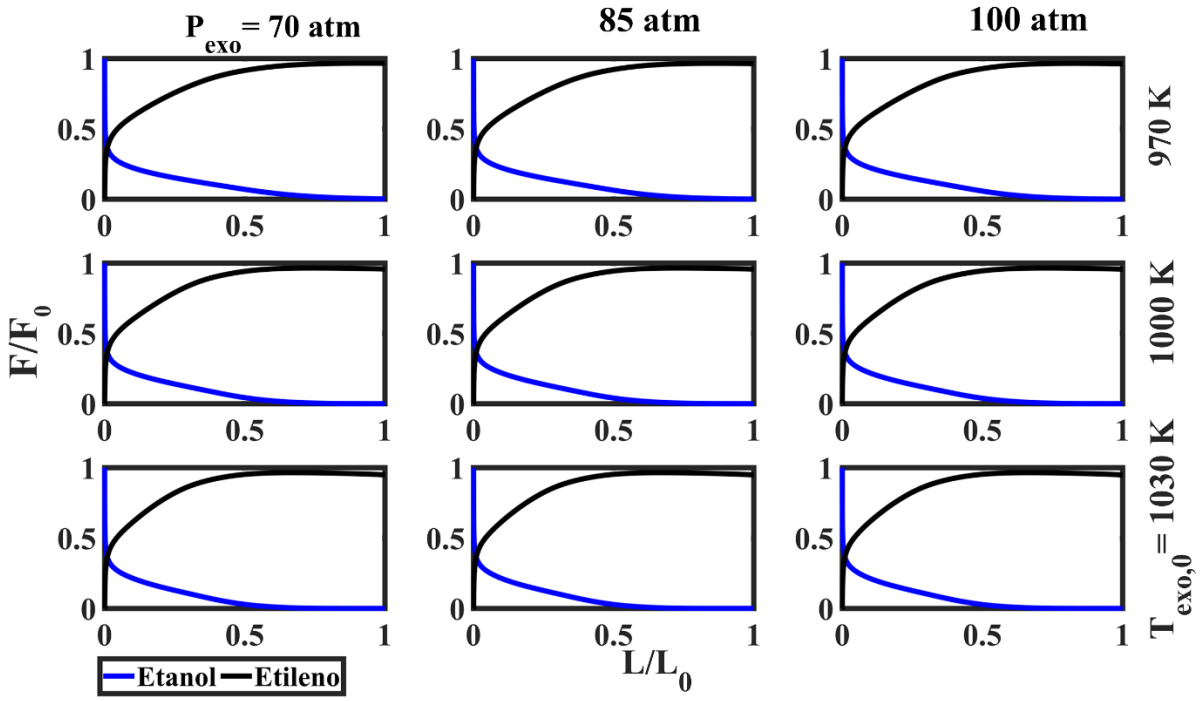


Fonte: Autor

Do ponto de vista térmico, todas as 9 combinações são aceitáveis, não havendo violação de temperatura entre os meios exotérmico e endotérmico. No caso mais intenso, com a temperatura em 1030 K e pressão de 100 atm, a temperatura do meio exotérmico apresentou um pico próximo da entrada do reator chegando a 1130 K, provavelmente por uma alta taxa de reação, mas a troca térmica foi capaz de conter esse aumento e abaixar a temperatura.

A temperatura do meio endotérmico não pode subir muito pois favorece o consumo de etileno com a consequente formação de buteno, que é uma reação indesejada e deve ser evitada. Na Figura 30 se apresenta o perfil de vazões molares, em base adimensional, da reação endotérmica, para ver se alguma combinação a prejudica.

Figura 30 – Perfil de vazão molar do meio endotérmico para diferentes pressões e temperaturas de entrada

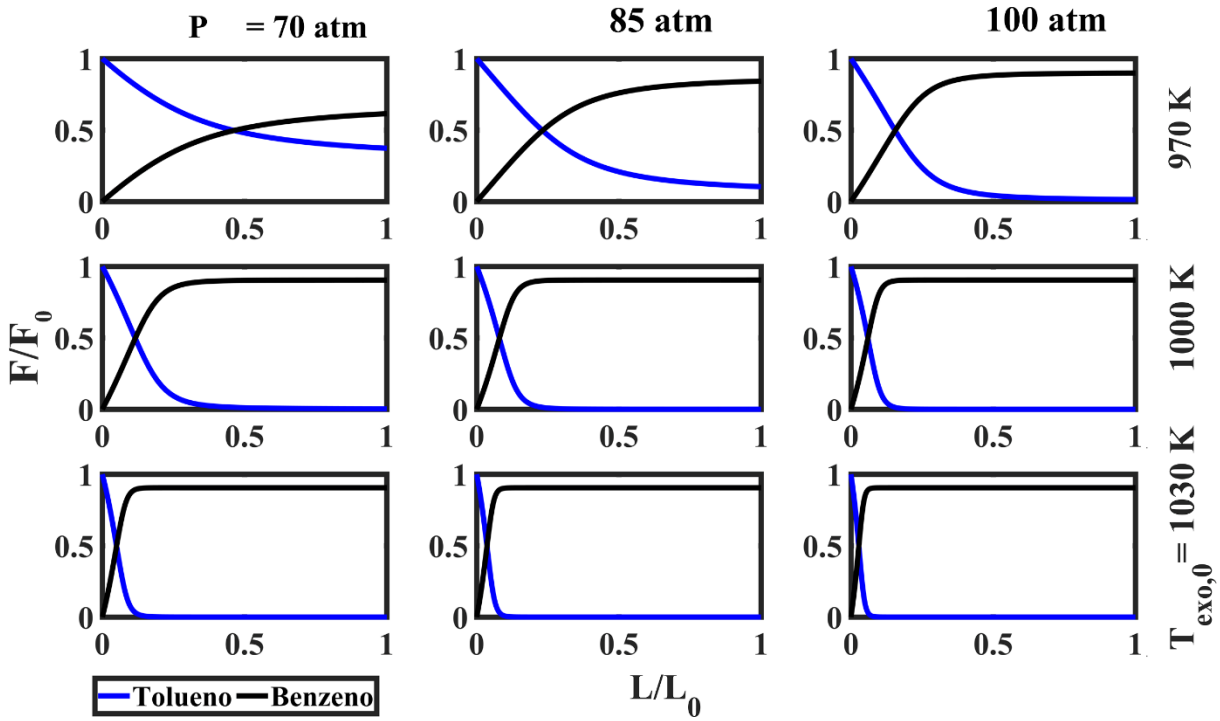


Fonte: Autor

A mudança nos parâmetros de entrada da reação exotérmica pouco influenciou no comportamento da reação endotérmica. Nota-se que os 9 cenários são praticamente idênticos, permitindo uma conversão quase que total do etanol em etileno. No caso mais extremo, quando a reação exotérmica ocorre em 100 atm e temperatura de entrada de 1030 K, é possível observar um pequeno consumo de etileno, provavelmente para a formação de buteno devido à alta temperatura. Do ponto de vista quantitativo, foi consumido menos de 2% do etileno formado.

As análises de temperatura e conversão do meio endotérmico não apresentaram nenhum cenário muito diferente, sendo a melhora ou piora dos resultados bem sutis. Dessa forma, o comportamento da reação exotérmica deve definir o melhor caso para conduzir o acoplamento. A Figura 31 apresenta, de forma similar aos resultados anteriores, o perfil de vazão molar adimensional do meio exotérmico.

Figura 31 – Perfil de vazão molar do meio exotérmico para diferentes pressões e temperaturas de entrada



Fonte: Autor

Tanto aumentando a temperatura quanto a pressão a conversão do tolueno foi superior, a produção de benzeno fica limitada a aproximadamente 91% devido a uma pequena formação de bifenil, uma reação lateral demonstrada anteriormente. Como o projeto foi elaborado baseado em um reator de dimensão fixa é desejável adotar uma configuração que aproveite todo o reator. Ao aumentar a temperatura além dos 970 K faz com que a reação ocorra de forma bem mais rápida, utilizando menos de 40% do comprimento total do reator. Dessa forma, não é necessário aumentar ainda mais a temperatura, visto que a reação já ocorre em um patamar térmico elevado. Como a reação ocorre em fase gasosa ,o aumento da pressão também favorece a conversão. Ao se aumentar essa pressão de 70 para 85 atm, a conversão de tolueno passa de 63% para quase 90%. Dentre os cenários analisados, este é o que apresenta as melhores conversões para as duas reações, sem elevar demais os custos relacionados ao aumento de temperatura e pressurização.

O meio endotérmico atinge a conversão máxima antes do final do reator. Sendo assim, é possível diminuir um pouco seu tempo espacial, melhorando a produção. As condições operacionais adotadas correspondem a uma pressão de alimentação do meio exotérmico de 85 atm e temperatura de 970 K. Optou-se também por reduzir o tempo de residência do meio endotérmico de 4,0 para 3,5 s, de forma a aproveitar melhor o volume do reator. A Tabela 21

apresenta os parâmetros finais definidos para o projeto em regime permanente do acoplamento térmico, com escoamento em paralelo.

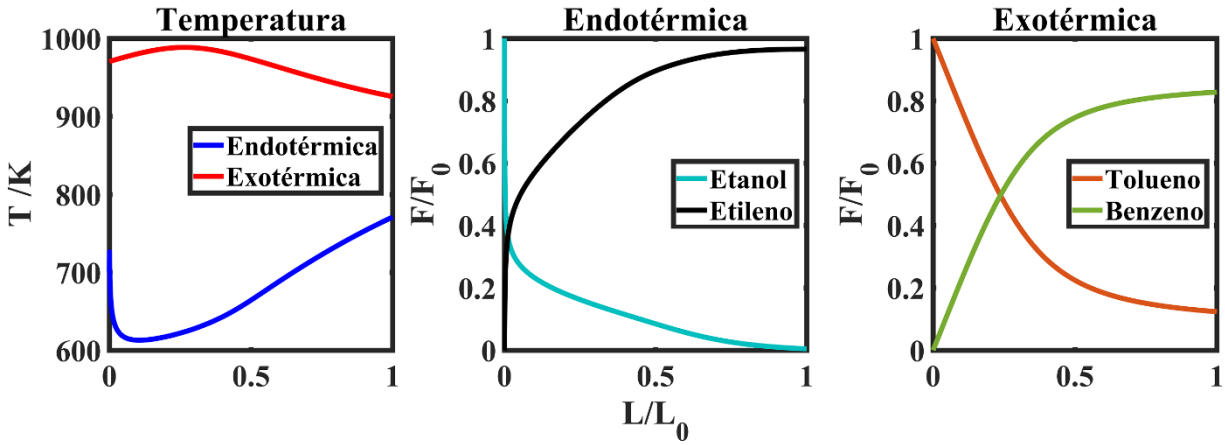
Tabela 21 – Parâmetros finais de projeto para o reator multifuncional

Parâmetro	Desidratação do etanol	Hidrodealquilação do tolueno	Unidade
Seção de escoamento	Anular	Interno	-
Comprimento do reator	1	1	m
Número de tubos	1	1	un.
Diâmetro interno do tubo	52,50	24,30	mm
Espessura do tubo	3,91	4,55	mm
Diâmetro da partícula (catalisador)	4,92	-	mm
Densidade do catalisador	755,25	-	kg/m³
Porosidade do leito	0,81	-	-
Pressão de alimentação	1,3	85	atm
Temperatura de alimentação	700	970	K
Tempo espacial	3,5	18,0	s
Vazão molar	0,00835	0,00467	mol/s
Razão molar H_2/Tolueno	-	5	-

Fonte: Autor

O perfil de temperatura e fluxos molares obtidos nesta configuração estão apresentados na Figura 32.

Figura 32 – Perfis de temperatura e vazões molares para o reator projetado



Fonte: Autor

Neste cenário, pôde-se levar a reação endotérmica até o final do reator e fazer com que o meio exotérmico fosse conduzido com uma alta taxa de reação por 50% do reator. A opção por deixar que uma dos meios, no caso o endotérmico, tenha conversão de praticamente 100%, é pela facilidade de separação dos produtos posteriormente, tendo-se que recuperar reagentes

de apenas uma das reações. Os resultados obtidos na saída do reator projeto são apresentados na Tabela 22. Percebe-se excelente conversão e rendimento para os dois sistemas reacionais.

Tabela 22 – Resultados finais

	Endotérmica	Exotérmica
Temperatura de saída / K	770,9	925,5
Conversão	99,6%	87,6%
Rendimento	97,0%	94,5%

Fonte: Autor

A Tabela 23 apresenta a composição na entrada e saída do reator para as duas correntes, em porcentagens molares.

Tabela 23 – Composição na entrada e saída do reator (base molar)

Composição percentual do meio endotérmico		
Componente	Entrada	Saída
C_2H_5OH	100,00	0,18
C_2H_4	0,00	38,96
H_2O	0,00	58,50
$(C_2H_5)_2O$	0,00	0,00
C_2H_4O	0,00	1,17
H_2	0,00	1,17
C_4H_8	0,00	0,02
Composição percentual do meio exotérmico		
Componente	Entrada	Saída
$C_6H_5CH_3$	16,77	2,06
H_2	83,33	69,13
C_6H_6	0,00	13,80
CH_4	0,00	14,61
$C_{12}H_{10}$	0,00	0,40

Fonte: Autor

4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Com os resultados obtidos no estudo em regime permanente do reator em escoamento paralelo, pode-se concluir resumidamente que:

- do ponto de vista técnico é possível integrar as reações de desidratação de etanol e hidrodealquilação de tolueno em um reator multifuncional, em acoplamento recuperativo;

- apesar de o coeficiente global de troca térmica não ser tão elevado, sendo inferior a 40 $W/m^2 \cdot K$, ele foi suficiente para controlar o aquecimento da reação exotérmica;
- o meio endotérmico não é muito prejudicado com o aumento da temperatura, mas o exotérmico, em temperaturas inferiores a 800 K, apresenta velocidades de reação muito baixas;
- as conversões foram superiores a 85% para os dois meios reacionais, com alta seletividade para os produtos desejados;
- a perda de carga não foi significativa em nenhum dos meios, sendo menor que 5%;
- pode-se melhorar as conversões obtidas alterando as pressões de operação, porém, como a reação exotérmica já ocorre em alta pressão seria necessário um estudo econômico do impacto destas mudanças.

Um fator que prejudicou a conversão do meio exotérmico foi a rápida queda de temperatura na entrada do reator. Isso se deu por conta da grande diferença entre as temperaturas de entrada no equipamento, aumentando a troca de calor. Para se ter uma força motriz mais uniforme no reator multifuncional, estuda-se no próximo capítulo desse trabalho o escoamento em contracorrente.

5 REATOR MULTIFUNCIONAL EM REGIME PERMANENTE E ESCOAMENTO CONTRACORRENTE

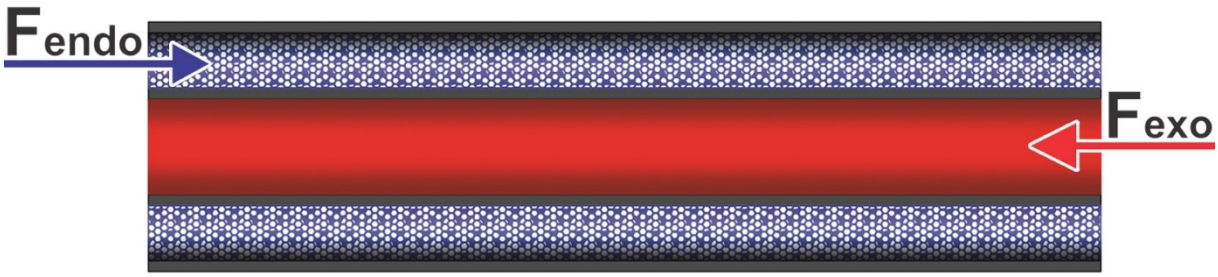
Esta parte do trabalho é destinada para o estudo do processo em regime permanente com escoamento em contracorrente, começando com a metodologia utilizada seguida dos resultados obtidos.

5.1 METODOLOGIA

Os parâmetros utilizados para o estudo em escoamento contracorrente foram os obtidos como o caso ótimo nos resultados do escoamento paralelo, apresentados na Tabela 21, variando apenas a temperatura de entrada do meio exotérmico.

O modelo em escoamento contracorrente segue a mesma base apresentada anteriormente, as equações de balanço, equações (4.1), (4.2) e (4.3), são escritas da mesma forma. Quando se tem escoamento paralelo, o modelo matemático em questão é descrito por um sistema de equações diferenciais ordinárias, num problema de valor inicial, já que todos os parâmetros são conhecidos numa única extremidade do reator. Contudo, na configuração contracorrente, o modelo matemático é caracterizado por um problema de valor de contorno, no qual os parâmetros conhecidos se dividem nas duas extremidades do reator. Isso é esquematicamente representado na Figura 33, na qual do lado esquerdo tem-se as condições de entrada do meio endotérmico e do lado direito as do meio exotérmico.

