

PAULO JARDEL PEREIRA ARAÚJO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA  
OPERAÇÃO DE UM REATOR DE  
LEITO FIXO CATALÍTICO ENVOLTO  
EM MEMBRANA PERMSELETIVA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Sistema de Processos Químicos e Informática.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Teresa M. K. Ravagnani.

**CAMPINAS – SP – BRASIL**

**Agosto - 2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

Ar15m Araújo, Paulo Jardel Pereira  
Modelagem e simulação de um reator com leito fixo catalítico envolto em membrana permseletiva / Paulo Jardel Pereira Araújo.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Teresa Massako Kakuta Ravagnani  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Separação de membrana. 2. Reatores químicos. 3. Catálise heterogênea. 4. Desidrogenação. Simulação por computador. I. Ravagnani, Teresa Massako Kakuta. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation of fixed bed reactor wrapped with permselective membranes.

Palavras-chave em Inglês: Membrane reactor, Permselective membrane, Palladium membranes, Mathematical modeling, Ethylbenzene dehydrogenation.

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Eliana Luci Liger e Flávio Vasconcelos da Silva.

Data da defesa: 22/08/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química









*Dedico este trabalho primeiramente a DEUS o único mestre do saber; a minha mãe Rita por seus cuidados maternais incomparáveis; a minhas irmãs Ana e Acácia, também mães dedicadas ao meu crescimento; a minha noiva Manuela, pelo incentivo carinhoso e sorriso presente em qualquer circunstância; e aos demais familiares que estiveram presentes em minha longa jornada.*





## AGRADECIMENTOS

A DEUS, meu maior orientador em todas as áreas da minha vida. Sem ele nenhum dos obstáculos que enfrentei seriam alcançados, muito menos derrubados.

A professora e amiga Dr<sup>a</sup>. Teresa M. Kakuta Ravagnani pela orientação, calma e principalmente dedicação primordial ao desenvolvimento do nosso trabalho. Seus comentários e sugestões despertaram meu interesse no estudo de membranas, clareando ainda mais minha atração pela engenharia.

A companheira em todas as horas, minha noiva Manuela Souza Leite, que me incentivou e sempre acreditou em meu potencial. Seu apoio permitiu o desenvolvimento deste trabalho e garantiu durante minha pós-graduação dias sempre prósperos e felizes.

A minha querida mãe Rita que com magnífica dedicação cuidou do meu desenvolvimento físico e moral.

As minhas irmãs Ana de Cácia e Acácia que também foram mães na minha vida, procurando me educar com a melhor formação que um homem pode ter.

A minha madrinha e tias que sempre foram atenciosas, sendo parte importante do meu crescimento.

Aos meus sobrinhos maravilhosos que me deram o gosto de sentir um pouco da felicidade que minhas irmãs tiveram cuidando de mim.

Aos professores presentes na minha graduação, que instigaram minha busca por conhecimento, revelando a engenharia não como um dogma, mas como paradigmas comprobatórios.

Aos professores que auxiliaram na minha pós-graduação com o enriquecimento dos meus conhecimentos, consolidando mais minha paixão pela engenharia.

Aos amigos que me acompanharam em toda minha formação acadêmica, pessoal e profissional até os dias de hoje, sobretudo ao amigo Carlos André que presenciou de forma nunca imparcial grande parte dos acontecimentos que me levaram a ser o que sou hoje.

A todos os pastores e irmãos da igreja do evangelho quadrangular que me acolheram e contribuíram para meu crescimento espiritual, permitindo que hoje como um filho de DEUS eu pudesse sentir suas bênçãos em minha vida e pudesse agradecê-lo de forma apropriada. Agradecimento especial a irmã Manuela, ao irmão Israel, ao pastor Luiz Antônio e ao pastor Ricardo.

A pró-reitoria de pós-graduação da Universidade Estadual de Campinas pela participação no programa de estágio docente que permitiu ao meu desenvolvimento uma importante experiência docente.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), importante agência de fomento da pesquisa científica e tecnológica que garantiu recursos financeiros, através de uma bolsa de estudo, para desenvolvimento deste trabalho científico.

*“DEUS não joga dados”*

Albert Einstein



## RESUMO

Estireno é um importante monômero na fabricação de termoplásticos e borrachas sintéticas. Grande parte de sua produção é baseada na desidrogenação catalítica do etilbenzeno. O aumento da produtividade do estireno pode ser alcançado utilizando-se membranas permseletivas para remoção do hidrogênio, suprimindo as reações reversíveis e secundárias. Este trabalho apresenta a simulação do processo de desidrogenação em um reator tubular de leito fixo catalítico envolto em membrana composta permseletiva. A modelagem matemática desenvolvida considera os diferentes mecanismos de transporte de massa que prevalecem nas várias camadas da membrana e no leito fixo catalítico. A remoção do Hidrogênio do leito catalítico foi realizada estabelecendo-se um gradiente de potencial químico de hidrogênio através da membrana. Duas formas de remoção de hidrogênio foram estudadas: pela aplicação de uma diferença de pressão através da membrana e pelo arraste com gás inerte. Um programa computacional foi implementado para descrever os perfis de temperatura, pressão e concentração ao longo de todo o reator, bem como a conversão do etilbenzeno, seletividade e produtividade de estireno. Comparando os resultados obtidos no leito fixo convencional operando na condição industrial padrão com os obtidos na aplicação de diferença de pressão através da membrana, observou-se um acréscimo na conversão de etilbenzeno de 19,89 % na mesma seletividade do estireno, representando um aumento de 19,12 % na produtividade de estireno. Este mesmo aumento foi também alcançado com o uso de gás de arraste inerte. Por este motivo, este procedimento é a opção mais recomendada, por agregar custo menor ao processo. Através da simulação do sistema em diferentes condições do processo e configurações do reator e da membrana, obteve-se um acréscimo de 40,98 % na produtividade de estireno comparada a do processo com leito fixo convencional.

**Palavras-chave:** Reator com membrana; Membrana permseletiva; Membrana de paládio; Modelagem matemática; Desidrogenação do etilbenzeno.

## ABSTRACT

Styrene is an important monomer in the manufacture of thermoplastic and synthetic rubbers. Most of the production is based on the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene. The increase of the styrene productivity can be reached using permselective membranes for hydrogen removal, suppressing the reversible and secondary reactions. This work presents the simulation of dehydrogenation process in tubular fixed bed reactor wrapped with permselective composite membrane. The mathematical modeling was developed considering the different mechanisms of mass transport that prevail in several membrane layers and in catalytic fixed bed. The removal of the permeated hydrogen was carried out establishing a gradient of chemical hydrogen potential through the membrane. Two forms of hydrogen removal were studied: the application of transmembrane pressure drop and the employment of inert sweep gas. A computational program was implemented to describe the profiles of temperature, pressure and concentration throughout all reactor, as well as the ethylbenzene conversion, styrene selectivity and productivity. Comparing the simulation results obtained for conventional fixed bed reactor carried on standard industrial operation condition with application transmembrane pressure drop form, it shows an increase of 19.89 % in ethylbenzene conversion in the same styrene selectivity for, meaning an increase of 19.12% in styrene productivity. The same addition was obtained when the inert sweep gas was employed. Therefore, this last proceeding has been recommended as the better option, due to its lower operation cost. Through the system simulation at various operation conditions, using different reactor and membrane configurations, an increase of 40.98 % in the styrene productivity was reached comparing to conventional fixed bed process.

**Key Words:** Membrane reactor; Permselective membrane; Palladium membranes; Mathematical modeling; Ethylbenzene dehydrogenation.

## SUMÁRIO

|  |              |
|--|--------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>                                       | <b>xix</b>   |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>                                       | <b>xxiii</b> |
| <b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>                                      | <b>xxv</b>   |
| <br>   |              |
| <b>CAPÍTULO 1.....</b>   | <b>1</b>     |
| <b>INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>1</b>     |
| 1.1 – APLICAÇÃO INDUSTRIAL.....                                    | 2            |
| 1.2 – OBJETIVOS.....   | 4            |
| 1.3 – ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....                                 | 5            |
| <br>   |              |
| <b>CAPÍTULO 2.....</b>   | <b>7</b>     |
| <b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>                                  | <b>7</b>     |
| 2.1 – CATÁLISE.....  | 7            |
| 2.1.1 – Desidrogenação Catalítica do Etilbenzeno.....              | 9            |
| 2.2 – CONFIGURAÇÕES DE REATORES.....                               | 13           |
| 2.2.1 – Reatores de Leito Fixo Catalítico.....                     | 13           |
| 2.2.2 – Reatores de Membrana Catalítica.....                       | 14           |
| 2.2.3 – Reatores de Leito Fixo Catalítico Envolto em Membrana..... | 15           |
| 2.3 – MEMBRANAS.....   | 16           |
| 2.3.1 – Membranas Porosas.....                                     | 17           |
| 2.3.2 – Membranas de Metal Denso.....                              | 18           |
| 2.3.3 – Membranas Compostas.....                                   | 20           |

---

|  |           |
|--|-----------|
| 2.4 – MODELOS MATEMÁTICOS.....                       | 22        |
| 2.4.1 – Leito Fixo.....                              | 23        |
| 2.4.1.1 – Modelo Pseudo-Homogêneo.....               | 23        |
| 2.4.1.2 – Modelo Heterogêneo.....                    | 24        |
| 2.4.2 – Membranas.....                               | 25        |
| 2.4.2.1 – Difusão Multicomponente.....               | 25        |
| 2.4.2.2 – Dusty Gas.....                             | 27        |
| 2.4.3 – Gás Estagnado.....                           | 28        |
| <br>   |           |
| <b>CAPÍTULO 3.....</b>                               | <b>31</b> |
| <b>MODELAGEM MATEMÁTICA .....</b>                    | <b>31</b> |
| 3.1 – DESCRIÇÃO DO SISTEMA.....                      | 32        |
| 3.2 – DESCRIÇÃO DOS PERFIS.....                      | 33        |
| 3.2.1 – Perfis Axiais.....                           | 34        |
| 3.2.1.1 – Perfil da Vazão Molar dos Componentes..... | 34        |
| 3.2.1.2 – Perfil de Temperatura.....                 | 35        |
| 3.2.1.3 – Perfil de Pressão.....                     | 35        |
| 3.2.2 – Perfis Radiais.....                          | 36        |
| 3.2.2.1 – Filme de Gás Estagnado.....                | 36        |
| 3.2.2.2 – Suporte Macroporoso.....                   | 38        |
| 3.2.2.3 – Camada Microporosa.....                    | 39        |
| 3.2.2.4 – Filme de Paládio.....                      | 40        |
| 3.3 – MODELO CINÉTICO.....                           | 41        |
| 3.4 – PROPRIEDADES DO SISTEMA.....                   | 42        |
| 3.5 – MÉTODOS NUMÉRICOS.....                         | 43        |
| 3.6 – DIAGRAMA DE PROGRAMAÇÃO.....                   | 45        |



---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CAPÍTULO 4</b> .....   | <b>47</b> |
| <b>SIMULAÇÕES E ANÁLISES DOS RESULTADOS</b> .....                               | <b>47</b> |
| 4.1 – LEITO FIXO CATALÍTICO.....  | 48        |
| 4.2 – MEMBRANA PERMSELETIVA. ....   | 53        |
| 4.2.1 – Influência da Membrana. ....  | 53        |
| 4.2.2 – Remoção de Hidrogênio. ....   | 57        |
| 4.2.2.1 – Efeito da Aplicação de uma Queda de Pressão através da Membrana. .... | 57        |
| 4.2.2.2 – Efeito do Arraste por Inerte do Hidrogênio Permeado. ....             | 61        |
| 4.3 – CONDIÇÕES E CONFIGURAÇÕES DO SISTEMA. ....                                | 65        |
| 4.3.1 – Análise das Condições de Operação. ....                                 | 67        |
| 4.3.1.1 – Temperatura de Admissão. ....   | 67        |
| 4.3.1.2 – Razão molar entre EB e Vapor d’água na Admissão do Reator. ....       | 68        |
| 4.3.1.3 – Velocidade Espacial Mássica Horária. ....                             | 70        |
| 4.3.2 – Análise do Dimensionamento do leito fixo. ....                          | 71        |
| 4.3.2.1 – Diâmetro Interno do Reator.....                                       | 71        |
| 4.3.2.2 – Comprimento do Reator. ....   | 73        |
| 4.3.2.3 – Volume do Reator à Vazão de Alimentação Constante.....                | 75        |
| 4.3.3 – Análise do Dimensionamento da Membrana.....                             | 76        |
| 4.3.3.1 – Espessura da Camada Macroporosa.....                                  | 77        |
| 4.3.3.2 – Espessura da Camada Microporosa. ....                                 | 78        |
| 4.3.3.3 – Espessura da Camada de Metal Denso. ....                              | 79        |
| 4.3.4 – Análise da Espessura da Camada de Gás Estagnado. ....                   | 82        |
| 4.4 – PERFIL DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA MEMBRANA. ....                            | 84        |
| <br>  |           |
| <b>CAPÍTULO 5</b> .....   | <b>87</b> |
| <b>CONCLUSÕES</b> .....   | <b>87</b> |
| 5.1 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS. ....                                      | 89        |
| <br>  |           |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....   | <b>91</b> |

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>APÊNDICE A .....</b>                            | <b>101</b> |
| <b>PREDIÇÕES DAS PROPRIEDADES DO SISTEMA .....</b> | <b>101</b> |
| A1 – COEFICIENTES DE DIFUSÃO.....                  | 101        |
| A2 – ENTALPIA.....                                 | 103        |
| A3 – CAPACIDADES CALORÍFICAS.....                  | 104        |
| A4 – VISCOSIDADE. ....                             | 106        |
| <br>   |            |
| <b>ANEXO A.....</b>                                | <b>115</b> |
| <b>PARÂMETROS CINÉTICOS.....</b>                   | <b>115</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| FIGURA 1.1 – | Estireno: Monômero usado na fabricação de poliestireno.....                            | 3  |
| FIGURA 2.1 – | Esquema simplificado da reação de desidrogenação do etilbenzeno....                    | 12 |
| FIGURA 2.2 – | Exemplo generalizado de um reator de membrana catalítica.....                          | 14 |
| FIGURA 2.3 – | Exemplo generalizado de um reator de leito fixo catalítico envolto em membrana.....    | 15 |
| FIGURA 2.4 – | Funcionamento de uma membrana de metal denso.....                                      | 19 |
| FIGURA 2.5 – | Exemplo de membrana composta permseletiva.....   | 21 |
| FIGURA 3.1 – | Reator multitubular.....   | 32 |
| FIGURA 3.2 – | Geometria da membrana.....   | 33 |
| FIGURA 3.3 – | Camadas de gás estagnado.....  | 37 |
| FIGURA 3.4 – | Diagrama de blocos do programa desenvolvido para simulação do reator com membrana..... | 46 |
| FIGURA 4.1 – | Análise do desempenho de um reator somente com leito fixo catalítico.....              | 51 |
| FIGURA 4.2 – | Perfil molar de hidrogênio ao longo do leito fixo catalítico sem membrana.....         | 51 |
| FIGURA 4.3 – | Perfis de Temperatura e Pressão no leito fixo catalítico sem membrana.....             | 52 |
| FIGURA 4.4 – | Perfil molar de hidrogênio ao longo do leito fixo catalítico com membrana.....         | 55 |

---

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 4.5 – Perfis de Temperatura e Pressão no leito fixo catalítico com membrana.....  | 56 |
| FIGURA 4.6 – Influência da pressão do permeado na conversão de etilbenzeno, para cada pressão na entrada do reator.....            | 58 |
| FIGURA 4.7 – Influência da pressão do permeado na seletividade ao estireno, para cada pressão na entrada do reator.....            | 59 |
| FIGURA 4.8 – Influência da pressão do permeado na produtividade de estireno, para cada pressão na entrada do reator.....           | 60 |
| FIGURA 4.9 – Influência da razão entre a vazão de gás de arraste inerte e a vazão de etilbenzeno na produtividade de estireno..... | 62 |
| FIGURA 4.10 – Perfil de pressão no lado permeado para um razão $N_2/EB$ de 200.....  | 63 |
| FIGURA 4.11 – Perfil molar de hidrogênio no lado da reação para diferentes razões $N_2/EB$ .....                                   | 64 |
| FIGURA 4.12 – Influência da Temperatura de entrada no reator na produtividade de estireno.....                                     | 68 |
| FIGURA 4.13 – Influência da razão VAPOR/EB na produtividade de estireno.....   | 69 |
| FIGURA 4.14 – Influência da Velocidade espacial na produtividade de estireno.....  | 70 |
| FIGURA 4.15 – Influência do diâmetro interno do reator na produtividade de estireno.....   | 72 |
| FIGURA 4.16 – Influência do comprimento do reator na produtividade de estireno.....  | 74 |
| FIGURA 4.17 – Influência do volume do reator na produtividade de estireno.....   | 75 |
| FIGURA 4.18 – Influência da espessura da camada macroporosa na produtividade de estireno.....                                      | 78 |

---

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 4.19 – Influência da espessura da camada microporosa na produtividade de estireno.....                            | 79 |
| FIGURA 4.20 – Influência da espessura da camada de metal denso na produtividade de estireno.....                         | 80 |
| FIGURA 4.21 – Análise da Espessura da Camada de Gás Estagnado no Lado da Reação.....                                     | 83 |
| FIGURA 4.22 – Análise da Espessura da Camada de Gás Estagnado no Lado Permeado.....                                      | 83 |
| FIGURA 4.23 – Perfil de Pressão Parcial de Hidrogênio através das diferentes camadas admitidas no escoamento radial..... | 84 |



## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| TABELA 2.1 – Composição molar típica do estireno bruto.....   | 11  |
| TABELA 4.1 – Condições de operação industrial.....  | 49  |
| TABELA 4.2 – Propriedades do catalisador industrial.....  | 49  |
| TABELA 4.3 – Dimensão do Reator.....  | 49  |
| TABELA 4.4 – Propriedades da membrana e Dimensionamento do lado permeado.....   | 54  |
| TABELA 4.5 – Síntese dos critérios de avaliação do processo para diferentes opções de operação do sistema.....  | 65  |
| TABELA 4.6 – Faixas de condições de operação, configuração do reator e da membrana.....   | 66  |
| TABELA 4.7 – Condições de operação e Dimensionamento do reator e membrana recomendados para desenvolvimento do processo de desidrogenação do etilbenzeno..... | 81  |
| TABELA 7.1 – Volumes atômicos e moleculares difusivos.....  | 103 |
| TABELA 7.2 – Coeficientes para determinação da entalpia de cada reação na desidrogenação catalítica do etilbenzeno.....                                       | 104 |
| TABELA 7.3 – Coeficientes para determinação da capacidade calorífica das 10 (dez) espécies presentes no processo de desidrogenação do etilbenzeno.....        | 105 |
| TABELA 7.4 – Constantes críticas dos compostos utilizados.....  | 107 |
| TABELA 8.1 – Parâmetros da taxa para a cinética de reação proposta.....   | 116 |





## LISTA DE SÍMBOLOS

|                   |   |                       |
|-------------------|---|-----------------------|
| $A_R$             | Área da seção transversal do leito fixo.                              | $m^2$                 |
| $B_o$             | Parâmetro de transporte definido na equação do modelo dusty gás.      | $m^2$                 |
| $c_i$             | Concentração molar da espécie i.                                      | $kmol.m^{-3}$         |
| $(C_p)_m$         | Capacidade calorífica média da mistura.                               | $kJ.kmol^{-1}.K^{-1}$ |
| $C_0$             | Concentração de hidrogênio dissolvido no paládio.                     | $kmol.m^3$            |
| $\sum n_i C_i$    | Termo de contribuição de grupo.                                       | $m.s.K/kg$            |
| $CVR_{EB}$        | Conversão de Etilbenzeno.   | %                     |
| $d_{cat}$         | Diâmetro da partícula do catalisador.                                 | m                     |
| $d_p$             | Diâmetro do poro.   | $\mu m$               |
| $d_p$             | Diâmetro do tubo (Equação 2.8).                                       | m                     |
| $d_h$             | Diâmetro hidráulico do casco.   | m                     |
| $D_{H_2}$         | Difusividade do hidrogênio no paládio.                                | $m^2.s^{-1}$          |
| $D_{ik}^e$        | Difusividade efetiva de Knudsen da espécie i.                         | $m^2.s^{-1}$          |
| $D_{ij}^k$        | Coefficiente de difusão binária da espécie i em j.                    | $m^2.s^{-1}$          |
| $D$               | Coefficiente de difusão multicomponente.                              | $m^2.s^{-1}$          |
| $\frac{dW_i}{dz}$ | Força motriz para o processo de transferência de massa (Equação 2.3). |                       |
| $F_p^\circ$       | Fator de correção de polaridade da mistura.                           | -                     |

|                  |  |  |
|------------------|--|--|
| $F_Q^o$          | Fator de correção do efeito quântico da mistura.                               | -                                      |
| $\Delta H_{R,j}$ | Entalpia da reação $j$ , $j = 1 - 6$ .   | $\text{kJ.kmol}^{-1}$                  |
| $J_i$            | Fluxo molar através da membrana das espécies $i$ .                             | $\text{kmol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$     |
| $J_{i,z}$        | Fluxo de massa de $i$ na direção $Z$ em relação ao sistema.                    | $\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$       |
| $k$              | Representa opção de R ou P, lado da reação e permeado respectivamente.         |  |
| $k_c$            | Coeficiente de transferência de massa.   | $\text{m.s}^{-1}$                      |
| $M_i$            | Massa molar da espécie $i$ .   | $\text{kg.kmol}^{-1}$                  |
| $M_m$            | Massa molar da mistura.  | $\text{kg/kmol}$                       |
| $\dot{n}_{tot}$  | Vazão molar total.   | $\text{kmol.m}^{-3}$                   |
| $P_i$            | Pressão parcial de $i = \text{EB, ST, H}_2, \text{MET, ET, CO, H}_2\text{O}$ . | Pa                                     |
| $P_T$            | Pressão total no reator – leito fixo.  | Pa                                     |
| $P$              | Pressão da mistura gasosa.   | Pa*                                    |
| $P_{ci}$         | Pressão crítica da espécie $i$ .   | bar**                                  |
| $P_{cm}$         | Pressão crítica da mistura.  | bar                                    |
| $P_0$            | Pressão padrão.  | $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$         |
| $(P)_{m1}$       | Pressão parcial do $\text{H}_2$ na parede da membrana do lado da reação.       | Pa                                     |
| $(P)_{m2}$       | Pressão parcial do $\text{H}_2$ na parede da membrana do lado permeado.        | Pa                                     |
| $PDT_{ST}$       | Produtividade de Estireno.   | %                                      |
| $r_j$            | Taxa da reação $j$ .   | $\text{kmol.kgcat}^{-1}.\text{s}^{-1}$ |
| $r$              | Coordenada radial  | m                                      |
| $r_p$            | Raio da partícula catalítica.  | m                                      |
| $R_I$            | Raio interno (Lado da reação).   | m                                      |
| $R_E$            | Raio externo ( $R_I + \text{Espessura da membrana}$ ).                         | m                                      |

|            |  |   |
|------------|--|---|
| $R_S$      | Raio total do reator ( $R_E +$ diâmetro hidráulico do casco).  | m   |
| $\Re$      | Constante dos gases.   | $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
| $SLT_{ST}$ | Seletividade ao Estireno.  | %   |
| $T$        | Temperatura no reator.   | K   |
| $T_{ci}$   | Temperatura crítica da espécie i.  | K   |
| $T_{cm}$   | Temperatura crítica da mistura.  | K   |
| $T_r$      | Temperatura reduzida = $T/T_c$ .   | -   |
| $u$        | Velocidade do fluído.  | $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$                                      |
| $v^k$      | Velocidade do gás no meio, k = Retentato , Permeado  | $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$                                      |
| $V_c$      | Volume crítico.  | $\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$                                 |
| $V$        | Volumes atômicos difusivos.  | $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$                                 |
| $w_i$      | Fração mássica.  | -   |
| $x$        | Comprimento da superfície do tubo no qual o processo de transferência de massa ocorre (Equação 2.8). | m   |
| $y_j$      | Fração molar do componente j.  | -   |
| $Z_c$      | Fator de compressão crítico.   | -   |
| $z$        | Coordenada axial.  | m   |

\* Exceto para cálculo de  $D_{AB}$ , onde sua unidade é atm.

\*\* Exceto para predição da viscosidade de não-hidrocarbonetos puros polares e hidrocarbonetos puros a baixa pressão, onde sua unidade é Pa.

## LETRAS GREGAS

|                 |   |                       |
|-----------------|---|-----------------------|
| $\delta$        | Espessura da camada de gás estagnado.   | m                     |
| $\varepsilon_b$ | Porosidade do leito fixo.               | -                     |
| $\varepsilon$   | Porosidade da membrana.                 | -                     |
| $\eta$          | Viscosidade dinâmica.                   | Pa.s***               |
| $\nu$           | Coefficiente da espécie na equação.     | -                     |
| $\mu$           | Momento dipolar.                        | debye                 |
| $\mu_r$         | Momento dipolar reduzido.               | debye                 |
| $\rho$          | Concentração mássica (Equação 2.3)      | kg.m <sup>-3</sup>    |
| $\rho_b$        | Densidade do catalisador no leito fixo. | kgcat.m <sup>-3</sup> |
| $\rho_m$        | Densidade da mistura gasosa.            | kg.m <sup>-3</sup>    |
| $\tau$          | Tortuosidade da membrana.               | -                     |

\*\*\* Exceto para predição da viscosidade de não-hidrocarbonetos puros apolares e hidrocarbonetos puros a baixa pressão, onde sua unidade é cP.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Atualmente é de grande interesse para a indústria a integração entre reação e separação dos componentes, visto que o custo associado a esta integração pode gerar uma grande economia ao processo. Acoplado a isto, a procura por altas conversões, melhores seletividades e produtividades, despertam a necessidade do desenvolvimento de novas configurações nos reatores, dando a estes multifuncionalidade.

Os reatores catalíticos envoltos em membrana possuem esta característica multifuncional e são bastante utilizados nos processos onde há necessidade de remoção de produtos indesejados, diminuindo a presença de reações secundárias e reversas (ARMOR, 1992).

As características mais importantes das membranas são a seletividade e permeabilidade, as quais dependem de diversos fatores, como: a configuração das camadas da membrana, a estrutura dos poros, a temperatura do processo, o peso molecular dos componentes e os diferentes mecanismos de transporte através da membrana.

Na literatura, há três diferentes tipos de membranas propostas: membranas de metal denso (ex. Paládio), membranas porosas (ex. Alumina, zirconia), e membranas compostas (ex. metal/aço inoxidável, metal/alumina) (HERMANN et al., 1997).

As membranas porosas são bastante permeáveis, mas o tamanho dos seus poros não garante um peneiramento molecular adequado para a separação dos componentes. Já as membranas densas têm a grande vantagem de serem seletivas, como as membranas de paládio que oferecem permeabilidade somente a hidrogênio, contudo, sua aplicação comercial é limitada pelo seu alto custo e baixa permeabilidade. Estuda-se então, neste trabalho, uma configuração de membranas com camadas que permitam associar a permeabilidade das membranas porosas e a seletividade das membranas de metal denso, ou seja, propõe-se uma membrana composta.

Uma importante aplicação dos reatores acoplados a membranas compostas são as reações de desidrogenação. Neste trabalho optou-se pela análise e simulação desta configuração de reator, na reação de desidrogenação do etilbenzeno, como citado a seguir.

### 1.1 – APLICAÇÃO INDUSTRIAL.

A demanda de produção mundial de Estireno (Figura 1.1), importante monômero na fabricação de termoplásticos e borrachas sintéticas, vem aumentando significativamente nas últimas décadas. Em 1996, Mac Dougall indicou [revista *Hydrocarbon Processing* (abril/1996)] que o consumo crescia de 5 a 6% anualmente, prevendo uma demanda de 20 milhões de toneladas/ano em 2000. Este cenário ascendente é resultado da característica reciclável do poliestireno comparado a outros termoplásticos, sendo então, por questões ambientais, uma tendência natural o aumento na demanda do mesmo.

