

*Este exemplar corresponde à versão final 181
da tese defendida por Jose Claudio Moura e aprovada
pela comissão julgadora em 10/04/84.
Saul Gonçalves d'Ávila
X SAUL GONÇALVES D'ÁVILA
- ORIENTADOR -*

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

"OXIDAÇÃO DE ETANOL A ACETALDEÍDO SOBRE CATALISADOR
DE COBRE OXIDADO"

AUTOR : JOSE CLAUDIO MOURA
ORIENTADOR : SAUL GONÇALVES D'ÁVILA

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do Grau de DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

Campinas - SP - Brasil

Janeiro - 1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À THEREZINHA E AO NOSSO
EMBRIÃOZINHO
COM AMOR

A G R A D E C I M E N T O S

O autor agradece :

Aos professores S.G.d'Ávila, E. Gabellini, J. Pereira e M. Mendes, pelas sugestões prestadas no decorrer do trabalho;

Aos colegas S.P.Ravagnani, C.S.Tofik, pela ajuda no uso do computador e E.B. Tambourgi; Q. de Carvalho Neto e S. Guelli pela colaboração prestada quando foram estagiários;

Aos técnicos M. Tengan, H. Steckelberg, U. A. Rosa, R. Niglio Jr. nas diversas fases do trabalho experimental;

À Unicamp através dos departamentos de Engenharia Química e Mecânica, pelo apoio científico, logístico e material para a realização deste trabalho;

À Financiadora de Estudos e Projetos/FINEP pelo auxílio financeiro;

A Sra M.S. Maia, pelos serviços de datilografia.

R E S U M O

A alcoolquímica no Brasil, em sua fase inicial de expansão, será certamente baseada em rotas tradicionais. A rota dos derivados acéticos se fundamenta na produção de acetaldeído. Este trabalho pioneiro procura estudar a cinética da oxidação do etanol para produção de acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado.

Uma instalação experimental foi projetada e construída para coleta de dados cinéticos destinados ao estudo de reações catalíticas heterogêneas, gás-sólido. Nesta instalação foram coletados dados cinéticos da reação de oxidação do etanol a acetaldeído com ar, na faixa de 300 a 360°C. Utilizou-se como catalisador cilindros de cobre maciço com altura e diâmetro iguais de 1 mm, montado em reator integral de leito fixo. Por tratar-se de reação fortemente exotérmica utilizou-se um reator encaixado em bloco de latão para realizar a coleta de dados a 300 e 330°C e outro imerso em banho de sais fundidos para a coleta a 360°C.

A interpretação dos dados cinéticos é feita através da proposição de mecanismo de reação do tipo Temkin para determinação da equação da taxa. O mecanismo proposto para descrever a cinética supõe a adsorção do oxigênio molecular em um único sítio ativo com participação de reação em série consumindo parte do acetaldeído em reação de combustão. Os resultados experimentais indicam que o rendimento é praticamente independente da temperatura, sendo fortemente influenciado pelo

grau de conversão do etanol.

O modelo cinético é empregado na simulação de um reator operando em condições industriais, para determinação de ocorrência de "pontos quentes" em reator tubular não isotérmico, não adiabático com escoamento unidimensional. Demonstra-se a ocorrência do fenômeno da sensibilidade paramétrica para um reator de 7 mm de diâmetro interno. São verificados os efeitos da temperatura da parede externa do reator, da relação molar ar/etanol e da vazão mássica superficial da mistura reagente para um reator de 17 mm de diâmetro interno. Confirma-se a viabilidade de controle de operação do reator pela variação da vazão de etanol.

A B S T R A C T

During its initial stage of development Brazil, Ethanolchemistry will certainly be developed along the traditional chemical routes, as the conventional acetic acid and derivatives from acetaldehyde.

This work involves the kinetic study of ethanol oxidation to acetaldehyde over an oxidized copper catalyst, whose results are used in the simulation of an industrial fixed bed reactor.

An experimental apparatus was designed and set-up to carry out gas-solid heterogeneous catalytic reactions in order to obtain accurate kinetic data. Data for the catalytic oxidation of ethanol with air were obtained in the range of 300 to 360°C, using electrolytic copper rods as catalyst particles. The rods present diameter and length of 1 mm, and were packed in an integral, isothermal fixed bed reactor. In order to keep isothermal conditions, the reactor was fitted in a brass heat transfer case for operational temperatures from 300 up to 330°C. The runs at 360°C were carried out in a reactor immersed in a molten salt bath which showed to be more adequate to dissipate the high heat of reaction.

The interpretation of the kinetic data in terms of a rate equation is accomplished through a reaction mechanism of the Temkin type. The proposed mechanism assumes that molecular oxygen is adsorbed in a single active site, the resulting acetaldehyde being partially converted to carbon dioxide.

It is found that the net conversion of ethanol to acetaldehyde is strongly affected by the ethanol conversion although being independent of reactor temperature.

The kinetic model is applied to simulate a chemical reactor operating under industrial conditions to detect "hot-points". The tubular chemical reactor is assumed to be non-isothermal and non-adiabatic with unidimensional gas flow. The model shows parametric sensitivity when applied to a reactor with 7 mm I.D.. The effects of external wall temperature, air to ethanol molar ratio and reactants superficial mass velocity were analysed for a 17 mm I. D . tubular reactor. Finally it is shown that a stable operation may be obtained through variations in the ethanol feed flow.

INDICE

	PÁG.
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
NOMENCLATURA	xiv
CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II - Revisão da literatura, Oxidação em fase gasosa de etanol a acetaldeído sobre ca talisador de cobre	4
II.1 - Geral	4
II.2 - Oxidação com catalisadores à base de cobre	6
II.3 - Modelo de reação e sua utilização no estudo de sensibilidade paramétrica	8
CAPÍTULO III - Teoria	11
III.1 - Esquema da reação de oxidação catali tica de etanol a acetaldeído	11
III.2 - Interpretação de dados cinéticos em reator tubular pelo método integral	12
III.3 - Mecanismo e equação da taxa de rea ção catalítica heterogênea de oxida ção de etanol a acetaldeído	14
III.3.1 - Mecanismo da reação	15

	PÁG.
III.3.1.1 - Mecanismo tipo Temkin para reação heterogênea	15
III.3.1.2 - Equação da taxa de reação	17
III.3.1.3 - Mecanismo tipo Temkin para a oxidação de etanol a acetaldeído com catalisador de cobre oxidado	18
III.3.1.4 - Expressões da equação da taxa da reação e rendimento instantâneo	22
III.4 - Utilização do método dos mínimos quadrados para determinação de parâmetros	29
III.4.1 - Método integral de interpretação dos dados cinéticos	30
III.4.2 - Cálculo da constante k_5	31
III.5 - Modelo de reator catalítico não isotérmico, não adiabático e unidimensional	31
CAPÍTULO IV - Instalação e Técnica Experimental	34
IV.1 - Introdução	34
IV.2 - Isotermicidade do leito catalítico	35
IV.3 - Efeitos difusivos	36
IV.4 - Reator integral	37
IV.5 - Descrição da instalação experimental	37
IV.5.1 - Introdução	37
IV.5.2 - Sistema de alimentação dos reagentes	38
IV.5.3 - Reatores	43