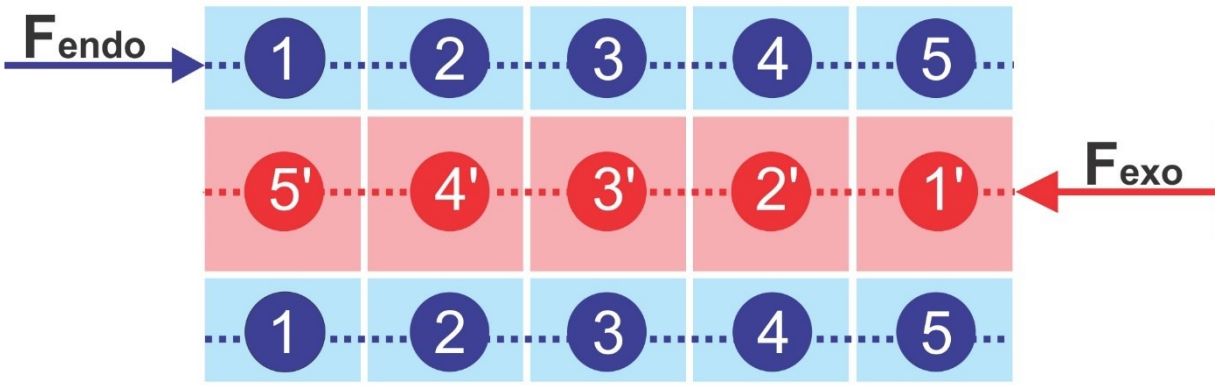
Figura 33 – Representação do escoamento contracorrente



Fonte: Autor

O método adotado para a solução das equações diferenciais ordinárias foi discretizar o reator em diversas células menores, como representado na Figura 34, aplicando-se em seguida os balanços molares e energéticos para cada divisão.

Figura 34 – Representação da discretização do reator



Fonte: Autor

Utilizando as relações apresentadas nas equações (5.1) e (5.2) as equações diferenciais foram convertidas a equações algébricas, nas quais k se refere a um dado intervalo discretizado. Empregou-se o método das diferenças finitas para frente nessas aproximações.

$$\frac{dF}{dL} \cong \frac{F^{k+1}-F^{k}}{\Delta L} \tag{5.1}$$

$$\frac{dT}{dL} \cong \frac{T^{k+1}-T^{k}}{\Delta L} \tag{5.2}$$

Substituindo-se a aproximação por diferenças finitas no balanço molar e no balanço de energia do meio endotérmico resulta na Equações (5.3) e (5.4), que são então aplicadas a cada célula da discretização.

$$F_{j,endo}^{k+1}=F_{j,endo}^{k}+\Delta L\frac{\rho_b\pi\left(D_e^2-D_i^2\right)}{4}\sum_{i=1}^{n} r_{ij} \tag{5.3}$$

$$T_{j,endo}^{k+1}=T_{j,endo}^{k}+\Delta L\frac{\rho_b\pi\left(D_e^2-D_i^2\right)}{4}\frac{\left[\frac{4D_iU}{\rho_b\left(D_e^2-D_i^2\right)}\left(T_{j,exo}^{k}-T_{j,endo}^{k}\right)+\sum_{i=1}^{n} r_{ij}\Delta H_{r,i}\right]}{\sum_{j=1}^{m} F_{j,endo}^{k}C_{p_j}} \tag{5.4}$$

Porém, para utilizar essas equações, é necessário conhecer a temperatura do meio exotérmico adjacente à célula analisada, mas não se sabe de antemão quanto ela vale. Na extremidade esquerda do equipamento, por exemplo, seria necessário se conhecer a temperatura do meio exotérmico na saída do reator. Uma possibilidade para se contornar essa situação,

usando iterações, seria admitir uma dada temperatura de saída do meio exotérmico, voltando a se ter um problema de valor inicial.

Aplicando-se o mesmo raciocínio para se discretizar os balanços para o meio exotérmico, têm-se as Equações (5.5) e (5.6).

$$F_{j,exo}^{k} = F_{j,exo}^{k+1} - \Delta L \frac{\pi D_i^2}{4} \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \tag{5.5}$$

$$T_{exo}^{k} = T_{exo}^{k+1} - \Delta L \frac{\pi\, D_i^2}{4} \frac{\left[\frac{4U}{D_i}\left(T_{endo}^{k} - T_{exo}^{k}\right) + \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \Delta H_{r,i}\right]}{\sum_{j=1}^{m} F_{j,exo}^{k} C_{p_j}} \tag{5.6}$$

Assim, de acordo com a Figura 34, ao se estipular um valor de entrada para a célula 5', seria possível calcular as propriedades da célula 4' e seguir até o fim do reator junto à reação endotérmica. Porém, seria necessário se conhecer a temperatura na célula 4', que ainda não foi determinada. Para isso, pode-se realizar uma aproximação numérica e admitir que para valores muito pequenos de ΔL a seguinte expressão é verdadeira: $T^{k} \cong T^{k+1}$. Logo, pode-se considerar que a temperatura na célula 4' é igual à da 5'. Desta forma as equações de balanço para o meio exotérmico são apresentadas nas equações (5.7) e (5.8). Para reduzir o erro causado por essa aproximação, o reator foi dividido em 2000 partes.

$$F_{j,exo}^{k} = F_{j,exo}^{k+1} - \Delta L \frac{\pi D_i^2}{4} \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \tag{5.7}$$

$$T_{exo}^{k} = T_{exo}^{k+1} - \Delta L \frac{\pi\, D_i^2}{4} \frac{\left(\frac{4U}{D_i}\left(T_{endo}^{k+1} - T_{exo}^{k+1}\right) + \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \Delta H_{r,i}\right)}{\sum_{j=1}^{m} F_{j,exo}^{k+1} C_{P,j}} \tag{5.8}$$

Nas análises feitas em regime permanente e com o escoamento em paralelo, verificou-se que a produção de bifenil na reação exotérmica é pequena. Desta forma, para o problema, ela foi desconsiderada na análise em contracorrente. As leis cinéticas e propriedades físico-química foram calculadas de acordo com o que foi apresentado nas seções 4.1.2 e 4.1.3.

Foram analisados 4 diferentes casos para o escoamento em contracorrente, cada um com uma diferente conversão em tolueno, conforme indicado na Tabela 24. Para cada um desses casos, foram calculadas iterativamente as temperaturas de saída do meio exotérmico.

Tabela 24 – Casos analisados no escoamento contracorrente

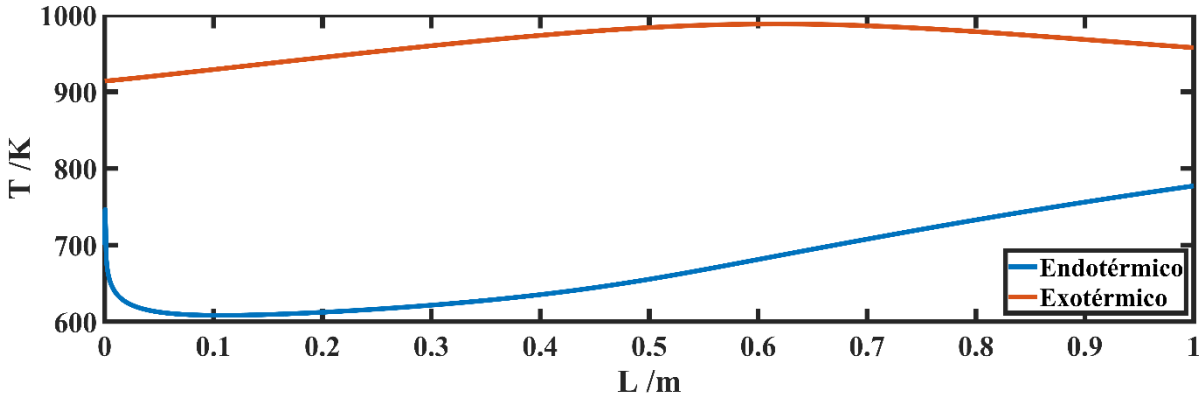
Casos	1	2	3	4
Conversão de Tolueno / %	87,6	90	95	99,99

Fonte: Autor

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro caso analisado é com base no melhor resultado obtido para o escoamento em paralelo. Na Figura 35 se apresenta o perfil de temperaturas para se alcançar 87,6% de conversão do tolueno.

Figura 35 – Perfil de temperatura para 87,6% de conversão em benzeno



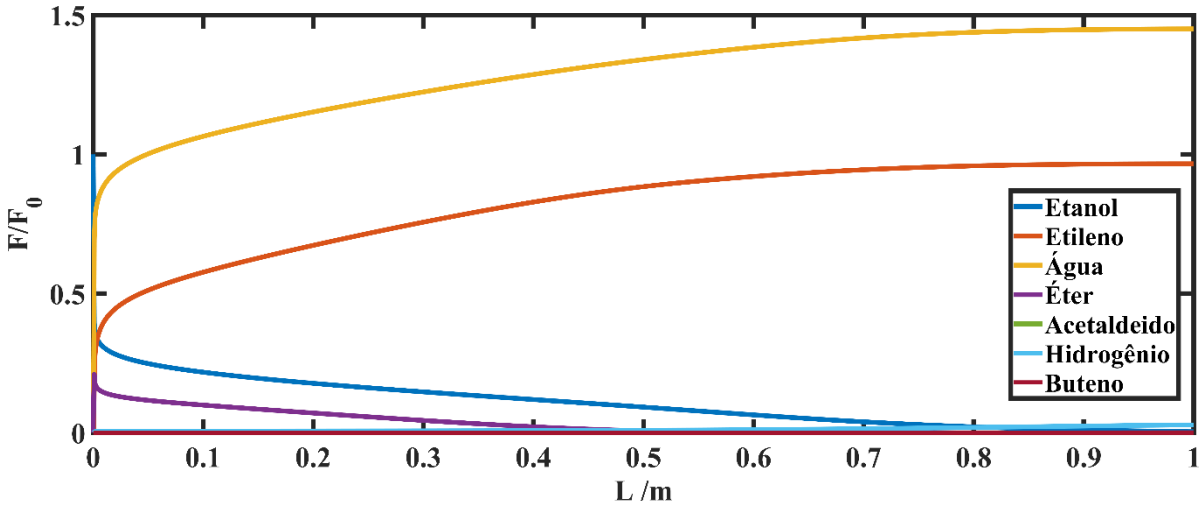
Fonte: Autor

Neste caso, a temperatura de entrada da reação exotérmica, na extremidade direita do equipamento, foi de 957,5 K, o que é cerca de 12 °C a menos do que a necessária para o escoamento paralelo para se obter a mesma conversão.

A diferença ocorre porque a temperatura de saída do meio endotérmico é mais quente que a entrada, logo o resfriamento da corrente exotérmica ocorre de forma mais branda. Quanto mais tempo o meio exotérmico permanecer acima dos 900 K melhor será a conversão. Desta forma, quando a diferença de temperatura começa a ficar maior, com o reator em 0,4 metros, já está próximo à extremidade do reator, não havendo área de troca térmica suficiente para que se reduza muito a temperatura do meio exotérmico.

O perfil de temperatura do meio endotérmico não sofreu muita alteração. Na Figura 36 se apresenta o perfil de vazão molar desse meio.

Figura 36 – Perfil de vazão molar do meio endotérmico para 87,6% de conversão em benzeno

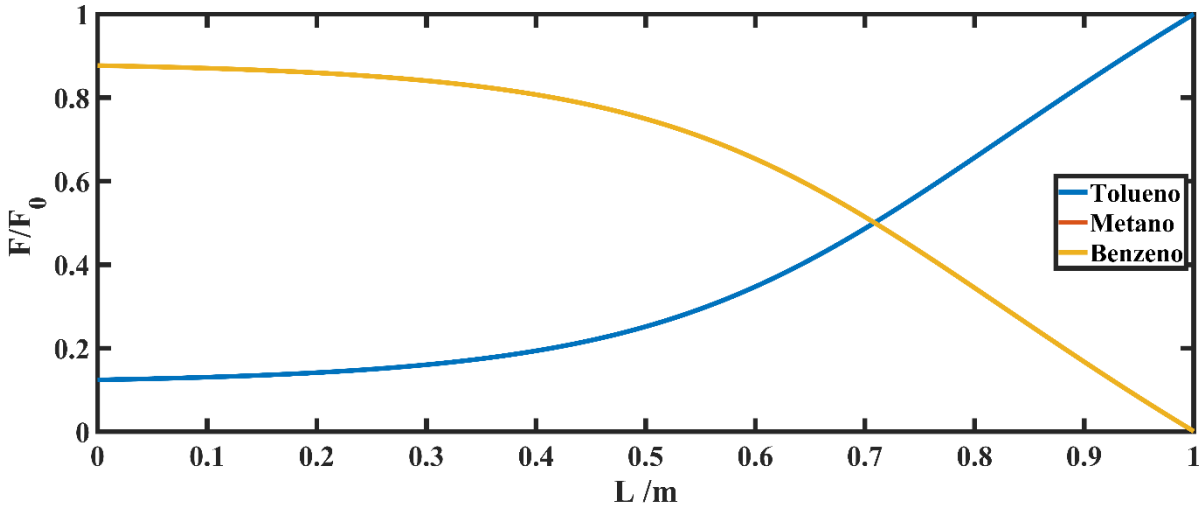


Fonte: Autor

Como esperado o perfil molar dos componentes da reação endotérmica seguiram comportamento semelhante, o que ajuda a validar as aproximações e simplificações feitas durante a modelagem. A conversão de etanol continua sendo praticamente total, mostrando que a mudança de configuração não afetou esta reação.

A Figura 37 apresenta o perfil de vazões molares do meio exotérmico, que é a conversão do tolueno em proporções equimolares de benzeno e metano.

Figura 37 – Vazões molares no meio exotérmico para 87,6% de conversão em benzeno



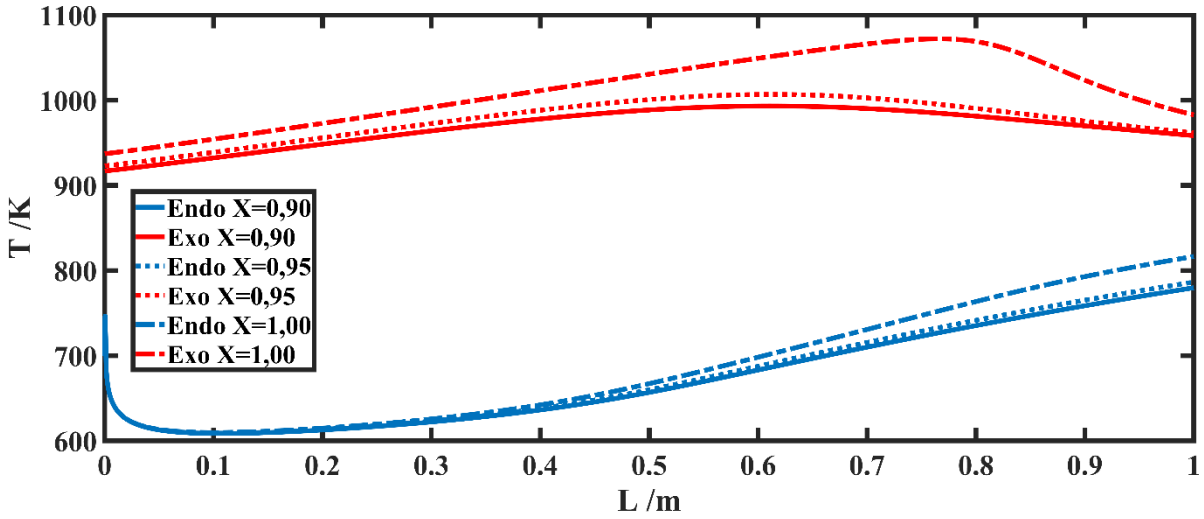
Fonte: Autor

Nos perfis de vazão molar do meio exotérmico indicados, deve-se lembrar que o escoamento está acontecendo da direita para a esquerda. Assim, observa-se que

aproximadamente na metade do reator a temperatura do meio exotérmico começa a cair e a formação de benzeno já não é tão pronunciada.

Para se obter conversões superiores a 90% no escoamento paralelo, era necessária uma temperatura de entrada extremamente elevada para que a reação ocorresse na entrada do reator antes que o meio resfriasse demais. A Figura 38 apresenta os perfis de temperatura para converter o tolueno em 90%, 95% e 100%, com escoamento em contracorrente.

Figura 38 – Perfil de temperatura para conversões acima de 90%



Fonte: Autor

As temperaturas de entrada e saída do meio exotérmico são apresentadas na Tabela 25 para os casos associados com a figura anterior.