Cerca de 90 % da produção de estireno é baseada na desidrogenação catalítica do etilbenzeno. Esta reação é reversível e endotérmica, sendo a conversão máxima do etilbenzeno em condições reais de processo, limitada pelo equilíbrio termodinâmico a cerca de 45 % (WU e LIU, 1992).

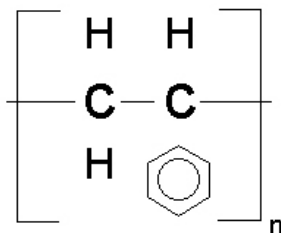


FIGURA 1.1 – Estireno – Monômero usado na fabricação de poliestireno.

A alteração do equilíbrio termodinâmico do processo pode ser obtida pela remoção do hidrogênio do meio reacional, pois conduziria a uma diminuição tanto da taxa de reação reversível de produção de estireno quanto das taxas das reações secundárias indesejáveis. Para promover esta remoção, deve-se estabelecer um gradiente de potencial químico de hidrogênio através da membrana. Vários autores, tais como Assubumrungrat et al. (2002) e Hermann et al. (1997), propuseram diferentes opções para se estabelecer este gradiente, tais como: o uso de um gás de arraste inerte para remover o hidrogênio permeado, a aplicação de uma pressão diferencial através da membrana ou a oxidação do hidrogênio permeado. Todos estes métodos decrescem a pressão parcial do hidrogênio no lado permeado estabelecendo assim o gradiente de potencial químico através da membrana.

Como citado, devido a desidrogenação do etilbenzeno para produção de estireno ser uma rota de grande aceitação industrial, e também devido a grande importância do estireno como monômero na fabricação de termoplásticos, será estudado neste trabalho a desidrogenação catalítica do etilbenzeno visando um aumento da sua produtividade pela remoção do hidrogênio do meio reacional.

## 1.2 – OBJETIVOS.

O presente trabalho objetiva modelar e simular o comportamento das variáveis de processo de um reator de leito fixo catalítico envolto em membrana permseletiva, operando em estado estacionário.

Na simulação, propõe-se descrever os perfis de concentração, temperatura e pressão ao longo de todo o reator. Pretende-se também, analisar a influência da membrana acoplada ao reator com leito fixo catalítico, comparando-o com um reator com leito fixo convencional. A análise dos resultados da simulação será realizada utilizando critérios de produtividade do reator.

A influência de cada parâmetro do processo será estudada objetivando a determinação das melhores condições para desenvolvimento do mesmo. Diversos fatores de dimensionamento da membrana e do reator serão analisados, buscando melhoria na produtividade do processo. Cada análise será desenvolvida procurando atender a todas as restrições do processo, tanto nas condições adequadas para a reação, quanto na disponibilidade de material no mercado.

Para a simulação, foi desenvolvido um código em linguagem FORTRAN 95 utilizando o *software* Salford Plato IDE 2.0, versão licenciada disponibilizada pela UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Apesar deste código ter sido desenvolvido apenas para simular o processo de desidrogenação do etilbenzeno em um reator com leito fixo catalítico envolto em membrana composta permseletiva, este poderá permitir analisar qualquer processo de desidrogenação, sendo para isto, necessário proceder-se com pequenas alterações para adequação ao modelo cinético do novo processo.



### 1.3 – ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.

Mediante a descrição do objetivo do trabalho, será apresentada no Capítulo 2 uma revisão da literatura abordando inicialmente as reações catalíticas e em específico a desidrogenação do etilbenzeno. Serão descritas as configurações dos reatores e das membranas estudadas até hoje na literatura. Por último, um breve relato sobre os principais modelos matemáticos utilizados para modelagem de reatores catalíticos com membrana, levando-se em consideração os diferentes mecanismos de transporte que acontecem no reator e nas camadas da membrana.

No Capítulo 3 será apresentada a modelagem matemática proposta, descrevendo os perfis de concentração, temperatura e pressão axiais e radiais. Este capítulo apresentará também o modelo cinético proposto, os métodos de predições das propriedades do sistema, os métodos numéricos utilizados neste trabalho e a diagramação do código desenvolvido para a simulação do processo.

No Capítulo 4 serão discutidas as simulações, analisando a influência da membrana, das condições de operação e do dimensionamento do reator e da membrana no processo.

O Capítulo 5 apresentará os resultados conclusivos das simulações, procurando sintetizar as análises para vislumbrar as condições ideais para o processo.

Finalizando, cita-se uma relação de todo o material de pesquisa utilizado para o desenvolvimento do trabalho.



## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

Neste capítulo será apresentada uma revisão dos assuntos abordados neste trabalho. Inicialmente, um breve tópico sobre as reações catalíticas e em especial, o processo de desidrogenação do etilbenzeno, seguido por um resumo das principais configurações de reatores e membranas disponíveis hoje no mercado. Posteriormente serão descritos os modelos matemáticos mais utilizados para descrever os diferentes mecanismos de transporte de massa ao longo de todo o reator no processo de desidrogenação catalítica do etilbenzeno.

#### **2.1 – CATÁLISE.**

A catálise ou reação catalítica representa a mudança da velocidade de uma reação química devido à adição de um catalisador. Mesmo alterando a velocidade da reação, um catalisador não pode mudar o equilíbrio termodinâmico do processo, porém ele pode facilitar a aproximação deste equilíbrio com respeito à reação desejada e ao mesmo tempo não influenciando nas reações indesejáveis. Esta característica do catalisador reflete a seletividade do processo a reação desejada.

A catálise pode ser classificada em homogênea ou heterogênea. Na indústria são mais comuns os processos que envolvem reações catalíticas heterogêneas. Em 1964 estimou-se que 18 % das vendas de produtos por atacado nos Estados Unidos envolvia tecnologia catalítica, sendo um processo catalítico comercialmente significativo a desidrogenação do etilbenzeno (HILL, 1977).

Em uma reação catalítica heterogênea ocorrem vários processos físicos e químicos. Segundo Hougen e Watson (1947) citado por Hill (1977), estes processos ocorrem em escala molecular na seguinte ordem:

1 – Transferência de massa dos reagentes, do seio do fluido para a superfície externa da partícula catalítica;

2 – Difusão molecular e/ou de Knudsen dos reagentes da superfície externa da partícula catalítica para o interior da estrutura porosa;

3 – Quimissorção de pelo menos um dos reagentes na superfície catalítica;

4 – Reação na superfície da partícula catalítica;

5 – Dessorção das espécies adsorvidas na superfície da partícula catalítica;

6 – Transferência dos produtos de dentro do poro da partícula catalítica para sua superfície externa por difusão molecular e/ou de Knudsen;

7 – Transferência de massa dos produtos, da superfície externa da partícula catalítica para o seio do fluido.

A velocidade mássica do fluido, o tamanho da partícula catalítica e o tamanho da partícula reagente são os fatores pertinentes nos processos, influenciando na velocidade de cada etapa citada acima.

Outro fator determinante nos processos que envolvem catálises é a possibilidade da perda da função dos catalisadores pela formação de coque, o que segundo

Rangel et. al. (2003) é sua principal causa de desativação. O coque formado pode envenenar os sítios ativos ou bloquear seu acesso. Por outro lado, a remoção do coque pode degradar permanentemente os catalisadores por sinterização. Dessa forma, nestes processos faz-se necessário o uso de catalisadores que sejam resistentes ao coque ou devem-se estabelecer condições de reação que minimizem a sua formação.

### 2.1.1 – Desidrogenação Catalítica do Etilbenzeno.

As reações que envolvem desidrogenação são comumente utilizadas na produção de compostos orgânicos leves e pesados. Os processos de desidrogenação são endotérmicos, necessitando de alta temperatura para a obtenção de boas conversões e são restritos a boas condições de estabilidade térmica dos reagentes e dos produtos. Em geral, a desidrogenação catalítica pode ser dividida da seguinte forma:

- Produtos de boa aceitação em uma mistura complexa de compostos;

Ex.: Mistura de olefinas obtidas a partir da desidrogenação de alcanos aplicados a obtenção de detergentes alquilados.

- Sistemas insaturados;

Ex.: Conversão do benzeno para bis-fenol ou etilbenzeno para estireno.

- Obtenção de produtos específicos;

Ex.: Conversão de metanol ou etanol para formaldeído ou acetaldeído, respectivamente.

- A formação de produto é limitado;

Ex.: Conversão de butano ou buteno em butadieno.

Como citado, uma das rotas para produção de estireno é a desidrogenação catalítica do etilbenzeno. Segundo Hermann et al. (1997), 90 % da sua produção é alcançada por esta rota química. O processo industrial ocorre a uma temperatura de 823-923 K, sendo esta controlada para evitar stress térmico que acarretaria em dano ao catalisador ou na perda de seletividade pela formação de coque (HERMANN et al., 1997). A pressão de operação é normalmente atmosférica ou subatmosférica, e na presença de um catalisador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em proporção com outros óxidos metálicos. É também comum na indústria, que na reação de desidrogenação do etilbenzeno haja um grande excesso de vapor d'água, sendo que nos últimos anos decresceu bastante a razão entre o vapor d'água e etilbenzeno na alimentação do reator, chegando a baixar de 20 para 6, isto se deve essencialmente a modificações na composição do catalisador (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995).

No Brasil, o estireno é produzido pela Cia. Brasileira de Estireno – CBE, INNOVA e Estireno do Nordeste S/A – EDN, sendo que todos utilizam o processo de desidrogenação do etilbenzeno (BARCZA, 2007), obtendo uma capacidade instalada de produção em torno de 440.000 t/ano. Este processo envolve duas técnicas diferentes: procedimento adiabático e isotérmico.

O procedimento mais usado é o adiabático, onde a alimentação de etilbenzeno é pré-aquecida a cerca de 925 K, diretamente com vapor, sob vácuo. Introduce-se então o etilbenzeno em uma série de dois reatores do tipo leito fixo catalítico com óxidos metálicos. O primeiro opera sob vácuo e o segundo com pressão positiva. Já no processo isotérmico o etilbenzeno é pré-aquecido a 1023 K sendo então introduzido em um reator multitubular. Em ambos os processos o efluente sai do reator passando para as fases de separação e purificação. Devido à grande tendência do estireno a polimerizar a pressão normal, as operações de separação e purificação são realizadas a vácuo, usando inibidores de polimerização.

Na Tabela 2.1 é apresentada a composição molar típica do estireno bruto efluente dos processos descritos acima.

TABELA 2.1 – Composição molar típica do estireno bruto.

| <b>ESPÉCIE</b>     | <b>PONTO DE EBULIÇÃO<br/>NORMAL (K)</b> | <b>COMPOSIÇÃO<br/>MOLAR (%)</b> |
|--------------------|---|---------------------------------|
| <b>Benzeno</b>     | 353,25                                  | 1,0                             |
| <b>Tolueno</b>     | 383,15                                  | 2,0                             |
| <b>Etilbenzeno</b> | 409,15                                  | 32,0                            |
| <b>Estireno</b>    | 418,15                                  | 64,0                            |
| <b>Outros</b>      | -                                       | 1,0                             |

Observando a Tabela 2.1 pode-se concluir que benzeno e tolueno são inicialmente retirados da mistura com muita facilidade através de uma destilação simples. Já o estireno e etilbenzeno apresentam pontos de ebulição semelhantes, requerendo para uma separação eficiente, colunas a vácuo que possuam entre 70 e 100 pratos (BARCZA, 2007).

Para diminuir os custos relacionados a todo este processo de separação e purificação, que são comuns industrialmente após a produção de estireno, alguns autores (ABDALLA and ELNASHAIE, 1994, HERMANN et al., 1997, ASSUBUMRUNGRAT et al., 2002, KUMAR et al., 2006) buscaram analisar a reação de desidrogenação estudando formas alternativas de obtenção do estireno com pureza adequada para fins comerciais.

Lee (1973) publicou um trabalho de grande importância industrial discutindo aspectos relevantes das características dos catalisadores industriais, porém ele não apresentou um modelo cinético para a reação de desidrogenação do etilbenzeno. Foram Shell e Crowe (1969) que analisaram esta reação, sugerindo um modelo cinético no qual consideraram a reação principal de conversão do etilbenzeno a estireno e cinco reações secundárias para os produtos mais tipicamente presentes no processo, descartando reações menores de produção de etano, propano e propileno. Este modelo é até hoje utilizado em simulações da desidrogenação do etilbenzeno (SHEPPARD e MAIER, 1986, HERMANN et al., 1997, ASSABUMRUNGRAT et al., 2002, KUMAR et al., 2006).

A FIGURA 2.1 mostra um esquema simplificado desta reação de desidrogenação, segundo modelo cinético proposto por Shell e Crowe (1969).

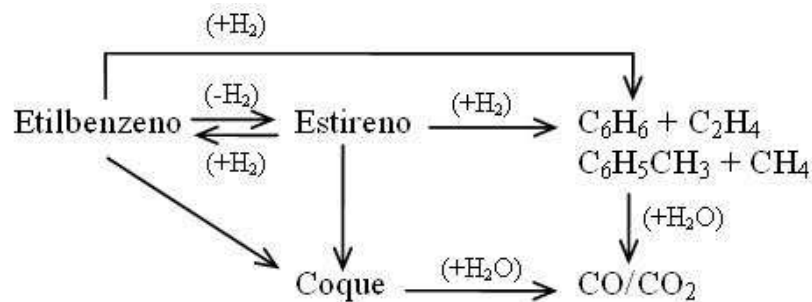


FIGURA 2.1 – Esquema simplificado da reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Todas as reações apresentadas na Figura 2.1 são teoricamente reversíveis e atingem o equilíbrio em um tempo de contato infinito (WU e LIU, 1992), porém sendo as reações secundárias bem mais lentas que a principal (SHEPPARD e MAIER, 1986), para efeito da simulação, deve-se considerar somente a reação principal como reversível, pois o tempo de residência do processo não é suficiente para serem consideradas as reversibilidades das reações secundárias. Observa-se pela Figura 2.1 que tanto a reação reversível quanto as reações de produção de Benzeno, Tolueno, Etileno e Metano, podem ser inibidas com a remoção do Hidrogênio presente no meio reativo.

As condições de operação deste processo de desidrogenação possuem faixas de atuação restritas tanto pela reação quanto pela resistência do material da membrana e do catalisador. A influência de cada condição de operação juntamente com as faixas de atuação de cada condição são fatores importantes, sendo estes objetos de estudo do Capítulo 4 do presente trabalho.

Tendo em vista a possibilidade de, através de uma mudança na configuração do reator, poder-se diminuir custos associados a um segundo processo para purificação do estireno produzido e também visando aumentar a produtividade do mesmo, torna-se importante o estudo das configurações de reatores existentes na literatura.



## 2.2 – CONFIGURAÇÕES DE REATORES.

Vários fatores devem ser considerados na seleção da configuração física e modo de operação do reator, de forma a permitir a este a execução adequada de uma tarefa.

Neste tópico serão estudadas algumas configurações de reatores determinando sua utilidade no âmbito geral das reações químicas.

### 2.2.1 – Reatores de Leito Fixo Catalítico.

Uma variável muito importante para o desempenho deste tipo de reator é o volume do leito fixo. Seleciona-se este volume primariamente pela vazão de alimentação do reagente e o tempo de residência no reator necessário para que a reação se processe. Mas, para dimensionar completamente este leito, deve-se considerar uma razão entre o comprimento e o diâmetro do leito, a qual é estabelecida de acordo com alguns fatores. Altas razões reduzem o efeito da dispersão axial canalizando o fluxo, e pode também aumentar a taxa de transferência de massa pelo aumento da velocidade do fluido. Contudo, pode causar um efeito negativo, obtendo uma grande queda de pressão no fluido, requerendo ao processo mais energia para bombear o fluido através do leito fixo (KING, 1980).

Esta configuração de reator já foi utilizada para simulação da desidrogenação do etilbenzeno para estireno (ELNASHAIE et al., 1993) apresentando conversões de etilbenzeno boas (47,45 %) considerando as limitações de equilíbrio termodinâmico impostas pelo processo, como mencionado no Tópico 1.1 deste trabalho.

### 2.2.2 – Reatores de Membrana Catalítica.

Outra configuração de reator importante para as reações catalíticas são os reatores de membrana catalítica. Usados normalmente em processos de separação quando deseja-se retirar do meio reacional uma espécie indesejável à reação.

Como pode-se observar na Figura 2.2, neste tipo de reator o processo é conduzido admitindo-se a mistura reagente no reator, forçando-o a permear a membrana através do estabelecimento de um gradiente de pressão ou concentração através da membrana. A reação se processa na membrana, pois o catalisador encontra-se impregnado na mesma. Tipicamente utiliza-se um gás de arraste inerte para se estabelecer o gradiente através da membrana, como na simulação da desidrogenação do n-butano, efetuada por Gobina e Hughes (1996).

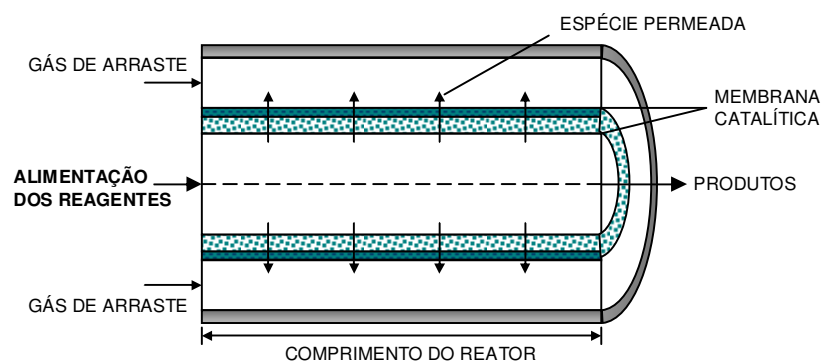


FIGURA 2.2 – Exemplo generalizado de um reator de membrana catalítica.

Nesta simulação, o uso de um reator de membrana catalítica, proporcionou ao processo uma conversão de n-butano em torno de 40 %, bastante superior a conversão no processo com reator de leito fixo catalítico (5,16 %), limitada pelo equilíbrio termodinâmico do processo.

Como o desempenho de um reator com membrana mostrou-se superior ao reator com leito fixo convencional (GOBINA e HUGHES, 1996, YANG et al., 1995) no processo de desidrogenação, é imprescindível um estudo mais detalhado das características da membrana, o que será discutido no Tópico 2.3. Conclui-se também que, com o resultado apresentado, a proposta de outras configurações de reatores de membranas, seria um interessante tópico a ser abordado, como será visto a seguir.

### 2.2.3 – Reatores de Leito Fixo Catalítico Envolto em Membrana.

Com o intuito de maximizar a remoção do hidrogênio do meio reacional e minimizar a perda de reagente, alguns autores, sendo os mais importantes Quicker et al., (2000) e Hermann et al. (1997), propuseram uma nova configuração de reator, associando leito fixo catalítico e uma membrana, como visualizado na Figura 2.3.

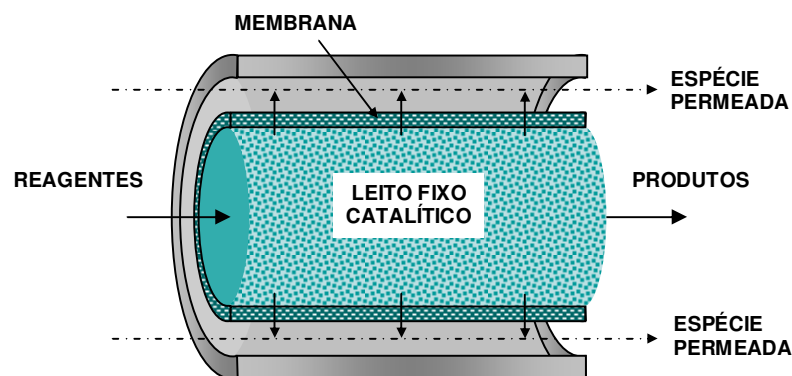


FIGURA 2.3 – Exemplo generalizado de um reator de leito fixo catalítico envolto em membrana.

Estes autores analisaram esta configuração de reator na desidrogenação catalítica de etilbenzeno, procurando avaliar se a presença de dois estágios acoplados garante uma melhoria no desempenho do reator.

Como primeiro estágio tem-se a reação no leito fixo catalítico responsável por garantir que o etilbenzeno seja suficientemente convertido em estireno, então seguindo o produto para o segundo estágio (membrana) responsável por alterar o equilíbrio termodinâmico retirando o hidrogênio produzido na reação, suprimindo assim a ocorrência da reversibilidade da reação de desidrogenação do etilbenzeno e de reações secundárias indesejáveis ao processo.

Nesta configuração de reator, Bitter (1986) apresentou nas mesmas condições do processo de desidrogenação industrial, uma conversão de 65,2 % de etilbenzeno, o que corresponde a um aumento significativo na conversão, comparada a da operação em leito fixo convencional (50,7 %). Estes resultados foram alcançados para uma mesma seletividade a estireno (94 %), sendo assim, esta configuração do reator mostrou-se efetiva para este tipo de processo.

### 2.3 – MEMBRANAS.

Como já mencionado, processos de catálise heterogênea apresentam desempenho maior em reatores com presença de membrana, porém poucos estudos foram feitos neste âmbito de pesquisa. A maior parte da literatura publicada em reatores de membrana envolve sistemas biológicos, devido às técnicas de imobilização de enzimas estarem altamente desenvolvidas e também porque membranas são o ambiente natural para muitas enzimas.

Nos processos de catálise heterogênea, a função da membrana está associada não só a separação dos produtos, mas também a suportar o catalisador. Num contexto geral, a permeabilidade da membrana e a taxa de reação do meio controlam o desempenho

do reator. Esta permeabilidade é uma característica dada à membrana de acordo com sua configuração, ou seja, de acordo com a disposição dos diferentes tipos de camadas que compõe a membrana.

Para a reação de desidrogenação a altas temperaturas, três diferentes tipos de membranas foram propostas segundo a literatura: membranas porosas (ex. Alumina), membranas de metal denso (ex. Pd), e membranas compostas (ex. Metal/Aço inoxidável).

Na maioria dos estudos prévios na aplicação de reatores com membrana na desidrogenação catalítica do etilbenzeno, foram utilizadas membranas cerâmicas de ultrafiltração (BITTER, 1988). Abdalla e Elnashaie (1994) foram os primeiros a reportar resultados da simulação em reatores de membranas compostas de Pd/Cerâmica, seguidos por Gobina et al. (1995). Assabumrungrat et al. (2002) observaram a eficácia do uso de uma membrana composta de paládio suportada em aço inoxidável, simulando-a com o catalisador empacotado entre a membrana de paládio e o suporte de aço inoxidável. Mais recentemente Kumar et al. (2006) analisaram um reator com membrana composta de paládio e filme microporoso de vidro, suportados em uma camada porosa inorgânica.

### 2.3.1 – Membranas Porosas.

As membranas porosas podem ser divididas em três tipos dependendo do diâmetro de seus poros: as macroporosas ( $d_p > 50$  nm), as mesoporosas ( $50 > d_p > 2$  nm) e as microporosas ( $d_p < 2$  nm) (DIXON, 2003). As macroporosas são usadas como suporte às membranas compostas, não proporcionam separação, podendo citar a  $\alpha$ -alumina como exemplo. As membranas mesoporosas, como o vidro poroso do tipo vycor, tem baixa seletividade mais alta permeabilidade. Já as membranas microporosas por terem tamanho de poros muito pequenos, garantem alto potencial de peneiramento molecular com elevados fatores de separação. As zeolitas e sílica porosa são alguns exemplos comuns utilizados na

literatura (DIXON, 2003), estas são estáveis a altas temperaturas e resistentes a ataques químicos (KUMAR et al., 2006).

Mesmo com boas permeabilidades e fatores de separação elevados, este tipo de membrana não é seletiva a uma espécie do processo. Todas as espécies têm pré-disposição a permear a membrana, principalmente as espécies com baixa massa molar, sendo assim, neste tipo de membrana há a possibilidade de perda de reagente ou até mesmo do produto desejado na operação pela permeação destes pela membrana.

Para evitar esta perda, um tipo diferente de membrana deve ser utilizado: as membranas de metal denso, pois estas são permeáveis e seletivas a somente uma espécie presente no meio reacional.

### **2.3.2 – Membranas de Metal Denso.**

Como discutido no tópico anterior, apesar da alta permeabilidade proporcionada pelas membranas porosas, este tipo de membrana não fornece uma boa seletividade ao produto que se deseja remover da reação, sendo então removidos indesejavelmente outros produtos da reação. Para fornecer esta seletividade, utilizam-se as membranas de metal denso, que como mencionado na literatura (ASSABUMRUNGRAT et al., 2002) propiciam seletividade a espécies específicas.

A Figura 2.4 exemplifica o funcionamento de uma membrana de metal denso, mostrando permseletividade somente as esferas menores. Para as reações de desidrogenação, segundo Zaman e Chakma (1994), o metal mais utilizado é o paládio que desempenha este papel permseletivo ao hidrogênio.

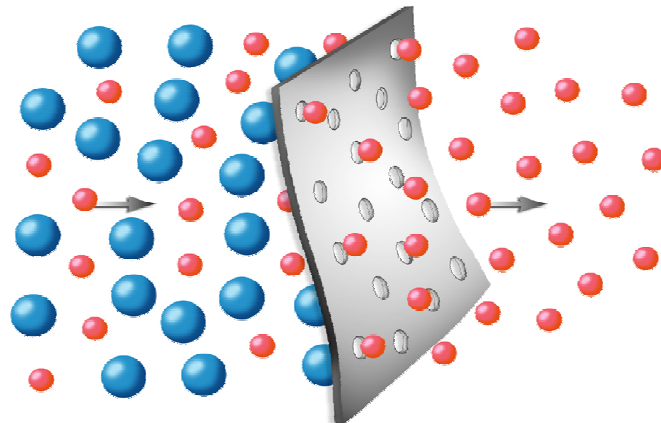


FIGURA 2.4 – Funcionamento de uma membrana de metal denso.

A permeação do hidrogênio através desta membrana densa de paládio é um processo complexo que envolve três etapas (SHU et al., 1991):

- 1 – Uma quimissorção dissociativa reversível de hidrogênio na superfície da membrana;
- 2 – Uma dissolução reversível da superfície atômica do hidrogênio nas camadas do metal;
- 3 – Uma difusão do hidrogênio atômico na membrana.

Dentre estas etapas, a difusão é a etapa limitante do processo. Este tipo de mecanismo de transferência de massa está presente não só nas etapas de permeação do hidrogênio pela membrana de paládio, mas em cada um dos diversos modelos que descrevem o processo de desidrogenação catalítica. Sendo assim, é imprescindível o estudo destes modelos, como será feito no Tópico 2.4.

Segundo Itoh (1987b), no processo de desidrogenação, a remoção eficiente do hidrogênio presente no meio, garante em um reator de membrana de paládio uma conversão

de 99,7 %, bem superior aos valores obtidos por Cavani e Trifirò (1995) em um reator de membrana poroso (66 %). Gobina et. al. (1995) citaram que apesar da seletividade a hidrogênio, as membranas densas têm a grande desvantagem de terem alto custo e baixa permeabilidade, tornando-a um inconveniente ao orçamento do projeto e abrindo precedente ao estudo de novos tipos de membranas, como as membranas compostas.

### 2.3.3 – Membranas Compostas.

As necessidades de minimização da perda de reagente no uso de uma membrana porosa e da redução de custo associada ao uso de membranas de metal denso levaram ao estudo de um modelo com diferentes camadas de membrana, associando a função de cada tipo destes tipos de membrana e evitando seus inconvenientes.

As membranas compostas combinam a alta seletividade das membranas densas, e a alta permeabilidade do suporte poroso. Então, para aumentar a conversão do etilbenzeno no processo de produção de estireno, vários autores (MOHAN e GOVIND, 1988a-b, WU e LIU, 1992, TISCARENO-LECHUGA et al., 1993, ABDALLA e ELNASHAIE, 1994, GOBINA et al., 1995, HERMANN et al., 1997, ASSABUMRUNGRAT et al., 2002, KUMAR et al., 2006) sugeriram o uso de membranas compostas com diferentes configurações, para remover o hidrogênio da reação suprimindo as reações indesejáveis.