	PÁG.
IV.5.4 - Termostatização dos reatores	44
IV.5.5 - Sistema de acompanhamento da variação da temperatura no interior do reator	49
IV.5.6 - Medição de temperatura, pressão e vazão	50
IV.5.7 - Sistema de análise cromatográfica	51
IV.5.7.1 - Válvula aquecida para amostragem	52
IV.5.7.2 - Cromatôgrafo a gás com detetor de condutividade térmica e coluna cromatográfica	52
IV.5.7.3 - Registrador e integrador dos sinais do cromatôgrafo	53
IV.6 - Catalisador	53
IV.6.1 - Preparação do catalisador	54
IV.6.2 - Ativação do catalisador	54
IV.7 - Reagentes	55
IV.8 - Operação da instalação experimental	55
IV.8.1 - Partida	56
IV.8.2 - Amostragem para análise	57
IV.8.3 - Mudança das condições de operação	58
CAPÍTULO V - Resultados	59
V.1 - Resultados experimentais	59
V.1.1 - Introdução	59
V.1.2 - Isotermicidade do leito catalítico	59
V.1.3 - Atividade do catalisador	60
V.1.4 - Testes de reprodutibilidade	61
V.1.5 - Dados experimentais de conversão de etanol	62

	PÁG.
V.2 - Resultados calculados	62
V.2.1 - Interpretação dos dados cinéticos	62
V.2.2 - Modelo de escoamento unidimensional do reator tubular	73
CAPÍTULO VI - Discussão dos resultados	83
VI.1 - Modelo da reação heterogênea de oxida ção catalítica do etanol a acetaldeí- do	83
VI.2 - Modelo de reator tubular catalítico não isotérmico, não adiabático e uni- dimensional	85
CAPÍTULO VII - Conclusões e Sugestões	90
VII.1 - Conclusões	90
VII.2 - Sugestões	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXOS A	100
B	104
C	105
D	

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
4.1	Diagrama de blocos da instalação de coleta de dados cinéticos	39
4.2	Fluxograma da instalação para coleta de dados cinéticos	40
4.3	Desenho de conjunto dos saturadores	42
4.4	Reator tubular de aço inoxidável para coleta de dados cinéticos	45
4.5	Reator tubular em aço inoxidável para imersão no banho de sais fundidos	46
4.6	Esquema elétrico do controle de temperatura	48
5.1	Constantes da taxa de reação e adsorção	67
5.2	Conversão total de etanol X vs. W/F a 300°C	68
5.3	Conversão total de etanol X vs. W/F a 330°C	69
5.4	Conversão total de etanol X vs. W/F a 360°C	70
5.5	Rendimento global ϕ vs. X Conversão total de etanol	71
5.6	Conversões medidas experimentalmente vs. conversões calculadas pelo modelo	72

<u>Figura</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
5.7	Influência da variação de temperatura externa (t_b) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator $D = 7 \text{ mm}$	77
5.8	Influência da variação de temperatura externa (t_b) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator $D = 17 \text{ mm}$	78
5.9	Influência da variação da vazão mássica superficial (G) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator $D = 17 \text{ mm}$, $t_b = 320^\circ\text{C}$	79
5.10	Influência da relação molar ar/etanol (R) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator $D = 17 \text{ mm}$	80
5.11	Influência da variação de vazão mássica superficial (G) sobre o perfil longitudinal de temperatura $D = 17 \text{ mm}$, $t_b = 325^\circ\text{C}$	81
5.12	Distribuição dos produtos e perfil longitudinal de temperatura com um reator tubular com $t_b = 334^\circ\text{C}$	82

ÍNDICE DE TABELAS

<u>Número</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
3.1	Mecanismo de reação tipo Temkin para a oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado	21
4.1	Condições típicas de operação do cromatôgrafo	53
5.1	Temperatura máxima e mínima do leito catalítico ($^{\circ}\text{C}$) - Temperatura de operação 300, 330 e 360°C	60
5.2	Dados cinéticos obtidos a 300°C	63
5.3	Dados cinéticos obtidos a 330°C	64
5.4	Dados cinéticos obtidos a 360°C	65

N O M E N C L A T U R A

A	= etanol
A'	= $1/k_2 P$
a	= 0,42 R
A _j	= espécie química
B	= oxigênio
B'	= $1/k_1 P$
C	= dióxido de carbono
C'	= $\frac{k_4 k_3}{k_1 k_2}$
C _p	= calor específico da mistura reagente, kcal/kg ⁰ C
D	= diâmetro interno do reator tubular, m (mm quando indicado)
D'	= K_3/k_2
D _c	= diâmetro da partícula de catalisador, m
D _p	= diâmetro da esfera com volume igual ao da partícula de catalisador, m
D _o	= diâmetro externo do reator tubular, m
E _i	= energia de ativação da reação da etapa i, kcal/mol
e	= erro percentual
F'	= taxa total de alimentação, kmol/h
F	= taxa total de alimentação, Nl de mistura reagente/min
F' _{jo}	= taxa de alimentação da espécie A _j , kmol/h

- G = vazão mássica superficial, kg/h.m^2
 h = coeficiente interno de transferência de calor, $\text{kcal/h.m}^2.^{\circ}\text{C}$
 h_e = coeficiente externo de transferência de calor, $\text{kcal/h.m}^2.^{\circ}\text{C}$
 ΔH_a = entalpia de adsorção da etapa 3, kcal/mol
 ΔH_1 = entalpia de reação da oxidação do etanol a acetaldeído (rota 1), kcal/kmol
 ΔH_2 = entalpia de combustão do etanol (rota 2), kcal/kmol
 I = inerte (nitrogênio)
 J = número total de espécies adsorvidas
 k_a = condutividade térmica do aço inoxidável, $\text{kcal/h.m.}^{\circ}\text{C}$
 k_g = condutividade térmica do ar, $\text{kcal/h.m.}^{\circ}\text{C}$
 k_{i0} = fator de frequência da reação da etapa 2
 k_i = constante de Arrhenius associada à etapa i
 K_3 = constante de equilíbrio de adsorção da etapa 3
 M = massa molecular média da mistura reagente, kg/kmol
 $N^{(p)}$ = p'esima rota de reação
 N_{Re} = $\frac{G D}{\mu}$ Número de Reynolds
 P = pressão total, atm
 P_{A_j} = pressão parcial da espécie química A_j na fase gasosa, atm
 R = acetaldeído

- R = relação molar ar/etanol
 R = constante dos gases
 r = taxa global da reação, kmol/h.kg catalisador
 $(-r_j)$ = taxa de consumo do reagente j por reação química,
 $\frac{\text{kmol de reagente } j}{\text{h. kg de catalisador}}$
 $r^{(p)}$ = taxa de reação associada à rota $N^{(p)}$
 r^* = $dX/d(W/F')$, $\frac{\text{kmol de mistura reagente}}{\text{h. kg de catalisador}}$
 S_{-} = água
 s = área específica das partículas de catalisador, m^2/kg
 T = temperatura interna do reator, $^{\circ}\text{K}$
 T_b = temperatura externa do reator, $^{\circ}\text{K}$
 t_b = temperatura externa do reator $^{\circ}\text{C}$
 t_M = temperatura máxima do reator $^{\circ}\text{C}$
 t_m = temperatura mínima do reator $^{\circ}\text{C}$
 t_r = temperatura interna do reator $^{\circ}\text{C}$
 U = coeficiente global de transferência de calor
 $\text{kcal/h.m}^2.^{\circ}\text{C}$
 V = volume total, m^3
 V_s = volume de sólidos, m^3
 V_v = volume de vazios, m^3
 W' = massa de catalisador, kg
 W = massa de catalisador, g

- X = fração de conversão em relação ao reagente limite (etanol)
 $X^{(1)}$ = fração de conversão de etanol a acetaldeído (etanol convertido pela rota 1)
 $X^{(2)}$ = fração de conversão de etanol a dióxido de carbono (etanol convertido pela rota 2)
 y_{j0} = fração molar da espécie química A_j na alimentação
 Z = sítio ativo
 $[Z]$ = número de sítios ativos livres dividido pelo número total de sítios ativos
 $[Z.A_j]$ = número de sítios ativos ocupados pela espécie química A_j dividido pelo número total de sítios ativos
 z = comprimento do reator, m