Tabela 25 – Temperaturas do meio exotérmico

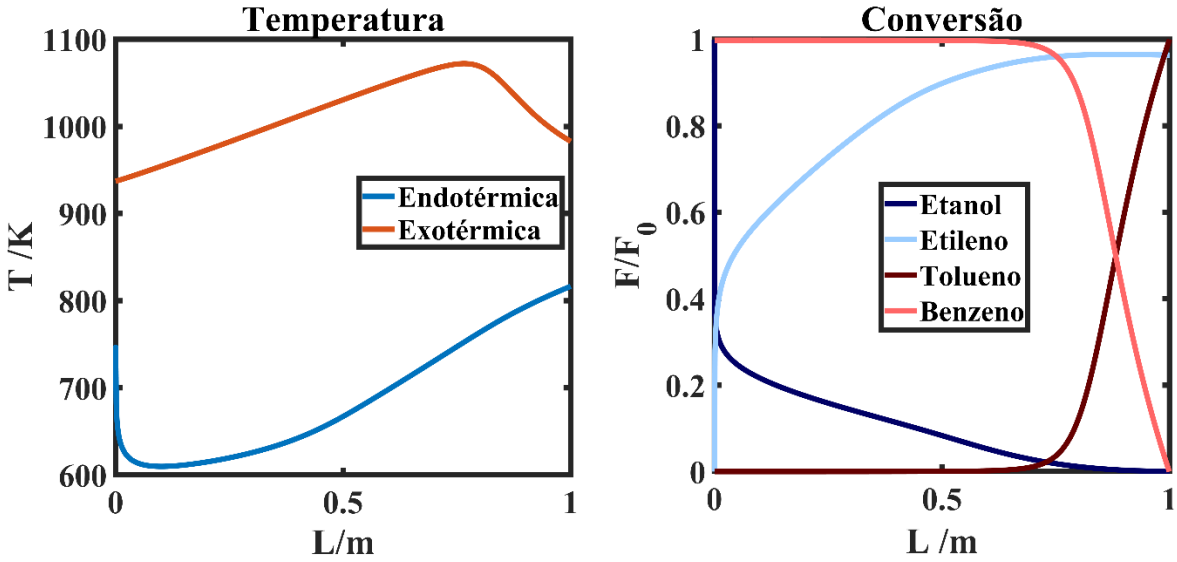
Conversão / %	Temperatura entrada / K	Temperatura saída / K
87,6	957,5	914,0
90,0	958,5	917,0
95,0	961,5	923,0
100,0	982,9	937,2

Fonte: Autor

Para conversões de tolueno de até 95%, pouco se altera a temperatura de entrada do meio exotérmico. Entretanto, para se obter uma conversão total do tolueno, é necessário se elevar em mais de 25 °C a temperatura de alimentação desse reagente. Ainda nessa situação, observa-se que o meio exotérmico atinge uma temperatura superior a 1000 K. Os perfis de temperatura e de vazão molar para o caso 4 são mostrados na Figura 39. O perfil de vazão molar

do benzeno mostrou que no meio exotérmico é necessário somente ¼ do reator para que a reação exotérmica tivesse grau de conversão praticamente completo. Além disso, o perfil de temperatura do meio endotérmico não propiciou a formação de butenos, como prova a curva azul clara nos perfis de vazões molares.

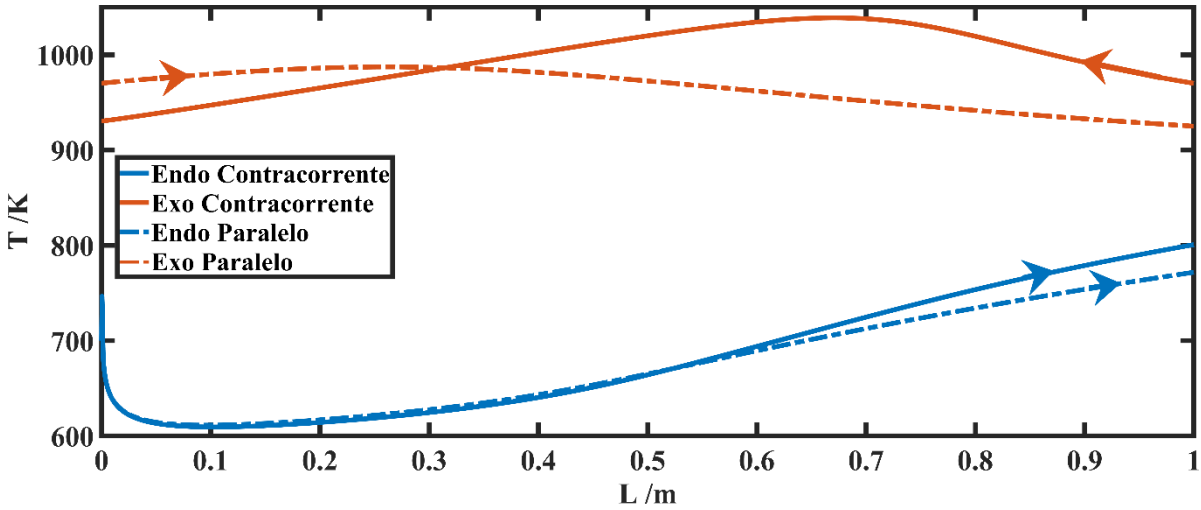
Figura 39 – Perfil de temperatura e de vazão molar para a análise do Caso 4



Fonte: Autor

Nesse ponto do trabalho, vale a pena confrontar os comportamentos obtidos com o escoamento paralelo e com o contracorrente. Os perfis de temperatura nessas duas situações são comparados na Figura 40, para as condições estipuladas na Tabela 21, com as temperaturas de entrada em 970 K e 700 K para os meios exotérmico e endotérmico, respectivamente.

Figura 40 – Perfil de temperatura comparando escoamento paralelo e contracorrente

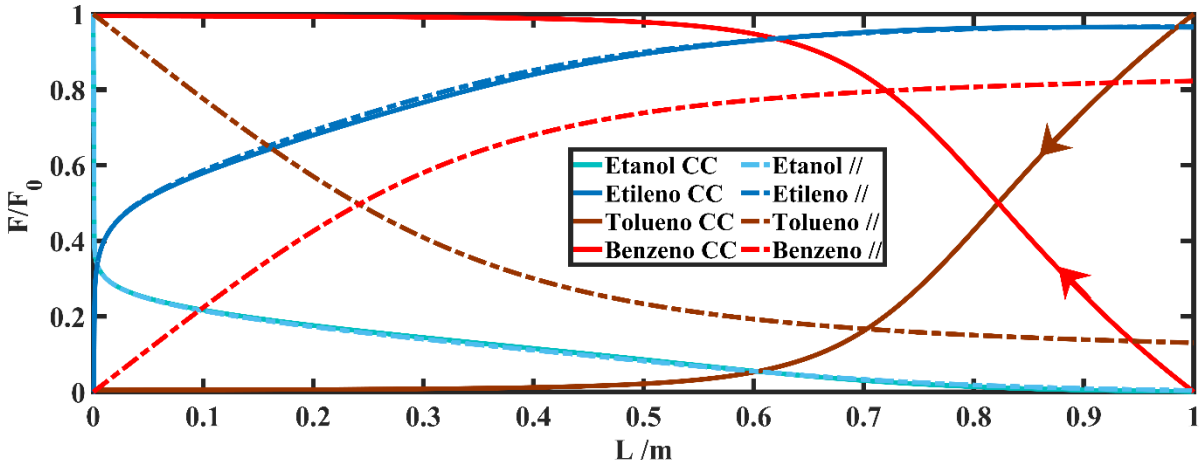


Fonte: Autor

O perfil de temperatura do meio endotérmico não é muito afetado pela configuração de escoamento. Na extremidade direita do reator, a diferença de temperatura de saída da corrente endotérmica no escoamento contracorrente é 29 ºC superior ao do escoamento paralelo. O mesmo não acontece nos perfis do meio exotérmico, que têm comportamentos bem distintos e em função da configuração. No escoamento paralelo o meio exotérmico atinge sua maior temperatura, igual a 987 K, após cerca de 28% do comprimento total do reator. Entretanto, para o escoamento em contracorrente, há um pico de temperatura superior a 1040 K, na posição correspondente a 70% do comprimento do reator.

Para se aprofundar a análise desses comportamentos, na Figura 41 são indicados os perfis de vazão molar dos meios endotérmico e exotérmico, em diferentes configurações. As linhas tracejadas simbolizam o escoamento paralelo enquanto que as contínuas estão atreladas ao escoamento em contracorrente.

Figura 41 – Perfil molar comparando escoamento paralelo e contracorrente



Nota: As abreviações CC e // indicam contracorrente e paralelo respectivamente.
Fonte: Autor

Percebe-se que, assim como as temperaturas, as vazões molares no meio endotérmico não são muito afetadas pelo tipo de configuração, estando as curvas quase que sobrepostas. Assim, tem-se conversão e seletividade no meio endotérmico praticamente idênticas e independentes da configuração. Por outro lado, a conversão do lado exotérmico é melhor para o escoamento em contracorrente, com um aumento de 87% para 99%. Esse acréscimo ocorre principalmente por se manter a taxa de reação alta ao longo do comprimento do reator, o que é consequência da temperatura mais elevada. Apesar de a configuração em contracorrente ser a que leva a melhores resultados para os dois meios reacionais em termos de conversão, não se

pode esquecer do sobreaquecimento que ocorre em uma parte do reator, podendo ser necessária a utilização de materiais com maior resistência térmica / mecânica.

5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Após os resultados do reator operando em regime permanente e em escoamento contracorrente pôde-se concluir que:

- por conta da força motriz mais uniforme nos perfis de temperatura, o resfriamento do meio exotérmico é melhor no escoamento contracorrente do que no paralelo;
- o escoamento em contracorrente permitiu que a taxa de reação do meio exotérmico permanecesse alta por aproximadamente 70% do reator, frente a menos de 30% do que foi observado para o escoamento em paralelo;
- o meio endotérmico foi pouco impactado pela configuração de escoamento;
- o escoamento em contracorrente levou a uma melhora na conversão do meio exotérmico, mas às custas de um pico de temperatura significativo.

Os estudos em regime permanente mostraram que o acoplamento proposto entre a desidratação de etanol e a hidrodealquilação do tolueno funcionam bem tanto em escoamento paralelo como em contracorrente. No próximo capítulo, se faz uma análise da dinâmica do sistema, o que importante para se propor projetos de controle e estudos de comissionamento industrial.

6 REATOR EM REGIME TRANSIENTE

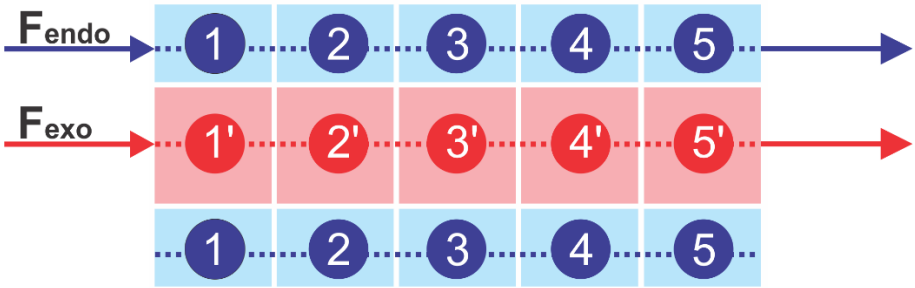
Como visto no tópico anterior o acoplamento se mostrou viável, portanto é interessante analisar o comportamento dinâmico, que é importante para se discutir partida e parada de processos, além de estratégias de controle. Este tópico apresenta a metodologia adotada para a modelagem em regime transiente e os resultados obtidos. Por questões de simplificação no trabalho, essa análise será feita para o escoamento em paralelo.

6.1 METODOLOGIA

A modelagem em regime transiente para um reator do tipo PFR, assim como em regime permanente, é feita utilizando como base os balanços molares e de energia (FOGLER, 2009).

Para a simulação deste sistema foi utilizado o software MATLab / Simulink empregando-se uma *s-function*. O sistema foi discretizado em relação ao espaço, como esquematizado na Figura 42, com passo fixo, utilizando o método de diferenças finitas para frente, em uma malha de 2000 divisões.

Figura 42 – Esquema de discretização do reator tubular



Fonte: Autor

Para essa aplicação, as equações de balanço precisam ser discretizadas em relação ao espaço, como mostrado na Equação (6.1), e aplicadas para cada célula demarcada, onde F representa o fluxo molar, V o volume da célula e k representa a posição da célula analisada.

$$\frac{\partial F}{\partial V} \cong \frac{F^k - F^{k-1}}{\Delta V} \tag{6.1}$$

Aplicando a equação (6.1) nas equações de balanço e rearranjando os termos para deixar em evidência a diferencial em relação ao tempo para a reação endotérmica os balanços material

e de energia estão representados pelas equações (6.2) e (6.3) respectivamente, onde F_j é o fluxo molar do componente j, t o tempo, ρ é a densidade aparente do leito, v_0 é a vazão volumétrica na entrada do reator, D_{oi} e D_{io} são os diâmetros externo e interno do tubo respectivamente, r_{ij} é a velocidade de reação do componente j na reação i, T_i a temperatura do meio i, Cp_j o calor especifico do componente j, ΔH_i a entalpia da reação i, U é o coeficiente global de troca térmica e k a posição relativa da célula analisada.

$$\frac{\partial F_j^k}{\partial t} = \rho v_{0_{endo}} \left(-\frac{4}{\rho\pi(D_{oi}^2 - D_{io}^2)} \times \frac{F_j^k - F_j^{k-1}}{\Delta x} + \sum_{i=1}^{q} r_{ij} \right) \tag{6.2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{endo}^k}{\partial t} = \frac{\rho v_{0_{endo}}}{\left[\sum_{j=i}^{n} F_j^k Cp_j\right]} \Bigg(& -\frac{4\sum_{j=1}^{n} F_j^k Cp_j}{\rho\pi(D_{oi}^2 - D_{io}^2)} \times \frac{T_{endo}^k - T_{endo}^{k-1}}{\Delta x} \\ & + \sum_{i=1}^{q} (-r_{ij})(-\Delta H_i) + \rho \frac{4UD_{io}}{D_{oi}^2 - D_{io}^2} \left(T_{exo}^k - T_{endo}^k\right) \Bigg) \end{aligned} \tag{6.3}$$

Para a reação exotérmica que ocorre sem catalisador os balanços finais estão representados pelas equações (6.4) e (6.5).

$$\frac{\partial F_j^k}{\partial t} = v_{0_{exo}} \left(-\frac{4}{\pi Dii^2} \times \frac{F_j^k - F_j^{k-1}}{\Delta x} + \sum_{i=1}^{q} r_{ij} \right) \tag{6.4}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{exo}^k}{\partial t} = \frac{v_{0_{exo}}}{\left[\sum_{j=i}^{n} F_j^k Cp_j\right]} \Bigg(& -\frac{4\sum_{j=1}^{n} F_j^k Cp_j}{\pi D_{ii}^2} \times \frac{T_{exo}^k - T_{exo}^{k-1}}{\Delta x} + \sum_{i=1}^{q} (-r_{ij})(-\Delta H_i) \\ & + \frac{4U}{D_{ii}} \left(T_{endo}^k - T_{exo}^k\right) \Bigg) \end{aligned} \tag{6.5}$$

Para as diferenciais em relação ao tempo o passo será variável e resolvido pela rotina de cálculo *ode45*, anteriormente apresentada no final da seção 4.1.1. As propriedades físico-químicas, parâmetros de troca térmica e a cinética das reações foram calculadas da mesma forma que apresentado anteriormente, em regime permanente, nas seções 4.1.2 e 4.1.3.