Na Figura 2.5 é apresentada uma configuração de membrana composta, proposta por Hermann et al. (1997) e mais recentemente por Kumar et al. (2006). Nesta configuração, observam-se duas camadas porosas, uma macroporosa proporcionando suporte e permeabilidade e outra microporosa responsável pelo peneiramento molecular. No final da membrana composta, pode-se observar (Figura 2.5), uma fina camada de metal denso, a qual garantirá à membrana seletividade ao componente específico que se queira permear.





FIGURA 2.5 – Exemplo de membrana composta permeável.

Existem várias opções de material poroso para o suporte, como citado no Tópico 2.3.1. Porém, do ponto de vista prático, o uso do aço inoxidável como suporte poroso é mais promissor que cerâmica, como aconselha Shu et. al. (1995), pois sua fixação é facilmente obtida por tecnologia convencional e possui característica estrutural claramente superior. Anteriormente, a técnica de chapeamento eletrolítico desenvolvida por Mardilovich et. al. (1998) era utilizada para preparação da membrana de paládio no suporte de aço inoxidável. Atualmente, uma técnica de deposição multicamada bi-metálica desenvolvida por Ayturk et. al. (2006) que aumentou a estabilidade térmica da membrana a temperaturas superiores a 873 K, a qual é a temperatura padrão de operação para a desidrogenação do etilbenzeno, indica ser mais promissora. Das membranas compostas desenvolvidas até hoje na literatura, a mais fina já sintetizada foi de 11,7  $\mu\text{m}$  de espessura total, utilizando substrato de aço inoxidável poroso disponível comercialmente (MA et al., 2004).

Na simulação do processo de desidrogenação do etilbenzeno em reatores utilizando este tipo de membrana, Hermann et al. (1997) obtiveram a 893,15 K sobre condições isotérmicas, um aumento absoluto de conversão de etilbenzeno em torno de 30 %

com 95,8 % de seletividade a estireno, através do aumento da pressão do lado da reação de 100,0 para 250,0 kPa. Kumar et al. (2006), simulando na mesma configuração a 120,0 kPa no lado da reação, também em condição isotérmica (913 K), obteve uma conversão de etilbenzeno de 89,16 % com 89,99 % de seletividade a estireno.

A partir dos resultados de vários trabalhos citados nesta revisão, mostra-se evidente a importância do uso de membranas compostas de paládio em processos de desidrogenação, sendo objeto de estudo do presente trabalho a modelagem e simulação desta configuração do sistema, acoplando reator e membrana, em diferentes condições de operação. Será feita uma análise do desempenho do processo em regime adiabático, levando-se em conta os diferentes mecanismos de transporte de transferência de massa envolvidos no sistema.

#### 2.4 – MODELOS MATEMÁTICOS.

A análise do desempenho do processo é normalmente desenvolvida a partir de uma série de etapas que levarão a uma maior compreensão descritiva do mesmo identificando quais são as variáveis mais relevantes do processo, conduzindo em uma base mais segura para a implementação de uma unidade de grande escala. Estas etapas compreendem o que se denomina *modelo* do sistema.

Para desenvolvimento de tal modelo é imprescindível o conhecimento de todas as informações físicas e químicas, leis da conservação e expressões das taxas que envolvem o processo, esperando assim soluções matemáticas apropriadas que relatem a dependência das variáveis de processo a uma ou mais variáveis independentes.

Já foram utilizados na literatura vários modelos matemáticos para descrever o comportamento de reatores com membrana, como nos estudos apresentado por Mohan e Govind (1988a-b) e Itoh (1987a). Nestes, a análise do desempenho do reator associada a altas conversões do reagente foi detalhadamente estudada em várias situações. Contudo, o

estudo da conversão não garante necessariamente que houve melhoria no desempenho do reator, pois a reação primária não é única no processo. A seletividade à espécie requerida é também primordial para análise de desempenho. Sendo assim, a modelagem matemática de diferentes configurações do reator propiciou a Assabumrungrat et al. (2002) e Kumar et al. (2006), através do enfoque das análises na produtividade do processo, realizar um estudo mais completo do desempenho de reatores com membrana.

Diferentes fenômenos de transferência de momento, massa e calor estão envolvidos na operação de reatores catalíticos envoltos com membrana. Sendo assim, diferentes formas de modelagem são encontradas na literatura tanto para o leito fixo como para as membranas, dependendo das características do leito, da membrana e condições operacionais.

O transporte de massa de fluidos através de um meio sólido poroso, como um leito fixo ou membrana, acontece pelo movimento do soluto, que pode ser por difusão de uma parte do fluido a outra, em virtude de um gradiente de concentração, ou de uma diferença de pressão.

A seguir serão abordados alguns dos principais modelos encontrados na literatura para modelagem de reatores catalíticos com membrana.

## **2.4.1 – Leito Fixo.**

### **2.4.1.1 – Modelo Pseudo-Homogêneo.**

Este modelo simplificado é formulado desconsiderando-se a presença do sólido (catalisador) que preenche o leito, ou seja, não são necessários equacionamentos para descrever os mecanismos de transporte de massa no interior das partículas do catalisador que compõem o leito fixo. Todas as equações de balanço de massa e energia são realizadas

apenas para a massa fluida. Hermann et al. (1997) aplicaram este modelo. Foi considerada a variação das características físicas do fluido ao longo do reator, porém, considerou-se uniforme a porosidade e tortuosidade do meio e desprezou-se a dispersão axial.

O balanço de massa para um fluxo empistonado é dado por:

$$\frac{dn_i^R}{dz} = A_R \rho_b \sum_{j=1}^n v_{ij} r_j \quad (2.1)$$

#### 2.4.1.2 – Modelo Heterogêneo.

Este modelo considera em sua formulação a presença de sólidos no leito fixo (catalisador), ou seja, além da descrição dos balanços de massa e energia para o fluido, descreve-se também para o catalisador. As mesmas considerações citadas no modelo pseudo-homogêneo também podem ser assumidas aqui. A diferença primordial entre os modelos está nos equacionamentos para descrever o comportamento das variáveis do processo, que possuem um fator de efetividade para cada reação e um fator de efetividade para cada componente (ELNASHAIE et al., 2000). O valor deste fator é geralmente conhecido na literatura para algumas partículas catalíticas específicas em uma reação. Se este valor não se encontra disponível, é necessário estimá-lo. Segundo Kumar et al. (2006), para uma dada taxa de reação ( $r_j$ ) e em um dado catalisador de raio  $r_p$ , o fator de efetividade é dado pela equação 2.2 descrita abaixo:

$$\eta_j = \frac{3}{r_p^3 \cdot r_j} \int_0^{r_p} r^2 r_j \cdot dr \quad (2.2)$$

A equação 2.2 representa o fator de efetividade que é uma medida de quanto o reagente difunde na partícula catalítica antes de reagir.

### 2.4.2 – Membranas.

Na desidrogenação catalítica do etilbenzeno, após a reação, cada molécula de hidrogênio produzido precisa mover-se da partícula catalítica e difundir-se pelo meio até a superfície da membrana, a partir desta ainda tem-se a permeação através da membrana que também envolve diferentes mecanismos de transferência de massa.

Em membranas, o escoamento não difere tanto do leito fixo. A difusão também depende de características estruturais da membrana, como porosidade e tortuosidade, ou seja, estes dois fatores que traduzem a interconectividade entre os espaços vazios refletem a facilidade de escoamento do fluído na membrana.

Analisar o transporte de líquidos e gases em meio poroso é bastante complicado. Segundo Bird et al. (2002), não há uma teoria completamente satisfatória para descrever este transporte, pois existem vários mecanismos associados a este fenômeno e que nunca são abordados em uma única teoria. Os mecanismos que descrevem por completo este transporte são: difusão ordinária, descrita pela equação de Stefan-Maxwell (KRISHNA e WESSELINGH, 1997); difusão de Knudsen; fluxo viscoso de acordo com a equação de Hagen-Poiseuille (DECKMAN et al.,1995); difusão superficial; transpiração térmica, a qual é uma analogia térmica para escoamento viscoso; e difusão térmica. Atualmente a teoria mais completa para descrever o transporte de massa através de meio poroso é o modelo *Dusty Gas*. Alguns destes mecanismos serão descritos no Tópico a seguir.

#### 2.4.2.1 – Difusão Multicomponente.

Entende-se por difusão o transporte de massas de moléculas individuais por uma barreira ou espaço livre, que ocorre segundo um processo aleatório (movimento browniano), e que depende de um gradiente de concentração. O processo fundamenta-se

em aspectos relacionados com soluto e solvente, temperatura, pressão, potencial químico, etc.

Esta difusão dita ordinária pode ser descrita através da lei de Fick, onde o fluxo de massa do componente  $i$  por unidade de área perpendicular a direção do fluxo é proporcional ao seu gradiente de concentração. A Equação 2.3 abaixo descreve matematicamente esta lei:

$$J_{i,z} = -\rho D \frac{dW_i}{dz} \quad (2.3)$$

Dependendo da configuração do escoamento o mecanismo de difusão é diferenciado. Dentre estes mecanismos, os dois mais comuns presentes no transporte de massa em um leito poroso são:

a) Difusão molecular:

Acontece quando o percurso livre médio das moléculas é muito menor que o raio do poro. A frequência de colisões intermoleculares é muito maior do que as colisões com as paredes do poro. Neste caso  $D_i$  é a difusividade molecular, que varia com a composição da mistura.

Alguns autores como Deckman et al. (1995) e Hermann et al. (1997), recomendam a equação de Stefan-Maxwell para sistemas multicomponentes, descrita abaixo:

$$\frac{dy_i}{dr} = \frac{\mathfrak{R}T^k}{P^k} \sum_{j=1}^n \frac{J_j y_i - y_j J_i}{D_{ij}^k} \quad (2.4)$$

b) Difusão de Knudsen:

Este tipo de difusão é característica de sistemas de escoamento onde o percurso livre médio das moléculas é muito maior que o raio do poro, logo as moléculas colidem muito mais frequentemente contra as paredes do poro do que contra elas mesmas. Neste caso a difusão é dita de Knudsen e seu coeficiente  $D_{i,k}$  é característico de cada espécie molecular e proporcional ao raio do poro.

Há também a difusão superficial que é relativa ao transporte de moléculas adsorvidas sobre a superfície de um poro, porém seu efeito não é geralmente considerado, mesmo este tipo de difusão sendo parte dos mecanismos de transporte de massa que acontecem em um meio poroso.

#### 2.4.2.2 – Dusty Gas.

Além dos modelos citados anteriormente, para descrição do comportamento das variáveis em um reator com membrana, vários autores, dentre eles pode-se citar Slood et al. (1992) e Thomas et al. (2001), utilizaram também o modelo *Dusty Gas*. Este modelo considera difusão multicomponente do tipo molecular e de Knudsen e ainda as contribuições do fluxo viscoso, contudo só é recomendado para modelagem em regiões macroporosas, pois nas microporosas outros efeitos dominam o transporte de massa. Sua formulação é baseada na equação da difusão de Stefan Maxwell e nas características de transferência de massa em sólidos porosos.

Na equação 2.5 é apresentada a formulação matemática do modelo *Dusty Gas*, sendo considerando um transporte de massa devido tanto ao gradiente de concentração (1º termo da equação) quanto a ao gradiente de pressão (2º termo da equação) através do meio poroso.

$$\frac{dy_i}{dr} = \frac{\mathfrak{R}T^R}{P} \left( \sum_{j=1}^n \frac{J_j y_i - y_j J_i}{(\varepsilon/\tau) D_{ij}^R} - \frac{J_i}{D_{iK}^e} \right) - y_i \left[ \frac{1}{P} + \frac{B_0}{\mu_d (D_{iK}^e)} \frac{dP}{dr} \right] \quad (2.5)$$

Onde  $B_0$  é definido pela equação 2.6 e o fluxo  $J_i$  representa o fluxo difusivo de Knudsen.

$$B_0 = \frac{\varepsilon r_p^2}{\tau 32} \quad (2.6)$$

Em alguns casos, o uso de mais de um modelo se faz necessário, procedendo então com o equacionamento do sistema de acordo com cada região característica do reator, para assim descrever de forma mais abrangente o comportamento das espécies no processo.

### 2.4.3 – Gás Estagnado.

É usualmente proposta nas operações com membranas, a existência de camada de gás estagnado junto à interface fluido-parede da membrana. Nestas condições, a determinação do coeficiente de transferência de massa é um método bastante efetivo para analisarmos os resultados dos experimentos de transferência de massa, e é mais conveniente que o coeficiente de difusão quando envolve transferência de massa através da interface.

Os coeficientes de transferência de massa podem ser determinados por teorias simples, onde na maioria dos casos estes coeficientes precisam ser obtidos experimentalmente e então correlacionados através da assistência de grupos adimensionais. Dentre estes grupos pode-se citar o número de *Sherwood* que combina o coeficiente de



transferência de massa  $k_c$  com a difusividade  $D_{AB}$  e com uma variável de percurso  $L$ , segundo mostra a equação 2.7 abaixo:

$$Sh = \frac{k_c L}{D_{AB}} \quad (2.7)$$

Para transferência de massa entre um fluido em regime laminar escoando através de um tubo circular e uma parede fixa, segundo King (1980), a expressão 2.8 descreve o coeficiente médio de transferência de massa na superfície desta parede fixa.

$$\frac{k_c d_p}{D} = 3,65 + \frac{0,0668 \left( \frac{d_p}{x} \right) \left( \frac{\rho v d_p}{\mu} \right) \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)}{1 + 0,04 \left[ \left( \frac{d_p}{x} \right) \left( \frac{\rho v d_p}{\mu} \right) \left( \frac{\mu}{\rho D} \right) \right]^{2/3}} \quad (2.8)$$

Existem varias outras correlações para diferentes situações físicas, mas de forma similar ao exposto pela equação 2.8, a correlação adimensional mostra como o coeficiente de transferência de massa varia com a velocidade do fluido  $v$  e o coeficiente de difusão  $D$ . Esta variação é mais baixa para fluxos laminares e mais altas para turbulentos.

Foram apresentadas nesta seção diversas modelagens encontradas na literatura tanto para o leito fixo catalítico como para membranas. Verifica-se pelos trabalhos citados que existem modelagens apropriadas para cada tipo de operação do leito catalítico (isotérmico ou adiabático), configurações da membrana (macro/micro porosa ou densa) e do reator. A seguir é apresentada a modelagem matemática para o reator envolto com membranas proposto neste trabalho.



## CAPÍTULO 3

### MODELAGEM MATEMÁTICA

Neste capítulo será apresentada a modelagem matemática que descreve o comportamento de um reator multitubular catalítico envolto em membrana inerte permseletiva, em condições adiabáticas. Utiliza-se a reação de desidrogenação do etilbenzeno como estudo de caso, estabelecendo um gradiente de potencial químico de hidrogênio através da membrana para promover a retirada deste do meio reacional. Segundo a literatura (HERMANN et al., 1997, KUMAR et al., 2006), existem diferentes opções para se estabelecer este gradiente, como o uso da aplicação de uma pressão diferencial através da membrana, o uso de gás de arraste inerte no lado permeado ou oxidação do hidrogênio permeado. Procurou-se reproduzir os parâmetros do processo exigindo o menor tempo possível de processamento para atingir a solução. O modelo adotado foi pseudo-homogêneo modificado, considerando assim a presença de partículas sólidas e incorporando aspectos que definem os perfis das variáveis do processo, como a variação das propriedades físicas. Alguns aspectos foram negligenciados, como a resistência a transferência de calor na membrana e a dispersão axial de massa.

### 3.1 – DESCRIÇÃO DO SISTEMA.

O reator é composto por uma carcaça em cujo interior se encontra múltiplos tubos. Cada um dos tubos é constituído por um leito fixo catalítico e envolto por uma membrana composta permseletiva (FIGURA 3.1). A reação se desenvolverá somente no lado interno dos tubos, sendo permeado pela membrana o produto indesejado ao desenvolvimento da reação, o qual será devidamente removido do reator. Considera-se para fins de modelagem, um diâmetro equivalente para o lado do casco, permitindo assim simular somente um único tubo, cujos resultados são equivalentes à quantidade de tubos presentes em um reator multitubular industrial.

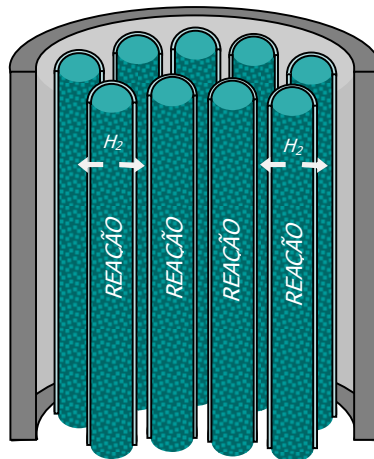


FIGURA 3.1 – Reator multitubular.

Para a reação estudada, o hidrogênio produzido no interior dos tubos (lado da reação) permeará uma membrana inerte, composta por três camadas diferentes (FIGURA 3.2): um suporte macroporoso ( $d_1$ ), uma fina camada microporosa ( $d_2$ ) e um filme metálico de paládio ( $d_3$ ). A intensidade do fluxo através da membrana será determinada pela opção

de remoção do hidrogênio estudada no tópico 4.2.2. Após permeado, o hidrogênio agora presente no lado do casco (lado permeado), é removido, decrescendo sua pressão parcial deste lado, estabelecimento assim, um gradiente de pressão parcial, o que assegurará a continuidade do fluxo de hidrogênio através da membrana.

Considera-se que todas as espécies presentes no reator (lado da reação e lado permeado) comportam-se como gás ideal.

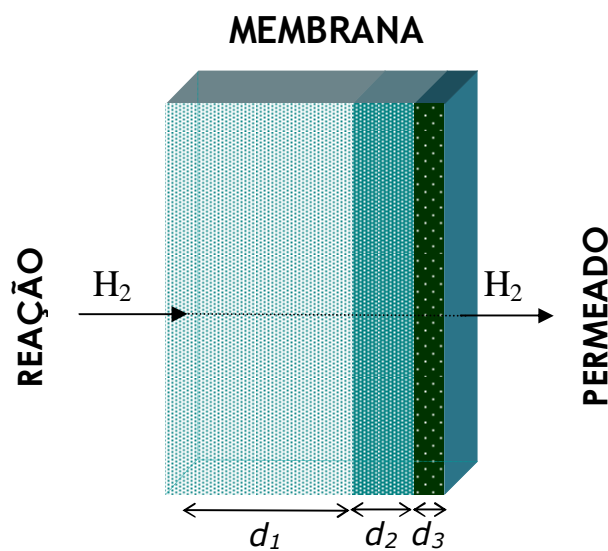


FIGURA 3.2 – Geometria da membrana.

### 3.2 – DESCRIÇÃO DOS PERFIS.

O objetivo da modelagem matemática deste trabalho foi representar apropriadamente o comportamento das variáveis de estado do sistema comportando um reator de leito fixo (PFR) catalítico envolto em membrana permseletiva, operando em estado estacionário. Objetiva-se avaliar a presença da membrana na produtividade de estireno.

Um modelo pseudo-homogêneo assumindo fluxo empistonado do seio da fase gasosa é usado para descrever o leito fixo catalítico e o lado permeado no caso da opção de remoção do hidrogênio permeado por arraste com inerte. Para tanto, deve-se considerar os diferentes mecanismos de transporte no leito fixo, na membrana e no lado permeado especificados nos tópicos a seguir.

### 3.2.1 – Perfis Axiais.

#### 3.2.1.1 – Perfil da Vazão Molar dos Componentes.

Sendo considerado fluxo empistonado no lado da reação (R), despreza-se a dispersão axial de massa, descrevendo a variação molar das espécies  $i$  através da equação 3.1. Esta variação é composta por um termo relacionado à taxa de reação cinética e outro representando a taxa de transporte através da membrana.

$$\frac{dn_i^R}{dz} = A_R \rho_b \sum_{j=1}^n v_{ij} r_j - 2\pi R_l J_i \Big|_{R_l} \quad (3.1)$$

Para descrever a variação molar no lado permeado (P) utiliza-se uma formulação similar a equação (3.1), sendo que neste lado não há reação, logo o termo referente à reação é zero. Então com o balanço de massa aplicado no lado permeado, temos:

$$\frac{dn_i^P}{dz} = 2\pi R_E J_i \Big|_{R_E} \quad (3.2)$$

## 3.2.1.2 – Perfil de Temperatura.

Com um balanço de energia, pode-se determinar o perfil de temperatura no reator. Desprezando-se a dispersão axial e radial térmica, obtêm-se a equação 3.3, que descreve para condições adiabáticas a temperatura em todo o reator, tanto do lado da reação quanto do lado permeado.

$$\frac{dT}{dz} = \left[ \sum_j -(\Delta H_{R,j}) r_j \right] \frac{A_R \rho_b}{\dot{n}_{tot} (c_p)_m} \quad (3.3)$$

## 3.2.1.3 – Perfil de Pressão.

Para descrever o comportamento da pressão no escoamento presente no leito fixo catalítico utilizou-se a equação (3.4), a qual é denominada de equação de Ergun e que já foi amplamente utilizada para quantificar a perda de carga em leito fixo (WU e LIU, 1992, GOBINA et al., 1995, HERMANM et al., 1997, KUMAR et al., 2006). Observa-se por esta equação, que a perda de carga aumenta com a diminuição do tamanho da partícula do leito. A equação de Ergun é composta por um primeiro termo que descreve o escoamento em regime laminar e um segundo termo que descreve o escoamento em regime turbulento (SISSOM e PITTS, 1979). Esta equação caracteriza perdas por atrito superficial do fluido com as partículas sólidas, e perdas cinéticas provocadas por mudança de direção, expansões e contrações no interior do leito.

$$\frac{dP^R}{dz} = -150 \frac{\eta u}{d_{cat}^2} \frac{(1-\varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} - 1,75 \frac{\rho_m u^2}{d_{cat}} \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b^3} \quad (3.4)$$

No lado permeado, para a operação de remoção de hidrogênio utilizando gás inerte, a queda de pressão do gás foi determinada pela equação 3.5 que representa lei de Hagen-Poiseuille modificada (WU e LIU, 1992) para escoamento pelo casco do reator.

$$\frac{dP^p}{dz} = \frac{-8\eta u \ln(R_E / R_S)}{\ln(R_E / R_S) \cdot (R_S^2 + R_E^2) + (R_S^2 - R_E^2)} \quad (3.5)$$

### 3.2.2 – Perfis Radiais.

O transporte de massa na direção radial envolve diferentes mecanismos, dependentes principalmente das características específicas de cada região da membrana.

Para descrever os perfis através da membrana, negligenciou-se a resistência à transferência de calor através da membrana, ou seja, assume-se que, para uma dada posição axial, a temperatura na fase gasosa do lado da reação é a mesma que na fase gasosa do lado permeado. Desprezou-se também a dispersão radial de massa no reator, considerando um gradiente de concentração radial somente a partir de uma camada de gás estagnada ( $\delta_R$  e  $\delta_P$ ) assumida em ambos os lados da membrana, a qual é detalhada na Figura 3.3.

#### 3.2.2.1 – Filme de Gás Estagnado.

O transporte das espécies através da membrana provoca uma polarização de concentração na parede da membrana. Segundo a teoria do filme, para um escoamento turbulento próximo a uma interface assume-se que toda a mudança de concentração ocorre em uma fina região imediatamente adjacente à interface. Essa região é chamada filme e é considerada estacionária e tão fina que uma difusão em estado estacionário é imediatamente estabelecida através dela. Assume-se então no modelo proposto para este trabalho um



filme de gás estagnado na parede da membrana com difusão multicomponente (FIGURA 3.3). Este filme proposto é a única consideração neste trabalho, que permite descrever o perfil de concentração radial no lado da reação e no lado permeado. Sua consideração é admitida em vários estudos da literatura, apresentando nas simulações com esta suposição um erro de -0,7 a 3,15 % na conversão de etilbenzeno comparado com valores experimentais (KUMAR et al., 2006). Admite-se o filme presente em ambos os lados no caso de arraste por inerte do hidrogênio permeado, e somente no lado da reação no caso de aplicação de pressão diferencial através da membrana.

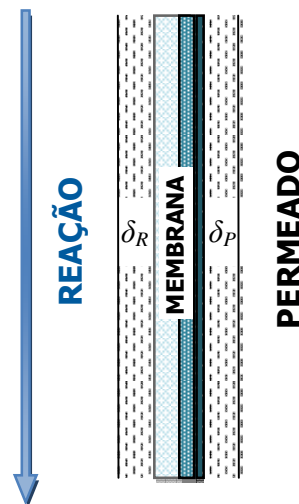


FIGURA 3.3 – Camada de gás estagnado.

Para descrever o perfil neste filme estagnado, como mostrado por Deckman et al. (1995), utiliza-se a equação de Stefan-Maxwell apresentada no Capítulo 2 deste trabalho.

Supõe-se não haver gradiente radial de temperatura ou pressão no filme gasoso estagnado. Para estimar a espessura do filme ( $\delta$ ) deve-se considerar inicialmente a equação 2.7 do Capítulo 2, que descreve o coeficiente de transferência de massa ( $k_c$ ) em fluxo

laminar próximo a superfícies fixas (KING, 1980). E sendo pela teoria do filme:  $k_c = \frac{D}{\delta}$ , logo a espessura será estimada pela equação 3.6 descrita abaixo.

$$\delta^k = \frac{d_h}{3,65 + \frac{0,0668 \cdot \left(\frac{d_h}{z}\right) \left(\frac{d_h v^k}{D}\right)}{1 + 0,04 \left[\left(\frac{d_h}{z}\right) \left(\frac{d_h v^k}{D}\right)\right]^{2/3}}} \text{ cm} \quad (3.6)$$

Percebe-se que a espessura do filme é estimada de acordo com características do meio, ou seja, as espessuras do filme gasoso no lado da reação e no lado permeado serão diferentes.

### 3.2.2.2 – Suporte Macroporoso.

Diferentes mecanismos regem o transporte de massa através do suporte macroporoso. Nesta camada tem-se difusão efetiva multicomponente, difusão efetiva de Knudsen e fluxo viscoso através da camada. Então, para descrever o perfil de concentração utilizou-se o modelo *Dusty Gas* (SLOOT et al., 1992). Neste, tanto a difusividade molecular quanto a difusividade de Knudsen são levadas em consideração.

No caso em que o transporte de massa não acontece devido a um gradiente de pressão e sim devido a um gradiente de concentração, o modelo *Dusty Gas* para uma mistura gasosa ideal, descrito por Krishna e Wesselingh (1997) em revisão à equação de Stefan-Maxwell, é dado por:

$$\frac{dy_i}{dr} = \frac{\mathfrak{RT}^R}{P} \left( \sum_{j=1}^n \frac{J_j y_i - y_j J_i}{(\varepsilon/\tau) D_{ij}^R} - \frac{J_i}{D_{iK}^e} \right) \quad (3.7)$$

O parâmetro  $D_{iK}^e$ , relacionado com a porosidade, tortuosidade e tamanho de poro da membrana ( $d_p$ ) (SLOOT et al., 1992), encontra-se descrito a seguir:

$$D_{iK}^e = \frac{\varepsilon d_p}{\tau} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8\mathfrak{RT}}{\pi M_i}} \quad (3.8)$$

A difusividade binária  $D_{AB}$  para as espécies envolvidas no processo foi determinada pela correlação de Fuller-Schettler-Giddings, apresentada no APÊNDICE A. Esta correlação segundo Perry et al. (1997), apresenta menor erro de predição comparado a outras correlações usadas para determinar a difusividade de misturas binárias a baixas pressões.