Letras Gregas

- α = proporcionalidade
 γ = $(1 + R + X - 0,5 X \Phi)$
 ϵ = fração de vazios do leito catalítico
 ϕ = rendimento instantâneo ou seletividade em termos de formação de acetaldeído em relação ao etanol consumido
 $\Phi = \frac{X^{(1)}}{X}$ rendimento global em acetaldeído em relação ao etanol consumido
 μ = viscosidade do gás, kg/h.m

$v_i(p)$ = número estequiométrico correspondente à etapa i da rota $N(p)$

ρ = densidade do gás, kg/m^3

ρ_b = densidade aparente do leito catalítico, kg/m^3

ρ_{Cu} = densidade real do cobre, kg/m^3

Subscritos

A = etanol

B = oxigênio

C = dióxido de carbono

I = inerte (nitrogênio)

i = número que indica a etapa de reação

j = reagente limite

j_0 = reagente limite na alimentação

R = acetaldeído

S = água

Superscritos

p = indica a rota de reação

$\sim$ = símbolo que representa medida experimental

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A expansão da álcoolquímica (etanolquímica) no Brasil, numa fase inicial, certamente será baseada em rotas tradicionais de produção de derivados acéticos, via acetaldeído, através de oxidação e/ou desidrogenação do etanol. A escolha do processo mais adequado depende das condições peculiares do complexo álcoolquímico onde for instalada a planta de acetaldeído.

O processo de oxidação de etanol a acetaldeído utiliza catalisadores a base de prata, importados e caros, que apresentam baixa atividade e necessitam de regenerações frequentes, com rendimento de 85 a 95% (1) em acetaldeído. A dependência tecnológica ligada ao catalisador e ao projeto do reator tem motivado no país o estudo de processos alternativos de produção de acetaldeído, dentro de um contexto de criação de tecnologia nacional no setor.

A preparação de novos catalisadores mais baratos e eficientes e o estudo cinético das reações catalíticas envolvidas para determinação da equação da taxa de reação constituem etapas fundamentais no desenvolvimento de processos.

Com base no conhecimento científico atual são possíveis determinar equações de taxa de reação a partir de dados experimentais confiáveis, obtidos através de técnicas laboratoriais adequadas, úteis inclusive para a proposição de mecanismos de reação que permitam explicar os fenômenos físico-

químicos pertinentes.

As equações das taxas de reações são normalmente utilizadas para o dimensionamento e simulação do desempenho de reatores catalíticos.

No caso de reatores tubulares de leito fixo, operando com reações exotérmicas, a ocorrência de "pontos quentes" (2,3,4,5) é indesejável, pois além de levar a baixo rendimento, provoca problemas sérios de operação com frequentes desativações ou perda da carga de catalisador.

A simulação por computador atualmente constitui um recurso extremamente útil para identificar os parâmetros críticos para ocorrência de "pontos quentes", indicando as melhores condições de operação e sugerindo o método mais apropriado de controle da temperatura do reator.

Assim sendo, no presente trabalho realiza-se inicialmente uma investigação sobre a cinética da oxidação catalítica do etanol a acetaldeído, em fase gasosa, tendo-se ar e etanol como reagentes, na faixa de temperaturas de 300 a 360°C, e relações molares ar/etanol entre 2,4 e 10.

A interpretação dos dados cinéticos é feita em termos de um modelo do tipo Temkin (6), baseada na adsorção e reação do oxigênio sem dissociação, em um único sítio ativo. O modelo propõe reação em série, consumindo parte do acetaldeído para formação de gás carbônico.

O presente trabalho pode ser esquematizado como segue : -

a) Projeto, construção e montagem de uma instalação em escala de laboratório para obtenção de dados cinéticos;

b) Determinação da cinética de oxidação de etanol a acetaldeído e interpretação dos dados em termos de equações da taxa de reação.

c) Simulação do comportamento de um reator de produção de acetaldeído, para identificar a região de sensibilidade paramétrica (2), prevendo a ocorrência de "pontos quentes" e confirmação de método de controle de temperatura do reator.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA DE ETANOL A ACETALDEÍDO SOBRE CATALISADOR DE COBRE

II.1) Geral

A oxidação catalítica do etanol tem sido estudada desde o início do século XIX, iniciando-se com os experimentos clássicos de Humphrey Davy em 1817 (7). Porém, foi somente durante a I Guerra Mundial que o acetaldeído tornou-se produto intermediário importante na indústria química, sendo usado principalmente para a produção de acetona via ácido acético (1).

Foi a partir dessa época, então, que vários pesquisadores (8,9), ainda que, em caráter simplesmente exploratório, desenvolveram os trabalhos mais importantes relativos à determinação dos principais parâmetros do processo envolvendo principalmente a seleção de forma e tipos de catalisadores mais adequados. Em particular, vários óxidos metálicos foram identificados como catalisadores, alguns deles com grande potencial de aplicação industrial. No entanto, em nenhum dos trabalhos houve a preocupação de se propor um modelo mesmo empírico, para interpretar os fenômenos físico-químicos relativos às reações químicas envolvidas no processo. Na realidade, o uso de modelagem para estudo de sistemas com reação só se tor

nou rotineiro, a partir da década de trinta, com o desenvolvimento da Engenharia Química.

Desde o início do século, o cobre, a prata e suas ligas, oxidados, em configurações variadas, tais como, fios, telas, grãos e raspas, maciços ou sobre suportes como carvão ativado, pedra pome e amianto, foram os principais catalisadores considerados nos artigos científicos e reclamados em patentes. No entanto, foram as telas de prata e de suas ligas que se tornaram catalisadores usados em plantas industriais (13), porém sem uma justificativa explicitada para o abandono de outros catalisadores promissores, inclusive o cobre. Talvez por causa disso, poucos pesquisadores continuaram a investigar as aplicações do cobre na oxidação do etanol, resultando no quadro de pobreza da literatura relativo a dados de boa qualidade.

A necessidade da dissipação eficiente do calor de reação, para evitar a formação de pontos quentes nos reatores industriais de oxidação de etanol a acetaldeído já era objeto de preocupação desde o início da década de trinta (9,11,12), chamando-se a atenção para a conveniência de se empregar catalisadores de alta condutividade térmica para garantir uma boa transferência de calor nos reatores.

Faith e Keyes (9) usaram metais maciços como cobre, níquel e prata oxidados e os compararam com catalisadores impregnados com esses óxidos em asbestos encontrando que para o mesmo óxido metálico a base de maior transferência de calor dá rendimento mais elevado em acetaldeído. Outros autores sugerem evitar esses pontos quentes nos reatores através da di-

lução seja dos reagentes com vapor de água e/ou gases inertes (13) seja do catalisador com sólidos de condutividade térmica semelhante.

Mais recentemente, tem-se encontrado na literatura, referências ao processo autotérmico de produção de acetaldeído a partir do etanol, centrado na combinação das reações de oxidação e desidrogenação em um mesmo reator (14). D'Ávila e outros (10) demonstram a viabilidade termodinâmica desse processo autotérmico, indicando a possibilidade de se conseguir conversões elevadas do etanol a acetaldeído quando as duas reações são combinadas em um reator adiabático.

II.2) Oxidação com catalisadores a base de cobre :

Os dados cinéticos disponíveis na literatura para a reação de oxidação do etanol a acetaldeído, utilizando cobre oxidado como catalisador, são escassos e pouco confiáveis (8, 9). A análise dos métodos experimentais descritos na literatura indica que muitos dados foram coletados em condições não isotérmicas e não são explicitados os cuidados para eliminar possíveis efeitos difusivos. A falta de isothermicidade é admitida uma vez que sendo a oxidação uma reação fortemente exotérmica, não é previsto um sistema eficiente de troca térmica do reator com o exterior nas instalações experimentais.