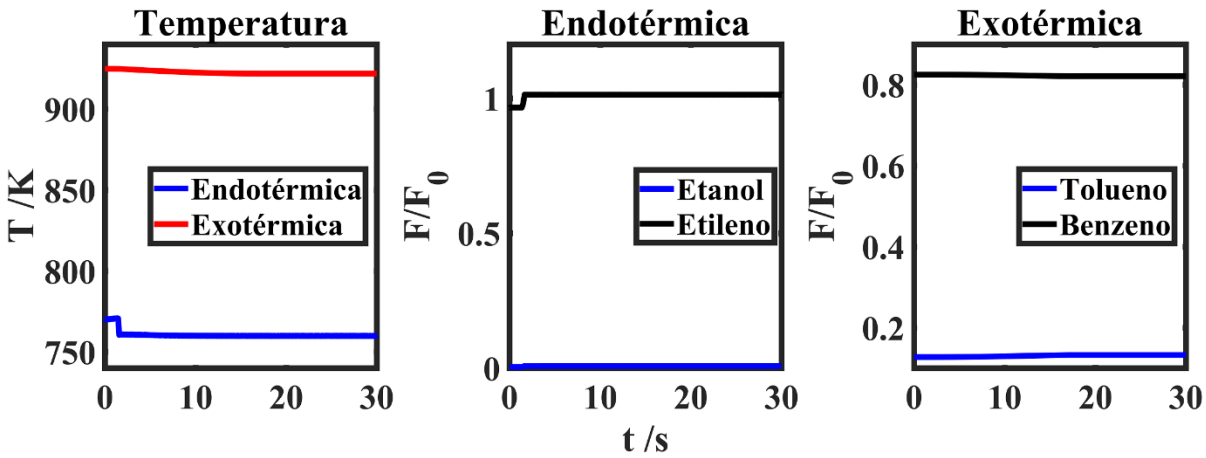
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os estudos em regime transiente foi utilizado como base o último cenário definido, descrito na Tabela 21, que apresentou o melhor resultado dentre os analisados. Foi definido como variável de entrada, que pode ser manipulada, as vazões molares dos reagentes limitantes e temperatura das duas correntes, totalizando 4 variáveis de entrada. Cada variável será perturbada em forma de degrau com uma amplitude de 5% acima e abaixo do valor inicial, que define o primeiro estado estacionário, totalizando 8 cenários a serem estudados, em cada estudo apenas uma variável será alterada, as demais permanecerão inalteradas. Como o maior tempo de residência é de 18 segundos todas as simulações terão duração de 30 segundos após a perturbação, sendo tempo suficiente de se perceber alterações na saída do reator.

6.2.1 Perturbação na vazão molar de etanol

A primeira análise que será feita é quando o sistema, em estado estacionário, sofre uma perturbação de 5% positiva em forma de degrau na vazão molar do etanol. A Figura 43 apresenta o perfil molar do reagente limitante e o produto principal de cada reação e a temperatura de cada meio reacional.

Figura 43 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol

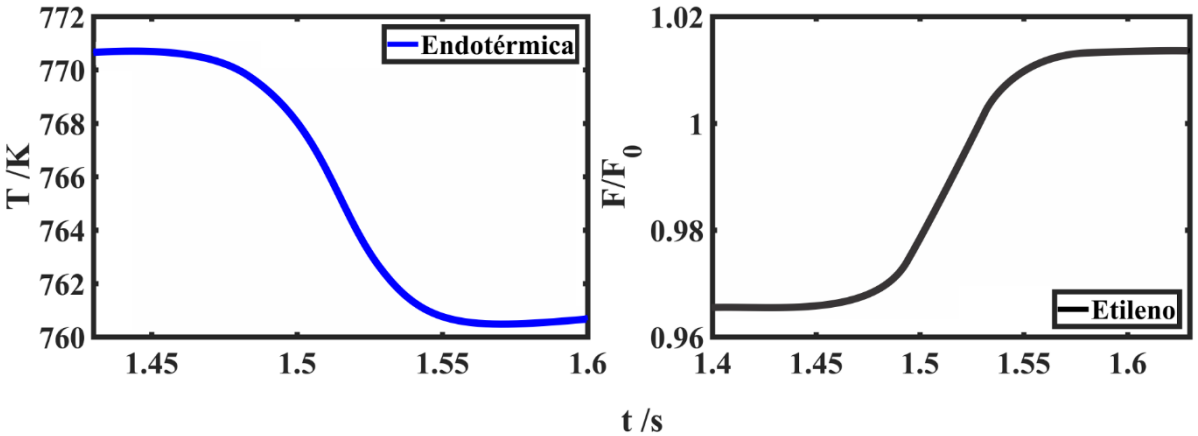


Fonte: Autor

O cenário base da reação endotérmica tem como tempo de residência 3,5 segundos. Porém, ao se aumentar o fluxo molar, este tempo diminui e o cálculo é feito com base nas condições de entrada do reator. No decorrer da reação, o número de mols e, consequentemente, a vazão volumétrica também sofrem alterações. A perturbação pode ser notada no tempo de

1,5 s, tanto na temperatura quanto na vazão molar de etileno. O efeito desta perturbação pouco altera o resultado da reação exotérmica, ocasionando um leve decréscimo na temperatura, o que faz com que a conversão seja levemente reduzida, aumentando a concentração de tolueno e diminuindo a de benzeno, porém a mudança é pouco perceptível. A Figura 44 apresenta os gráficos da temperatura da reação endotérmica e o fluxo molar de etileno com uma escala ampliada, para que seja possível verificar de forma mais detalhada a dinâmica do sistema.

Figura 44 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol na saída do reator

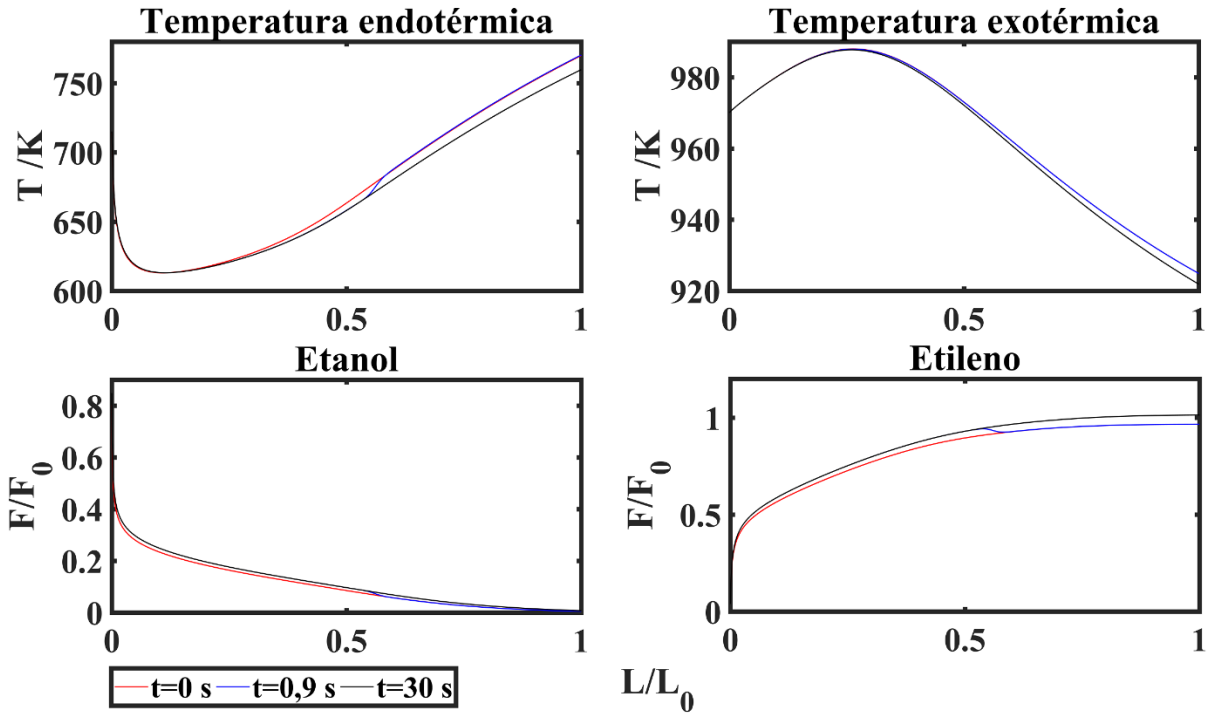


Fonte: Autor

O efeito da perturbação é sentido praticamente no mesmo tempo na temperatura e na vazão molar. Como houve um aumento na alimentação de etanol, ou seja, uma maior quantidade de matéria fria, a temperatura atinge o regime permanente em um patamar inferior ao caso inicial e por ter mais reagente a formação de etileno aumenta. A dinâmica deste sistema é muito rápida, se aproximando bastante do degrau provocado na entrada. A transição entre os dois estados estacionários ocorre em aproximadamente 0,11 s, tanto na temperatura quanto no fluxo molar.

Outra forma de avaliar o efeito de uma perturbação é ver como esta se propaga ao longo do reator. A Figura 45 apresenta os gráficos de temperaturas e vazão molar do etanol e etileno em três tempos distintos: ao iniciar a simulação, quando o reator se encontra no primeiro estado estacionário, no tempo de 0,9 segundos e, finalmente, ao atingir o novo regime permanente. As vazões molares dos componentes da reação exotérmicas não foram analisadas, pois, como visto na Figura 43, não há mudança significativa em seus valores, as três curvas seriam sobrepostas.

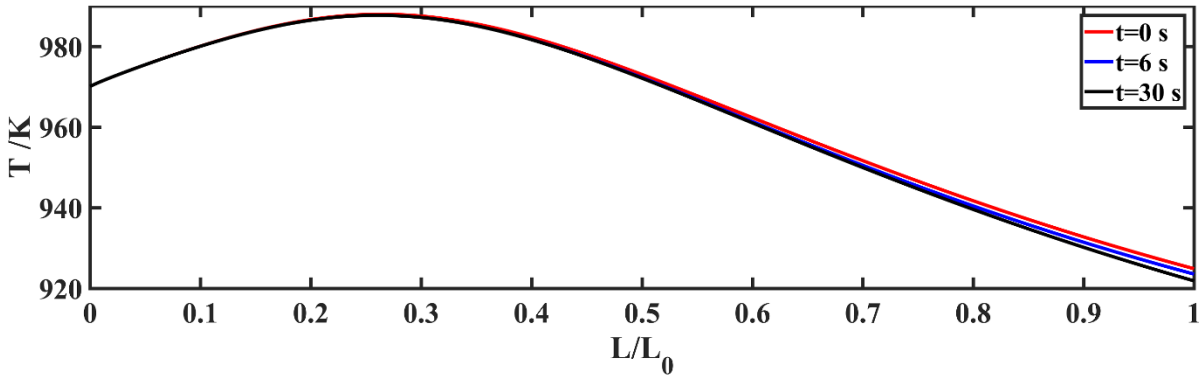
Figura 45 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol



Fonte: Autor

Quando uma variável de entrada de um reator é perturbada, o efeito se propaga semelhante a uma onda, sem muita interação axial. A nova configuração de entrada vai deslocando o que já estava em regime até preencher completamente o reator, o que ocorre próximo ao tempo de residência. Os valores passam de um estado estacionário ao outro por uma transição rápida. Pode-se ver na Figura 45 que no início do reator a curva azul e preta estão sobrepostas, os valores na entrada do reator ao passar 0,9 segundo já atingiram o novo estado estacionário, no final do reator a curva azul está sobreposta à vermelha indicando que naquela região os valores são compatíveis ao primeiro estado estacionário e para este tempo um pouco depois do meio do reator pode-se observar o momento em que ocorre a transição entre os dois estados. Esse comportamento é válido para as análises no meio endotérmico, onde foi realizada a perturbação, o meio exotérmico sente essa perturbação de forma mais gradual, através da transferência de calor, nota-se que o seu perfil de temperatura em 0,9 segundo ainda está totalmente sobreposto ao primeiro estado estacionário, pois a troca de calor ocorre de forma mais gradual, a Figura 46 apresenta o perfil de temperatura da reação exotérmica em um tempo superior a 0,9 segundo.

Figura 46 – Perfil de temperatura da reação exotérmica

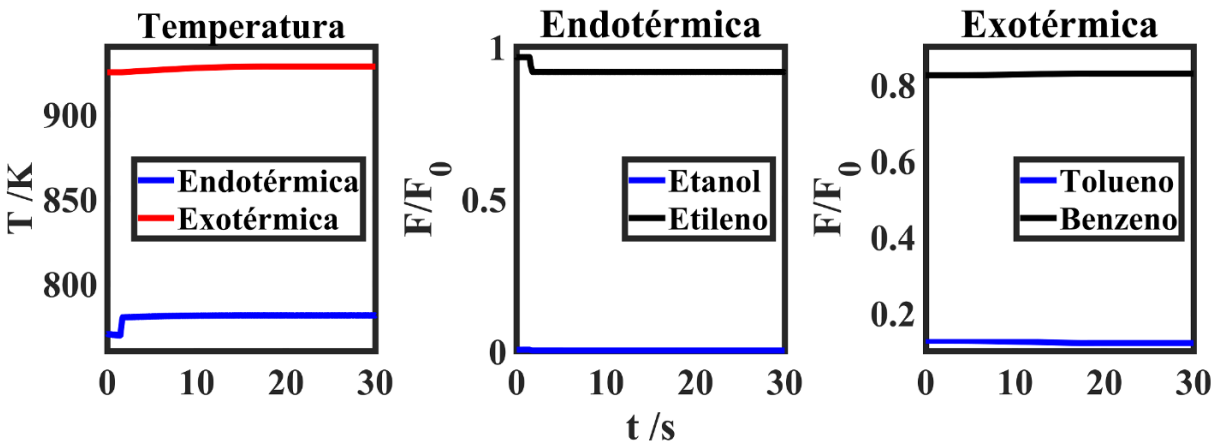


Fonte: Autor

Ao invés de transições rápidas entre os estados ao decorrer do tempo um novo perfil intermediário aos dois estados é observado, com o passar do tempo este perfil se afasta cada vez mais da linha vermelha, estado estacionário inicial e se aproxima do novo estado estacionário.

Também pode-se realizar uma perturbação reduzindo a quantidade de etanol alimentada, a Figura 47 apresenta os resultados obtidos com uma redução de 5%.

Figura 47 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol na saída do reator

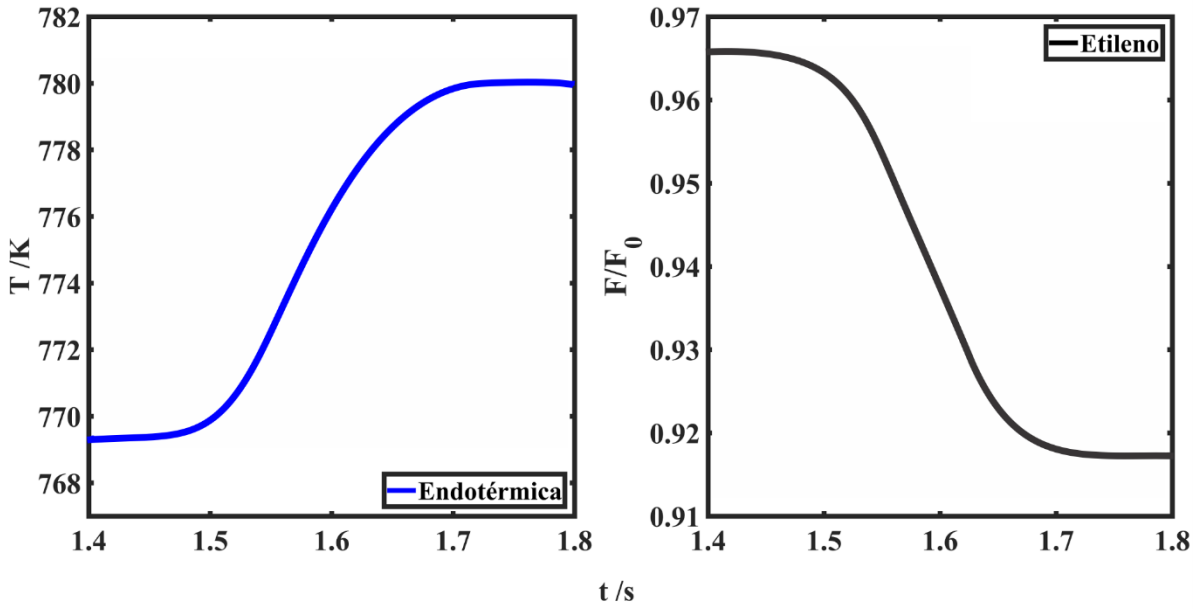


Fonte: Autor

O comportamento apresentado é exatamente o oposto do observado anteriormente, quando a vazão foi elevada em 5%. Por conta da menor vazão, o meio endotérmico se aquece mais, elevando também a temperatura do meio exotérmico, o que resulta em um leve favorecimento para a reação, aumentando o consumo de tolueno e a produção de benzeno. A quantidade de etileno produzida é menor, mas a conversão de etanol continua praticamente

total. A Figura 48 apresenta o mesmo resultado com mais detalhes na dinâmica da temperatura do meio endotérmico e a vazão de etileno.