### 3.2.2.3 – Camada Microporosa.

Nesta nova região da membrana, o mecanismo de difusão se altera. Devido a pressão na membrana ser suficientemente pequena e o tamanho dos poros se aproximar do percurso livre médio das moléculas gasosas, o fenômeno de difusão será regido pelo choque das moléculas com as paredes dos poros, ou seja, somente a difusão de Knudsen controla o fluxo das várias espécies através da camada microporosa. Portanto o fluxo das espécies  $i$  é definido por:

$$J_i = -D_{iK}^e \frac{dc_i}{dr} \quad (3.9)$$

## 3.2.2.4 – Filme de Paládio.

Esta etapa da permeação através da membrana é definitiva para a função da mesma. Como o filme de paládio é permeável somente a hidrogênio, sua remoção do meio reacional alterará o equilíbrio termodinâmico, ocasionando um aumento na conversão de etilbenzeno no processo. Para as outras espécies, pode-se assumir condição de mínimo na parede da membrana:

$$\left. \frac{dc_i}{dr} \right|_7 = 0 \quad (3.10)$$

O transporte de hidrogênio através do filme metálico permselectivo é descrito pela lei de *Sievert* como visto na revisão de Shu et al. (1991), sendo então a equação proposta para o fluxo (ABDALLA e ELNASHAIE, 1994), dada por:

$$J_{H_2} = \frac{D_{H_2} C_0}{P_0^{1/2} \ln \frac{R_E}{R_I}} \frac{1}{r} \left[ (P)_{m1}^{1/2} - (P)_{m2}^{1/2} \right] \quad (3.11)$$

Com a difusividade do hidrogênio e a concentração do hidrogênio dissolvido no metal dados pelas equações 3.12 e 3.13 respectivamente.

$$D_{H_2} = 2,30 \cdot 10^{-7} \cdot e^{(-21700/RT)} \quad (3.12)$$

$$C_0 = 3,03 \cdot 10^2 \cdot T^{-1,0358} \quad (3.13)$$

## 3.3 – MODELO CINÉTICO.

O modelo cinético efetivo da desidrogenação do etilbenzeno utilizado foi o proposto por Shell e Crowe (1969), que considera dez espécies presentes no processo, composto de seis reações lineares estequiometricamente independentes listadas abaixo:

1.  $C_6H_5-C_2H_5$  (EB)  $\rightleftharpoons$   $C_6H_5-C_2H_3$  (ST) +  $H_2$
2.  $C_6H_5-C_2H_5$  (EB)  $\rightarrow$   $C_6H_6$  (BEN) +  $C_2H_4$
3.  $C_6H_5-C_2H_5$  (EB) +  $H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_3$  (TOL) +  $CH_4$  (MET)
4.  $\frac{1}{2}C_2H_4$  (ET) +  $H_2O \rightarrow CO$  +  $2H_2$
5.  $CH_4$  (MET) +  $H_2O \rightarrow CO$  +  $3H_2$
6.  $CO$  +  $H_2O \rightarrow CO_2$  +  $H_2$

Estas reações são necessárias para descrever a variação das espécies ao longo do reator. Todas as reações assumem-se serem catalíticas, com somente a primeira reação sendo reversível.

Pode-se observar abaixo as expressões da taxa propostas para estas reações dadas em  $kmol.kgcat^{-1}.s^{-1}$ :

$$r_1 = A_1 \cdot 10^{(-E_1/T+4,1)} \cdot \left[ P_{EB} - \left( \frac{P_{ST} \cdot P_{H_2}}{K_p} \right) \right] \quad (3.14)$$

$$r_2 = K_2 \cdot P_{EB} \quad (3.15)$$

$$r_3 = K_3 \cdot P_{EB} \cdot P_{H_2} \quad (3.16)$$

$$r_4 = K_4 \cdot P_{H_2O} \cdot \sqrt{P_{ET}} \quad (3.17)$$

$$r_5 = K_5 \cdot P_{MET} \cdot P_{H2O} \quad (3.18)$$

$$r_6 = K_6 \cdot \left( \frac{P_T}{T^3} \right) \cdot P_{CO} \cdot P_{H2O} \quad (3.19)$$

As constantes da taxa foram ajustadas a dados experimentais vistos na tabela 8.1 do ANEXO A.

Para simulação do processo com este modelo cinético, considerou-se que o catalisador presente somente no lado do tubo (leito fixo) é um catalisador comercial a base de Níquel com 3 mm de diâmetro, produzido pela Süd-Chemie AG, München/Germany. O fator de efetividade considera-se 100%, ou seja, as reações ocorrem na mesma velocidade em qualquer ponto no interior do catalisador.

### 3.4 – PROPRIEDADES DO SISTEMA.

Os parâmetros físicos dos componentes do sistema dependem diretamente da natureza das moléculas destes componentes e principalmente das condições nas quais estes se encontram.

Os procedimentos padrões para se obter tais parâmetros são as medidas experimentais, porém estas agregam um custo elevado, bem como um alto consumo de tempo. Portanto, é comum predizer ou estimar estes parâmetros, fugindo das desvantagens experimentais. O erro inerente associado a esta predição é normalmente pequeno podendo-se então adotar este método para determinar os parâmetros físicos dos componentes do sistema.

Existem vários métodos de predição com resultados bem próximos do real, mas os melhores são os que utilizam equações baseadas na forma de uma teoria incompleta com correlações empíricas das constantes que não são descritas na teoria (REID et al., 1987).

Neste trabalho estimaram-se as Entalpias de reação e as capacidades caloríficas das 10 (dez) espécies presentes, por aproximação de um polinômio (APÊNDICE A), com os coeficientes para cálculo das Entalpias determinados por Daubert e Danner (1989), tendo como faixa de temperatura válida entre 700 e 980 K. E os coeficientes para cálculo das capacidades caloríficas obtidos de Sandler (1999), com faixa de atuação da temperatura entre 273 e 1500 K.

Para a predição da viscosidade da mistura no lado da reação, estimou-se inicialmente a viscosidade dos componentes puros. Sendo o processo conduzido a baixas pressões, utilizou-se para estimar a viscosidade dos hidrocarbonetos o método de Stiel e Thodos (PERRY et al., 1997), para os não-hidrocarbonetos polares, o método de Reichenberg (REID et al., 1987) e para os não-hidrocarbonetos apolares, as equações propostas por Lucas (REID et. al., 1987). No APÊNDICE A são apresentados os equacionamentos propostos para cada predição e dados de constantes críticas. Com a viscosidade dos componentes já determinadas pode-se então através da aplicação da regra da mistura determinar a viscosidade da mistura no lado reacional.

Para o lado permeado, a viscosidade da mistura foi estimada somente pelo uso da regra de Lucas (REID et al., 1987), na qual ele propõe uma combinação das regras de mistura com o método de estimativa do componente puro, determinando diretamente a viscosidade da mistura (APÊNDICE A).

### 3.5 – MÉTODOS NUMÉRICOS.

Após o equacionamento sistemático das variáveis que envolvem o processo, pode-se determinar quais métodos computacionais devem ser utilizados para resolução do sistema de equações. Desenvolveu-se para isto, um programa em linguagem Fortran 90/95, a qual segundo Press et al. (1997) é bastante usada em modelagem computacional e para análises numéricas. O software utilizado foi Salford Plato IDE 2.0, versão licenciada disponibilizada pela UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS.

A modelagem apresenta um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO) com valor inicial, sendo necessária para sua resolução a integração destas equações diferenciais resultando em um vetor solução numérico que descreve o comportamento das variáveis analisadas. Descrevem-se os perfis axiais e radiais, considerando as seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} \dot{n}_i^k \Big|_{z=0} &= \dot{n}_i^{k,0} & T^k \Big|_{z=0} &= T^{k,0} \\ P^k \Big|_{z=0} &= P^{k,0} & i &= 1 \dots n; k = R, P \end{aligned}$$

Na direção axial, propôs-se inicialmente um método explícito de integração, diminuindo o número de cálculos de convergência, ou seja, proporcionando maior velocidade ao cálculo. Logo, integrou-se as Equações 3.1 a 3.5 pelo método explícito de Runge-Kutta clássico de 4ª ordem (PRESS et al., 1997), gerando-se perfis de concentração, temperatura e pressão.

Para descrever o perfil de concentração através da membrana (direção radial), pode-se transformar o sistema de equações diferenciais descritos nas equações referentes à direção radial (Tópico 3.2.2), em um sistema de equações algébricas. Para tal propõe-se a aplicação do método de diferenças finitas regressivas.

Sendo a membrana inerte e o sistema operado em estado estacionário, o fluxo dos componentes através da membrana ( $J_i$ ) é constante através das várias camadas.

Mediante a estas considerações, o sistema de equações algébricas foi resolvido utilizando o método generalizado de Newton-Raphson (PRESS et al., 1997), que segundo Rice e Do (1995) é um dos métodos mais efetivos para solução de equações algébricas não-lineares.



### 3.6 – DIAGRAMA DE PROGRAMAÇÃO.

O Código desenvolvido para simular o processo, pode ser visualizado resumidamente em forma de diagrama de blocos na Figura 3.4.

A programação suporta utilização de diferentes mecanismos para estabelecer um gradiente de pressão diferencial de hidrogênio através da membrana. As opções de pressão diferencial e arraste por inerte ( $N_2$ ) foram implementadas, com operação adiabática e não-isotérmica.

O algoritmo consiste inicialmente na definição de constantes do processo e de condições iniciais. Em seguida, faz-se a leitura dos dados de operação provindos de um arquivo de dados contendo as condições requeridas para as simulações. O programa então integra percorrendo o reator axialmente (direção  $Z$ ), tanto do lado da reação como do lado permeado. A cada passo de integração há a determinação das novas características das misturas gasosas em ambos os lados e também a descrição do perfil molar na membrana (direção  $R$ ). Este procedimento compõe um bloco no qual a próxima iteração só ocorre após convergência dos valores das frações molares e fluxos, admitindo um erro entre uma iteração e a subsequente de  $10^{-5}$  e  $10^{-10}$  respectivamente. Finalmente após caracterização completa do reator, determinando perfis de temperatura, pressão e molar, determinou-se para a simulação específica a conversão de etilbenzeno e a seletividade e produtividade de estireno, repetindo-se o procedimento para cada condição a analisar.

A programação representa de forma abrangente o processo. Mesmo estando configurada para o sistema em questão, sua estrutura pode ser aplicada para outros sistemas de desidrogenação. Os resultados das simulações encontram-se discutidos no capítulo 4 deste trabalho.

## PROGRAMA REATOR\_MEMBRANA

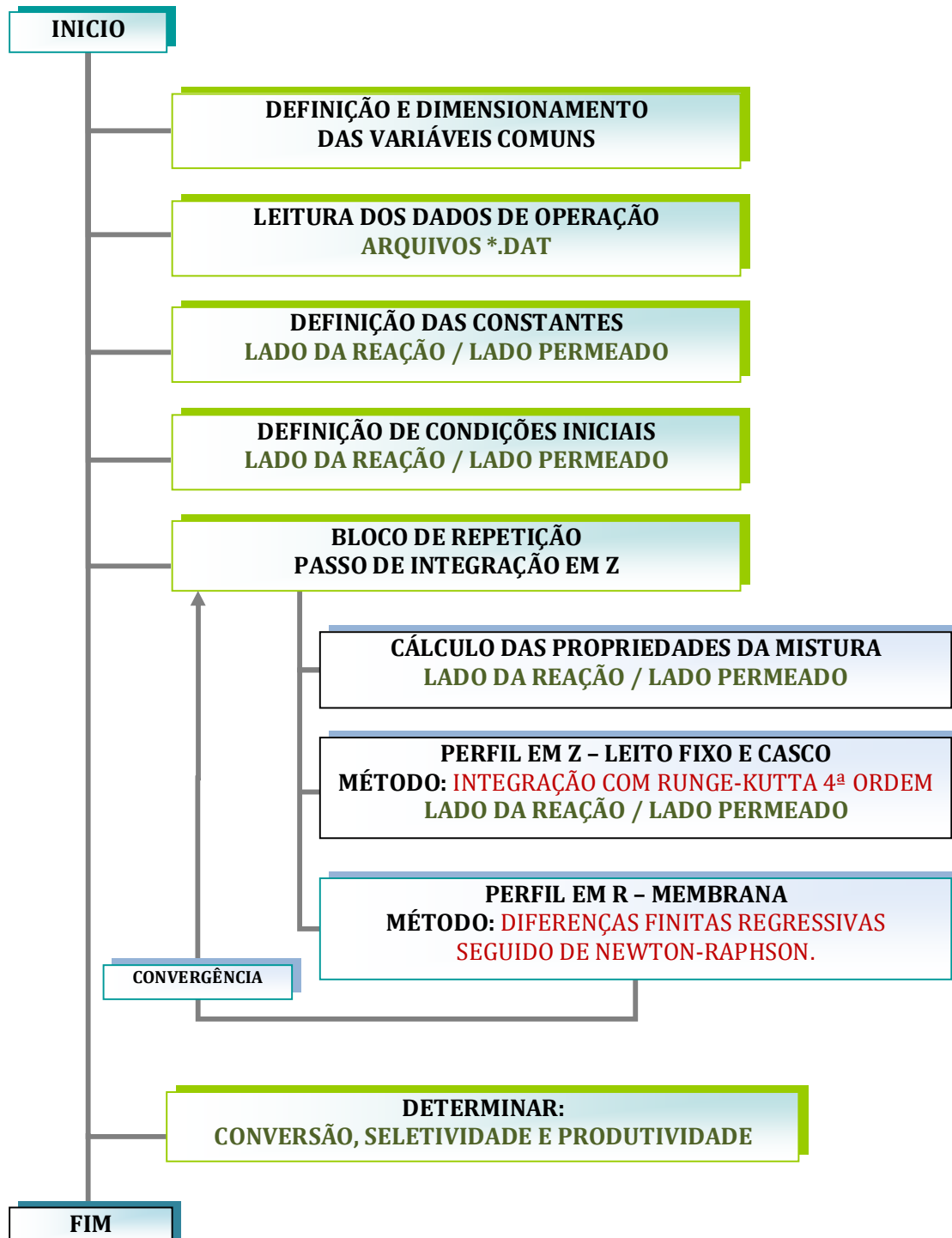


FIGURA 3.4 – Diagrama de blocos do programa de simulação do reator com membrana.

## CAPÍTULO 4

### SIMULAÇÕES E ANÁLISES DOS RESULTADOS

Neste capítulo será apresentada a análise dos resultados obtidos das simulações em regime estacionário de acordo com a modelagem matemática de um reator de leito fixo catalítico envolto em membrana permeável descrita no capítulo anterior.

O processo estudado é a reação de desidrogenação do etilbenzeno, reação a qual é altamente endotérmica. Neste trabalho, analisou-se a produtividade em condição de reator adiabática, diferentemente da condição isotérmica comumente encontrada na literatura, de forma a buscar resultados que mais se aproximem das condições operacionais do processo mais usado industrialmente.

As simulações feitas a seguir têm como finalidade estudar a influência da presença da membrana envolvendo o reator com leito fixo catalítico e de duas opções de remoção do hidrogênio do meio reacional: a aplicação de uma queda de pressão através da membrana e arraste por inerte do hidrogênio permeado.

Determinou-se também a influência de diversos fatores que constituem: a configuração da membrana, as características do reator, do catalisador e da mistura gasosa. Todos os fatores foram analisados em faixas usuais de atuação apresentadas em várias fontes da literatura, as quais procuram atender a restrições de tecnologia de fabricação dos materiais, catalisadores e a restrições do próprio processo.

#### 4.1 – LEITO FIXO CATALÍTICO.

Na prática industrial, a desidrogenação de etilbenzeno é processada em um reator de leito fixo catalítico usualmente nas seguintes condições:

a) Pressão próxima a atmosférica, uma vez que a reação de obtenção do estireno acontece com aumento do número de mols, portanto, sendo favorecida a baixas pressões.

b) Temperatura elevada, sendo que esta deve ser suficiente para proporcionar juntamente com o vapor d'água admitido, a energia necessária para a reação (altamente endotérmica) acontecer. O limite superior de temperatura está nas restrições de resistência do material e na possibilidade de formação do coque.

c) Razão entre vazões molares de Vapor d'água e Etilbenzeno na alimentação de 6 a 12 (VAPOR/EB). A energia necessária para a reação, mencionada acima, é fornecida pela contribuição tanto da temperatura como da vazão de vapor na alimentação que é expressa na forma da razão VAPOR/EB. Este valor reflete o grau de diluição do reagente na entrada do reator, e é responsável por suprir quase a totalidade da necessidade energética do processo. A presença de vapor d'água no processo também é importante para minimizar a formação de coque. Quando a temperatura não é suficientemente alta, a razão VAPOR/EB deve ser alta, podendo ser superior a 12, porém, nestas condições a seletividade ao estireno é prejudicada devido ao favorecimento de reações secundárias que acontecem na presença de vapor d'água.

d) A velocidade espacial mássica horária de 1,0 a 1,6 h<sup>-1</sup>. Segundo QUICKER et al. (2000) é a velocidade típica para os catalisadores comerciais.

De posse a estas informações, foi feita a título comparativo, a simulação do modelo proposto no Capítulo 3, considerando somente o reator convencional de leito fixo

catalítico. Utilizou-se para isto condições de operação, características de um catalisador industrial e dimensionamento do reator descritos nas Tabelas 4.1 a 4.3.

TABELA 4.1 – Condições de operação industrial.

|  |                   |
|--|-------------------|
| <b>Temperatura de admissão no reator</b> | 893,15 K          |
| <b>Pressão de admissão no reator</b>     | 100,0 kPa         |
| <b>Velocidade espacial</b>               | 1 h <sup>-1</sup> |
| <b>VAPOR/EB</b>                          | 12                |

TABELA 4.2 – Propriedades do catalisador industrial.

|                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| <b>Porosidade</b> | 0,5                    |
| <b>Densidade</b>  | 2150 kg/m <sup>3</sup> |
| <b>Diâmetro</b>   | 3 mm                   |

TABELA 4.3 – Dimensão do Reator.

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| <b>Comprimento</b>                   | 1,0 m |
| <b>Diâmetro interno (Leito Fixo)</b> | 1”    |

Os principais parâmetros para análise do desempenho do reator foram determinados, para todas as simulações do presente trabalho, segundo as equações 4.1 a 4.3.

$$CVR_{EB}(\%) = \frac{EB_i - EB_f}{EB_i} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$SLT_{ST}(\%) = \frac{ST_f}{ST_f + BEN_f + TOL_f} \cdot 100 \quad (4.2)$$

$$PDT_{ST}(\%) = \frac{ST_f}{EB_i} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Onde os subscritos indicam:

- $i$                     Quantidade do reagente na entrada do reator.
- $f$                     Quantidade do reagente ou produto na saída do reator.

Como primeira simulação, o processo foi analisado em diferentes pressões na entrada do reator, variando-a em uma faixa que garante uma boa produtividade ao processo (ELNASHAIE et al., 2001, DITTMAYER et al., 1999, HERMANN et al., 1997). Determinou-se em cada simulação os perfis dos parâmetros de produção do processo nas condições de operação industrial apresentadas nas Tabelas 4.1 a 4.3.

Os resultados desta simulação estão apresentados nas Figuras 4.1 a 4.3.

Observa-se conforme a Figura 4.1, que a reação é favorável a baixas pressões, nesta situação, tanto a conversão do etilbenzeno quanto a seletividade e produtividade do estireno são maiores. Obteve-se valores elevados de conversões de etilbenzeno (55,36 %), considerando a restrição termodinâmica do processo conduzido em um reator de leito fixo convencional (WU e LIU, 1992).

Outra característica importante a ser analisada é o perfil molar de hidrogênio dentro do leito fixo catalítico. A Figura 4.2 apresenta um perfil típico obtida a uma pressão de entrada de 200,0 kPa. Observa-se que à medida que a reação se processa ao longo do reator, o hidrogênio é produzido aumentando sempre sua vazão molar. Este hidrogênio que permanece no meio reacional, certamente é responsável pela baixa produtividade de estireno, pois sua presença favorece tanto a reação reversível quanto reações secundárias indesejáveis.

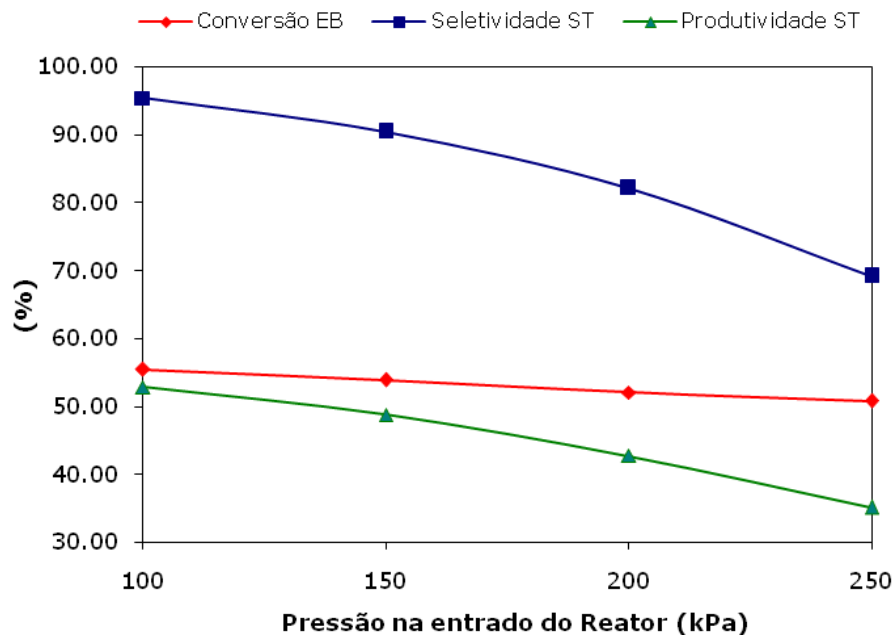


FIGURA 4.1 – Análise do desempenho de um reator somente com leito fixo catalítico.

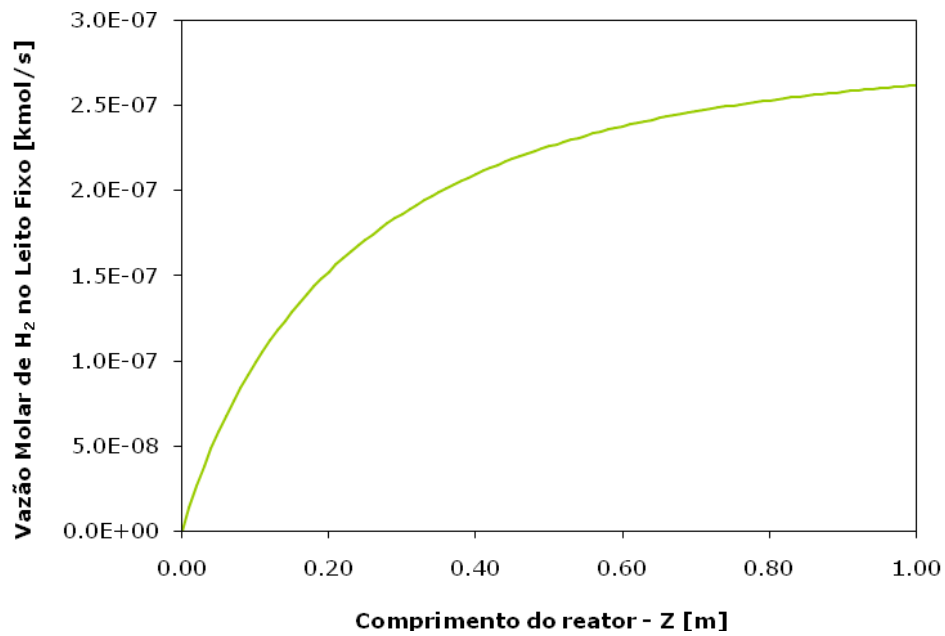


FIGURA 4.2 – Perfil molar de hidrogênio ao longo do leito fixo catalítico sem membrana.

Pelo perfil de temperatura e pressão no leito fixo apresentado na Figura 4.3, pode-se observar que mesmo com a resistência ao escoamento imposta pelo leito fixo, houve uma pequena queda de pressão ao longo deste (2,89 kPa), podendo-se então desprezá-la sem que isto influencie nos resultados da simulação para esta configuração geométrica do reator. A queda contínua de temperatura desde a entrada do reator, observada também nesta figura, reflete um considerável consumo de energia durante a reação, confirmando o caráter altamente endotérmico da reação de desidrogenação de etilbenzeno.

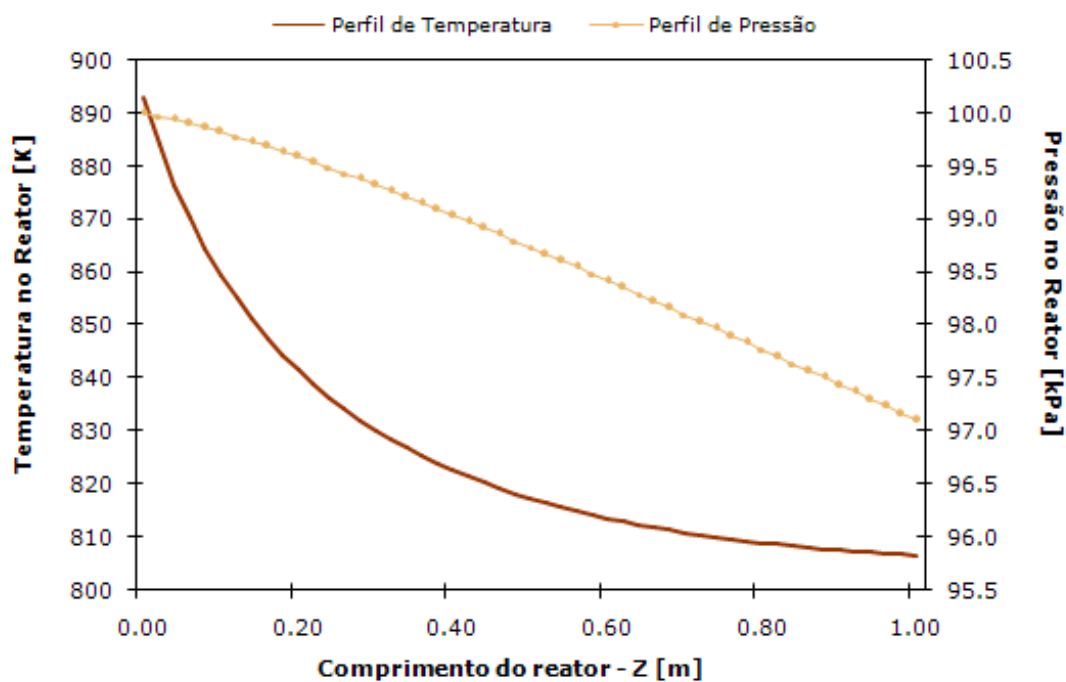


FIGURA 4.3 – Perfis de Temperatura e Pressão no leito fixo catalítico sem membrana.

Os dados simulados neste tópico serão utilizados como objeto de comparação no decorrer deste capítulo.



## 4.2 – MEMBRANA PERMSELETIVA.

Apesar de ainda não haver prática industrial do processo de desidrogenação catalítica de etilbenzeno em reatores com membrana, vários estudos de modelagem matemática deste sistema já mostraram resultados satisfatórios (ABDALLA e ELNASHAIE, 1994, HERMANN et al., 1997, ASSABUMRUNGRAT et al., 2002, KUMAR et al., 2006). Com o objetivo de estudar este tipo de processo em um reator de leito fixo catalítico envolto em membrana permseletiva, as simulações a seguir analisarão a influência da presença desta membrana e da remoção de hidrogênio do meio reacional no desempenho deste reator proposto.

### 4.2.1 – Influência da Membrana.

Estudar a influência da presença da membrana é primordial, pois determinará a importância da sua utilidade no processo de desidrogenação. Para tanto, simulou-se o sistema proposto com as condições, propriedades e características do leito catalítico descritas nas Tabelas 4.1 a 4.3, e para a membrana e lado permeado utilizou-se as propriedades descritas na Tabela 4.4.

Como já citado, a presença de hidrogênio no meio reacional induz prejuízos ao desempenho do processo, então para remoção do mesmo deve-se estabelecer um gradiente de potencial químico através da membrana, garantindo o fluxo de hidrogênio através desta. Uma das opções para garantir este fluxo é a aplicação de uma diferença de pressão parcial de hidrogênio através da membrana, permitindo assim uma análise da presença da mesma no processo.