No final da década de vinte, alguns autores como Smington e Adkins (15) evidenciaram vantagens da utilização do cobre como catalisador. Estes pesquisadores usaram telas de prata e suas ligas com cobre, tendo obtido rendimento me

1hor (76%) quando o catalisador era composto de 90% de cobre e 10% de prata. Esse rendimento é baixo em relação ao indicado (até 97%) no trabalho de Faith e outros (8), alguns anos mais tarde, utilizando somente cobre oxidado como catalisador.

Alguns aspectos fundamentais da ação catalítica do cobre foram estudados por Senderens (16) e Palmer (17) no início da década de vinte. Senderens admitiu que o efeito catalítico do cobre se dá através de sua transformação temporária em óxido de cobre, o qual cede o seu oxigênio ao etanol. Palmer, por outro lado, estudou a desidrogenação do etanol com formação de acetaldeído sobre cobre oxidado e verificou que a atividade do catalisador se deve ao óxido de cobre dissolvido, formando uma solução sólida com o cobre metálico. Observou ainda que havia redução gradual do óxido a metal levando após algumas horas à inibição total do efeito catalítico.

Mais recentemente Sheikh (18) confirmou a redução do óxido cúprico a cobre pelo efeito da decomposição do etanol, quando se forma acetaldeído e hidrogênio, este último agindo como redutor.

Nos últimos cinquenta anos, não tem aparecido na literatura artigos científicos que façam menção a qualquer avanço importante na oxidação do etanol a acetaldeído utilizando óxido de cobre como catalisador. Esta falta de interesse se deu provavelmente, devido não só à predominância do uso do catalisador a base de prata, mas também devido à utilização de hidrocarbonetos derivados do petróleo como matéria prima na produção de acetaldeído. Consta inclusive que, após a guerra e mesmo atualmente, parte do acetaldeído produzido atra

vês de hidrocarbonetos é utilizado para fabricação de etanol sintético (13).

No entanto, é no Brasil que nas últimas duas décadas tem-se investigado a nível de planta piloto o uso de cobre na oxidação de etanol a acetaldeído, sob orientação do Professor E.E. Gabellini*. Gabellini, porém, tem coletado dados sem compromissos com a determinação da cinética da reação, nem tem realizado estudos envolvendo modelagem.

II.3) Modelo de reação e sua utilização no estudo de sensiti- vidade paramétrica :

Até o presente, não foi proposto nenhum modelo teórico ou sequer empírico para gerar uma equação de taxa de reação que bem represente os dados cinéticos coletados e cujas constantes físicas obedeçam às tendências determinadas por efeitos térmicos (20,21) .

Usualmente, a proposição de mecanismos para as reações envolvidas em processos catalíticos heterogêneos tem sido baseada na metodologia de Langmuir-Hinshelwood, bem explicada por Hougen e Watson (21).

Na década de setenta, Temkin (6) utilizando-se das contribuições de Kiperman (22) e Snagovskii e Ostrovskii (23) propôs uma alternativa ao método clássico de Hougen e Watson para elaboração de mecanismos de reações catalíticas heterogêneas, apresentando os detalhes necessários no procedimento para dedução das equações das taxas das reações. A utilização

*GABELLINI, E.E. "Comunicação pessoal", EQ.UFPr (1980)

dessas equações como no caso de Hougen e Watson fica na dependência da determinação de constantes físicas, que são os parâmetros da equação.

De maneira geral, a interpretação de dados cinéticos de reações catalíticas heterogêneas é feita utilizando-se de métodos matemáticos para a determinação dos parâmetros físicos, com apoio de métodos numéricos e uso intensivo de computadores eletrônicos (24,25,26,27,28).

A partir da década de cinquenta, tem sido amplamente discutido e divulgado o fenômeno da sensibilidade paramétrica em reatores químicos (29,30,31,32,33, 2). Esse fenômeno consiste em grandes variações de temperatura no interior de reatores, provocadas por pequenas variações nas condições de operação, em regime permanente. Hlavacek (4) no início da década de setenta apresentou uma revisão dos critérios sugeridos para prever os limites de operação a fim de evitar a sensibilidade paramétrica. Foram estudados vários casos de sistemas simples, com uma única reação química de primeira ordem utilizando-se equipamentos simples de cálculo. No caso de reações mais complexas somente com recurso à simulação em computador eletrônico é possível determinar os limites de sensibilidade (31,34).

Nos últimos anos, têm sido publicados inúmeros artigos sobre modelagem de reatores químicos para uso em simulação de condições industriais, inclusive estudos de sensibilidade paramétrica. Boas revisões podem ser encontradas em Kjaer (35) Aris (31) e Froment (3).

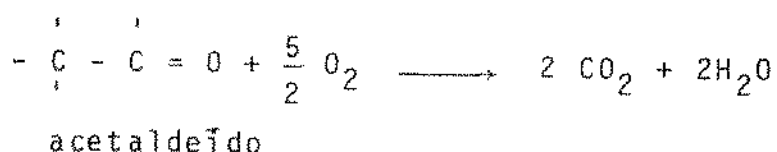
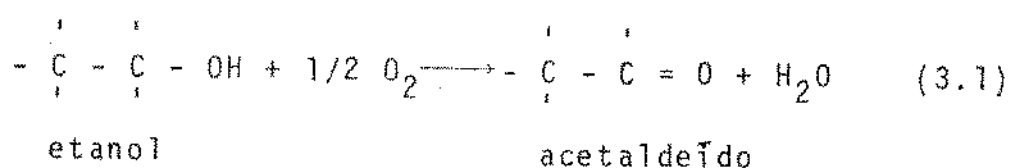
A complexidade de alguns dos modelos que levam em conta variações radiais de temperatura e concentração tem impedido a sua aplicação pela falta de disponibilidade de parâmetros como por exemplo a difusividade efetiva. Assim em muitas situações tem-se preferido trabalhar com modelos simplificados unidimensionais de escoamento longitudinal que fornecem informações equivalentes às dos modelos mais sofisticados (3).

CAPÍTULO III

TEORIA

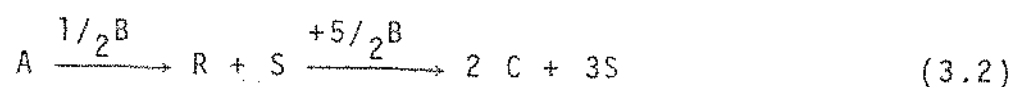
III.1 - Esquema da reação de oxidação catalítica de etanol a acetaldeído

Os resultados da análise dos produtos de reação sugerem o seguinte esquema de reação para a oxidação catalítica do etanol a acetaldeído, tendo como catalisador cobre metálico superficialmente oxidado:



Todo o CO_2 formado é considerado proveniente da combustão do acetaldeído, não havendo formação de CO.