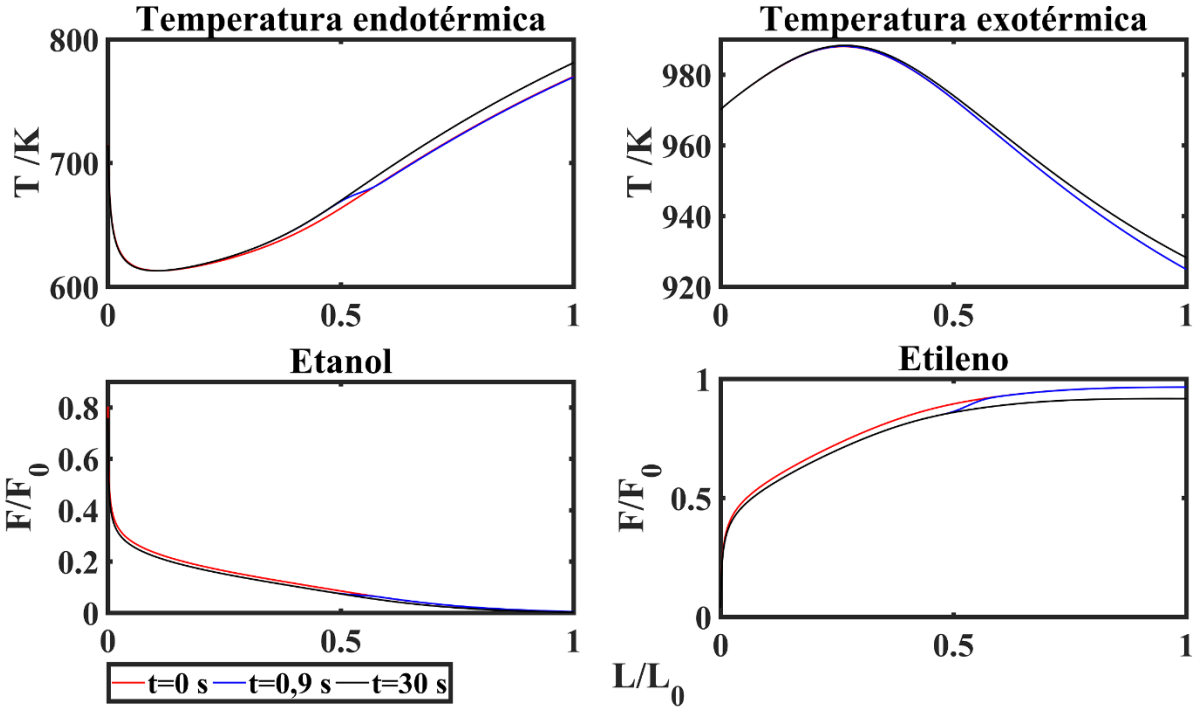
Figura 48 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol



Fonte: Autor

Por reduzir a vazão molar a perturbação na saída do reator ocorre um pouco mais tarde e sua dinâmica também é um pouco mais demorada, chegando a aproximadamente 0,2 s. A Figura 49 apresenta a propagação do efeito da perturbação ao longo do comprimento do reator em um instante de tempo definido.

Figura 49 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau no fluxo molar de etanol



Fonte: Autor

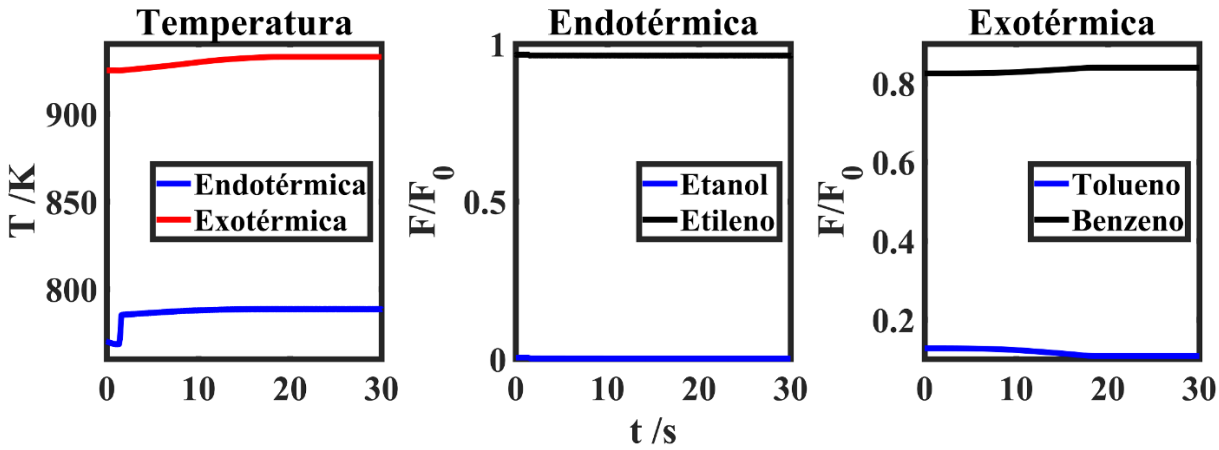
O comportamento ao longo do reator também é semelhante ao anterior, a única mudança é a direção da amplitude, ao aumentar o fluxo molar de etanol a temperatura endotérmica diminui e a exotérmica aumenta, a quantidade de etileno aumenta, já neste caso ao reduzir a vazão de alimentação o comportamento é exatamente ao contrário.

Além da vazão de alimentação, outro fator que pode impactar diretamente os resultados é a temperatura de alimentação. Na próxima seção se apresenta um estudo semelhante ao realizado com a perturbação no fluxo molar, só que variando a temperatura de alimentação dos reagentes da reação endotérmica.

6.2.2 Perturbação na temperatura da reação endotérmica

O primeiro caso a ser analisado consiste no aumento de 5% da temperatura de entrada da reação endotérmica, que inicialmente é de 700 K. A Figura 50 mostra o comportamento na saída do reator em função do tempo.

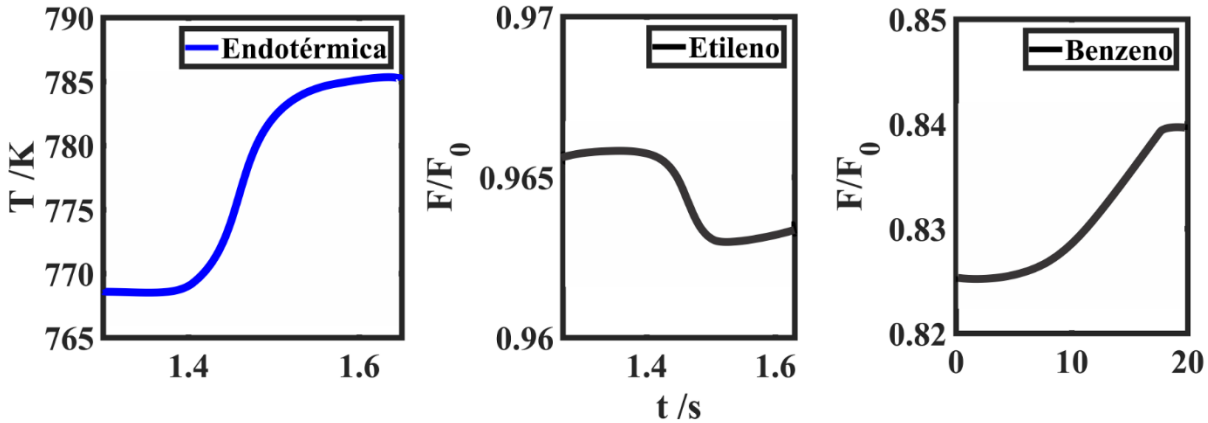
Figura 50 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica na saída do reator



Fonte: Autor

Ao realizar a perturbação na temperatura da reação endotérmica a reação exotérmica é afetada, pois um aumento expressivo em uma das temperaturas é capaz de alterar significativamente a outra temperatura. Na reação endotérmica a variação foi mínima, com o aumento da temperatura houve uma redução na quantidade de etileno, provavelmente este foi consumido para a formação de buteno como visto anteriormente. A reação exotérmica teve um avanço um pouco mais expressivo, aumentando a conversão de tolueno em benzeno. A Figura 51 apresenta esta dinâmica de forma mais detalhada.

Figura 51 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica

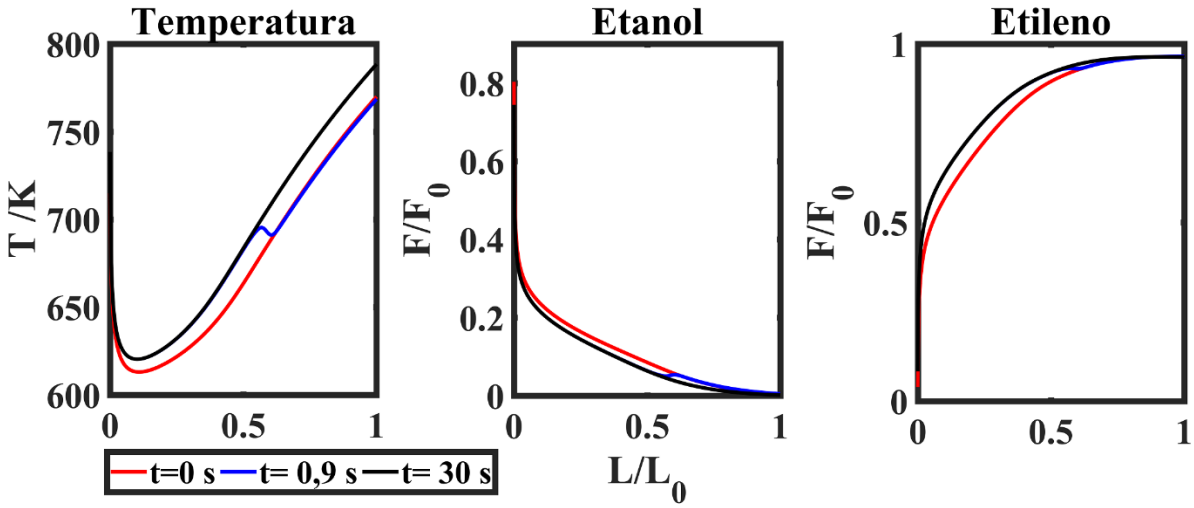


Fonte: Autor

A temperatura apresenta um acréscimo semelhante ao tipo de perturbação realizada, com uma dinâmica rápida de aproximadamente 0,2 segundo. Como se observou anteriormente, a produção de etileno pouco é afetada com esta variação. Já a produção de benzeno vai

aumentando conforme a temperatura do meio exotérmico se eleva, apresentando uma dinâmica mais lenta, superior a 10 segundos. A Figura 52 apresenta a mudança da reação endotérmica em função do comprimento adimensional do reator.

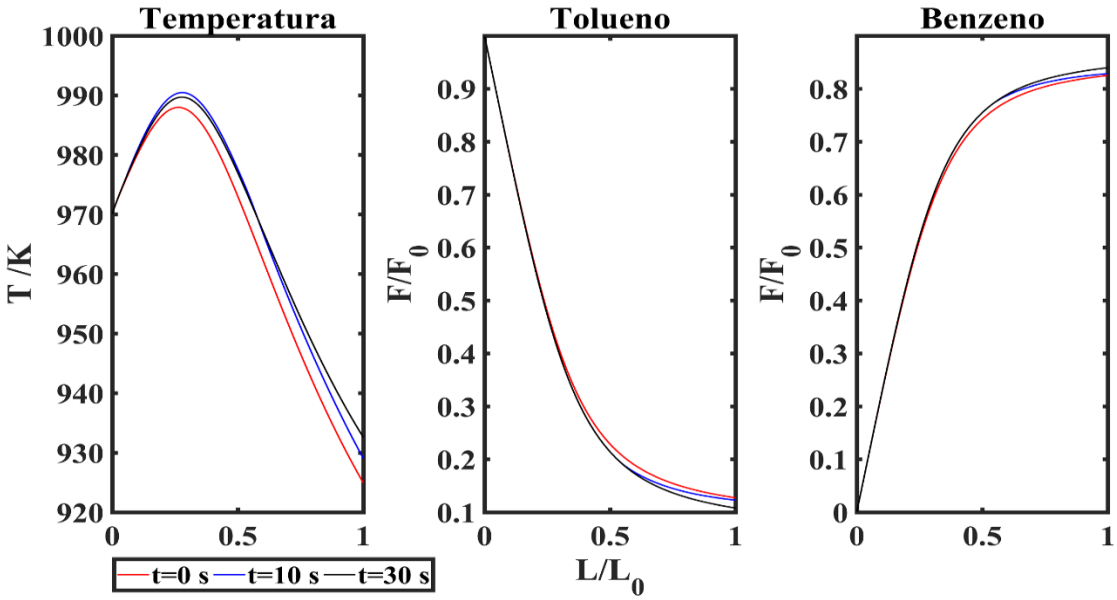
Figura 52 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica



Fonte: Autor

Como a amplitude, em valor absoluto, da perturbação é maior que as provocadas no fluxo molar fica mais fácil de observar a transição entre os dois estados estacionários, no perfil de temperatura da reação endotérmica fica bem visível a propagação desta mudança ao longo do reator. Como foi visto, a conversão final de etileno pouco se alterou, analisando-se ao longo do reator é possível observar que a única mudança ocasionada com o aumento da temperatura foi aumentar a taxa de reação, permitindo que a conversão final fosse atingida mais rapidamente. Como a dinâmica no meio exotérmico foi mais lenta, seus resultados estão apresentados na Figura 53, com um tempo maior, já que em 0,9 segundo não seria possível observar as mudanças.

Figura 53 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica

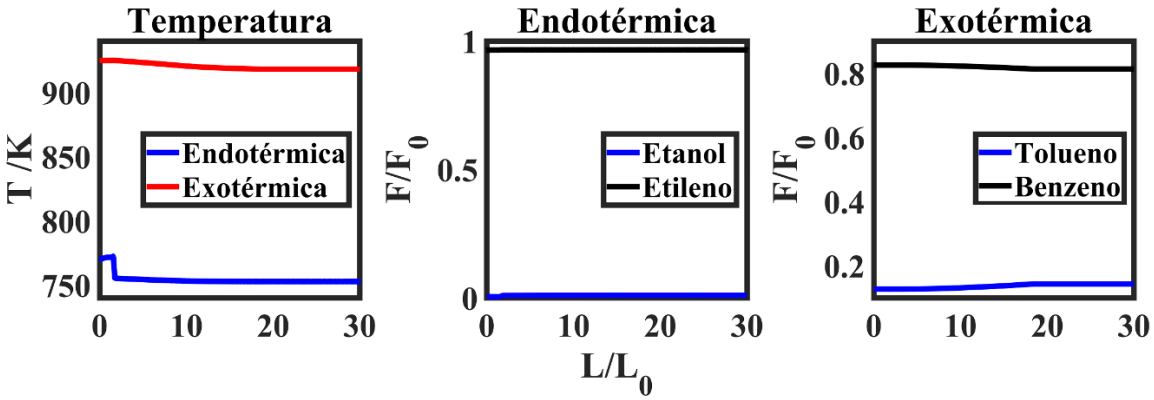


Fonte: Autor

Quando se aplica uma perturbação no meio endotérmico os perfis do meio exotérmico, térmico e molar, não apresentam um ponto de transição entre estados ao longo do reator, a mudança de estado ocorre através de perfis intermediários aos dois estados, representados pela curva azul. Diferentemente do que aconteceu na reação endotérmica, que, mesmo com uma maior velocidade reacional, o resultado final pouco se alterou no meio exotérmico. Nele há, além de uma conversão mais rápida, um pequeno acréscimo na conversão e produção de benzeno.

Ao invés de aumentar a temperatura de entrada dos reagentes pode-se também realizar um decréscimo de 5% do seu valor para verificar o comportamento do sistema diante desta perturbação, como indicado na Figura 54.