TABELA 4.4 – Propriedades da membrana e Dimensionamento do lado permeado.

|   |                   |
|---|-------------------|
| <b>Espessura (Camada Macroporosa)</b>       | 2 mm              |
| <b>Espessura (Camada Microporosa)</b>       | 20 $\mu\text{m}$  |
| <b>Espessura (Filme de Pd)</b>              | 10 $\mu\text{m}$  |
| <b>Porosidade (Macro e Micro)</b>           | 0,5               |
| <b>Tortuosidade (Macro e Micro)</b>         | 3                 |
| <b>Diâmetro do poro (Macro)</b>             | 0,2 $\mu\text{m}$ |
| <b>Diâmetro do poro (Micro)</b>             | 40 $\text{\AA}$   |
| <b>Diâmetro equivalente (Lado Permeado)</b> | 5 mm              |

Para esta simulação, a pressão de entrada considerada no lado da reação foi de 200,0 kPa e no lado permeado de 1,0 kPa. A Figura 4.4 apresenta o perfil da vazão molar de hidrogênio obtido ao longo do reator. Pode-se visualizar a considerável alteração no tipo do perfil comparada ao obtido no reator convencional apresentado na Figura 4.2. Observa-se que na entrada do reator não há hidrogênio presente, à medida que a reação se processa, há a produção do hidrogênio pela desidrogenação do etilbenzeno, aumentando assim sua vazão molar. Aproximadamente a 11 cm da entrada do reator, o fluxo de hidrogênio através da membrana é de  $24,07 \text{ mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Neste ponto, a aplicação da pressão diferencial através da membrana proporciona um gradiente suficiente para conseguir remover mais hidrogênio do que o produzido pela reação, seguindo então para um perfil molar de hidrogênio descendente no decorrer do reator, comprovando assim a eficácia da membrana.

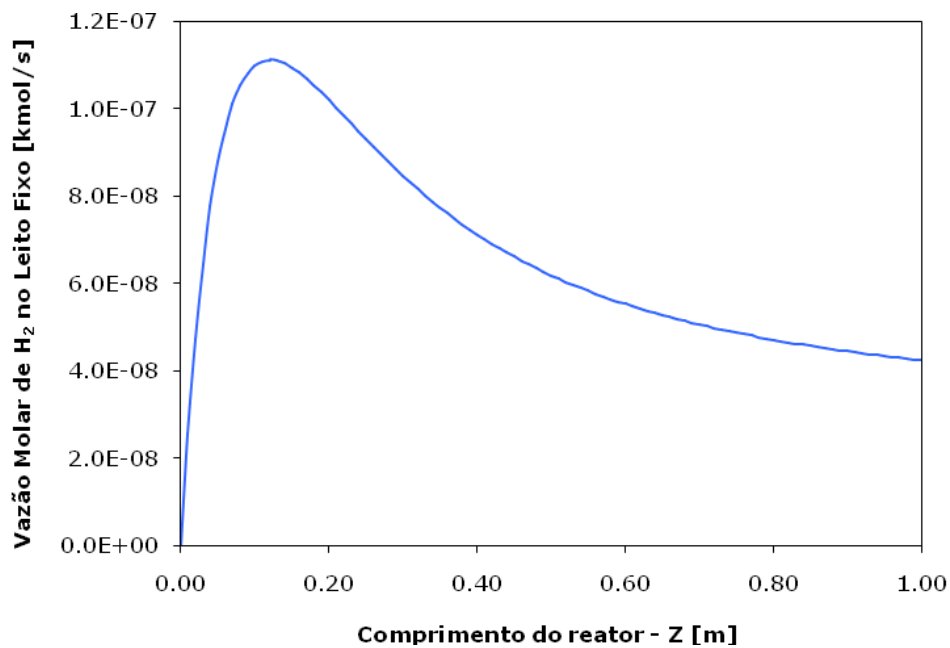


FIGURA 4.4 – Perfil molar de hidrogênio ao longo do leito fixo catalítico com membrana.

O perfil de temperatura e pressão ao longo do reator é apresentado na Figura 4.5. Analisando-o, pode-se observar que a queda de pressão ao longo do leito fixo catalítico envolto em membrana permseletiva (0,93 kPa) foi ainda menor que a da operação sem a membrana (2,89 kPa). Sendo o sistema dentro do leito fixo igual em ambos os casos, pode-se concluir que a resistência ao escoamento foi menor na operação com membrana, devido a retirada de hidrogênio do meio reacional visualizada na Figura 4.4. Para a temperatura, observa-se também nesta figura um perfil idêntico a da operação sem membrana. Sendo assim, estas análises dos perfis de pressão e temperatura no leito fixo catalítico envolto com uma membrana permseletiva, comprovam o comportamento de um reator catalítico de desidrogenação.

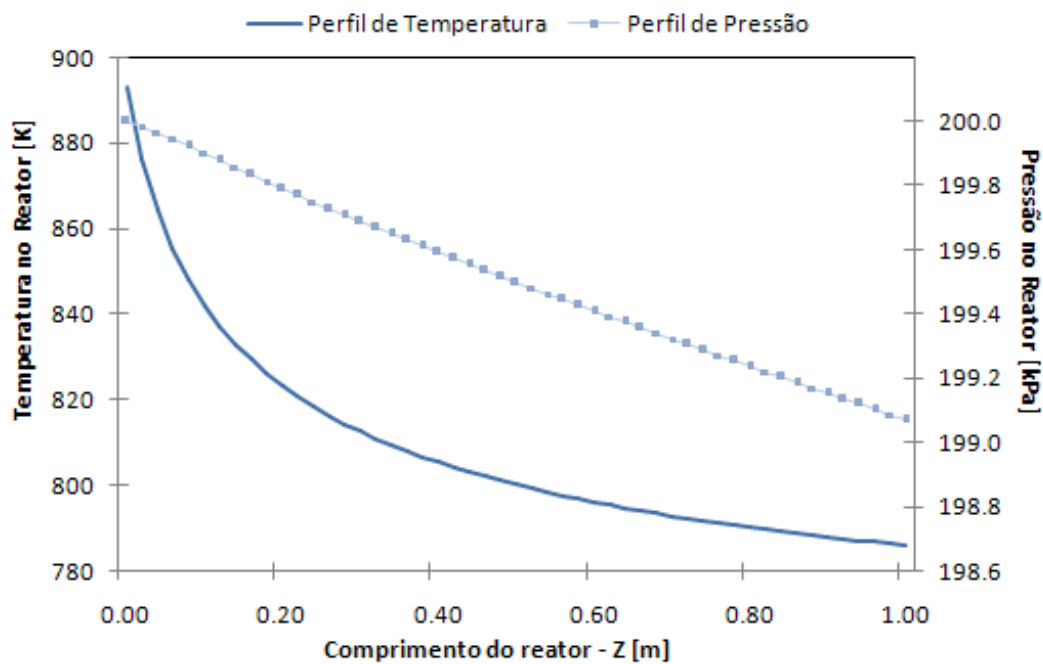


FIGURA 4.5 – Perfis de Temperatura e Pressão no leito fixo catalítico com membrana.

A coerência dos resultados obtidos e apresentados neste tópico assegura que a escolha, tanto da modelagem matemática como da forma de resolução das equações realizadas através da combinação dos métodos de integração explícito e de diferenças finitas para simular respectivamente o comportamento do leito fixo e da membrana composta, foi adequada (Tópico 3.5).

A seguir serão realizadas análises mais detalhadas do desempenho da membrana e posteriormente análises operacionais em diversas condições do processo e características do reator e da membrana.

## 4.2.2 – Remoção de Hidrogênio.

A membrana proposta neste trabalho comporta-se como uma barreira permseletiva, separando certos componentes da mistura reacional. No caso estudado, esta membrana é seletiva a hidrogênio, retirando-o do meio reacional pelo estabelecimento de um gradiente de potencial químico através da membrana. Os resultados das simulações das duas opções mais comuns já estudadas (GOBINA e HUGHES, 1996, MOUSTAFA e ELNASHAIE, 2000) para estabelecer este gradiente serão apresentadas nos tópicos a seguir, sendo as simulações baseadas nos dados das Tabelas 4.1 a 4.4.

### 4.2.2.1 – Efeito da Aplicação de uma Queda de Pressão através da Membrana.

Para analisar o efeito da aplicação de uma queda de pressão através da membrana permseletiva no desempenho do reator, simulou-se o processo com diferentes pressões de entrada no reator selecionadas de acordo com o discutido no tópico 4.1, e em cada uma destas pressões variou-se a pressão aplicada ao lado permeado, estabelecendo diferentes valores de queda de pressão através da membrana e com isso determinou-se os parâmetros de desempenho do processo descritos nas equações 4.1 a 4.3.

Os primeiros parâmetros analisados foram a conversão do etilbenzeno e a seletividade ao estireno, cujo comportamento é apresentado nas Figuras 4.6 e 4.7. Observa-se pelos resultados das duas figuras, que quanto menor a pressão aplicada ao lado permeado, ou seja, maior queda de pressão através da membrana, melhores são os resultados de conversão e seletividade. Sendo então escolhida para efeito comparativo a menor pressão simulada no lado permeado (1,0 kPa).

Diferentemente do reator convencional de leito fixo que é favorecido a baixas pressões, no processo com membranas, uma conversão maior é obtida na pressão de entrada no reator de 250,0 kPa (66,67 %) como se pode observar na Figura 4.6. Esta melhoria no desempenho com o aumento da pressão se deve basicamente à necessidade de

manter uma queda de pressão através da membrana favorável a retirada de hidrogênio. Percebe-se também que a presença da membrana envolta ao leito fixo catalítico resulta em uma conversão do etilbenzeno 20,43 % acima da operação em leito fixo convencional.

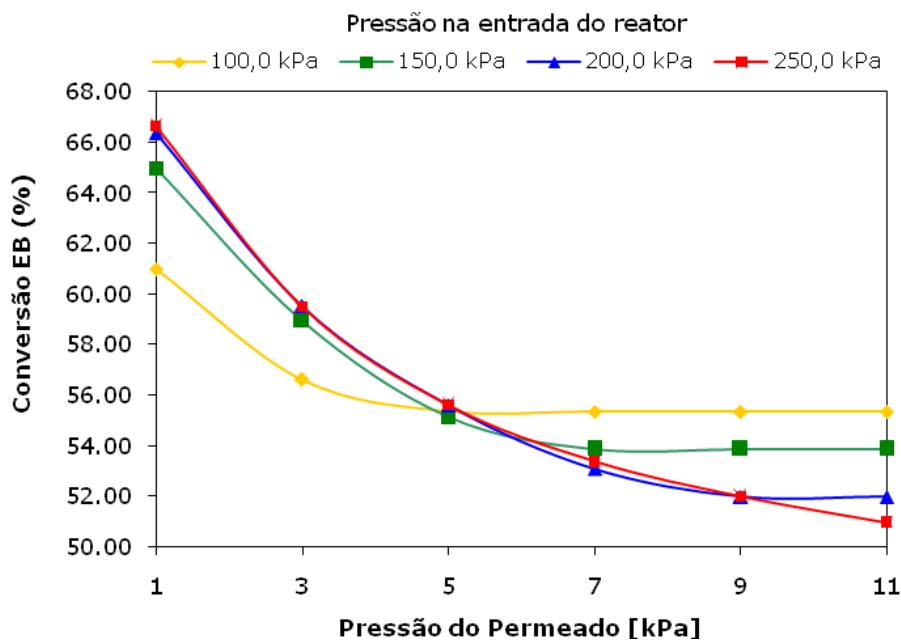


FIGURA 4.6 – Influência da pressão do permeado na conversão de etilbenzeno, para diferentes pressões de entrada do reator.

Para a seletividade ao estireno, os resultados apresentados na Figura 4.7 mostram um aumento de seletividade a baixas pressões na entrada do reator, o que acontece devido à natureza da reação de obtenção do estireno que ocorre com expansão de volume. O melhor resultado para a seletividade ao estireno foi a uma pressão de operação de 100,0 kPa (97,27 %).

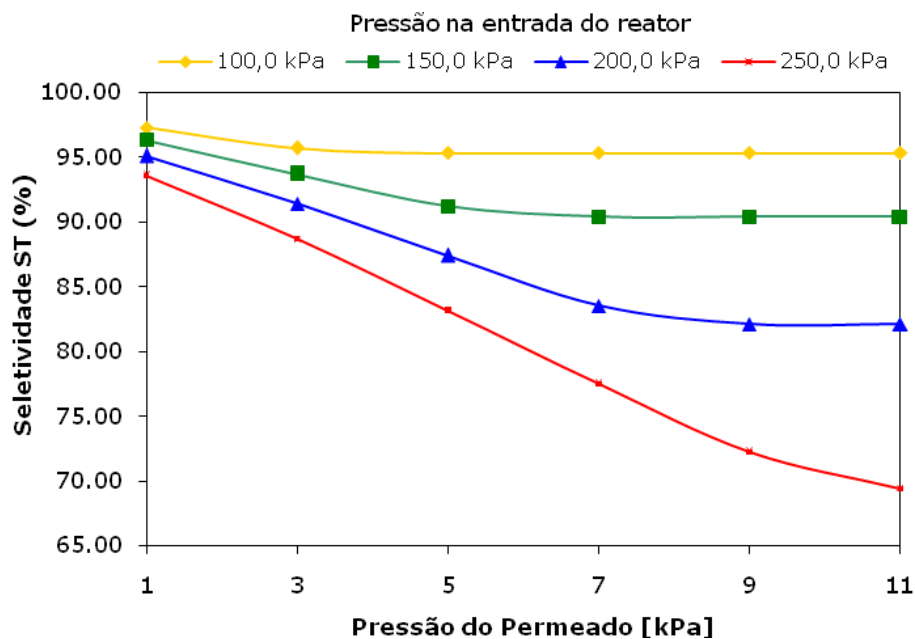


FIGURA 4.7 – Influência da pressão do permeado na seletividade ao estireno, para diferentes pressões de entrada do reator.

Como a melhor conversão de etilbenzeno foi obtida na maior pressão de operação (250,0 kPa), e a melhor seletividade a estireno foi obtida na menor pressão de operação (100,0 kPa), a escolha da pressão de admissão ideal para o processo deve ser determinada por um fator que expresse exatamente a quantidade de etilbenzeno que é convertida em estireno.

Um dos parâmetros de desempenho do reator descrito na Equação 4.3 é a produtividade de estireno, esta reflete o percentual real produzido de estireno a partir do etilbenzeno adicionado inicialmente ao reator. Logo, é coerente o uso desta medida para determinar qual condição é melhor ao processo.

Simulou-se então o comportamento da produtividade do processo associada à queda de pressão aplicada através da membrana, com seus resultados apresentados na Figura 4.8.

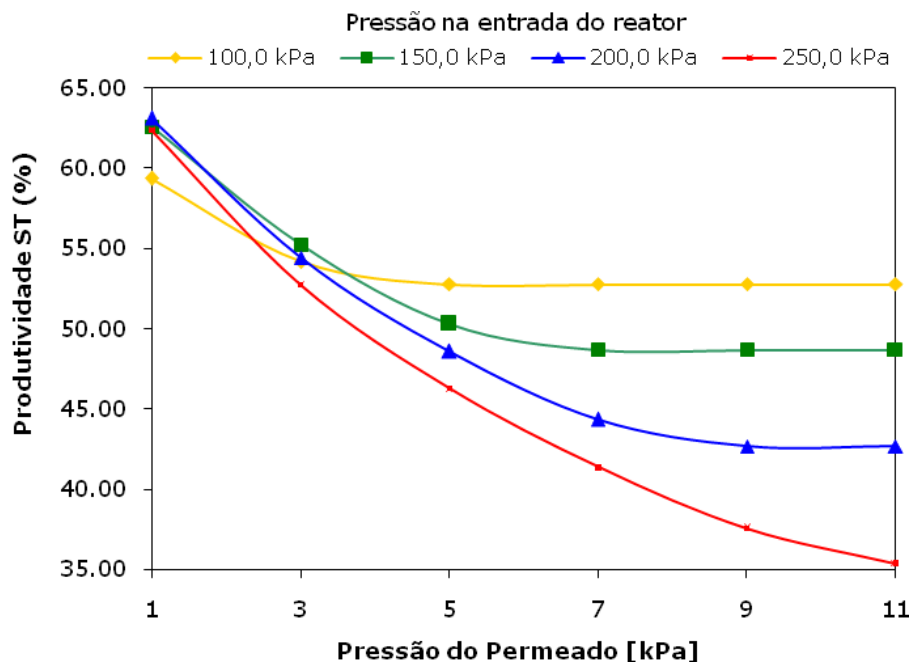


FIGURA 4.8 – Influência da pressão do permeado na produtividade de estireno, para diferentes pressões de entrada do reator.

Observa-se pela figura, que os valores de produtividade de estireno nas pressões de entrada no reator de 150,0, 200,0 e 250,0 kPa são bem próximos para pressão de permeado de 1 kPa, não havendo diferença significativa entre eles. Porém, é perceptível que no perfil apresentado para a pressão de entrada de 250,0 kPa a produtividade é sempre inferior em para qualquer pressão de permeado estudado. Deste modo, foi considerado que esta opção não seja adequada para a operação do reator.

As pressões de entrada no reator que garantem melhor produtividade de estireno situam-se entre 150,0 e 200,0 kPa. Para a menor pressão de permeado, o melhor valor de produtividade obtido pela simulação apresentada na Figura 4.8 foi de 62,85 % na operação com pressão de entrada de 200,0 kPa, sendo este valor 19,12 % superior a produtividade apresentada pela operação em leito fixo convencional (Tópico 4.1).

Os resultados apresentados neste tópico, obtidos através da simulação da aplicação de uma queda de pressão através de uma membrana permselectiva, mostram



aumentos expressivos nos parâmetros de desempenho do reator. Porém, do ponto de vista industrial, a aplicação de uma queda de pressão através da membrana é útil somente nos processos a altas pressões. No caso do processo de desidrogenação do etilbenzeno, que acontece a pressão atmosférica ou subatmosférica, o estabelecimento de uma queda de pressão através da membrana implica na aplicação de vácuo no lado permeado, o que origina um aumento considerado do custo associado ao processo.

Para atingir maior impacto no âmbito industrial, deve-se analisar outras formas de se estabelecer este gradiente de potencial químico de hidrogênio através da membrana, o que será discutido no tópico a seguir.

#### 4.2.2.2 – Efeito do Arraste por Inerte do Hidrogênio Permeado.

Uma opção mais rentável de remoção do hidrogênio permeado através da membrana é o arraste deste por inerte. Nesta simulação objetiva-se analisar a influência somente do gás de arraste, deve-se então procurar minimizar a queda de pressão na parede da membrana. Sendo assim, foi considerado a pressão de entrada no lado da reação de 200,0 kPa, como definida no tópico anterior, e no lado permeado considerou-se 110,0 kPa, para tentar compensar a queda de pressão existente no lado permeado obtendo uma pressão de saída próxima a atmosférica, não necessitando custo adicional ao processo pela aplicação de vácuo para retirada do produto. As demais condições e propriedades na simulação foram as definidas nas Tabelas 4.1 a 4.4.

O processo foi simulado com diferentes vazões do gás inerte no lado permeado, proporcionais a vazão de etilbenzeno adicionado no lado da reação, configurado em co-corrente com esta. Para tal, foi analisado o parâmetro  $N_2/EB$ , que é a razão entre vazão do gás de arraste inerte no lado permeado pela vazão de etilbenzeno alimentado.

O aumento da vazão do gás de arraste no lado permeado (maior razão  $N_2/EB$ ), diminui a concentração de hidrogênio permeado, estabelecendo um maior gradiente de potencial químico de hidrogênio através da membrana, gerando assim produtividades de

estireno até 24,75 % maiores que as do processo convencional, como comprovado na Figura 4.9 para uma razão  $N_2/EB$  de 200.

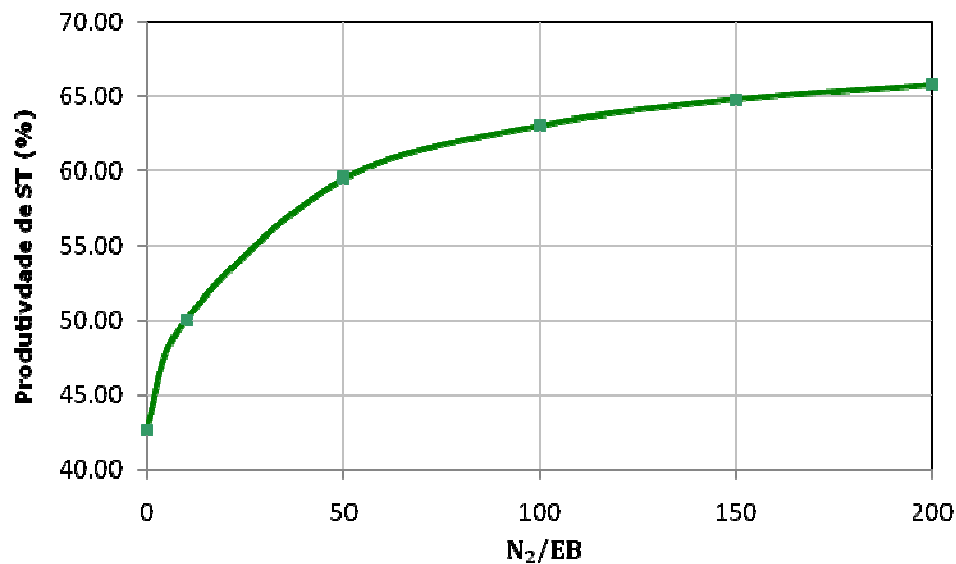


FIGURA 4.9 – Influência da razão entre a vazão de gás de arraste inerte e a vazão de etilbenzeno na produtividade de estireno.

Com esta vazão de gás de arraste procurou-se analisar a consideração feita na pressão do lado permeado. Para tanto, foi necessário acompanhar o comportamento desta pressão ao longo do reator. Na Figura 4.10 este perfil de pressão é apresentado, apontando uma pressão de saída no lado permeado de 101,7 kPa, o que é superior a pressão atmosférica, logo a escolha de 110,0 kPa para a pressão de entrada no lado permeado, garante não ser necessário a aplicação de vácuo, além de propiciar um mínimo de queda de pressão na membrana permitindo a análise da influência somente do arraste do hidrogênio por gás inerte.

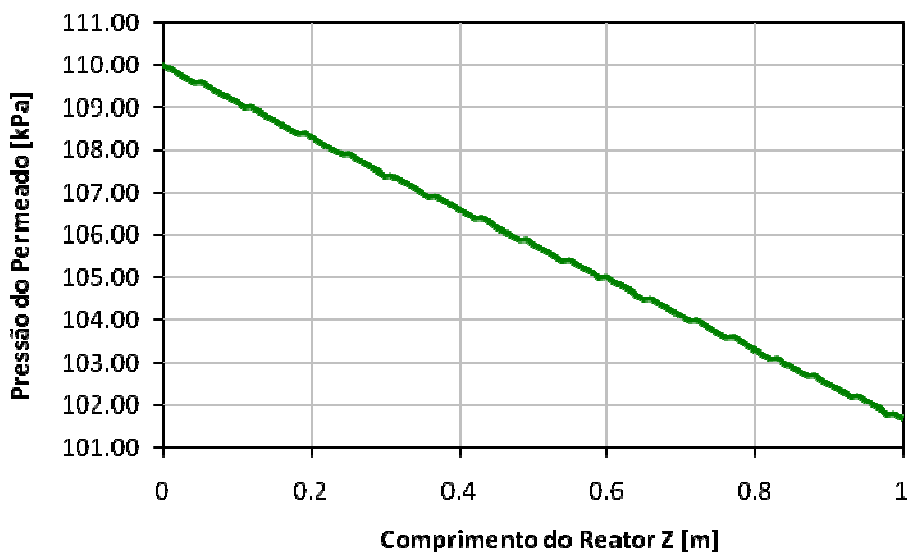


FIGURA 4.10 – Perfil de pressão no lado permeado para um razão  $N_2/EB$  de 200.

Apesar da maior produtividade de estireno ser obtida a uma razão  $N_2/EB$  de 200, o aumento de produtividade apresentado na Figura 4.9 é expressivo a partir de uma razão de 50, torna-se então necessário, para escolha da vazão mais recomendada, uma análise do perfil molar de hidrogênio para cada vazão de inerte simulada.

Os resultados desta simulação encontram-se na Figura 4.11, onde se pode comprovar que somente a partir de uma razão  $N_2/EB$  de 50, consegue-se retirar hidrogênio do meio reacional, sendo então qualquer vazão a partir desta suficiente para promover esta remoção. Recomenda-se para desenvolvimento do processo uma vazão de inerte situada entre 50 e 100 vezes a vazão de etilbenzeno inicial, tendo em vista que o acréscimo de produtividade demonstrado acima desta faixa foi muito pequeno para compensar o custo relativo ao aumento da vazão de gás inerte utilizada.

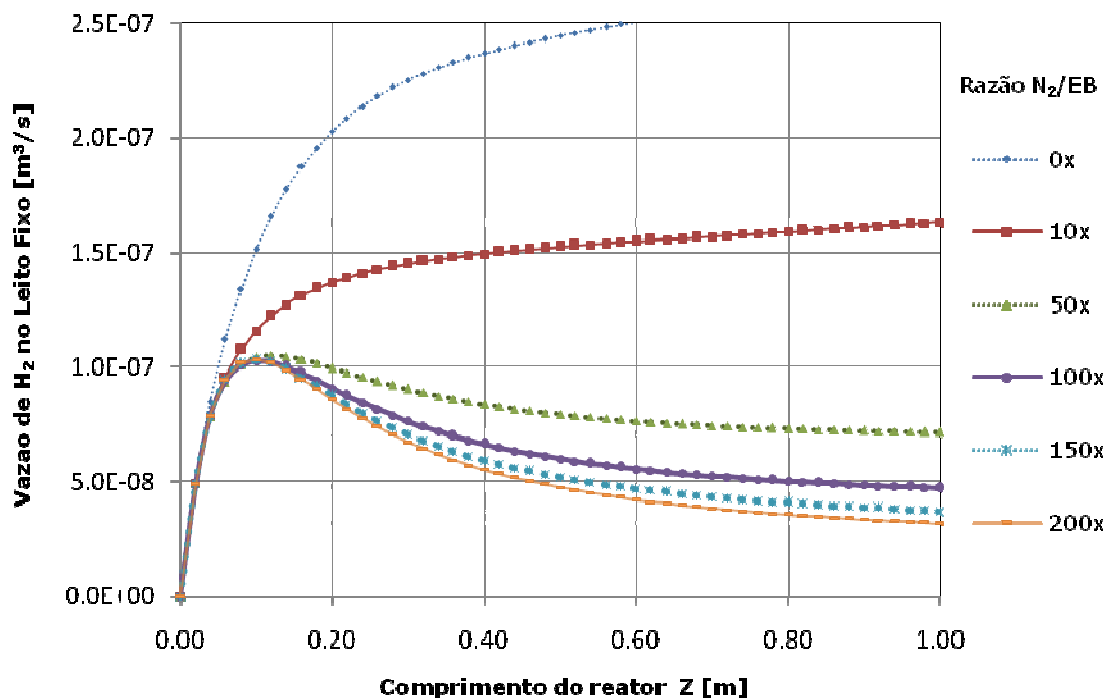


FIGURA 4.11 – Perfil molar de hidrogênio no lado da reação para diferentes razões N<sub>2</sub>/EB.

Concluindo as análises comparativas da influência da membrana e das opções de remoção do hidrogênio permeado, sintetizou-se na Tabela 4.5 os resultados que apresentaram melhor desempenho ao processo, segundo critérios de avaliação já mencionados.

É importante frisar que os resultados referentes à operação industrial, foram determinados segundo dados das Tabelas 4.1 a 4.3. E para as análises subseqüentes, com a presença da membrana, utilizou-se informações relacionadas nas Tabelas 4.1 a 4.4, exceto para as pressões no lado da reação e permeado. Segundo análises já desenvolvidas, adotou-se as pressões recomendadas de 200 kPa no lado da reação, e no lado permeado 1 kPa para aplicação de queda de pressão através da membrana e 110kPa para opção de arraste com inerte do hidrogênio permeado. Para esta última opção, adotou-se também uma vazão de inerte 100 (cem) vezes superior a vazão de reagente admitido.