Mais resumidamente, o esquema pode ser assim apresentado :



A = Etanol

B = Oxigênio

R = Acetaldeído

C = Dióxido de carbono

S = Água

III.2 - Interpretação de dados cinéticos em reator tubular pelo método integral

A equação do balanço de massa de um reagente limite j em um elemento de massa (dW') de um reator catalítico com escoamento empistonado pode ser expressa por (21):

$$F'_{j0} dX = (-r_j) dW' \quad (3.3)$$

sendo:

F'_{j0} = taxa de alimentação do reagente j , kmol/h,

X = fração de conversão = $\frac{\text{moles de reagente limite consumido}}{\text{moles de reagente limite alimentado}}$

$(-r_j)$ = taxa de consumo do reagente j por reação química,

$\frac{\text{kmol de reagente } j}{\text{h.kg de catalisador}}$

e W' = massa de catalisador, kg

Da equação 3.2 vem :

$$(-r_j) = \frac{dX}{d(W'/F'_{j0})} \quad (3.4)$$

Integrando a equação (3.4) com a condição $X = 0$ para $W' = 0$, tem-se que :

$$\frac{W'}{F'_{j0}} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_j)} \quad (3.5)$$

O procedimento adotado no método integral de análise dos dados cinéticos consiste em se propor expressões para $(-r_j)$ em função da conversão à temperatura constante e integrar analítica ou numericamente a equação (3.5). Como resultado da integração, tem-se uma relação entre $\frac{W'}{F'_{j0}}$ e X , que é ajustada aos dados experimentais.

É usual utilizar-se a taxa de alimentação global F' , em lugar de F'_{j0} , na expressão 3.4.

Sendo j = etanol numa mistura de etanol e ar com relação molar ar/etanol, R , tem-se que :

$$F'_{j0} = F' y_{j0} \quad (3.6)$$

onde :

F' = taxa total de alimentação

$$y_{j0} = \text{fração molar de etanol} = \frac{1}{1 + R} \quad (3.7)$$

onde

R = relação molar ar/etanol

Das equações 3.6 e 3.7, vem que :

$$F'_{j0} = \frac{F'}{R + 1} \quad (3.8)$$

Substituindo a equação 3.8 em 3.4 resulta então :

$$(-r_j) = \frac{dX}{d(W'/F'_{j0})} = \frac{dX}{(R + 1)d(W'/F')} \quad (3.8.A)$$

Separando as variáveis e integrando, chega-se finalmente a:

$$\frac{W'}{F'} = \frac{1}{R + 1} \int_0^X \frac{dX}{(-r_j)} \quad (3.9)$$

III.3 - Mecanismo e equação da taxa da reação catalítica heterogênea de oxidação de etanol a acetaldeído

Uma equação da taxa de reação deve, sempre que for possível, expressar o mecanismo da reação em presença do catalisador. Esses mecanismos de reação, envolvendo sítios ativos na superfície do catalisador, concebidos para interpretar fenômenos químicos onde ocorrem reações complexas, conduzem a expressões matemáticas de difícil utilização e que exigem um número grande de dados experimentais para determinação das constantes. Essas constantes estão associadas a cada etapa do mecanismo proposto e sua determinação só é possível, usando computadores e pelo emprego de métodos numéricos.

III.3.1 - Mecanismo da reação

III.3.1.1 - Mecanismo tipo Temkin para reações heterogêneas (6).

Como no caso do mecanismo tipo Hougen & Watson (21), Temkin considera o modelo de Langmuir para descrever o fenômeno da adsorção e utiliza o conceito de reação química elementar (36). Além disso, Temkin usa a definição de rota de reação complexa e a condição de regime permanente.

A) Rota de reação complexa.

Dá-se o nome de rota de reação complexa ao conjunto de reações elementares diferentes e relacionadas umas com as outras através de alguma espécie em comum. O resultado de uma reação complexa em termos de reagentes e produtos finais é descrito por uma ou várias equações estequiométricas, chamadas de reações químicas globais.

Além dos reagentes e produtos que aparecem nas reações químicas globais, há outras espécies que participam somente das reações químicas elementares e são chamadas "espécies intermediárias".

Com a finalidade de realizar análise cinética de reações complexas, as reações elementares são agrupadas em etapas. Uma etapa é constituída de um par de reações elementares mutuamente reversíveis ou uma única reação elementar irreversível. Essas etapas são chamadas etapas simples. Em alguns casos, várias etapas simples podem ser agrupadas, formando uma etapa complexa. Adota-se esse procedimento sempre que

as taxas das reações elementares são muito elevadas quando comparadas com a taxa de reação complexa como um todo. As equações químicas das etapas podem conter não somente reagentes e produtos mas também espécies intermediárias.

As equações químicas globais são combinações lineares das equações químicas das etapas e são obtidas pela soma das etapas multiplicadas por certos números (positivos, negativos ou nulos). Esses números são escolhidos de forma que a equação química global não contenha espécie intermediária e são chamados números estequiométricos.

Ao conjunto de números estequiométricos das etapas, que geram a equação química global, dá-se o nome de "rota de reação". Representa-se por $N^{(p)}$ a p-ésima rota de reação e $v_i^{(p)}$ o número estequiométrico da rota $N^{(p)}$ correspondente à etapa i .

Rotas que não resultam em nenhuma transformação química são chamadas rotas vazias e representa-se a equação química global por $0 = 0$.

B) Condição de regime permanente:

Uma reação química está em regime permanente se a concentração de todas as espécies em cada elemento do local onde ocorre a reação (superfície, no caso de reações heterogêneas) não varia com o tempo. Evidentemente isso só é possível em um sistema aberto como o do reator tubular ou sistema de circulação com fluxo.

Usa-se a hipótese de regime permanente na dedução da equação da taxa de reações catalíticas heterogêneas tal como foi considerada por Langmuir (36). O tratamento de reações em

superfície considerando-se equilíbrio de adsorção, bastante usado por Hinshelwood(37), é um caso particular desse tratamento mais geral.

III.3.1.2 - Equação da taxa de reação

Denomina-se $r^{(p)}$ a equação da taxa de reação associada à rota $N^{(p)}$ e essa equação apresenta termos referentes às pressões parciais, às frações de centros ativos livres e/ou ocupados por espécies químicas e à temperatura. Assim :

$$r^{(p)} = r^{(p)}(T, P_{A_j}, [Z], [Z \cdot A_j]) \quad (3.10)$$

onde Z representa o sítio livre, $Z \cdot A_j$ o sítio ativo ocupado e P_{A_j} a pressão parcial da espécie química A_j na fase gasosa, atm

Ainda na equação 3.10 :

$[Z]$ = número de sítios ativos livres dividido pelo número total de sítios ativos.

$[Z \cdot A_j]$ = número de sítios ativos ocupados pela espécie química A_j dividido pelo número total de sítios ativos.

Se uma etapa faz parte de várias rotas, pelo conceito de regime permanente, deduz-se que a taxa dessa etapa é igual a soma das taxas das rotas em que ela participa multiplicadas pelos números estequiométricos correspondentes. Pode-se portanto escrever tantas equações quantas forem as etapas lentas e de equilíbrio. As etapas irreversíveis muito

rápidas não limitam o processo e obviamente não geram equações. No entanto, o número de incógnitas diminui, uma vez que as concentrações de alguns intermediários não precisam ser consideradas.

O conjunto de equações possui termos referentes à composição de espécies intermediárias na superfície que devem ser substituídas em função das concentrações de reagentes, produtos e inertes gasosos. Para isso usa-se a equação de balanço dos sítios ativos. No caso de haver um único tipo de sítio ativo e sendo a sua quantidade constante temos uma única equação de balanço dada por :

$$[Z] + \sum_{j=1}^J [Z \cdot A_j] = 1 \quad (3.11)$$

onde :

J = nº total de espécies adsorvidas.

III.3.1.3 - Mecanismo tipo Temkin para a oxidação de etanol a acetaldeído com catalisador de cobre oxidado

A Tabela 3.1 apresenta o mecanismo do tipo Temkin utilizado para descrever a oxidação do etanol a acetaldeído com catalisador de cobre oxidado.