Figura 54 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica

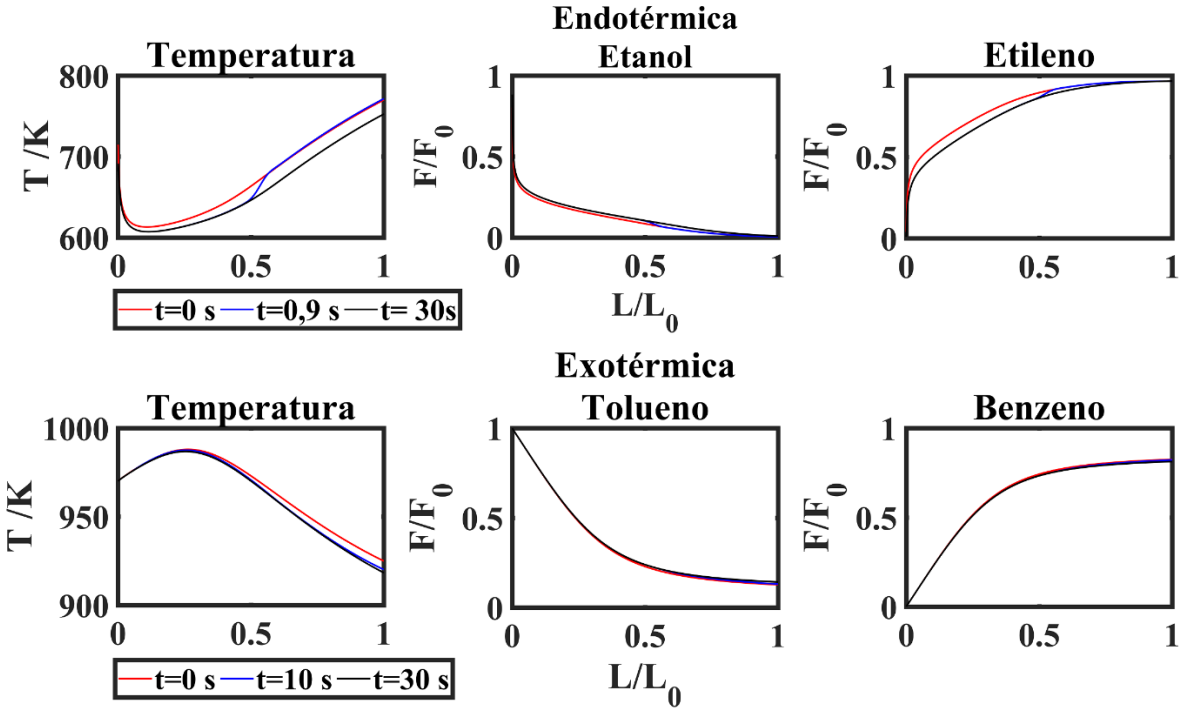


Fonte: Autor

Assim como ocorreu com a mudança na vazão molar, o degrau negativo apresenta resultados exatamente opostos ao anterior. Como efeito principal tem-se a queda nas temperaturas, o que pouco afeta a reação endotérmica, mas é prejudicial à reação exotérmica, piorando tanto a conversão quanto a produção de benzeno. A forma com que essas variações ocorrem são idênticas ao caso anterior: a temperatura da reação endotérmica cai rapidamente e através da troca de calor gradativamente resfria a reação exotérmica, em uma dinâmica muito parecida se reduz a formação de benzeno.

Pode-se verificar na Figura 55 o comportamento em função do comprimento adimensional do reator.

Figura 55 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura da reação endotérmica



Fonte: Autor

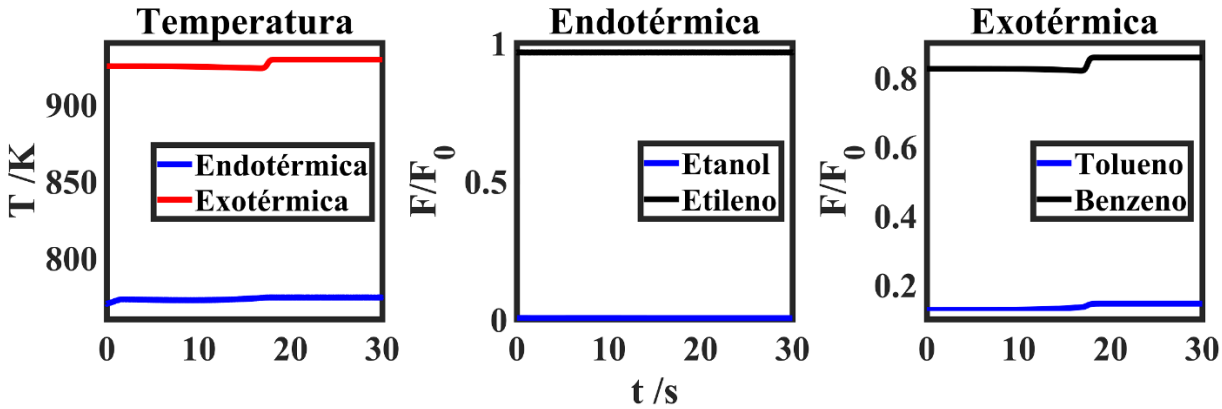
Além de prejudicar o resultado final da reação é possível perceber que a conversão ocorre de forma mais lenta com o decréscimo da temperatura, efeito que já era esperado, a forma com que as mudanças ocorrem é idêntica ao primeiro caso.

Na próxima seção é feita uma análise semelhante as que já foram feitas, porém desta vez as perturbações ocorreram no meio reacional exotérmico.

6.2.3 Perturbação na vazão molar de tolueno

As análises da influência da vazão molar do tolueno no acoplamento seguem a mesma sequência das análises anteriores, inicialmente foi aplicada uma perturbação em forma de degrau de 5% a mais na vazão molar de entrada da mistura tolueno e hidrogênio. A Figura 56 apresenta o efeito desta perturbação na saída do reator.

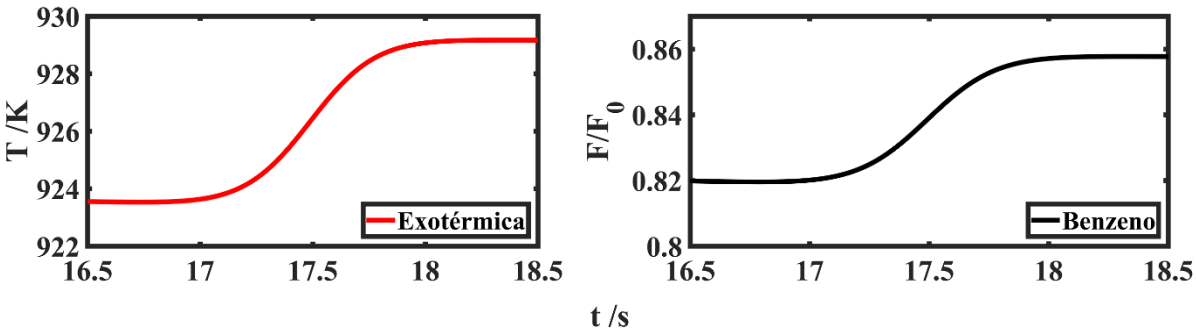
Figura 56 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno



Fonte: Autor

A reação exotérmica tem um tempo de residência maior, o que faz com que a resposta na saída do reator seja percebida perto dos 20 segundos. No meio reacional exotérmico percebe-se a mudança em uma forma mais brusca, semelhante ao degrau aplicado na entrada do reator. A conversão da reação exotérmica é inferior à reação endotérmica, inclusive ao aumentar a quantidade de tolueno na entrada a quantidade não convertida também aumenta. A reação endotérmica pouco é influenciada com esta perturbação, a sua temperatura aumenta um pouco, mas não o suficiente para que altere a conversão e produção de etileno. A Figura 57 apresenta a temperatura exotérmica e a produção de benzeno para que se possa ter mais detalhes sobre a dinâmica, avaliando o tempo de transição entre os estados.

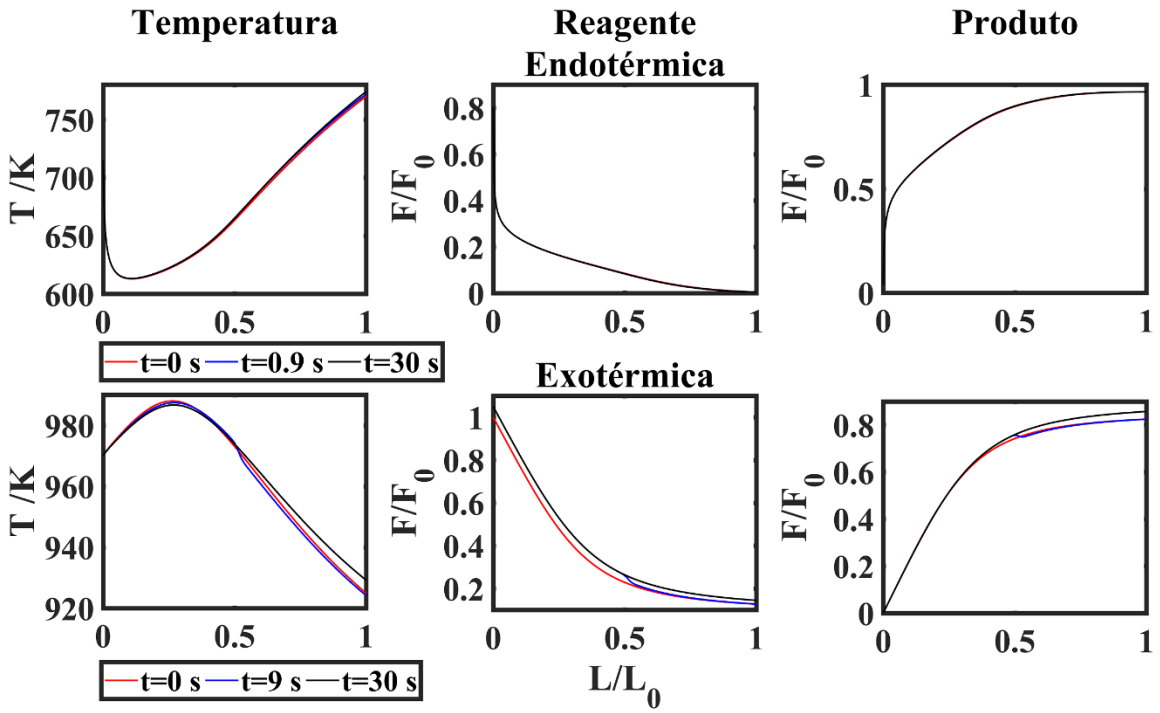
Figura 57 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno



Fonte: Autor

O tempo de resposta quando a perturbação foi realizada na reação endotérmica não foi exatamente igual ao tempo de residência, já neste caso o novo estado estacionário se estabelece muito próximo aos 18 segundos do tempo de residência da reação exotérmica, isso ocorre principalmente pelo excesso de hidrogênio que faz com que as propriedades físicas não se alterem significativamente dentro do reator. Os componentes terem uma baixa velocidade também torna a dinâmica mais lenta, nota-se que o tempo de transição entre os dois estados estacionários dura quase 1 segundo, bem maior que os décimos de segundos visto quando a perturbação ocorre na reação endotérmica. A Figura 58 apresenta a evolução da propagação ao longo do reator para um tempo definido.

Figura 58 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno



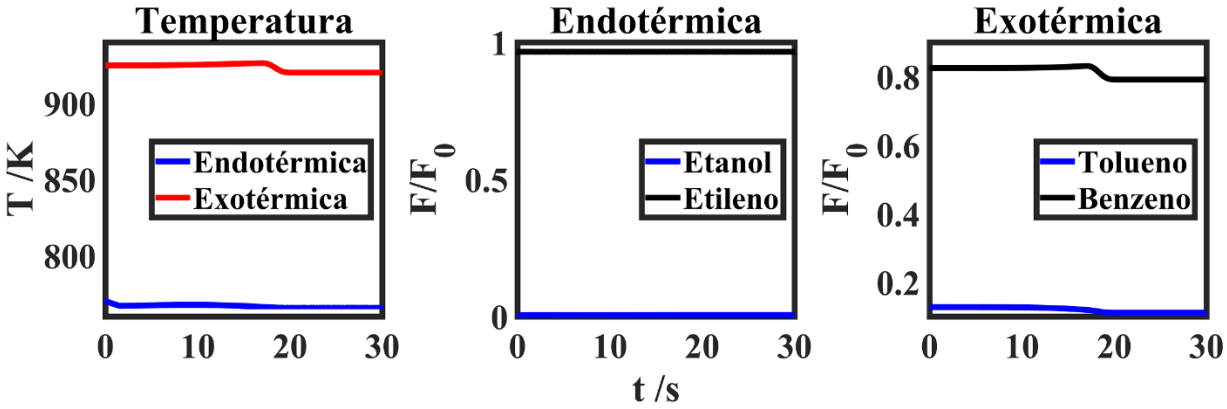
Fonte: Autor

Como citado anteriormente a reação endotérmica quase não sofre influência neste tipo de perturbação, nota-se um leve aquecimento, mas que não é suficiente para alterar as conversões. Já o comportamento da reação exotérmica é semelhante ao observado anteriormente na reação endotérmica, a mudança ocorre em uma forma semelhante a uma onda que com o passar do tempo avança até que o reator esteja totalmente preenchido com o novo estado estacionário, aos 9 segundos a transição encontra-se praticamente no meio do reator, como explicado anteriormente a corrente desta reação é composta predominantemente de

hidrogênio o que faz com que os parâmetros físicos poucos se alterem, mantendo uma velocidade praticamente constante.

Outra perturbação provocada no sistema foi o decréscimo de 5% da vazão de alimentação, a Figura 59 apresenta os resultados obtidos.

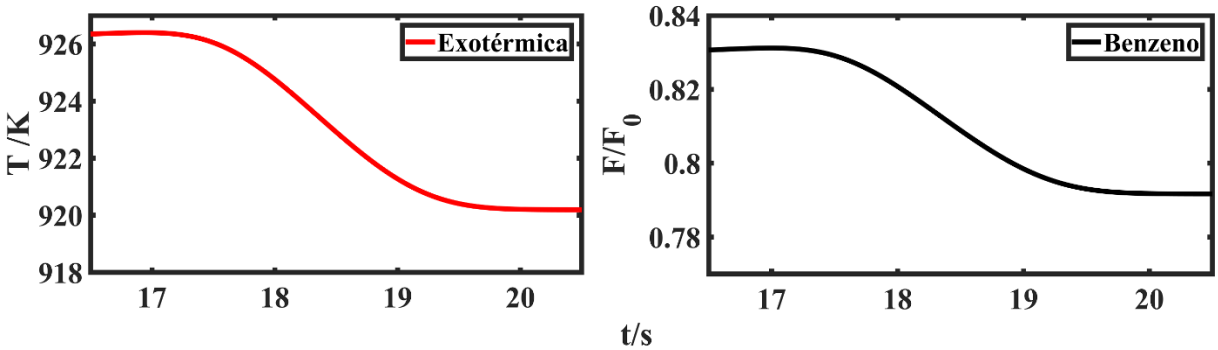
Figura 59 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno



Fonte: Autor

O comportamento obtivo nesta perturbação foi muito semelhante ao anterior, da mesma forma que ocorreu na reação endotérmica ao inverter o sentido do degrau as respostas são praticamente inversas. A redução da alimentação da reação exotérmica faz com que a temperatura deste meio sofra um decréscimo e por conter menos matéria a quantidade de benzeno produzido também é menor, a Figura 60 apresenta com mais detalhes o tempo de resposta desta transição. Assim como aconteceu quando houve um acréscimo a reação endotérmica pouco foi afetada, a temperatura teve uma pequena queda, mas não o suficiente para afetar a produção.

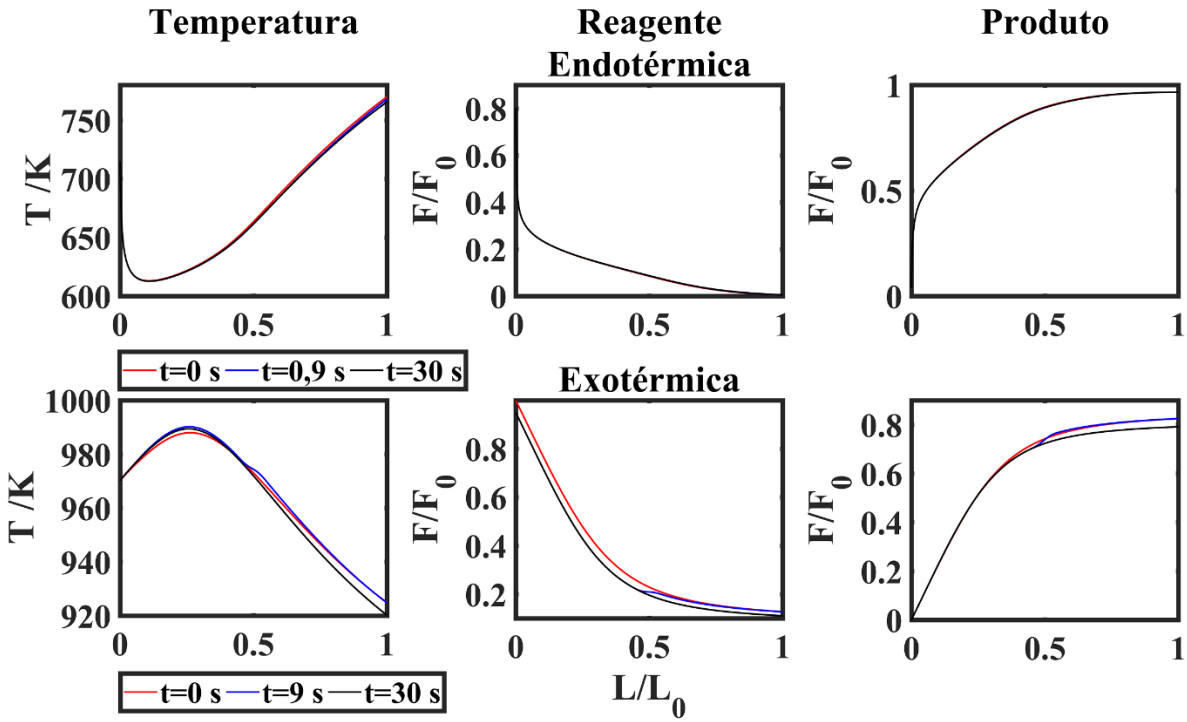
Figura 60 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno



Fonte: Autor

A dinâmica ficou mais lenta, tanto para a temperatura quanto para o perfil molar, o tempo de saída manteve-se próximo ao anterior por volta de 17 segundos, porém desta vez o novo estado estacionário só foi atingido após 3 segundos, isso era esperado já que houve uma redução na vazão que consequentemente reduz a velocidade dos componentes. A Figura 61 apresenta o perfil das duas reações ao longo do reator.