TABELA 4.5 – Síntese dos critérios de avaliação do processo para cada opção de remoção de hidrogênio.

| <b>OPÇÕES DE OPERAÇÃO PARA O PROCESSO DE DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO</b> | <b>CVR (%)</b> | <b>SLT (%)</b> | <b>PDT (%)</b> |
|--|----------------|----------------|----------------|
| <b>Operação industrial (sem membrana)</b>                                  | 55,36          | 95,31          | 52,76          |
| <b>Queda de pressão através da membrana</b>                                | 66,37          | 95,10          | 62,85          |
| <b>Arraste com inerte do hidrogênio permeado</b>                           | 66,14          | 95,42          | 63,11          |

Analisando a produtividade do estireno apresentada na Tabela 4.5 em uma razão de  $N_2/EB$  de 100 (63,11 %), esta foi aproximadamente igual à apresentada na aplicação de queda de pressão através da membrana (62,85 %). Porém, mesmo tendo valores de produtividade praticamente iguais, o uso do inerte seria a opção mais viável, pois pelo processo ser conduzido a pressões baixas, o custo relativo à quantidade de gás de arraste necessária no processo é menor que o custo para aplicação de vácuo, como discutido no tópico anterior.

#### 4.3 – CONDIÇÕES E CONFIGURAÇÕES DO SISTEMA.

Para determinar as condições operacionais e configuração ideal do reator e da membrana, foram feitas simulações alterando estes fatores visando analisar sua influência no processo. Como opção de remoção do hidrogênio permeado, utilizou-se a diferença de pressão através da membrana, considerando 1,0 kPa a pressão do lado permeado como discutido no tópico 4.2.2.1.

As condições de operação, configuração do reator e da membrana encontram-se listadas na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 – Faixas de condições de operação, configuração do reator e da membrana.

| <b>Condições de operação</b>                |                         |
|---|-------------------------|
| <b>Temperatura de admissão</b>              | 873,15 – 953,15 K       |
| <b>Pressão de admissão</b>                  | 100,0 – 250,0 kPa       |
| <b>Velocidade espacial</b>                  | 1 – 1,6 h <sup>-1</sup> |
| <b>VAPOR/EB</b>                             | 6 – 12                  |
| <b>Configuração do reator</b>               |                         |
| <b>Comprimento</b>                          | 0,39 – 1,2 m            |
| <b>Diâmetro interno (Leito Fixo)</b>        | ¾” – 2”                 |
| <b>Diâmetro equivalente (Lado Permeado)</b> | 5 mm                    |
| <b>Configuração da membrana</b>             |                         |
| <b>Espessura (Macro)</b>                    | 1 – 3 mm                |
| <b>Espessura (Micro)</b>                    | 10 – 30 µm              |
| <b>Espessura (Pd)</b>                       | 1 – 20 µm               |

Cada condição de operação e configuração do reator e da membrana foi analisada em uma faixa selecionada de acordo com dados da literatura (ABDALLA et al., 1994, HERMANN et al., 1997, MA et al., 2004, KUMAR et al., 2006) e atendendo a restrições do processo. As propriedades do catalisador e da membrana utilizadas nas simulações foram as descritas nas Tabelas 4.2 e 4.4.

A análise do desempenho do reator é fator determinante para qualificação deste trabalho, sendo assim, cada simulação efetuada terá sua discussão dirigida em prol da obtenção de uma melhor produtividade para o processo. Em cada tópico, após identificação de um valor satisfatório para aumento da produtividade de estireno, este valor será utilizado nas simulações subseqüentes.

#### **4.3.1 – Análise das Condições de Operação.**

Com já visto, a pressão de admissão no lado da reação foi analisada em conjunto com a influência da diferença de pressão aplicada através da membrana no tópico 4.2.2.1, as demais condições de operação (Temperatura de admissão, Razão entre o etilbenzeno e água na alimentação e a velocidade espacial mássica horária) foram analisadas separadamente.

As simulações a seguir descrevem estas análises atribuindo a cada condição, de acordo com a influência da mesma no sistema, um valor recomendado que garante uma melhor produtividade de estireno ao processo.

##### **4.3.1.1 – Temperatura de Admissão.**

Devido à natureza endotérmica da reação, esta condição de operação é ponto chave para um bom desempenho do sistema. É necessário então, estabelecer a maior faixa possível para análise da temperatura, de forma a englobar extremos que garantam tanto a necessidade energética ao processo de desidrogenação quanto a não degradação do material do catalisador e da membrana.

Atendendo a estas restrições, estabeleceu-se uma faixa de análise de 873,15 K e 953,15 K. E assim, com as simulações efetuadas, observa-se pela Figura 4.12 que, como

esperado, a produtividade de estireno aumenta com o aumento da temperatura, porém, a partir de 933,15 K não foi observado alteração perceptível na produtividade. Este comportamento demonstra que acima desta temperatura, a energia disponível no sistema é dispensável para desenvolvimento da reação, ou seja, não há necessidade da aplicação de temperaturas superiores a 933,15 K. Sendo então esta, a temperatura de admissão no reator recomendada para o desenvolvimento da reação, considerando a razão VAPOR/EB (12) que foi usada na simulação. Nesta condição, obteve-se uma produtividade de estireno 40,97 % superior a obtida em condição de operação industrial (893,15 K).

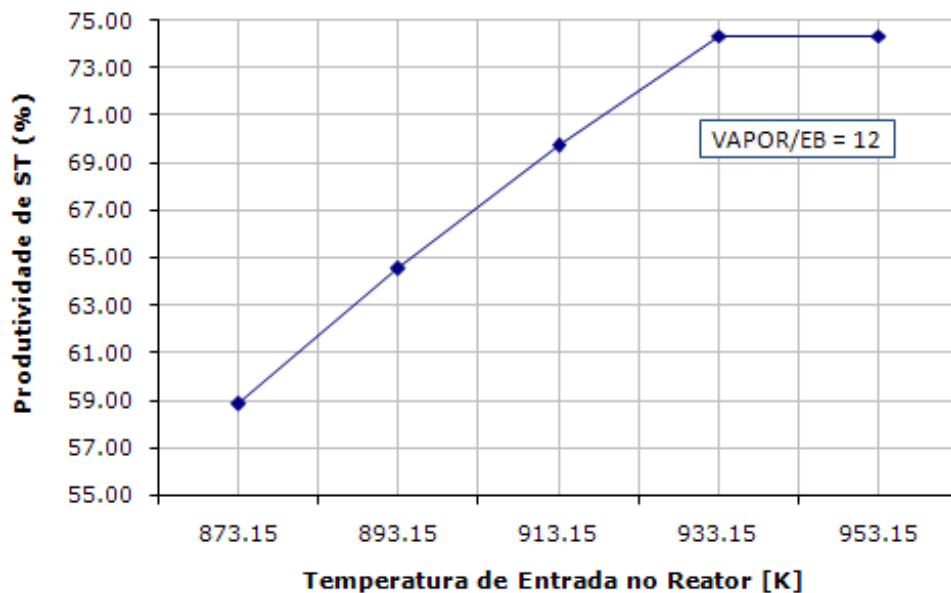


FIGURA 4.12 – Influência da Temperatura de entrada no reator na produtividade de estireno.

#### 4.3.1.2 – Razão molar entre EB e Vapor d'água na Admissão do Reator.

Através de uma análise direcionada da razão molar VAPOR/EB, pode-se observar pela Figura 4.13, que em termos gerais, quanto maior esta razão maior a



produtividade de estireno no processo. Segundo Dittmeyer et al. (1999), esta razão varia normalmente entre 6 e 12 dependendo em que condições o processo é conduzido, adiabaticamente ou isotermicamente. Esta faixa admitida para análise não excede a razões superiores a 12, como apresentado na Tabela 4.6. Esta decisão foi feita principalmente para evitar a queda na seletividade de estireno pela competitividade da reação de desidrogenação do etilbenzeno com outras reações secundárias que ocorrem na presença de água.

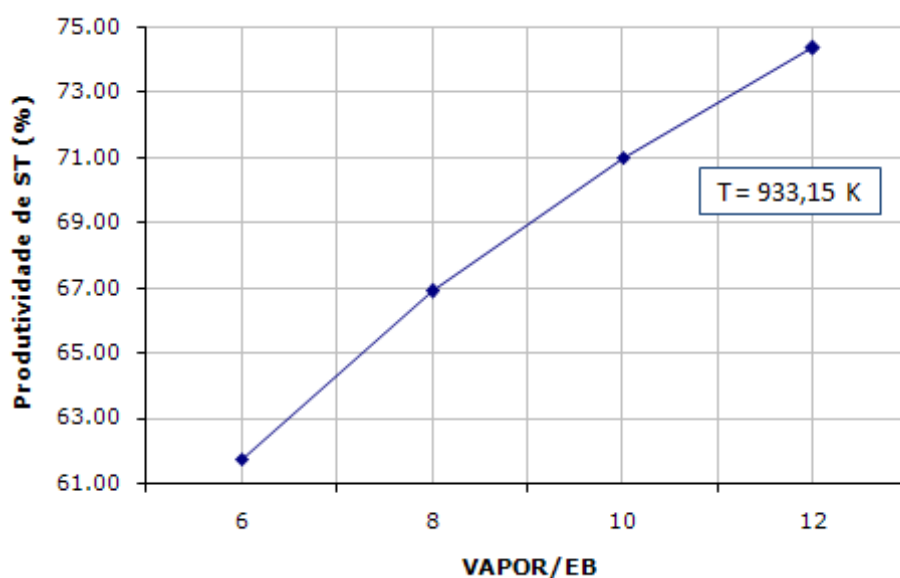


FIGURA 4.13 – Influência da razão VAPOR/EB na produtividade de estireno.

Como citado anteriormente, o consumo de energia necessário para processamento da reação é dependente tanto da temperatura quanto da quantidade de vapor d'água admitida no reator, sendo assim, a razão VAPOR/EB não deve ser necessariamente o valor mais elevado apresentado na Figura 4.13, porém este valor deve ser suficientemente alto para que juntamente com a temperatura de admissão do reagente possam suprir esta necessidade energética da reação.

KUMAR et al. (2006) admitiram para suas simulações uma razão de VAPOR/EB de 12, considerada por eles necessária. Tendo em vista que suas análises

tiveram comprovação experimental com bons resultados em um processo conduzido a uma temperatura de 893,15 K e também que a simulação efetuada no tópico anterior, considerando razão VAPOR/EB 12, atingiu valores de produtividade de estireno satisfatórios, esta condição é a mais recomendada para desenvolvimento do processo estudado.

#### 4.3.1.3 – Velocidade Espacial Mássica Horária.

Para concluir as simulações da influência das condições operacionais no sistema, será analisado um fator associado à velocidade da reação, definido como velocidade espacial mássica horária.

Esta simulação foi conduzida em uma faixa de velocidade espacial que engloba valores utilizados por vários autores (HERMANN et al., 1997, DITTMAYER et al., 1999, KUMAR et al., 2006) em simulações da operação de um reator catalítico com membrana. Os resultados podem ser observados na Figura 4.14.

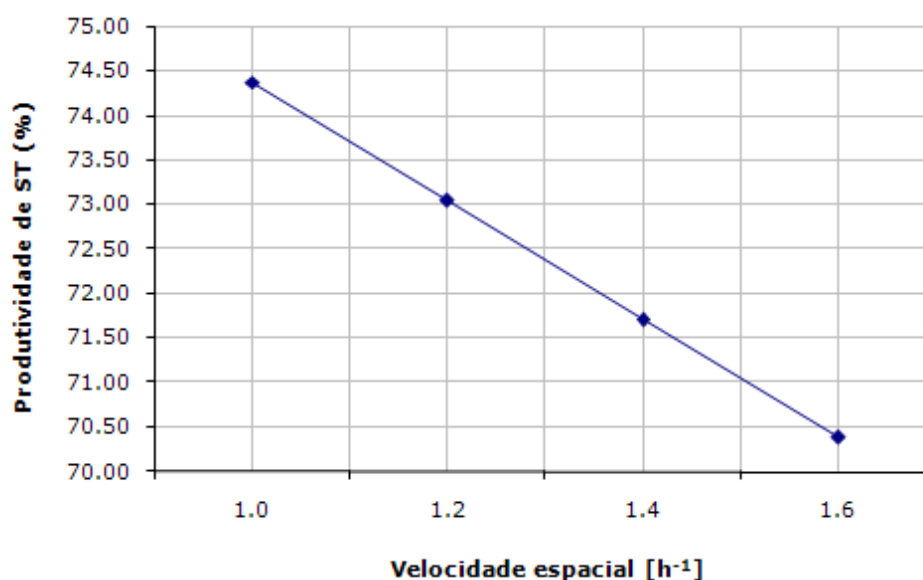


FIGURA 4.14 – Influência da velocidade espacial na produtividade de estireno.

Para esta análise é importante ter em mente que variações nas velocidades espaciais refletem diferentes vazões de alimentação no lado da reação. Por exemplo, um aumento na velocidade espacial mássica horária resulta ao processo uma redução da massa catalítica, devido ao menor tempo de permanência do reagente dentro do reator, o que acarretará na redução da produtividade do processo.

Uma vez que a produtividade é máxima para a menor velocidade espacial, será admitido para as simulações subseqüentes o valor de  $1,0 \text{ h}^{-1}$ .

Atrelado a este fator está a dimensão do leito fixo catalítico, que devido a consideração de uma velocidade espacial ao sistema, é também diretamente responsável pela vazão de alimentação do reator. Este fator será então analisado no tópico seguinte.

#### **4.3.2 – Análise do Dimensionamento do leito fixo.**

A análise da geometria do reator, tanto no leito fixo como na membrana que o envolve, é requerida para estabelecer uma configuração do sistema proposto que propicie a melhor produtividade de estireno possível para o processo. Neste tópico a influência do comprimento do reator e do diâmetro interno do leito fixo será estudada. Quanto ao dimensionamento da membrana, será discutido no tópico 4.3.3.

##### **4.3.2.1 – Diâmetro Interno do Reator.**

Para determinação deste parâmetro do reator, é importante estabelecer uma restrição. Sendo, na modelagem admitida no Capítulo 3, desconsiderada a dispersão radial, é necessário que o diâmetro do tubo seja no mínimo 8 (oito) vezes igual ao diâmetro do catalisador. Logo, para o diâmetro do catalisador utilizado nas análises (3 mm), o diâmetro interno do reator deve ser no mínimo 24 mm.

Admitiram-se para as simulações, valores de diâmetro interno do reator que se encontram disponíveis no mercado. Sendo o material selecionado para o reator, aço inoxidável, por suas características peculiares (SHU et al., 1995), os diâmetros disponíveis são 3/4", 1", 1 1/2" e 2".

A Figura 4.15 apresenta estas simulações, onde se observa que um menor diâmetro interno resulta em maior produtividade do estireno, porém pela desconsideração da dispersão radial, deve-se optar pelo menor diâmetro que atende a esta restrição (1" = 25,4 mm). Nesta configuração do diâmetro interno do leito fixo, a produtividade de estireno foi de 74,25 %, resultado bastante significativo comparado a simulação do reator com membrana em condições operacionais industriais, que obteve como melhor produtividade de estireno 62,85 %, apresentada na Figura 4.8.

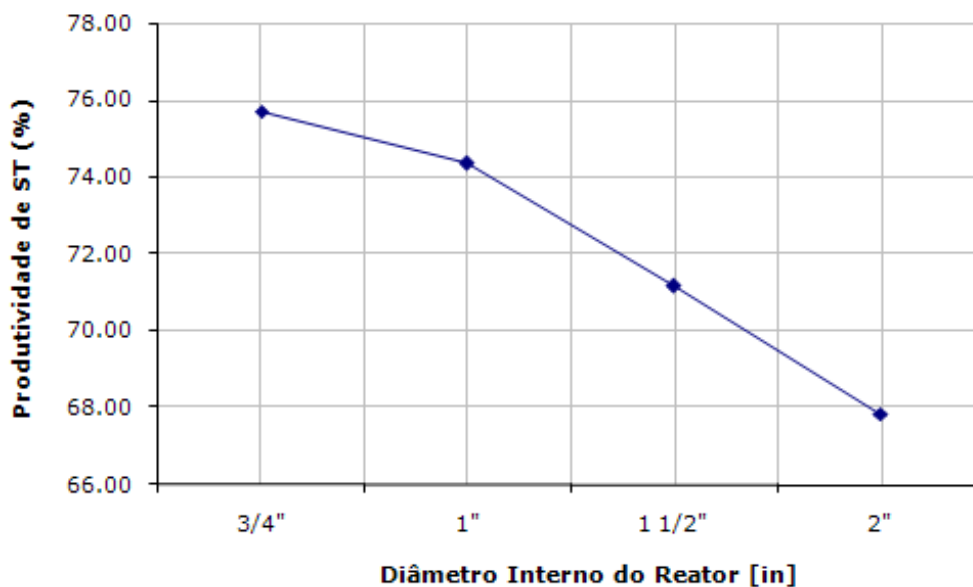


FIGURA 4.15 – Influência do diâmetro interno do reator na produtividade de estireno.

A queda de produtividade do estireno, constatada na Figura 4.15, é reflexo em parte da dificuldade imposta pelo aumento do percurso necessário a ser percorrido, pelo

hidrogênio produzido, até o lado permeado. Porém, há outros fatores que associados com o dimensionamento do diâmetro do leito fixo influenciaram nesta queda de produtividade. Estes fatores serão discutidos nos tópicos seguintes.

#### 4.3.2.2 – Comprimento do Reator.

Industrialmente, é necessário para projeto de um reator, considerar custos derivados do dimensionamento do equipamento. Neste sentido, uma relação entre a receita associada ao ganho de produtividade e o custo relativo ao aumento do tamanho do reator para atingir esta produtividade, deveria ser analisada.

Sendo o objetivo destas simulações determinar uma melhor opção de produtividade para o processo, não considerando otimização de custo do mesmo, pode-se observar pela Figura 4.16, que a produtividade é pouco influenciada pelo comprimento do reator. Percebe-se que nas condições operacionais utilizadas nesta simulação, há um leve pico de produtividade para um comprimento do reator de 0,6 m. Esta variação é mínima, não sendo motivo adequado para seleção deste comprimento como ideal para desenvolvimento do processo, porém temporariamente, para as próximas análises, será admitido o comprimento do reator de 0,6 m.

Como visto no Tópico 2.2.1 deste trabalho, a razão entre o comprimento e o diâmetro do reator deve ser suficientemente grande para desprezar-se a dispersão axial, porém não tão grande a ponto de proporcionar uma elevada queda de pressão através do leito fixo (KING, 1980). Na configuração do leito fixo determinado neste tópico e no anterior (comprimento 0,6 m e diâmetro 0,0254 m), vê-se que esta razão ( $> 20$ ) é suficientemente grande, podendo realmente desprezar a dispersão axial, como também estabelece uma baixa queda de pressão no leito, como comprovado no Tópico 4.2.1.

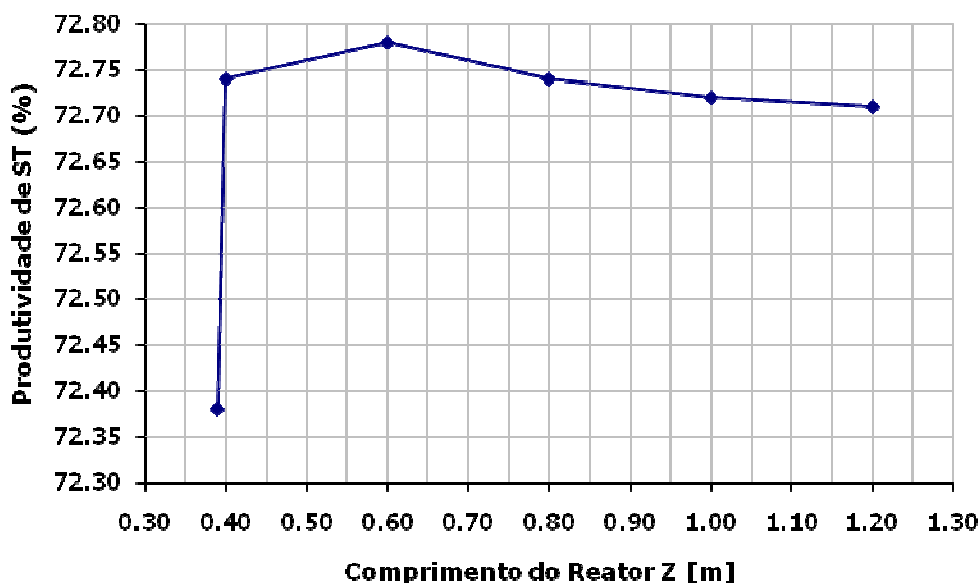


FIGURA 4.16 – Influência do comprimento do reator na produtividade de estireno.

Após as análises feitas no dimensionamento do leito fixo catalítico, percebe-se que não são realmente conclusivas as dimensões determinadas. O fator que dificulta estas conclusões é a velocidade espacial, a qual foi admitida constante nas simulações, ou seja, com o aumento do volume do reator aumenta-se conseqüentemente a vazão de entrada do reagente, produzindo assim mais hidrogênio. Tendo sido admitido nas simulações a mesma queda de pressão através da membrana, este volume maior de hidrogênio produzido não poderá ser retirado, provocando uma diminuição na produtividade de estireno pela restrição do equilíbrio termodinâmico da reação.

Propõe-se então, a análise do dimensionamento do leito fixo a uma vazão de alimentação dos reagentes constante, ou seja, sem depender de uma velocidade espacial pré-estabelecida. Esta simulação será discutida no tópico seguinte.

#### 4.3.2.3 – Volume do Reator à Vazão de Alimentação Constante.

Como já mencionado no Tópico 4.3.2.1, o diâmetro interno do leito fixo catalítico é restrito às dimensões existentes para o material proposto. Sendo assim, esta análise foi conduzida com o diâmetro interno constante de 0,0254 m, que corresponde a tubulação de aço inoxidável de 1". A variação do volume do reator foi obtida pela mudança no comprimento.

Considerando uma vazão mássica fixa na entrada do reator de  $9,08 \times 10^{-5}$  kg/s, determinada segundo dados das Tabelas 4.1 a 4.3, realizou-se a simulação com comprimentos do reator de 0,39 a 1,2 m, o que corresponde a volumes de 197,62 a 608,05 cm<sup>3</sup>. Analisou-se o ganho de produtividade em cada caso, sendo os resultados apresentados na Figura 4.17.

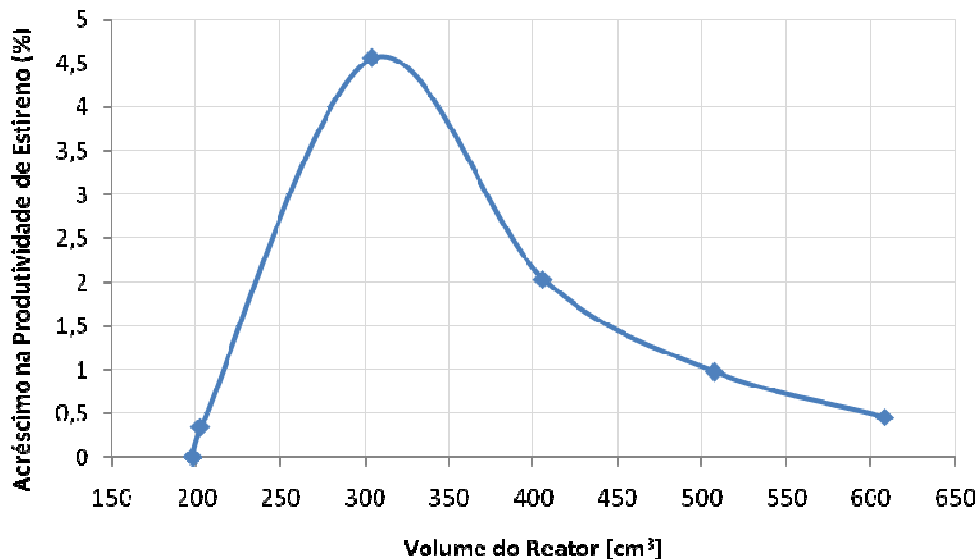


FIGURA 4.17 – Influência do volume do reator na produtividade de estireno.

É natural que para uma vazão de entrada constante, o aumento do volume do reator, ou seja, aumento da massa de catalisador, conduzirá a maiores produtividades desde que o hidrogênio seja retirado do meio reacional. Pelos resultados apresentados na Figura 4.17 observa-se que num volume próximo a  $300 \text{ cm}^3$  o reator obteve um bom acréscimo de produtividade de estireno. Mesmo havendo ganho de produtividade nos outros volumes de reator analisados, estes valores foram bem menores. Esta tendência a diminuição no acréscimo de produtividade a partir do aumento do volume é compreensível, sendo perceptível que a produtividade se estabilize a medida que aumenta-se a massa de catalisador para uma mesma quantidade de reagente admitida.

Tendo em vista estes resultados, pode-se determinar que o volume ideal do reator que relaciona não só as restrições do processo como também redução de custo para implantação do sistema é de  $304,02 \text{ cm}^3$ , o que representa para um diâmetro interno de 1" um comprimento do reator de 0,6 m.

#### **4.3.3 – Análise do Dimensionamento da Membrana.**

A configuração da membrana proposta neste trabalho é constituída de 3 (três) camadas: uma camada macroporosa responsável pela permeabilidade; uma camada microporosa para melhorar o peneiramento molecular; e uma camada de metal denso (paládio) para dar seletividade à membrana.

Neste tópico foi estudada a influência da espessura de cada camada separadamente, na produtividade de estireno. As faixas admitidas na análise destas espessuras foram escolhidas de acordo com membranas já desenvolvidas na literatura (ABDALLA e ELNASHAIE, 1994, GOBINA et al., 1995, ASSABUMRUNGRAT et al., 2002, KUMAR et al. 2006).

O fator primordial para a análise é a espessura da camada de paládio. Tendo em vista o alto custo de aquisição deste metal, experimentalmente, várias técnicas já foram



estudadas para obtenção de uma fina espessura (1 – 6  $\mu\text{m}$ ) de paládio na constituição da membrana (MARDILOVICH et al., 1998, MA et al., 2004, AYTURK et al., 2006).

#### 4.3.3.1 – Espessura da Camada Macroporosa.

A camada macroporosa da membrana ( $d_p = 0,2 \mu\text{m}$ ) não proporciona separação dos componentes. É comumente usada como suporte na fabricação de membranas compostas, ou seja, é responsável principalmente pela resistência mecânica da membrana, porém tem também uma função importante na permeabilidade, a qual é restrita nas outras camadas da membrana.

Para melhorar a produtividade do estireno uma espessura menor deve ser esperada, pois permite um percurso menor a permear. Deve-se, porém, levar em consideração as tecnologias de fabricação de membrana disponíveis hoje no mercado. Tendo em vista este critério, a faixa de análise para a espessura da camada macroporosa foi selecionada de acordo com valores disponíveis na literatura (MA et al., 2004, KUMAR et al., 2006), segundo as técnicas atualmente desenvolvidas.

Na simulação apresentada na Figura 4.18, obteve-se o melhor valor de produtividade do estireno (74,38 %) na menor espessura da camada macroporosa, como esperado. Esta espessura ( $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ ) pode ser atingida com a aplicação da técnica de deposição multicamada bi-metálica (MA et al., 2004) sem que a camada macroporosa perca suas características de suporte mecânico à membrana.