Enquanto duas equações químicas globais descrevem a reação, o número de rotas é três. As rotas $N^{(1)}$ e $N^{(2)}$ apresentam as equações globais de oxidação do etanol a acetaldeído e de combustão do etanol respectivamente. A rota $N^{(3)}$ é

uma rota vazia. As etapas são em número de sete sendo 2' e 5' etapas muito rápidas. A terceira etapa é de equilíbrio e as demais são etapas lentas e irreversíveis.

O mecanismo é baseado nos resultados de testes preliminares realizados com a corrente de alimentação do reator apresentando valores da relação molar ar/etanol (R), na faixa de $0 < R < 10$. Os resultados observados nas condições de R bem abaixo do valor estequiométrico ($R = 2,38$) confirmaram as observações de Palmer (17), demonstrando que a fina camada de óxido de cobre é gradativamente reduzida a cobre metálico, com consequente perda da atividade do catalisador. Por esse motivo supõe-se que é molecular o oxigênio que participa como reagente nas etapas mais lentas. Além disso admite-se que este oxigênio é adsorvido em um único tipo de sítio ativo Z na camada de óxido de cobre.

Admite-se ainda que, em todas etapas de reação onde possa ocorrer a ocupação de sítios ativos com oxigênio atômico, há interação rápida entre os átomos, liberando um sítio ativo e formando oxigênio molecular adsorvido no outro. Como essa reação é muito rápida, a fração de sítios ativos coberta por oxigênio atômico é praticamente desprezível.

Propõe-se a seguir que o etanol da fase gasosa pode chocar-se com o oxigênio molecular adsorvido, formando acetaldeído, água e oxigênio atômico adsorvido.

Considera-se ainda que todo dióxido de carbono formado é proveniente da reação de combustão do acetaldeído. No esquema de reações, a combustão é apresentada na forma de etapa complexa, apresentando a formação de formaldeído como espê

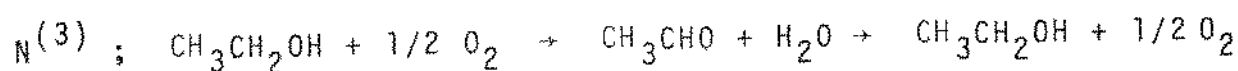
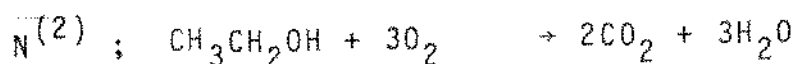
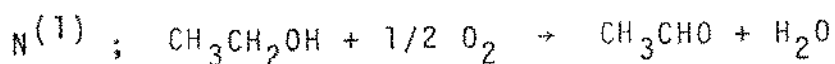
cie intermediária, conforme os mecanismos usuais de combustão de compostos orgânicos (38). A espécie intermediária formaldeído é supostamente consumida através de reação muito rápida realizada através do choque de suas moléculas com o oxigênio molecular adsorvido.

Pequena parte do acetaldeído formado no sítio ativo é adsorvido e permanece em equilíbrio dinâmico com o acetaldeído da fase gasosa, conforme é proposto na etapa 3. A etapa 4 prevê que através do choque de moléculas de água da fase gasosa com o acetaldeído adsorvido pode ocorrer a regeneração parcial do etanol.

TABELA 3.1

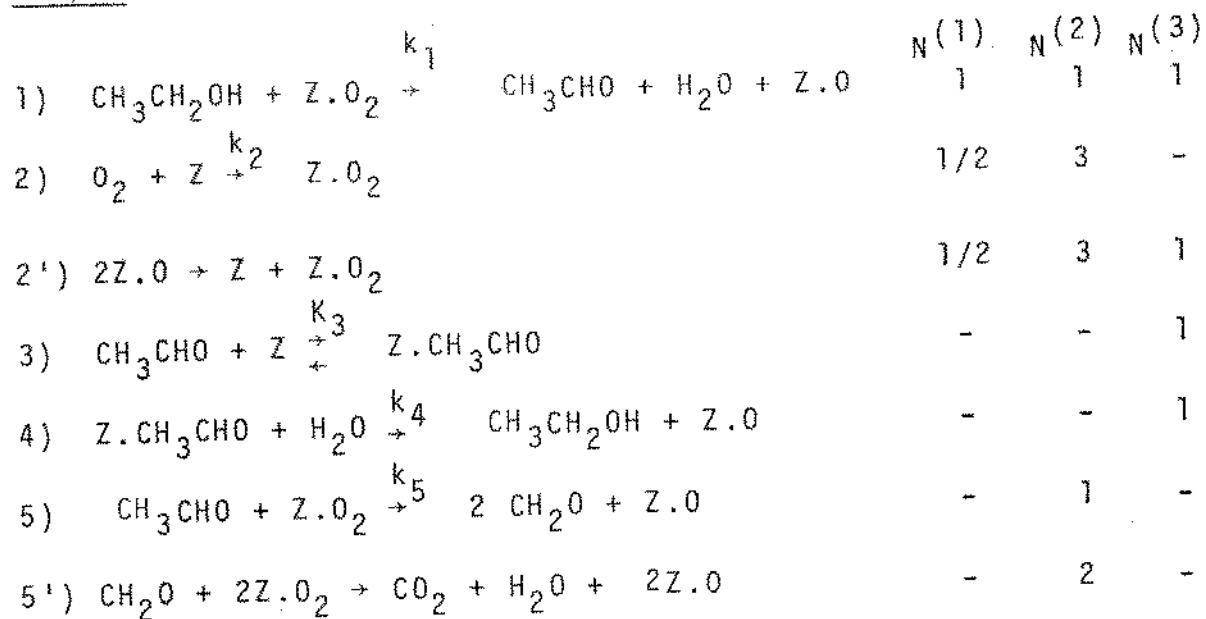
Mecanismo de reação tipo Temkin (6) para a oxidação de etanol a acetaldeído em catalisador de cobre oxidado.

Rotas de Reação:



$$0 = 0$$

Etapas



$$[\text{Z.O}] = 0$$

etapa 2' muito rápida

etapa 5' muito rápida

$$P_{\text{CH}_2\text{O}} \approx 0$$

III.3.1.4 - Expressões da equação da taxa da reação e rendimento instantâneo

O mecanismo apresentado na Tabela 3.1 é utilizado para deduzir a equação da taxa global de reação e das taxas de cada rota não vazia.

Sejam r a taxa global da reação e $r^{(p)}$ a taxa da reação referente à rota $N^{(p)}$. Considerando-se apenas as etapas lentas 1, 2, 4 e 5 tem-se :

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} + r^{(3)} = k_1 [Z.O_2] P_{CH_3CHO_2OH} \quad (3.12)$$

$$1/2 r^{(1)} + 3r^{(2)} = k_2 [Z] P_{O_2} \quad (3.13)$$

$$r^{(3)} = k_4 [Z.CH_3CHO] P_{H_2O} \quad (3.14)$$

$$r^{(2)} = k_5 [Z.O_2] P_{CH_3CHO} \quad (3.15)$$

onde :

k_i = constante de Arrhenius associada à etapa i .

A terceira etapa fornece :

$$[Z.CH_3CHO] = K_3 [Z] P_{CH_3CHO} \quad (3.16)$$

onde :

K_3 = constante de equilíbrio de adsorção da etapa 3

Adicionalmente da equação 3.11 que expressa o balanço dos sítios ativos obtém-se :

$$[Z] + [Z \cdot O_2] + [Z \cdot CH_3CHO] = 1 \quad (3.17)$$

A equação 3.17 não inclui $[Z \cdot O]$ porque a etapa 2' é muito rápida .

As equações 3.12 a 3.17 formam um sistema de equações que combinadas permitem deduzir uma equação da taxa de reação para cada uma das rotas, que não contem termos referentes a concentração de produtos intermediários.