Figura 61 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na vazão molar do tolueno



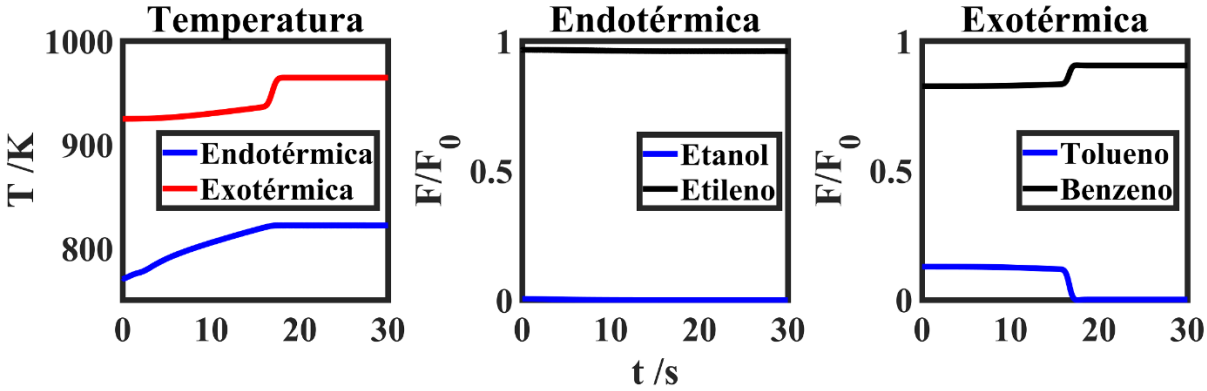
Fonte: Autor

A reação endotérmica praticamente não se altera diante desta perturbação. O comportamento da reação endotérmica segue o mesmo visto nas análises anteriores, onde as condições do novo estado estacionário vão avançando ao longo do reator até que se atinja por completo o novo regime. Das quatro variáveis de entrada citadas no início deste capítulo, resta a análise da temperatura exotérmica, que é feita na seção seguinte.

6.2.4 Perturbação na temperatura de entrada da reação exotérmica

O último ensaio dinâmico realizado foi a perturbação na temperatura de entrada da reação exotérmica, seguindo a mesma ordem das análises anteriores a Figura 62 apresenta os resultados obtidos quando ocorre um aumento de 5% na temperatura de entrada da mistura tolueno e hidrogênio.

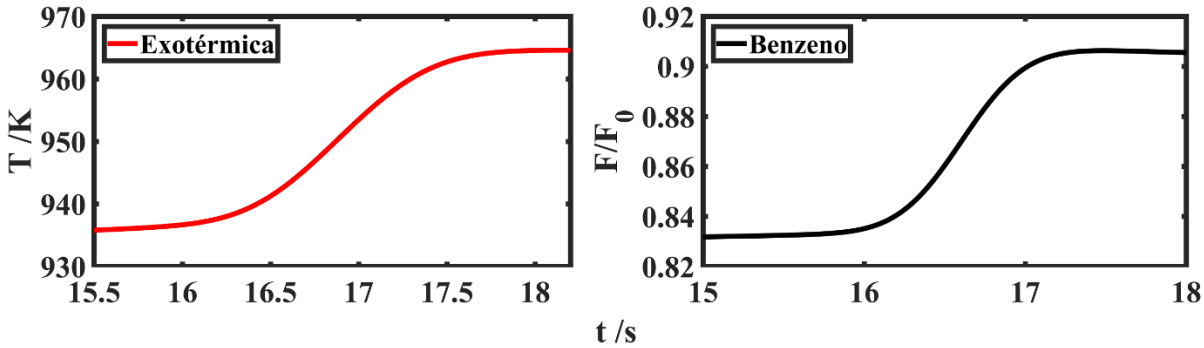
Figura 62 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica



Fonte: Autor

Assim como aconteceu quando a perturbação foi dada no meio endotérmico a mudança de temperatura é o que mais afeta o sistema. Como o tempo de residência da reação endotérmica é menor o seu meio reacional já começa a se aquecer desde o início, pois saem do contato com o começo do reator que já está quente e esse aumento de temperatura na reação endotérmica também eleva um pouco a temperatura do meio exotérmico, apenas por troca de calor, antes mesmo que saia os componentes com temperatura mais elevada, que ocorre próximo aos 17 segundos. Apesar da elevação expressiva da temperatura no meio reacional a produção de etileno pouco foi afetada, percebe-se um leve consumo de etileno que provavelmente se converteu em buteno. Aumentar a temperatura do meio exotérmico favorece a reação de hidrodealquilação aumentando sua conversão final. A dinâmica detalhada deste aumento pode ser observada na Figura 63.

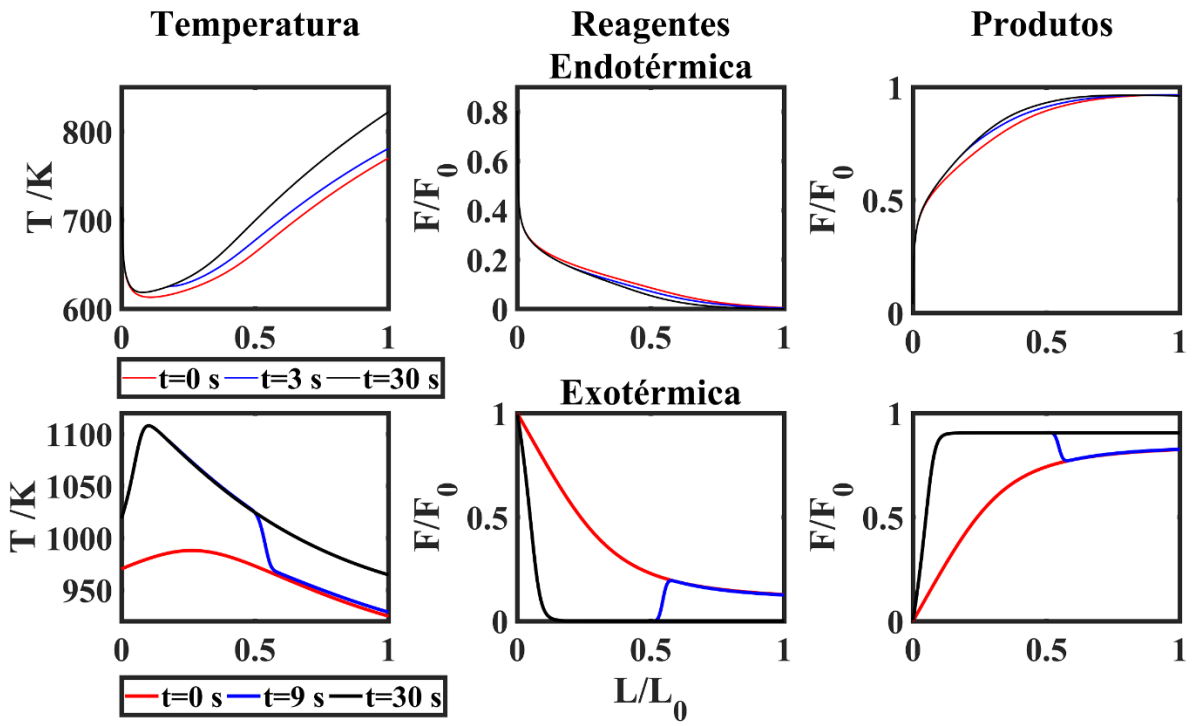
Figura 63 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica



Fonte: Autor

Com o aumento da temperatura a dinâmica ocorre um pouco mais rápida, fazendo com que a transição ocorra em pouco mais de 1 segundo. A propagação deste efeito ao longo do reator pode ser vista na Figura 64.

Figura 64 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica

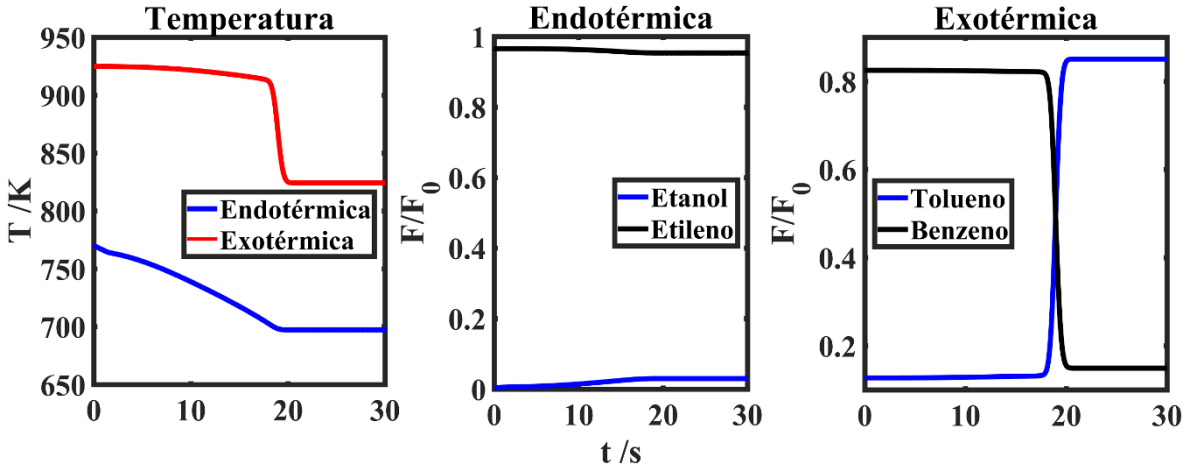


Fonte: Autor

Como a amplitude em valor absoluto desta perturbação é maior, é possível ver de forma mais detalhada as linhas de transição entre os estados, nota-se que aos 9 segundos até a metade do reator a curva azul está sobreposta à preta, indicando que esta região já atingiu o novo estado estacionário, posteriormente há uma transição entre os dois estados e a parte final do reator encontra-se ainda no primeiro estado estacionário, anterior a perturbação. No caso da reação endotérmica ela ocorre de forma gradual, com uma mudança em todo comprimento do reator, apesar de não ser muito significativa a conversão com o aumento da temperatura ocorre mais rapidamente. Já a reação exotérmica apresenta essa mudança por partes, o começo do reator está em um estado estacionário enquanto o final ainda permanece no estado anterior a perturbação. Apesar da temperatura na saída do reator não apresentar um aumento muito grande, percebe-se que na região inicial houve um pico que ultrapassa a temperatura de 1100 K, sendo uma região crítica do reator, pois uma temperatura muito elevada pode comprometer não somente os compostos presentes na reação como a estrutura física do reator.

Outro cenário analisado é quando a temperatura de entrada é mais fria, a Figura 65 apresenta os resultados para uma redução de 5% na temperatura de entrada da reação exotérmica.

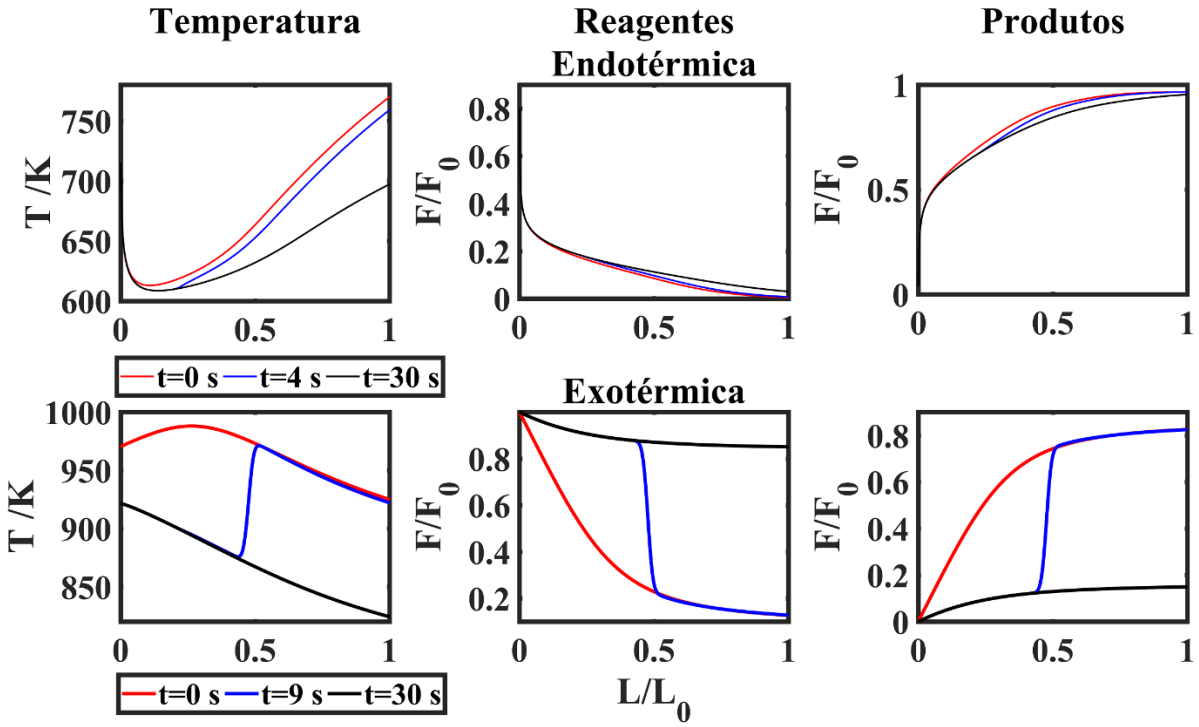
Figura 65 – Efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica



Fonte: Autor

A reação endotérmica possui uma faixa de temperatura em que pode ser operada sem que mude muito seu resultado, mesmo com a redução da temperatura pode-se notar que ela ainda permanece com uma alta conversão. O mesmo não vale para a reação exotérmica, a reação de hidrodealquilação quando conduzida na ausência de catalisadores, pois desta forma necessita-se de temperaturas bem elevadas, ao diminuir a temperatura a reação praticamente cessa, o que faz com que a temperatura caia ainda mais pois não há a liberação de energia de reação. A dinâmica segue o mesmo comportamento anterior, a reação do meio em que houve a perturbação tem uma mudança brusca e rápida, já a outra reação tem uma mudança mais gradual conforme a troca térmica altera a temperatura do meio reacional. A Figura 66 apresenta o comportamento ao longo do comprimento adimensional do reator para esta perturbação.

Figura 66 – Propagação do efeito de uma perturbação do tipo degrau na temperatura exotérmica



Fonte: Autor

Com a mudança da temperatura a reação endotérmica foi prejudicada mas mesmo assim ainda manteve um alto rendimento, já a reação exotérmica quando resfriada tem uma pequena conversão no começo do reator quando a temperatura é superior a 900 K a baixa velocidade de reação também é um dos motivos da queda de temperatura, por ser uma reação exotérmica caso ela continuasse a ocorrer a liberação de energia poderia equilibrar o balanço com a troca térmica realizada com o meio endotérmico e segurar a temperatura alta por mais tempo, é possível observar no tempo de 0 segundos que no início quando a reação possui uma velocidade alta a temperatura atinge seu máximo e posteriormente decresce, ao reduzir a temperatura de entrada não se observa esse comportamento.

Conhecer a dinâmica de um processo é importante para que se defina o comissionamento industrial do processo, dentre as etapas estudas a partida do reator é uma que tem bastante destaque. No próximo tópico uma proposta de partida é exemplificada.