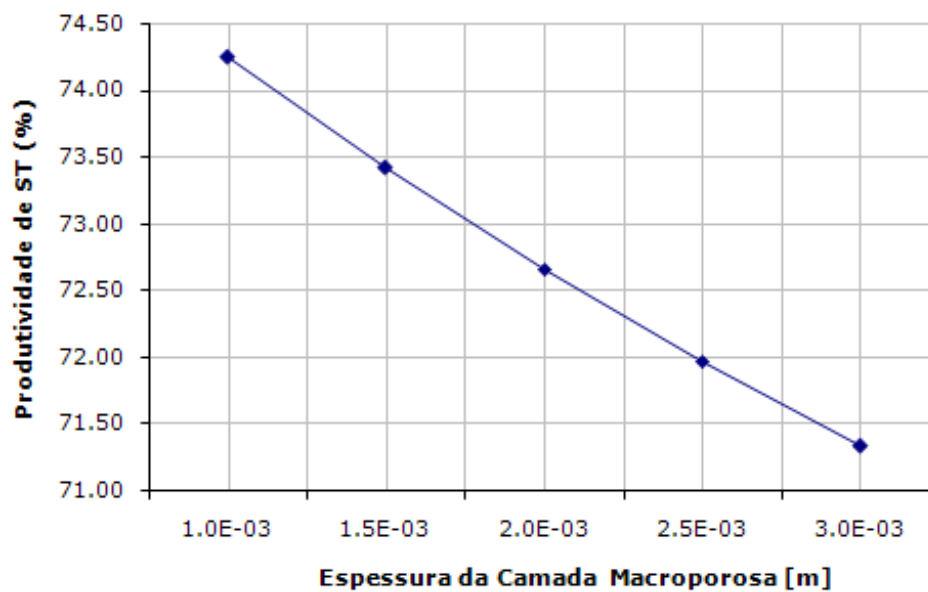


FIGURA 4.18 – Influência da espessura da camada macroporosa na produtividade de estireno.

#### 4.3.3.2 – Espessura da Camada Microporosa.

Os trabalhos relacionados a membranas compostas permseletivas normalmente não fazem distinção da espessura da camada macroporosa para a espessura da microporosa, mas por refletir diretamente o fluxo das espécies constituintes do processo, a camada microporosa foi analisada separadamente.

Nesta camada da membrana, a difusão de Knudsen rege o fenômeno de transporte. Sua função, como na camada macroporosa, também está associada à permeabilidade. Porém ela é responsável por auxiliar no aumento do fator de separação do hidrogênio das demais espécies, especialmente neste processo onde há outras espécies com o peso molecular bastante elevado comparado ao hidrogênio.

A influência da espessura da camada microporosa pode ser visualizada na Figura 4.19. Percebe-se que a melhor produtividade de estireno (72,7 %) é alcançada na

menor espessura da camada microporosa, coerente com o discutido no tópico anterior, onde um menor percurso a permear permite um fluxo maior de hidrogênio através da membrana. Sendo assim, admite-se uma espessura da camada microporosa de 10  $\mu\text{m}$ , a qual será utilizada nas próximas simulações.

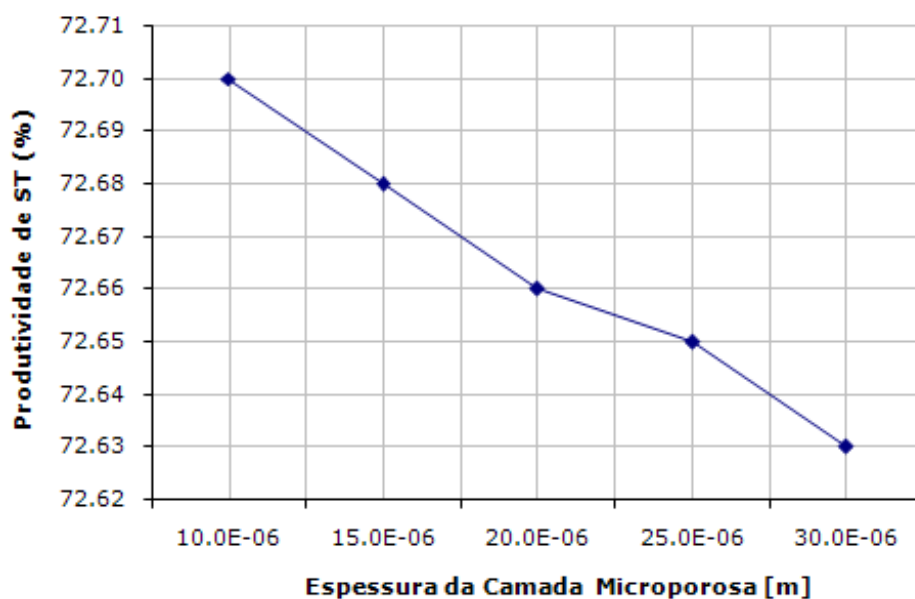


FIGURA 4.19 – Influência da espessura da camada microporosa na produtividade de estireno.

#### 4.3.3.3 – Espessura da Camada de Metal Denso.

No transporte das diferentes espécies através da membrana, a etapa com maior influência na retirada do hidrogênio do meio reacional é a camada de metal denso. Em reações de desidrogenação, utiliza-se o paládio nesta camada, devido sua permselectividade ao hidrogênio (ITOH, 1987a).

A faixa da espessura da camada de paládio escolhida para simulação atende a um mínimo possível (1,0  $\mu\text{m}$ ) restrito pelas técnicas de fabricação de membrana

disponíveis atualmente (MA et al., 2004), até espessuras já estudadas na literatura (HERMANN et al., 1997, ASSABUMRUNGRAT et al., 2002, KUMAR et al., 2006).

A simulação apresentada na Figura 4.20 mostra que quanto menor a espessura da camada de paládio, melhor a produtividade de estireno. Este comportamento é ideal para aplicação de membranas compostas com paládio nos processos industriais, devido ao alto custo de aquisição deste material. O resultado apresentado reflete o fato de que esta camada impõe a maior resistência ao escoamento através da membrana.

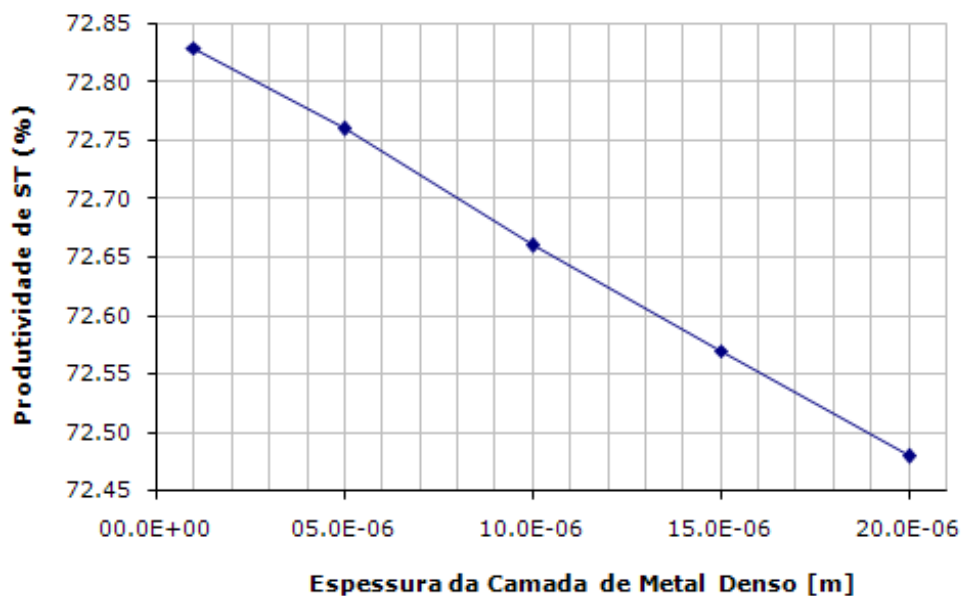


FIGURA 4.20 – Influência da espessura da camada de metal denso na produtividade de estireno.

Deve-se admitir então, segundo as restrições de fabricação de membranas já mencionadas, que a espessura da camada de metal denso recomendada para um melhor desempenho do processo é de 1,0  $\mu\text{m}$ .

As análises até aqui realizadas (Tópico 4.3) permitiram a determinação tanto das condições operacionais do processo, quanto do dimensionamento do reator e membrana

que proporcionaram melhor produtividade ao processo. Na Tabela 4.7 são apresentadas todas estas condições e dimensões recomendadas.

TABELA 4.7 – Condições de operação e Dimensionamento do reator e membrana recomendados para desenvolvimento do processo de desidrogenação do etilbenzeno.

| <b>Condições de operação</b>         |                     |
|--------------------------------------|---------------------|
| <b>Temperatura de admissão</b>       | 933,15 K            |
| <b>Pressão de admissão</b>           | 200,0 kPa           |
| <b>Velocidade espacial</b>           | 1,0 h <sup>-1</sup> |
| <b>VAPOR/EB</b>                      | 12                  |
| <b>Dimensionamento do leito fixo</b> |                     |
| <b>Comprimento</b>                   | 0,6 m               |
| <b>Diâmetro interno (Leito Fixo)</b> | 1”                  |
| <b>Dimensionamento da membrana</b>   |                     |
| <b>Espessura (Macro)</b>             | 1 mm                |
| <b>Espessura (Micro)</b>             | 10 μm               |
| <b>Espessura (Pd)</b>                | 1 μm                |

Ressalta-se que com o dimensionamento do leito fixo apresentado na Tabela 4.7 obtém-se uma área disponível para permeação do hidrogênio de 0,048m<sup>2</sup> para cada tubo do reator multitubular. E que o dimensionamento da membrana apresentou melhor produtividade nas menores espessuras possíveis de cada camada, restrito pelas técnicas de desenvolvimento de membranas disponíveis na atualidade, sendo assim, estas espessuras

adquirem valores cada vez menores à medida que forem sendo desenvolvidas novas técnicas que possibilitem esta redução de espessura.

#### **4.3.4 – Análise da Espessura da Camada de Gás Estagnado.**

Além da análise da espessura das camadas da membrana, é importante validar a consideração da camada de gás estagnado em ambos os lados da membrana. A espessura desta camada de gás estagnado depende da geometria do leito e das condições de alimentação (composição, temperatura e pressão) quando presente no lado do leito fixo catalítico. Analogamente, a mesma depende da geometria do casco que envolve o leito catalítico e da vazão do gás inerte quando presente no lado permeado.

Em ambos os casos, estes dados, não influenciam no dimensionamento do leito catalítico ou do casco. No entanto vale observar que, o modelo proposto considera que a resistência a transferência de massa na direção radial se encontra apenas na camada de gás estagnado (Tópico 3.2.2.1). Portanto, tanto o raio interno do leito fixo como o diâmetro equivalente do lado permeado devem ser superiores as espessuras das respectivas camadas de gás estagnado.

As simulações deste tópico foram feitas utilizando condições de processo e configurações do reator e membrana pré-estabelecidos nos tópicos anteriores. Como vê-se na Figura 4.21, a espessura da camada de gás estagnado em nenhum momento se aproxima do tamanho do raio interno do leito fixo, o mesmo acontece no lado permeado como pode-se confirmar pela Figura 4.22, sendo assim, a aplicação da teoria do filme é válida apresentando uma faixa que promove o escoamento através do leito fixo, que é o seio da fase gasosa, e um faixa que fornece resistência ao escoamento, a qual foi denominada camada de gás estagnado.

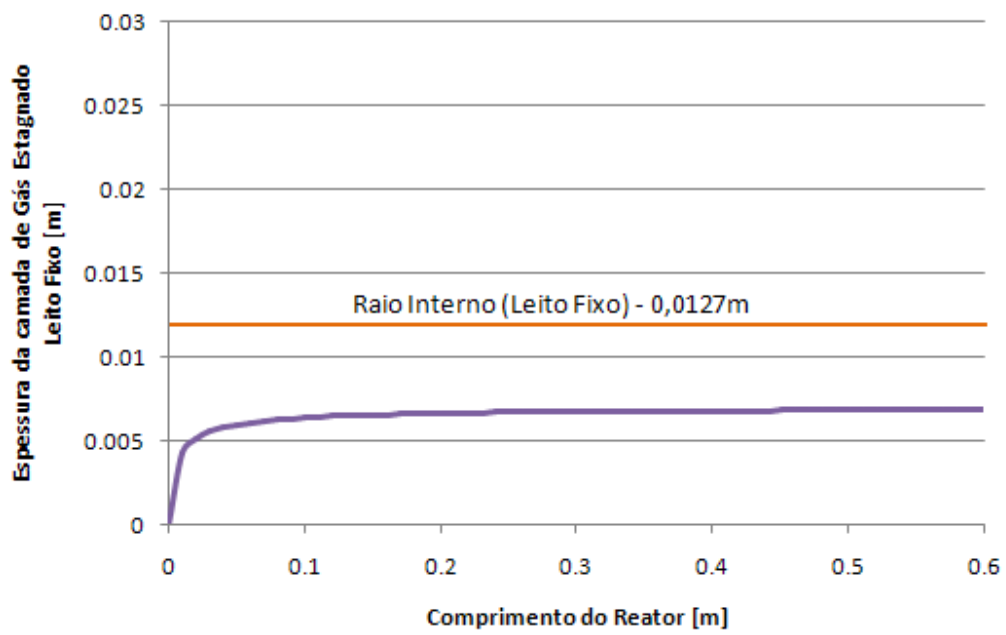


FIGURA 4.21 – Análise da Espessura da Camada de Gás Estagnado no Lado da Reação.

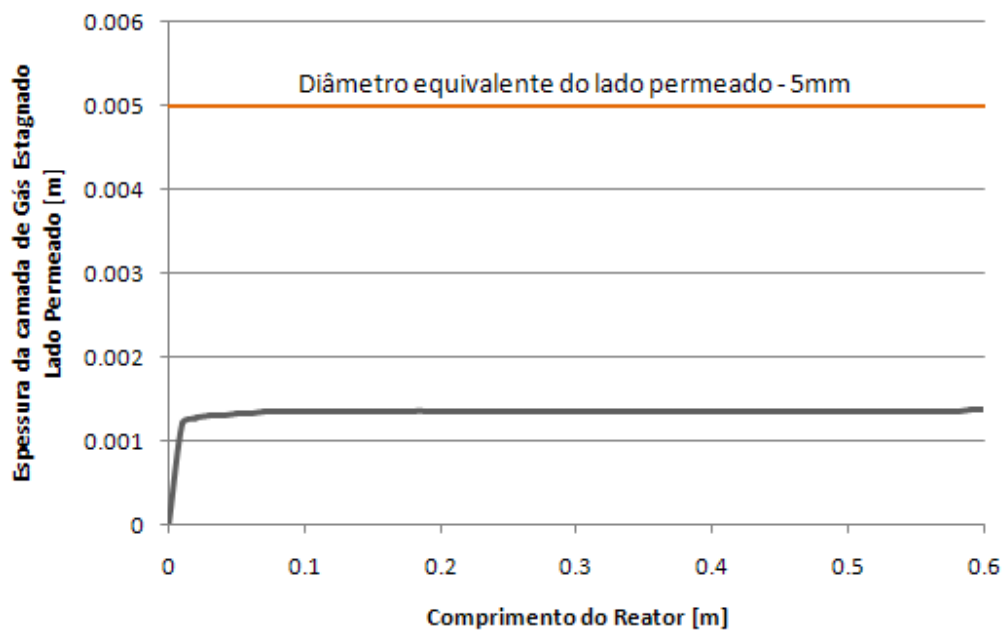


FIGURA 4.22 – Análise da Espessura da Camada de Gás Estagnado no Lado Permeado.

4.4 – PERFIL DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA MEMBRANA.

Concluindo as análises, simulou-se o sistema utilizando as condições e configurações recomendadas para melhor desempenho do processo (TABELA 4.7), visando explorar os efeitos das diferentes camadas admitidas na produtividade do processo. Com os resultados apresentados descreveu-se o perfil de pressão parcial de hidrogênio através destas camadas em diferentes posições do reator, apresentado na Figura 4.23.

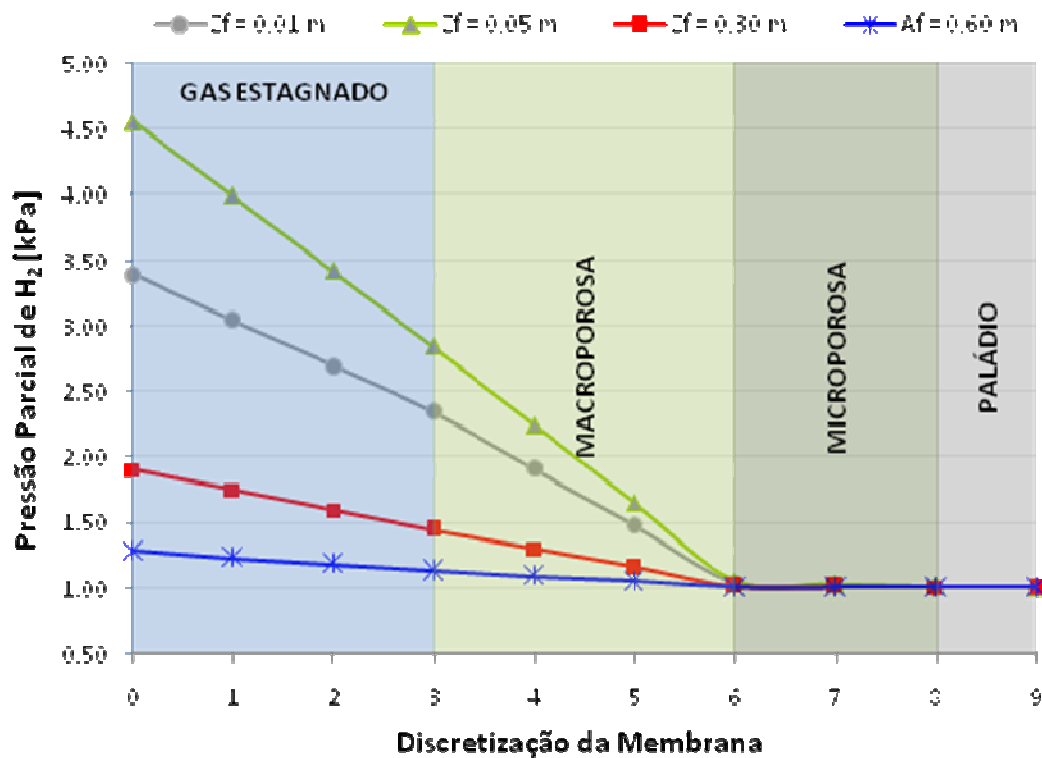


FIGURA 4.23 – Perfil de Pressão Parcial de Hidrogênio através das diferentes camadas admitidas no escoamento radial.

A Figura 4.23 apresenta o perfil de pressão parcial de hidrogênio através da membrana ao longo dos pontos de discretização, ou seja, não representa as espessuras reais



das camadas. A maior queda de pressão observada encontra-se nas camadas de gás estagnado e macroporosa, esta impede um perfil de queda de pressão nas etapas finais de escoamento suficiente a proporcionar altos fluxos de hidrogênio permeando a membrana e impossibilita também a aplicação de uma maior pressão do lado permeado para reduzir o custo de operação do processo.

Observa-se que no início do reator (0,01 m) a queda de pressão através da membrana é alta e tende a crescer como vê-se em 0,05 m, pois o hidrogênio está sendo produzido no leito fixo, a medida que percorremos o reator percebe-se que gradiente de pressão diminui representando a retirada do hidrogênio do meio reacional como também foi comprovada na Figura 4.4.

A difusão do hidrogênio através da camada microporosa e do filme de paládio são as etapas mais lentas das diferentes etapas de transporte através da membrana. Analisando esta dificuldade de transporte na camada microporosa, pode-se admitir que esteja associada em parte ao diâmetro de poro admitido na simulação e principalmente ao acúmulo de componentes devido ao fenômeno de polarização da concentração. Quanto ao transporte através do paládio, segundo a literatura (KUMAR et al., 2006), apesar deste fornecer permeabilidade total somente ao hidrogênio, este valor realmente é bastante pequeno. Para permitir um aumento deste fluxo seria necessário diminuir a resistência ao escoamento imposta pelas camadas finais, o que significa alterar as propriedades destas camadas. Porém, para as restrições existentes na fabricação do material selecionado (aço inoxidável) e para as restrições de escoamento impostas pelo próprio fenômeno de transporte de hidrogênio através do paládio, esta configuração simulada apresenta os melhores resultados de produtividade para o processo.



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Realizou-se neste trabalho uma análise do desempenho de um reator de leito fixo catalítico envolto em membrana permseletiva para o processo de desidrogenação do etilbenzeno, nas condições de estado estacionário e em regime adiabático.

Inicialmente propôs-se uma modelagem do sistema, a qual foi implementada em um programa computacional para simular a operação do processo. Para tal utilizou-se diversos modelos que descrevem os diferentes mecanismos de transporte de massa pelo leito fixo e pela membrana. Verificou-se que tanto a modelagem como os métodos numéricos aplicados foram satisfatórios, obtendo resultados coerentes.

Os resultados da simulação permitiram a análise da influência das diferentes condições de operação do processo e dimensões do leito fixo e membrana na produtividade do processo. Buscou-se quantificar o desempenho do reator acoplado a membrana, associando-o à retirada de hidrogênio do meio reacional, ou seja, a alteração do equilíbrio termodinâmico do processo.

Em uma avaliação geral, de acordo com os resultados obtidos na simulação, a separação simultânea do hidrogênio em reações envolvendo desidrogenação, como na produção de estireno, torna o processo mais produtivo e conseqüentemente mais rentável.

Em condições de processo comercial (100,0 kPa, 893,15 K), os benefícios da membrana permseletiva são pequenos comparados a operação em leito fixo convencional, devido ao processo ser limitado pela atividade catalítica. Porém, com um aumento na pressão de entrada do reator (200,0 kPa), observou-se um acréscimo de 19,89 % na conversão de etilbenzeno na mesma seletividade a estireno, resultando em um aumento de 19,12 % na produtividade de estireno. Esta variação como citado anteriormente, se deve a alteração da conversão de equilíbrio imposta pela remoção do hidrogênio do meio reacional. Estes resultados mostram a eficácia do processo acoplado reação e separação dos produtos.

Dois métodos de remoção de hidrogênio foram estudados. Analisando o desempenho do reator na simulação dos dois métodos, observaram-se valores de produtividades bem próximos. No entanto, industrialmente, a vazão de gás de arraste inerte necessário para se atingir igual valor de produtividade resulta em um menor custo do que o da aplicação de vácuo no lado permeado. Desta forma, pode-se recomendar, entre estas duas opções estudadas, o uso do gás de arraste inerte (como por exemplo, o nitrogênio) para remoção do hidrogênio permeado.

Utilizando ainda a produtividade de estireno como critério de avaliação do desempenho do sistema, as simulações realizadas permitiram a determinação tanto das condições operacionais do processo, quanto das dimensões do reator que proporcionaram melhor produtividade ao processo.

Com a simulação do processo utilizando os valores apresentados na Tabela 4.7, obteve-se uma produtividade de estireno 40,98 % superior a produtividade obtida no processo com leito fixo convencional (52,76 %). Este acréscimo na produtividade comprova a importância da determinação de condições favoráveis ao melhor desenvolvimento do processo.

### 5.1 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.

Pelas opções de remoção do hidrogênio permeado estudadas neste trabalho, concluiu-se que o uso do gás de arraste inerte seria a melhor opção dentre elas. É importante frisar que além dos métodos de remoção estudados neste trabalho, cita-se na literatura (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995, HERMANN et al., 1997) a oxidação do hidrogênio permeado, por exemplo, com ar. A simulação com esta opção de remoção pode ser interessante, pois deve gerar ao processo um melhor aproveitamento da energia pela natureza exotérmica da reação de oxidação. Mas, a fim de obter conclusões reais, o processo deve ser simulado com esta opção de remoção do hidrogênio permeado, analisando seu desempenho no processo.

Para validação dos resultados obtidos nas simulações deste trabalho seria interessante o desenvolvimento experimental do sistema proposto, utilizando como condições de processo e configurações do reator e da membrana os dados recomendados da Tabela 5.1, os quais apresentaram melhor produtividade do processo.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, B. K. and ELNASHAIE, S. S. E. H., Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in membrane reactors, **AIChE J.**, 40 (1994), 2055.

ABDALLA, B. K., ELNASHAIE, S. S. E. H., ALKHOWAITER, S. and ELSHISHINI, S. S., Intrinsic kinetics and industrial reactors modeling for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene on promoted iron oxide catalysts, **Appl. Catal. A: General**, 113 (1994), 89-102.

ARMOR, J.N., Challenges in membrane catalysis, **CHEMTECH**, Sept. 1992, 557 *apud* HERMANN, Ch., QUICKER, E. and DITTMAYER, R., Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor, **Journal of Membrane Science**, 136 (1997), 161-172.

ASSABUMRUNGRAT, S., SUKSOMBOON, K., PRASERTHDAM, P., TAGAWA, T. and GOTO, S., Simulation of a palladium membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 35 (2002), 263-273.

AYTURK, M. E., MARDILOVICH, I. P., ENGWALL, E. E. and MA, Y. H., Synthesis of composite Pd-porous stainless steel (PSS) membranes with a Pd/Ag intermetallic diffusion barrier, **Journal of Membrane Science**, 285 (Nov/2006), 385-394.

BARCZA, M. V., Processos unitários orgânicos: hidrogenação e desidrogenação. Disponível em: <<http://www.dequi.faequil.br/~barcza/HidrogeDesidrog.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2007.

BECKER, Y. L., DIXON, A. G., MOSER, W. R. and MA, Y. H., Modelling of ethylbenzene dehydrogenation in a catalytic membrane reactor, **J. Membr. Sci.**, 77 (1993), 233.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT E. N., **Transport Phenomena**, 2<sup>nd</sup> Edition, New York, John Wiley & Sons Inc. (2002).

BITTER, J. G. A., Process and apparatus for the dehydrogenation of organic compounds, **U.K. Pat. Appl. 2201159 A**, 1988 *apud* HERMANN, Ch., QUICKER, E. and DITTMEYER, R., Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor, *Journal of Membrane Science*, 136 (1997), 161-172.

BITTER J. G. A., **UK Patent Application 2201159 A** (1986) *apud* QUICKER, P., HOLLEIN, V. and DITTMEYER, R., Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors, *Catalysis Today*, 56 (2000), 21–34.



CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., Alternative processes for the production of styrene, **Applied Catalysis A: General**, 133 (1995), 219-239.

COLLINS, J. P., WAY, J. D., Preparation and characterization of a composite palladium ceramic membrane, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 32 (1993), 3006-3013.

DAUBERT, T. E. and DANNER, R. P., **Physical and thermodynamic properties of pure chemicals**, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.

DITTMAYER, R., HÖLLEIN, V., QUICKER, P., EMIG, G., HAUSINGER, G. and SCHMIDT, F., Factors Controlling the Performance of Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene in Palladium Composite Membrane Reactors, **Chemical Engineering Science**, 54 (1999), 1431-1439.

DIXON, A.G., Recent research in catalytic inorganic membrane reactor, **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, Vol. 1 (2003), Review R6, 1-35.

DECKMAN, H. W., CORCORAN, E. W., MCHENRY, J. A., MELDON, J. H. and PAPAVALASSILIOU, V. A., Pressure drop membrane reactor equilibrium analysis, **Catal. Today**, 25 (1995), 357.

ELNASHAIE, S. S. E. H., ABDALLA, B. K. and HUGHES, R., Simulation of the industrial fixed bed catalytic reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: Heterogeneous dusty gas model, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 32 (1993), 2537.

ELNASHAIE, S. S. E. H., MOUSTAFA, T., ALSOUDANI, T., ELSHISHINI, S. S., Modeling and basic characteristics of novel integrated dehydrogenation-hydrogenation membrane catalytic reactors, **Engineering Computers and Chemical Engineering**, 24 (2000), 1293-1300.

ELNASHAIE, S. S. E. H., ABDALLAH, B. K., ELSHISHINI, S. S., ALKHOWAITER, S., NOURELDEEN, M. B. and ALSOUDANI, T., On the link between intrinsic catalytic reactions kinetics and the development of catalytic processes Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, **Catalysis Today**, 64 (2001), 151-162.

FUKUHARA C. and IGARASHI A., Two-dimensional simulation of a membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene, considering heat and mass transfer, **J. Chem. Eng. Japan**, 36 (2003), 530-539.