A taxa da rota vazia $r^{(3)}$, que se refere à regeneração do etanol a partir do acetaldeído formado, é considerada muito pequena pois a variação da energia livre de Gibbs não é favorável (10) , ou seja :

$$r^{(3)} \ll r^{(1)} + r^{(2)} \quad (3.18)$$

Dessa forma substituindo-se as equações 3.18 e 3.15 em 3.12 resulta :

$$r^{(1)} = (k_1 P_{CH_3CH_2OH} - k_5 P_{CH_3CHO}) [Z \cdot O_2] \quad (3.19)$$

e

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} = k_1 P_{CH_3CH_2OH} [Z \cdot O_2] \quad (3.20)$$

O rendimento instantâneo ou seletividade (ϕ) da rea

ção em termos de formação de acetaldeído relacionado com o consumo de etanol é definido por :

$$\phi = \frac{r^{(1)}}{r} \quad (3.21)$$

As taxas $(r^{(1)})$ e (r) são definidas como :

$$r^{(1)} = \frac{dX^{(1)}}{d(W'/F'_{j0})} \quad (3.22)$$

e

$$r = \frac{dX}{d(W/F'_{j0})} \quad (3.23)$$

onde :

$X^{(1)}$ = conversão de etanol a acetaldeído

X = conversão total do etanol

Substituindo-se as equações 3.22 e 3.23 em 3.21 chega-se a :

$$\phi = \frac{dX^{(1)}}{dX} \quad (3.24)$$

Substituindo-se ainda as equações 3.19 e 3.20 em 3.21 resulta a seguinte expressão para o rendimento instantâneo:

$$\phi = 1 - \frac{k_5 P_{CH_3CHO}}{k_1 P_{CH_3CH_2OH}} \quad (3.25)$$

Assim, da equação 3.25 conclui-se que para valores de ϕ elevados, $P_{CH_3CHO} \ll P_{CH_3CH_2OH}$. Esta condição corresponde à situação de baixa conversão de etanol para CO_2 , conforme prevê o mecanismo da Tabela 3.1.

Resolvendo-se agora o sistema formado pelas equações 3.20 e 3.13 a 3.17 obtém-se :

$$[Z] \left[1 + \frac{2k_2 P_{O_2} + k_4 K_3 P_{CH_3CHO} \cdot P_{H_2O}}{k_1 P_{CH_3CH_2OH} + 5k_5 P_{CH_3CHO}} + K_3 P_{CH_3CHO} \right] = 1 \quad (3.26)$$

Na região de alto rendimento instantâneo, pode-se admitir a simplificação dada pela equação 3.27 abaixo.

$$5k_5 P_{CH_3CHO} \ll k_1 P_{CH_3CH_2OH} \quad (3.27)$$

Usando-se a equação 3.27 em 3.26, chega-se à expressão de $[Z]$:

$$[Z] = \frac{k_1 P_{CH_3CH_2OH}}{k_1 P_{CH_3CH_2OH} + 2k_2 P_{O_2} + k_4 K_3 P_{CH_3CHO} \cdot P_{H_2O} + K_3 k_1 P_{CH_3CHO} \cdot P_{CH_3CH_2OH}} \quad (3.28)$$

Nas condições onde pouco CO_2 é formado, tem-se que $r^{(2)} \approx 0$. Daí, da equação 3.20 resulta que :

$$r \approx r^{(1)} \quad (3.29)$$

Considerando-se agora a aproximação 3.29 e substi-

tuindo-se a equação 3.28 em 3.13 chega-se finalmente à expressão da taxa em função de variáveis mensuráveis:

$$r = \frac{2 k_1 k_2 P_{O_2} P_{CH_3CH_2OH}}{k_1 P_{CH_3CH_2OH} + 2k_2 P_{O_2} + k_4 K_3 P_{CH_3CHO} \cdot P_{H_2O} + K_3 k_1 P_{CH_3CHO} \cdot P_{CH_3CH_2OH}} \quad (3.30)$$

Invertendo-se a equação 3.30 chega-se a :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2k_2 P_{O_2}} + \frac{1}{k_1 P_{CH_3CH_2OH}} + \frac{k_4 K_3}{2k_1 k_2} \cdot \frac{P_{CH_3CHO} \cdot P_{H_2O}}{P_{O_2} P_{CH_3CH_2OH}} + \frac{K_3}{2k_2} \cdot \frac{P_{CH_3CHO}}{P_{O_2}} \quad (3.31)$$

Integrando-se a equação 3.24 com os limites $X^{(1)} = 0$ e $X = 0$ obtem-se facilmente :

$$X^{(1)} = \int_0^X \phi \, dX \quad (3.32)$$

Definindo agora o rendimento global ϕ como :

$$\phi = \frac{X^{(1)}}{X} \quad (3.33)$$

e substituindo 3.32, em 3.33 resulta que :

$$\phi = \frac{1}{X} \int_0^X \phi \, dX \quad (3.34)$$

Admitindo-se comportamento ideal dos gases e fazendo-se o balanço de massa no reator submetido a uma pressão to

tal P uniforme tem-se :

$$P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{1 - X}{\gamma} \cdot P \quad (3.35)$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,21R - 3X + 2,5 X\phi}{\gamma} \cdot P \quad (3.36)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3X - 2X\phi}{\gamma} \cdot P \quad (3.37)$$

$$P_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{X\phi}{\gamma} \cdot P \quad (3.38)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{2X(1 - \phi)}{\gamma} \cdot P \quad (3.39)$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{0,79 R}{\gamma} \cdot P \quad (3.40)$$

onde :

$$\gamma = (1 + R + X - 0,5 X \phi) \quad (3.41)$$

P_{A_j} = Pressão parcial da substância A_j

Substituindo-se as equações 3.35 a 3.38 em 3.31 e fazendo-se $\phi = 1$ resulta :

$$\frac{1}{r} = \left[\frac{1+R+0,5X}{(a-X)} \cdot \frac{1}{k_2 P} + \frac{1+R+0,5X}{(1-X)} \cdot \frac{1}{k_1 P} + \frac{X^2}{(a-X)(1-X)} \cdot \frac{k_4 K_3}{k_1 k_2} + \frac{X}{(a-X)} \cdot \frac{K_3}{k_2} \right] \quad (3.42)$$

onde :

$$a = 0,42 R \quad (3.43)$$

Substituindo-se as equações 3.8A e 3.9 em 3.42

tem-se :

$$\frac{d(W'/F')}{dX} = \frac{1}{R+1} \left[\frac{1+R+0,5X}{(a-X)} \cdot \frac{1}{k_2 P} + \frac{1+R+0,5X}{(1-X)} \cdot \frac{1}{k_1 P} + \frac{X^2}{(a-X)(1-X)} \cdot \frac{k_4 k_3}{k_1 k_2} + \frac{k_3}{k_2} \frac{X}{a-X} \right] \quad (3.44)$$

Substituindo-se as equações 3.24, 3.35 e 3.38 na equação 3.25 resulta :

$$\phi = \frac{dX\phi}{dX} = 1 - \frac{k_5}{k_1} \cdot \frac{X\phi}{1-X} \quad (3.45)$$

A forma integrada da equação 3.45 para a condição inicial $X = 0; \phi = 1$ é :

$$\phi = \frac{1}{X(1 - \frac{k_5}{k_1})} \left[(1-X)^{k_5/k_1} - (1-X) \right] \quad (3.46)$$

As equações 3.44 e 3.45 juntamente com os dados experimentais são adequadas para a determinação dos parâmetros k_1, k_2, k_3, k_4 e k_5 .