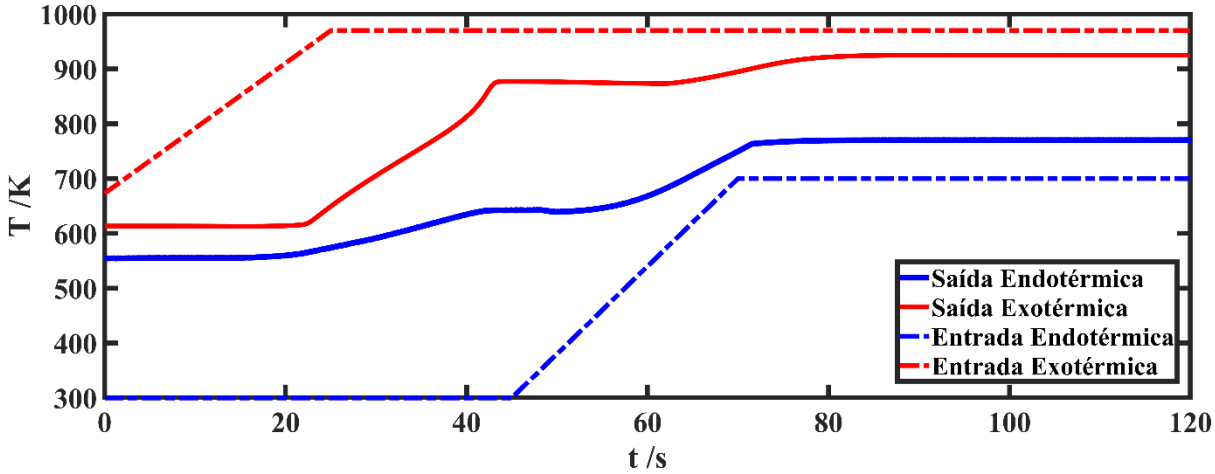
6.2.5 Partida do reator

O principal cuidado que se deve ter ao operar reatores é garantir que este não se sobreaqueça, o que reduz os riscos de operação. Como o tempo de residência da reação exotérmica é o maior, é interessante que se mantenha a temperatura do meio endotérmico baixa

até que a reação exotérmica percorra todo o reator e apenas posterior ao aquecimento da reação exotérmica comece o aquecimento da alimentação endotérmica.

No caso simulado, apresentado na Figura 66, manteve-se a temperatura de alimentação da reação endotérmica em 300 K (linha tracejada azul) até que alimentação exotérmica (linha tracejada vermelha) se aquecesse de 673 K até 970 K. Após o reator estar preenchido com a alimentação da reação exotérmica em 970 K, deu-se início ao aquecimento da reação endotérmica até 700 K, atingindo as condições definidas anteriormente.

Figura 67 – Proposta de aquecimento inicial do reator



Fonte: Autor

O aquecimento gradual da temperatura do meio exotérmico ocorre por meio de segurança, evitando tanto o superaquecimento quanto o choque térmico na estrutura metálica. Dessa forma o meio endotérmico funciona como um fluido frio de troca térmica, evitando que ocorra o superaquecimento da reação exotérmica.

Ao dar partida no reator, a alimentação dos dois meios pode ocorre simultaneamente, pois como o tempo de residência da reação endotérmica é muito menos o reator será primeiro preenchido pelo fluido frio e depois pelo quente.

Quando for preciso parar o reator é imprescindível que se feche a alimentação exotérmica com cerca de 30 segundos de antecedência, tempo necessário para esvaziar o reator, e posteriormente cesse a alimentação do fluido frio. Caso contrário o meio endotérmico será esvaziado muito mais rápido deixando a reação exotérmica sem resfriamento.

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Após o estudo dinâmico do reator em escoamento paralelo pode-se concluir que:

- o tempo de resposta da perturbação varia conforme o tempo espacial da reação;
- a transição de um estado para o outro ocorre rapidamente, na ordem de décimos de segundos;
- a perturbação ao longo do reator se espalha em forma semelhante a de uma onda, substituindo o estado estacionário anterior pelo atual;
- a interação axial é muito baixa, algo esperado para um reator que opera com perfil de velocidade pistonado;
- para a operação segura do reator é imprescindível que o lado endotérmico esteja preenchido antes do exotérmico, assim este funcionará como fluido frio de troca térmica impedindo o superaquecimento;
- aquecer primeiramente a alimentação exotérmica se mostrou um modo viável de início de operação.

7 CONCLUSÕES

Os estudos realizados nesse trabalho mostraram que a integração das reações de desidratação do etanol acoplada com a hidrodealquilação do tolueno em reator multifuncional pode ser realizada por um acoplamento recuperativo. O principal ponto que permite a viabilidade deste projeto é procurar manter as reações em suas temperaturas distintas, apesar do coeficiente global de troca térmica apresentar valores relativamente baixos, inferiores a 40 $W/m^2 \cdot K$. Isso foi o suficiente para controlar o perfil de temperatura das reações e permitir uma troca térmica mais suave, que mantivesse os meios reacionais em temperaturas adequadas por quase todo o reator. A reação endotérmica não é muito prejudicada com o aumento da temperatura. Por outro lado, manter a temperatura do meio exotérmico elevada é fundamental para que esta ocorra. Foi possível notar que quando a temperatura é inferior a 800 K, as velocidades de reação caem muito.

Quando se opera o reator com escoamento paralelo observa-se conversões superiores a 80% para os dois meios reacionais, com alta seletividade para os produtos desejados, etileno e benzeno. Pode-se aumentar a conversão da reação exotérmica com o aumento da pressão no meio reacional. Desta forma, a reação endotérmica não sofrerá alterações significavas. Porém, isso eleva o custo operacional, portanto para se determinar precisamente o melhor cenário de operação é necessário realizar um estudo econômico que envolva, além dos preços de mercado das substâncias, os custos com transporte. As perdas de carga nos dois meios não foram significativas: no leito particulado, do lado endotérmico, a pressão se reduziu menos de 5%, o que não é suficiente para prejudicar a reação ou elevar os custos com transporte.

Ao mudar o tipo de escoamento de paralelo para contracorrente é possível obter conversões altas, superiores a 99%, sem alterar as condições de entrada. Ou até reduzir a temperatura de entrada do meio exotérmico e manter a conversão do tolueno acima de 90%. A melhora na reação ocorre porque a troca de calor ocorre de forma mais uniforme ao longo do reator, diferentemente de quando operado em escoamento paralelo o resfriamento na entrada do reator ocorria rapidamente. Manter a temperatura do meio exotérmico alta é fundamental para que se obtenha altas conversões. Dessa forma a utilização do escoamento em contracorrente se mostrou mais adequado para o processo estudado.

As respostas dinâmicas do reator projeto diante de perturbações nas variáveis de entrada apresentam comportamentos semelhantes, o reator passa do estado estacionário inicial para o novo estado estacionário por uma transição rápida, na ordem de décimos de segundo. O tempo necessário para observar a variação é próximo ao tempo de residência de cada reação, que é o

tempo necessário para que a alimentação percorra todo o reator, ao analisar a variação ocorridas ao longo do reator nota-se que esta se espalha em forma semelhante a uma onda, substituindo a matéria que estava nas condições do estado inicial para o novo estado pós perturbação, a interação axial é muito baixa, o que já é esperado para um reator que opera com um perfil de velocidade pistonado.

O estudo dinâmico é importante para diversas etapas de um projeto, dentre elas a partida do reator, etapa fundamental no comissionamento industrial, é importante garantir que o meio endotérmico seja preenchido primeiro para que atue como fluido frio de troca térmica e evite o superaquecimento do reator. O modo proposto consiste em aquecer a alimentação exotérmica gradativamente, evitando choque térmico na estrutura, e após o término deste aquecimento dar início ao aquecimento do meio endotérmico para que se atinja as condições desejadas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após os resultados obtidos neste trabalho sugere-se como continuidade de trabalhos posteriores os pontos a seguir:

a) estudo de processos mais amplo, considerando as demais operações unitárias e reutilizando a energia associada às altas temperaturas das correntes de saída;
b) estudo transiente com escoamento em contracorrente;
c) proposição de estratégias e sistemas de controle para o reator;
d) verificar a viabilidade de se utilizar outro tipo de reator, como por exemplo um casco e tubos.

REFERÊNCIAS

ABASHAR, M. E. E.; AL-SUGHAIR, Y. S.; AL-MUTAZ, I. S. Investigation of low temperature decomposition of ammonia using spatially patterned catalytic membrane reactors. **Applied Catalysis A:** general. [S.l.]: v. 236, n. 1-2, p. 35–53, 2002.

ABASHAR, M. E.; Coupling of ethylbenzene dehydrogenation and benzene hydrogenation reactions in fixed bed catalytic reactors. **Chemical Engineering and Processing:** process intensification. [S.l.]: v. 43, n. 10, p. 1195–1202, 2004.

AGREDA, V. H.; PARTIN, L. R.; HEISE, W. H. High-purity methyl acetate via reactive distillation. **Chem. Eng. Prog.**, v. 86, p. 40-46, 1990.

ANNALAND, M. VAN S. **A novel reverse flow reactor coupling endothermic and exothermic reactions**. [S.l.]: University of Twente, 2000.

ANXIONNAZ, Z. et al. Heat exchanger/reactors (HEX reactors): concepts, technologies: State-of-the-art. **Chemical Engineering and Processing:** process intensification., v. 47, n. 12, p. 2029-2050, 2008.

BABI, D. K.; CRUZ, M. S.; GANI, R. Fundamentals of process intensification: a process systems engineering view. In: SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; BONILLA-PETRICIOLET, A. **Process Intensification in Chemical Engineering:** design optimization and control. 1. Ed. Suiça: Springer International Publishing, 2016. p.7-33.

BIRD, R. B.; STEWARD, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**, 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

CHEN, G. et al. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO_2/ γ-Al_2O_3 catalysts in microchannel reactors. **Catalysis Today**. v. 125, n. 1-2, p. 111–119, 2007.

CHEN, Y. et al. Integration of gasoline prereforming into autothermal reforming for hydrogen production. **Catalysis Today**. [S.l.]: v. 116, n. 3, p. 334–340, 2006.

DAUTZENBERG, F. M.; MUKHERJEE, M. Process intensification using multifunctional reactors. **Chemical Engineering Science.**, v. 56, p. 251-267, 2001.

FOGLER, H. S.; **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 4 ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FOLKINS, H. O.: "Benzene", **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 7th ed. Wiley-VCH, Weinheim 2011.

FRUSCELLA, W.; "Benzene", **Kirk-othmer Encyclopedia Of Chemical Technology**, v. 3, 5th ed. Wiley-Interscience, Hoboken, 2007.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ), p.2229-2243, 2014.

GRENOBLE, D. C. The chemistry and catalysis of the toluene hydrodealkylation reaction. **Journal of Catalysis.** v. 56, n. 1, p. 40-46, 1979.

GUCBILMEZ, Y.; DOGU, T.; BALCI, S. Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using mesoporouLius V-MCM-41 catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 45, n. 10, p. 3496-3502, 2006.

HARMSEN, G. J. Reactive distillation: the front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. **Chemical Engineering and Processing**. v. 46, p. 774-780, 2007.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

IRANSHAHI, D. et al. A novel integrated thermally coupled moving bed reactors for naphtha reforming process with hydrodealkylation of toluene. **Applied Thermal Engineering**, [s.l.], v. 112, p.1040-1056, fev. 2017.

KAGYRMANOVA, V. A. et al. Catalytic dehydration of bioethanol to ehylene: Pilot-scale studies and process simulation. **Chemical Engineering Journal**. v. 176-177, p. 188-194, 2011.

KHADEMI, M. H. et al. Optimization of methanol synthesis and cyclohexane dehydrogenation in a thermally coupled reactor using differential evolution (DE) method. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 34, n. 16, p. 6930–6944, 2009.

KOLIOS, G.; EIGENBERGER, G. Styrene synthesis in a reverse-flow reactor. **Chemical Engineering Science**. [S.l.]: v. 54, n. 13-14, p. 2637–2646, 1999.

KRISHNA, R. Reactive separations: more ways to skin a cat. **Chemical Engineering Science**. v. 57, p. 1491-1504, 2002.

KULPRATHIPANJA, S. **Reactive separation processes**. 2002, Taylor & Francis, New York.

LIU, T. **Process intensification through multifunctional reactor:** Concepts: reverse-flow reactor and nanocomposite materials. 2007. 137 f. Tese (Doutorado) - Chemical Engineering, School Of Engineering, University Of Pittsburgh, Pittsburgh, 2007.

LIU, T.; TEMUR, H.; VESER, G. Autothermal Reforming of Methane in a Reverse-Flow Reactor. **Chemical Engineering & Technology**. [S.l.]: v. 32, n. 9, p. 1358–1366, 2009.

LUTZE, P.; GANI, R.; WOODLEY, J.M. Process Intensification: A perspective on process synthesis. **Chemical Engineering and Processing**, v.49, p.547-558, 2010

MATACHOWSKI, L. et al. Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over $Ag_3PW_{12}O_{40}$ salt in nitrogen and air atmospheres. **Applied Catalysis B:** environmental v. 123-124, p. 448-456, 2012.

MEIDANSHAHI, V. et al. Theoretical investigation of aromatics production enhancement in thermal coupling of naphtha reforming and hydrodealkylation of toluene. **Chemical Engineering and Processing:** Process Intensification, [s.l.], v. 50, n. 9, p.893-903, set. 2011.

NIETERT, R. E. **Heat-transfer characteristics of flowing and stationary particle-bed-type fusion-reactor blankets**. University of Wisconsin, 1983.

OUYANG, J. et al. Catalytic conversion of bio-ethanol to ethylene over La-Modified HZSM-5 catalysts in a bioreactor. **Catalysis Letters**. v. 132, n. 1, p. 64-74, 2009.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 8. ed. New York: Mcgraw-hill, 2008.

POLING, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. **The properties of gases and liquids**, 5th ed., New York, McGraw-Hill, 2001.

QI, Z. ZHANG, R. Alkylation of benzene with ethylene in a packed reactive distillation column. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, p. 4105-4111, 2004.

QIN, Z. et al. Reaction coupling in the new processes for producing styrene from ethylbenzene. **Industrial & engineering chemistry research**. [S.l.]: v. 42, p. 1329–1333, 2003.

RAHIMPOUR, M. R.; MIRVAKILI, A.; PAYMOONI, K. Differential evolution (DE) strategy for optimization of hydrogen production and utilization in a thermally coupled membrane reactor for decalin dehydrogenation and Fischer-Tropsch synthesis in GTL technology. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 36, n. 8, p. 4917-4933, 2011a.

RAHIMPOUR, M. R.; MIRVAKILI, A.; PAYMOONI, K. Hydrogen as an energy carrier: A comparative study between decalin and cyclohexane in thermally coupled membrane reactors in gas-to-liquid technology. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 36, n. 12, p. 6970–6984, 2011b.

RAHIMPOUR, M. R.; BAHMANPOUR, A. M. Optimization of hydrogen production via coupling of the Fischer–Tropsch synthesis reaction and dehydrogenation of cyclohexane in GTL technology. **Applied Energy**. [S.l.]: v. 88, n. 6, p. 2027–2036, 2011c.

RAHIMPOUR, M. R. et al. Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: A review. **Applied Energy**. [S.l.]: v. 99, p. 496–512, 2012.

RAMSHAW, C.; REAY, D.; HARVEY, A. **Process Intensification:** Engineering for Efficiency, Sustainability and Flexibility. Oxford: Butterworth-heinemann, 2008. 472 p.

RASE, H. F. **Chemical Reactor Design for Process Plants:** Volume 2: Case Studies and Design Data (v. 2). New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 1977. 242 p.

ROSSETTI, I. et al. Ethylene production via catalytic dehydration of diluted bioethanol: a step towards an integrated biorefinery. **Applied Catalysis B:** environmental. v. 210, p. 407-420, 2017.

SINNOTT, R.; TOWLER, G. **Chemical Engineering Design**, 5 ª ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009.

STANKIEWICZ, A. Reactive separation for process intensification: an industrial perspective. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.** v. 42, p. 137–144, 2003.

STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A. Process intensification: transforming chemical engineering. **Chemical engineering progress.** v. 96, p. 22–34, 2000.

SUNDMACHER, K.; QI, Z. Multifunctional reactors. In: POHORECKI, R. et al. **Chemical Engineering and Chemical Process Technology – Volume III:** chemical reaction engineering. 1. Ed. Paris: EOLSS Publications, 2010. p.192-217.

TAKAHARA, I. et al. Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. **Catalysis Letters**. v. 105, n. 3, p. 249–252, 2005.

TUCHLENSKI, A. et al. Reactive distillation-industrial applications, process design and scale-up. **Chem. Eng. Sci.** v. 56, p. 387-394, 2001.

VARISLI, D.; DOGU, T. DOGU, G. Ethylene and diethyl-ether production by desydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. **Chemical Engineering Science** v. 62, n. 18-20, p. 5349-5352, 2007.

VARISLI, D.; DOGU, T.; DOGU, G. Novel mesoporous nanocomposite WO_x-silicate acidic catalysts: ethylene and diethylether from ethanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 48, n. 21, p. 9394-9401, 2009.

YU, C.; XU, H. An efficient palladium membrane reactor to increase the yield of styrene in ehylbenzene dehydrogenation. **Separation and Purification Technology.** v. 78, p. 249-252, 2011.

ZAKI, T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 284, n. 2, p. 606–613, 2005.

ZHANG, X. et al. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 116, n. 1-3, p. 210–215, 2008.

ZIMMERMAN, C. C.; YORK, Robert. Thermal Demethylation of Toluene. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, American Chemical Society (ACS). v. 3, n. 3, p.254-258, 1964.