GOBINA, E., HOU, K. and HUGHES, R., Mathematical analysis of ethylbenzene dehydrogenation: Comparison of microporous and dense membrane systems, **J. Membr. Sci.**, 105 (1995), 163.

GOBINA, E. and HUGHES, R., Reaction coupling in catalytic membrane reactors, **Chem. Eng. Sci.**, 51 (1996), 3045.

HERMANN, Ch., QUICKER, E. and DITTMAYER, R., Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor, **Journal of Membrane Science**, 136 (1997), 161-172.

HILL, Jr., C. G., **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design**, New York, John Wiley & Sons (1977).

HOUGEN, O. A. and WATSON, K. M., **Chemical process principles**, part 3, Kinetics and Catalysis, New York, Wiley (1947), 906-907 *apud* HILL, Jr., C. G., **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design**, New York, John Wiley & Sons (1977).

ITOH, N., A membrane reactor using palladium, **AICHE j.**, 33 (1987a), 1576-1578 *apud* FUKUHARA C. and IGARASHI A., Two-dimensional simulation of a membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene, considering heat and mass transfer, **J. Chem. Eng. Japan**, 36 (2003), 530-539.

ITOH, N., A membrane reactor using palladium, **AICHE j.**, 33 (1987b), 1576 *apud* RAICH B. A., FOLEY H. C., Supra-equilibrium conversion in palladium membrane reactors: Kinetic sensitivity and time dependence, **Applied Catalysis A: General**, 192 (1995), 167-188.

KING, C. J., **Separation Processes**, 2<sup>nd</sup> Edition, New York, NY: McGraw-Hill (1980).

KRISHNA, R. and WESSELINGH, J. A., The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, **Chem. Eng. Sci.**, 52, N° 6, (1997) 861-911.

KUMAR, SHASHI, SHANKAR S., SHAH P. R. and KUMAR, SURENDRA, A comprehensive model for catalytic membrane reactor, **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 4 (2006), No pp. given.

LEE, E. H., **Catal. Rev.**, 8(1973) 285 *apud* ABDALLA, B. K., ELNASHAIE, S. S. E. H., ALKHOWAITER, S. and ELSHISHINI, S. S., Intrinsic kinetics and industrial reactors modeling for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene on promoted iron oxide catalysts, *Appl. Catal. A: General*, 113 (1994), 89-102.

MA, Y. H., AKIS, B. C., AYTURK, M. E., GUAZZONE, F., ENGWALL, E. E., and MARDILOVICH, I. P., Characterization of Intermetallic Diffusion Barrier and Alloy Formation for Pd/Cu and Pd/Ag Porous Stainless Steel Composite Membranes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 43 (2004), 2936-2945.

MAC DOUGALL, T.I., in HP Impact, **Hydrocarbon Processing**, April 1996, p. 33.

MARDILOVICH, P. P., SHE, Y., REI, M. H. and MA, Y.H., Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support, **AIChE J.**, 44 (1998), p. 310-322.

MOHAN, K. and GOVIND, R., Analysis of equilibrium shift in isothermal reactors with a permselective wall, **AIChE J.**, 34 (1988a) 1493.

MOHAN, K. and GOVIND, R., Effect of temperature on equilibrium shift in reactors with a permselective wall, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 27 (1988b), 2064.

MOUSTAFA, T. M., ELNASHAIE, S. S. E. H., Simultaneous production of styrene and cyclohexane in an integrated membrane reactor, **Journal of Membrane Science**, 178 (2000), 171-184.

PERRY, R.H., GREEN, D.W. and MALONEY, J.O., **Chemical Engineer's Handbook**, 7th Edition, New York, NY: McGraw-Hill (1997).

PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T. and FLANNERY, B.P., **Numerical Recipes in Fortran 77**, 2nd ed. vol. 1, Press Syndicate of the University of Cambridge, New York, 1997.

QUICKER, P., HOLLEIN, V. and DITTMAYER, R., Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors, **Catalysis Today**, 56 (2000), 21–34.

RAICH B. A., FOLEY H. C., Supra-equilibrium conversion in palladium membrane reactors: Kinetic sensitivity and time dependence, **Applied Catalysis A: General**, 192 (1995), 167-188.

RANGEL, M.C., VALENTINI, A., OLIVEIRA, A. S., DAVID, J. M., BRITTO, J. M., DOMINGUES, S. M. e REYES, P., Natureza do coque formado sobre a mordenita durante a transalquilação de benzeno, **Quím. Nova**, v.26 n.3, SP, maio/jun 2003, 305-308.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. and POLING, B. E., **The Properties of Gases and Liquids**, Fourth Edition, New York, McGraw-Hill Book Co. (1987).

RICE, R. G., DO, D. D., **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**, John Wiley and Sons Inc. (1995).

SANDLER, S. I., **Chemical Engineering Thermodynamics**, Third Edition, New York, John Wiley & Sons, Inc. (1999).

SHELL, J. G. P. and CROWE, C.M., Simulation and optimization of an existing ethylbenzene dehydrogenation reactor, **Can. J. Chem. Eng.**, 47 (1969) 183 *apud* ABDALLA, B. K., ELNASHAIE, S. S. E. H., ALKHOWAITER, S. and ELSHISHINI, S. S., Intrinsic kinetics and industrial reactors modeling for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene on promoted iron oxide catalysts, *Appl. Catal. A: General*, 113 (1994), 89-102.

SHEPPARD, C. M. and MAIER, E. D., Ethylbenzene Dehydrogenation Reactor Model, **Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.**, 25 (1986), 207-210 *apud* KUMAR, SHASHI, SHANKAR S., SHAH P. R. and KUMAR, SURENDRA, A comprehensive model for catalytic membrane reactor, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* , 4 (2006), No pp. given.

SHU, J., GRANDJEAN, B. P. A. and KALIAGUINE, S., Asymmetric Pd-Ag/stainless steel catalytic membranes for methane steam reforming, **Catal. Today**, 25 (1995) 327.

SHU, J., GRANDJEAN, B. P. A., VAN NESTEN, A. and KALIAGUINE, S., Catalytic palladium-based membrane reactors: A review, **Can. J. Chem. Eng.**, 69 (1991) 1036.

SISSOM, L. E. and PITTS, D. R., **Fenômenos de Transporte**, Guanabara, Rio de Janeiro (1979).

SLOOT, H. J., SMOLDERS, C.A., VAN SWAAIJ, W. P. M. and VERSTEEG, G.E., High-temperature membrane reactor for catalytic gas-solid reactions, **AIChE J.**, 38 (1992), 887.

THOMAS, S., SCHÄFER, R., CARO, J., SEIDEL-MORGENSTERN, A., Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers, **Catalysis Today**, 67 (2001), 205–216.

TISCARENO-LECHUGA, F., HILL JR., G. G. and ANDERSON, M. A., Experimental studies of the non-oxidative dehydrogenation of ethylbenzene using a membrane reactor, **Appl. Catal., A: General**, 96 (1993) 33.

WU, J. C. S. and LIU, P. K. T., Mathematical analysis on catalytic dehydrogenation of ethylbenzene using ceramic membranes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 31 (1992) 322.

YANG, W. S., WU, J. C. and LIN, L.W., Application of membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene, **Catal. Today**, 25 (1995) 315.

ZAMAN, J. and CHAKMA, A., Inorganic membrane reactors, **J. Membr. Sci.**, 92 (1994).





## APÊNDICE A

### PREDIÇÕES DAS PROPRIEDADES DO SISTEMA

Neste apêndice será descrito os métodos de predição das propriedades do sistema proposto por este trabalho. Cada propriedade é predita conforme especificações do meio em que se encontra, ou seja, depende não só de características da espécie ou da mistura, mas também das condições a qual esta espécie ou mistura está sujeita.

#### A1 – COEFICIENTES DE DIFUSÃO.

Em todos os tipos de difusão, há um fator de proporcionalidade do fluxo difusivo ( $D$ ). Este fator, denominado difusividade mássica ou coeficiente de difusão, é uma propriedade específica do sistema. Seu valor depende da pressão do sistema, da temperatura e da composição.

Na presença de um gradiente de concentração, o coeficiente de difusão é definido como intrínseco ou coeficiente de interdição. Embora muitos destes coeficientes sejam definidos em termos de gradiente de concentração, o gradiente de potencial químico é, no caso mais geral, a força motriz responsável pelo fluxo das espécies.

Tendo em vista as dificuldades encontradas em medir experimentalmente estes coeficientes, algumas correlações foram descritas em sua substituição (PERRY et al., 1997, RICE e DO, 1995). A diferença de precisão entre estas correlações são mínimas, sendo o fator primordial para escolha a facilidade de cálculo que cada uma apresenta.

Como os processos envolvendo reações de desidrogenação ocorrem a baixa pressão, é usual predizer a difusividade através da correlação de Fuller-Schettler-Giddings, que segundo Rice e Do (1995), é a correlação de mais fácil aplicação para misturas binárias a baixa pressão e apresenta um menor erro (5,4 %) de predição comparado as outras correlações (PERRY et al., 1997).

A Equação 7.1 abaixo descreve a correlação de Fuller-Schettler-Giddings:

$$D_{AB} = \frac{0,001.T^{1,75}.M_{AB}^{1/2}}{P.[(\sum V)_A^{1/3} + (\sum V)_B^{1/3}]^2} \quad (7.1)$$

Onde a massa molar média entre as espécies A e B é definida, segundo Perry et al. (1997), pela equação 7.2.

$$M_{AB} = \frac{1}{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (7.2)$$

Os volumes difusivos das espécies presentes na desidrogenação do etilbenzeno são apresentados na Tabela 7.1.

TABELA 7.1 – Volumes atômicos e moleculares difusivos.

| <b>Difusão atômica e estrutural – Incrementos de volume, <math>V_i</math> (<math>\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}</math>)</b> |       |                       |       |
|--|-------|-----------------------|-------|
| <b>C</b>   | 16,5  | <b>H</b>              | 1,98  |
| <b>Anel aromático</b>  | -20,2 | <b>Heterocíclico</b>  | -20,2 |
| <b>Volumes difusivos para moléculas simples, <math>\Sigma V_i</math> (<math>\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}</math>)</b>      |       |                       |       |
| <b>H<sub>2</sub></b>   | 7,07  | <b>H<sub>2</sub>O</b> | 12,7  |
| <b>CO</b>  | 18,9  | <b>CO<sub>2</sub></b> | 26,9  |
| <b>N<sub>2</sub></b>   | 17,9  |                       |       |

Fonte: PERRY et al., 1997.

## A2 – ENTALPIA.

Como uma medida do calor potencial de cada reação, a entalpia da reação, deve ser determinada para obtenção do perfil de temperatura no leito fixo catalítico. Neste trabalho, estimou-se a entalpia por aproximação de um polinômio de segundo grau conforme Equação 7.3. Esta equação é válida somente para uma faixa de temperatura de 700 a 980 K. Os coeficientes necessários para esta predição encontram-se na Tabela 7.2.

$$\Delta H_i = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (7.3)$$

Onde:

|              |                                     |                                    |
|--------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| $\Delta H_i$ | Entalpia da reação i.               | $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$ |
| $T$          | Temperatura no reator – leito fixo. | K                                  |

a,b,c Coeficientes apresentados na Tabela 7.2. -

TABELA 7.2 – Coeficientes para determinação da entalpia de cada reação na desidrogenação catalítica do etilbenzeno.

| REAÇÃO | $a_i$ (kJ.kmol <sup>-1</sup> ) | $b_i$ (kJ.kmol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | $c_i$ (kJ.kmol <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup> ) |
|--------|--------------------------------|---|---|
| 1      | 115,5x10 <sup>3</sup>          | 26,83   | -1,378x10 <sup>-2</sup>                         |
| 2      | 106,7x10 <sup>3</sup>          | -2,798  | -2,446x10 <sup>-3</sup>                         |
| 3      | -46,29x10 <sup>3</sup>         | -28,89  | 9,625x10 <sup>-3</sup>                          |
| 4      | 98,05x10 <sup>3</sup>          | 32,84   | -1,419x10 <sup>-2</sup>                         |
| 5      | 192,8x10 <sup>3</sup>          | 55,94   | -2,340x10 <sup>-2</sup>                         |
| 6      | -44,92x10 <sup>3</sup>         | 10,09   | 0,00  |

Fonte: Daubert and Danner, 1989.

### A3 – CAPACIDADES CALORÍFICAS.

Utilizou-se aproximação por um polinômio de terceiro grau para prever a capacidade calorífica de cada espécie presente no processo. Esta propriedade mede o efeito da adição de calor sobre a temperatura do sistema, e como a entalpia, também servirá para determinação do perfil de temperatura no leito fixo catalítico.

$$(C_p)_i = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 \quad (7.4)$$

Onde:

$T$  Temperatura no reator – leito fixo. K

$C_p$  Capacidade calorífica.  $\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

A Equação 7.4 estima as capacidades caloríficas das espécies à pressão constante, utilizando para isto os coeficientes definidos na Tabela 7.3.

TABELA 7.3 – Coeficientes para determinação da capacidade calorífica das 10 (dez) espécies presentes no processo de desidrogenação do etilbenzeno.

| ESPÉCIE <i>i</i>           | <i>A</i> | <i>Bx10<sup>2</sup></i> | <i>Cx10<sup>5</sup></i> | <i>Dx10<sup>9</sup></i> |
|----------------------------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>1 - EB</b>              | -35,138  | 66,674                  | -41,854                 | 100,209                 |
| <b>2 - ST</b>              | -24,971  | 60,059                  | -38,285                 | 92,176                  |
| <b>3 - H<sub>2</sub></b>   | 29,088   | -0,192                  | 0,400                   | -0,870                  |
| <b>4 - BEN</b>             | -36,193  | 48,444                  | -31,548                 | 77,573                  |
| <b>5 - TOL</b>             | -34,364  | 55,887                  | -34,435                 | 80,335                  |
| <b>6 - MET</b>             | 19,875   | 5,021                   | 1,268                   | -11,004                 |
| <b>7 - ET</b>              | 3,950    | 15,628                  | -8,339                  | 17,657                  |
| <b>8 - CO</b>              | 28,142   | 0,167                   | 0,537                   | -2,221                  |
| <b>9 - CO<sub>2</sub></b>  | 22,243   | 5,977                   | -3,499                  | 7,464                   |
| <b>10 - H<sub>2</sub>O</b> | 32,218   | 0,192                   | 1,055                   | -3,593                  |

Fonte: Sandler, 1999.

Esta estimativa da capacidade calorífica apresenta, para os gases de combustão (Hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapor d'água), uma faixa de atuação de temperatura de 273 a 1800 K, e para as demais espécies envolvidas no processo esta faixa situa-se entre 273 e 1500 K. Sendo assim, a estimativa das capacidades caloríficas através da Equação 7.4, é válida na simulação proposta neste trabalho, onde a faixa de temperatura utilizada no processo de desidrogenação do etilbenzeno foi entre 873,15 e 973,15 K.

## A4 – VISCOSIDADE.

A estimativa da viscosidade das misturas presentes no lado da reação e no lado permeado devem ser abordadas por métodos diferenciados, devido à natureza das espécies presentes em cada lado.

Os métodos para predição da viscosidade citados no tópico 3.4 encontram-se descritos a seguir:

- Hidrocarbonetos puros a baixa pressão.

Para estimativa da viscosidade dos hidrocarbonetos puros no lado da reação, utilizou-se o método de Stiel e Thodos (PERRY et al., 1997). Segundo Perry et al. (1997) é o método mais preciso, sendo somente requerido para determinação da viscosidade a massa molar do componente e as pressões e temperaturas críticas do mesmo. A equação 7.5 descreve o cálculo da viscosidade por este método:

$$\eta = 4,60 \times 10^{-4} \frac{N \cdot M^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \quad (7.5)$$

$$N = 0,0003400 T_r^{0,94} \quad \text{para } T_r \leq 1,5 \quad (7.6)$$

$$N = 0,0001778 (4,58 T_r - 1,67)^{0,625} \quad \text{para } T_r > 1,5 \quad (7.7)$$

Onde:

|        |                                   |            |
|--------|-----------------------------------|------------|
| $\eta$ | viscosidade.                      | cP (mPa.s) |
| $M$    | Massa molar.                      | kg/kmol    |
| $P_c$  | Pressão crítica (Tabela 7.4).     | Pa         |
| $T_c$  | Temperatura crítica (Tabela 7.4). | K          |

$T_r$  Temperatura reduzida =  $T/T_c$  . -

As constantes críticas das 10 (dez) espécies presentes na reação de desidrogenação do etilbenzeno encontram-se listadas na Tabela 7.4 abaixo.

TABELA 7.4 – Constantes críticas dos compostos utilizados.

| ESPÉCIE            | $T_c$ [K] | $P_c \times 10^{-6}$ [Pa] | $V_c$ [m <sup>3</sup> /kmol] | $Z_c$ |
|--------------------|-----------|---------------------------|------------------------------|-------|
| <b>Etilbenzeno</b> | 617,2     | 3,600                     | 0,375                        | 0,263 |
| <b>Estireno</b>    | 636,0     | 3,820                     | 0,352                        | 0,254 |
| <b>Hidrogênio</b>  | 33,2      | 1,297                     | 0,064                        | 0,307 |
| <b>Benzeno</b>     | 562,1     | 4,894                     | 0,261                        | 0,273 |
| <b>Tolueno</b>     | 591,7     | 4,113                     | 0,314                        | 0,262 |
| <b>Metano</b>      | 190,6     | 4,60                      | 0,099                        | 0,286 |
| <b>Etileno</b>     | 282,4     | 5,036                     | 0,132                        | 0,283 |
| <b>CO</b>          | 132,9     | 3,496                     | 0,095                        | 0,300 |
| <b>CO2</b>         | 304,2     | 7,376                     | 0,095                        | 0,277 |
| <b>Água</b>        | 647,13    | 21,94                     | 0,056                        | 0,228 |

Fonte: Perry et al., 1997.

- Não-hidrocarbonetos puros polares a baixa pressão.

Para predição dos não-hidrocarbonetos puros polares a baixa pressão no lado da reação, utilizou-se o Método de Reichenberg (PERRY et al., 1997), onde a determinação da viscosidade é dada pela equação 7.8:

$$\eta = \frac{AT_r}{[1 + 0,36T_r(T_r - 1)]^{1/6}} \quad (7.8)$$

Para compostos orgânicos  $A$  é determinado pela equação 7.9:

$$A = \frac{M^{1/2}T_c}{\sum n_i C_i} \quad (7.9)$$

E para gases inorgânicos:

$$A = 1,6104 \times 10^{-10} \frac{M^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \quad (7.10)$$

Sendo:

|                |                                   |          |
|----------------|-----------------------------------|----------|
| $\eta$         | viscosidade.                      | (Pa.s)   |
| $T_r$          | Temperatura reduzida = $T/T_c$ .  | -        |
| $T_c$          | Temperatura crítica (Tabela 7.4). | K        |
| $M$            | Massa molar.                      | kg/kmol  |
| $\sum n_i C_i$ | Termo de contribuição de grupo.   | m.s.K/kg |
| $P_c$          | Pressão crítica (Tabela 7.3)      | Pa       |

Segundo Perry et al. (1997), este método possui um erro médio de 5 % para determinação da viscosidade de compostos orgânicos, sendo um pouco maior este erro para predição da viscosidade de gases inorgânicos.



Na Tabela 7.4 encontram-se listadas as constantes críticas necessárias para esta predição.

- Não-hidrocarbonetos puros apolares a baixa pressão.

Na predição da viscosidade de não-hidrocarbonetos puros apolares a baixa pressão presentes no lado da reação, propõe-se a equação 7.11 definida por Lucas (REID et al., 1987):

$$\eta \cdot \xi = [0,807.T_r^{0,618} - 0,357.e^{(-0,449T_r)} + 0,340e^{(-4,058T_r)} + 0,018].F_p^o.F_Q^o \quad (7.11)$$

Onde:

$$\xi \approx 0,176 \left( \frac{T_c}{M^3 P_c^4} \right)^{1/6} \quad (7.12)$$

|         |   |               |
|---------|---|---------------|
| $\eta$  | viscosidade.                              | $\mu\text{P}$ |
| $T_r$   | Temperatura reduzida = $T/T_c$ .          | -             |
| $P_c$   | Pressão crítica (Tabela 7.4).             | bar           |
| $T_c$   | Temperatura crítica (Tabela 7.4).         | K             |
| $M$     | Massa molar.                              | kg/kmol       |
| $F_p^o$ | Fator de correção para a polaridade.      | -             |
| $F_Q^o$ | Fator de correção para o efeito quântico. | -             |

Para determinar  $F_p^o$  é necessário determinar o momento dipolar reduzido.

Lucas (REID et al., 1987) definiu como:

$$\mu_r = 52,46 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (7.13)$$

Onde:

|         |                                  |        |
|---------|----------------------------------|--------|
| $\mu_r$ | Momento dipolar reduzido.        | debyes |
| $\mu$   | Momento dipolar.                 | debyes |
| $T_r$   | Temperatura reduzida = $T/T_c$ . | -      |
| $P_c$   | Pressão crítica (Tabela 7.4).    | bar    |

Então  $F_p^o$  pode ser calculado por uma das equações (7.14 -7.16).

$$F_p^o = 1, \text{ caso } 0 \leq \mu_r < 0,022 \quad (7.14)$$

$$F_p^o = 1 + 30,55(0,292 - Z_c)^{1,72}, \text{ caso } 0,022 \leq \mu_r < 0,075 \quad (7.15)$$

$$F_p^o = 1 + 30,55(0,292 - Z_c)^{1,72} |0,96 + 0,1(T_r - 0,7)|, \text{ caso } 0,075 \leq \mu_r \quad (7.16)$$

Onde:

|         |   |        |
|---------|---|--------|
| $\mu_r$ | Momento dipolar reduzido.                 | debyes |
| $T_r$   | Temperatura reduzida = $T/T_c$ .          | -      |
| $P_c$   | Pressão crítica (Tabela 7.4).             | bar    |
| $Z_c$   | Fator de compressão crítico (Tabela 7.4). | -      |

O fator  $F_Q^\circ$  é determinado somente para gases quânticos (He, H<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>) pela equação 7.17.

$$F_Q^\circ = 1,22 \cdot Q^{0,15} \left\{ 1 + 0,00385 [(T_r - 12)^2]^{1/M} \text{sign}(T_r - 12) \right\} \quad (7.17)$$

Onde:

$$Q = 1,38 \text{ (He).}$$

$$Q = 0,76 \text{ (H}_2\text{).}$$

$$Q = 0,52 \text{ (D}_2\text{).}$$

$$M \quad \text{Massa molar.} \quad \text{kg/kmol}$$

$$T_r \quad \text{Temperatura reduzida} = T/T_c. \quad -$$

Segundo Reid et al. (1987) o erro médio absoluto para esta equação proposta por Lucas é de 3,0 %, sendo o erro maior para predição da viscosidade de compostos polares, mesmo utilizando o fator de correção da polaridade  $F_P^\circ$ .

- Mistura de não-hidrocarbonetos puros apolares a baixa pressão.

Na simulação do processo com opção de remoção do hidrogênio permeado por arraste com nitrogênio, deve-se usar um método de predição de viscosidade específico para mistura de não-hidrocarbonetos puros apolares a baixa pressão. Para tanto Lucas (REID et al., 1987), criou uma regra combinando composições e propriedades críticas dos componentes, visando determinar a viscosidade da mistura. As propriedades da mistura foram definidas pelas seguintes equações:

$$T_{c_m} = \sum_i y_i T_{c_i} \quad (7.18)$$

$$P_{c_m} = RT_{c_m} \frac{\sum_i y_i Z_{c_i}}{\sum_i y_i V_{c_i}} \quad (7.19)$$

$$M_m = \sum_i y_i M_i \quad (7.20)$$

$$F_{P_m}^\circ = \sum_i y_i F_{P_i}^\circ \quad (7.21)$$

$$F_{Q_m}^\circ = \left( \sum_i y_i F_{Q_i}^\circ \right) \cdot A \quad (7.22)$$

Onde:

|             |  |  |
|-------------|--|--|
| $T_{c_m}$   | Temperatura crítica da mistura.                  | K  |
| $T_{c_i}$   | Temperatura crítica da espécie i (Tabela 7.4).   | K  |
| $P_{c_m}$   | Pressão crítica da mistura.                      | bar  |
| $P_{c_i}$   | Pressão crítica da espécie i (Tabela 7.4).       | bar  |
| $R$         | Constante dos gases.                             | $\text{cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| $Z_c$       | Fator de compressão crítico (Tabela 7.4).        | -  |
| $V_c$       | Volume crítico (Tabela 7.4).                     | $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$                                      |
| $M_m$       | Massa molar da mistura.                          | kg/kmol  |
| $M_i$       | Massa molar da espécie i.                        | kg/kmol  |
| $y_i$       | Fração molar da espécie i.                       | -  |
| $F_P^\circ$ | Fator de correção de polaridade da mistura.      | -  |
| $F_Q^\circ$ | Fator de correção do efeito quântico da mistura. | -  |

Nomeando o subscrito  $H$  para representar o componente pesado e  $L$  o componente leve, o termo  $A$  da equação 7.22 quando  $\frac{M_H}{M_L} > 9$  e  $0,05 < y_H < 0,7$  é dado por:

$$A = 1 - 0,01 \cdot \left( \frac{M_H}{M_L} \right)^{0,87} \quad (7.23)$$

Caso contrário  $A$  assume o valor de 1.

Para determinação dos fatores de correção para a polaridade e efeito quântico ( $F_P^\circ$  e  $F_Q^\circ$ ), utilizam-se as equações proposta por Lucas, descritas no tópico anterior.

Mesmo não sendo um método interpolativo como outras técnicas existentes de predição da viscosidade, o método de Lucas estima a viscosidade de maneira razoável, apresentando erros admissíveis (3 %) comparados aos dados experimentais (REID et al., 1987).



## ANEXO A

### PARÂMETROS CINÉTICOS

Este anexo apresenta os parâmetros da taxa para a cinética de reação de desidrogenação do etilbenzeno descrita no Capítulo 3.

Na Tabela 8.1, pode ser visualizado estes parâmetros junto com as constantes de equilíbrio de cada reação. Observa-se que os parâmetros  $A_I$  e  $E_I$  não são utilizados para determinar a constante de equilíbrio  $K_p$ . Devido à natureza diferenciada da reação de desidrogenação de etilbenzeno, estes parâmetros são utilizados diretamente no cálculo da cinética efetiva da reação, na equação 3.14 do Capítulo 3.

Estes dados junto com as equações 3.14 a 3.19 serão utilizados na simulação do reator catalítico de desidrogenação de etilbenzeno, realizada no Capítulo 4.

TABELA 8.1 – Parâmetros da taxa para a cinética de reação proposta.

| REAÇÃO | $K_i$ e $K_p$   | $A_i$<br>[kmol.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .(Pa) <sup>-n</sup> ] | $E_i$<br>[K] |
|--------|---|--|--------------|
| 1      | $K_p = e^{(122.7 \times 10^3 - 126.3T - 2.194 \times 10^3 T^2) / \mathfrak{R}T} \cdot 10^5$ | $5,95 \times 10^{-9}$  | 4770         |
| 2      | $K_2 = A_2 \cdot e^{(-E_2 / \mathfrak{R}T)}$  | $1,03 \times 10^1$   | 208000       |
| 3      | $K_3 = A_3 \cdot e^{(-E_3 / \mathfrak{R}T)}$  | $8,52 \times 10^{-10}$   | 91500        |
| 4      | $K_4 = A_4 \cdot e^{(-E_4 / \mathfrak{R}T)}$  | $5,72 \times 10^8$   | 104000       |
| 5      | $K_5 = A_5 \cdot e^{(-E_5 / \mathfrak{R}T)}$  | $1,03 \times 10^{-11}$   | 65700        |
| 6      | $K_6 = A_6 \cdot e^{(-E_6 / \mathfrak{R}T)}$  | $3,22 \times 10^{-6}$  | 73600        |

Fonte: Hermann et al., 1997.

Onde:

|                |                        |   |
|----------------|------------------------|---|
| $\mathfrak{R}$ | Constante dos gases.   | Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> |
| $T$            | Temperatura da reação. | K   |