III.4 - Utilização do método dos mínimos quadrados para determinação de parâmetros (20,28,39)

Determinam-se os valores dos parâmetros k_1, k_2, k_3 e k_4 através da minimização de uma das funções abaixo :

$$S_1 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{W}{F} - \hat{\frac{W}{F}} \right)^2 \quad (3.47)$$

ou :

$$S_2 = \sum_{i=1}^N (X - \hat{X})^2 \quad (3.48)$$

onde :

$\frac{W}{F}$ e X são valores calculados através da equação 3.44

$\hat{\frac{W}{F}}$ é a medida experimental da relação entre a massa de catalisador e a vazão de alimentação.

$\hat{X}$ é a medida experimental da conversão total de etanol.

Escolhe-se a função a ser minimizada com base em erros de medida, sendo mais conveniente adotar aquela que utiliza dados experimentais cuja medida contém maior incerteza. Como o erro da medida de $\hat{W}/F$ é de $\pm 2\%$ e o de $\hat{X}$ é de $\pm 1\%$ de terminam-se os parâmetros k_1, k_2, k_3 e k_4 minimizando-se a função S_1 definida pela equação 3.47.

$\hat{}$ = símbolo que representa medida experimental

Determina-se o parâmetro k_5/k_1 através da minimização da função abaixo :

$$S_3 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{dX\Phi}{dX} - \frac{d\hat{X}\Phi}{d\hat{X}} \right)^2 \quad (3.49)$$

onde :

$\hat{X}\Phi$ é gerado dos dados experimentais, multiplicando-se a conversão $\hat{X}$ pelo rendimento global correspondente Φ .

III.4.1 - Método integral de interpretação dos dados cinéticos

A utilização do método integral de interpretação de dados cinéticos necessita da integração da equação 3.44, com a condição inicial $X = 0$; $W/F = 0$. O resultado dessa integração é :

$$\begin{aligned} \frac{W'}{F'} = & A' \left[- (R+1) \ln (1-X/a) - 0,5 \ln (1-X/a) - 0,5 X \right] \frac{1}{R+1} + \\ & B' \left[- (R+1) \ln (1-X) - 0,5 \ln (1-X) - 0,5 X \right] \frac{1}{R+1} + \\ & C' \left[- \frac{1}{(a-1)} \ln (1-X) + X + \frac{a^2}{(a-1)} \ln (1-X/a) \right] \frac{1}{R+1} + \\ & D' \left[- a \ln (1-X/a) - X \right] \frac{1}{R+1} \end{aligned} \quad (3.50)$$

sendo :

$$A' = \frac{1}{k_2 P} ; B' = \frac{1}{k_1 P} ; C' = \frac{k_4 K_3}{k_1 k_2} \text{ e } D' = \frac{K_3}{k_2} \quad (3.51)$$

Utilizam-se as equações 3.50, 3.47 e o conjunto de dados experimentais $\frac{\bar{W}}{F}$ vs $\bar{X}$ para determinar os valores de k_1 , k_2 , k_3 e k_4 que tornam a função S_1 , mínima. Como os conjuntos de dados experimentais são obtidos em temperaturas diferentes tem-se valores dos parâmetros k_1 , k_2 , k_3 e k_4 para cada temperatura.

III.4.2 - Cálculo da constante k_5

Observa-se das equações 3.45 e 3.46 que, se as etapas 5 e 1 tiverem a mesma energia de ativação, então ϕ e Φ são independentes da temperatura.

Nesta condição particular, é possível, conhecendo-se k_1 , obter-se o valor de k_5 , através da minimização da função S_3 definida pela equação 3.49.

Para utilizar a equação 3.49 necessita-se da derivação numérica dos dados experimentais $\Phi\bar{X}$ vs. $\bar{X}$.

III.5 - Modelo de reator catalítico não isotérmico, não adiabático e unidimensional

O comportamento de um reator não isotérmico, não adiabático com escoamento empistonado é descrito através das equações do balanço de massa, energia e quantidade de movimento (31, 40) que formam o sistema de equações abaixo.

$$\frac{dX(1)}{dz} = \frac{\rho_b M \phi r^*}{G} \quad (3.52)$$

$$\frac{dX(2)}{dz} = \frac{\rho_b M (1-\phi) r^*}{G} \quad (3.53)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta H_1) \rho_b}{G C_p (R+1)} \phi r^* + \frac{(-\Delta H_2) \rho_b}{G C_p (R+1)} (1-\phi) r^* - \frac{4 U (T-T_b)}{G D C_p} \quad (3.54)$$

$$\frac{dP}{dz} = - 7,615 \times 10^{-13} (1,75 + 150 \frac{1-\epsilon}{N_{Re}}) (\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3}) \frac{G^2}{\rho D_p} \quad (3.55)$$

C_p = calor específico da mistura reagente, kcal/kg⁰C

D_p = diâmetro da esfera com volume igual ao da partícula, m

D = diâmetro interno do reator tubular, m

G = vazão mássica superficial, kg/h.m²

ΔH_1 = calor de reação da oxidação do etanol a acetaldeído,
kcal/kmol

ΔH_2 = calor de combustão do etanol, kcal/kmol

M = massa molecular média da mistura reagente, kg/kmol

$N_{Re} = \frac{GD}{\mu}$ Número de Reynolds

r^* = $dX/d(W/F)$ kmol de mistura reagente/h.kg de catalisador

R = relação molar ar/etanol

T = temperatura interna local, ⁰K

T_b = temperatura externa do reator, ⁰K

U = coeficiente global de transferência de calor, kcal/h.m².⁰C

z = posição no sentido axial do reator, m

ϵ = fração de vazios do leito

ρ_b = densidade aparente do leito, kg/m^3

ρ = densidade do gás, kg/m^3

$\rho = \frac{MP}{RT}$

μ = viscosidade do gás, kg/h.m

A solução desse sistema de equações não é possível por métodos analíticos, devido à presença de termos não lineares correspondentes às equações das taxas das reações. Entretanto, a integração numérica utilizando-se o método de Runge-Kutta de 4ª ordem não apresenta dificuldade, quando se recorre ao uso de computador.

No projeto de um reator químico para processar uma reação exotérmica, como a oxidação de etanol a acetaldeído, deve-se definir parâmetros operacionais de entrada, de tal forma que não haja possibilidade de formação de pontos quentes, mesmo quando esses parâmetros estão sujeitos a perturbações.

O presente modelo, aplicado com equações de taxas determinadas a partir de dados cinéticos adequados, oferece a possibilidade de esclarecer quanto às condições de ocorrência de pontos quentes, inclusive prever a situação de "burn out".

CAPÍTULO IV

INSTALAÇÃO E TÉCNICA EXPERIMENTAL

IV.1) Introdução

Para determinação experimental de dados cinéticos de boa qualidade, é necessário que se atenda a requisitos, tais como, isothermicidade do leito catalítico, ausência de efeitos difusivos, inexistência de caminhos preferenciais, condições de reprodutibilidade e sistema analítico compatível com o tipo de reator.

Neste trabalho, para atender a estas condições foram escolhidos anteriormente parâmetros de natureza geométrica do reator e do catalisador, adotaram-se métodos adequados de transferência de calor, definiram-se sistemas de alimentação e controle com grande flexibilidade operacional, e, finalmente desenvolveram-se metodologia de análise por cromatografia gasosa, de modo a minimizar o erro experimental e garantir boa reprodutibilidade e rapidez na coleta de dados.

A reação de oxidação do etanol a acetaldeído é uma reação rápida, devendo-se esperar altas conversões por passo, fato que conduziu à escolha de reator do tipo integral.

Especial atenção foi dada à técnica de preparação, à montagem do leito fixo e à ativação do catalisador.

Nos sub-ítem a seguir são fornecidos maiores detalhes e justificativas dos procedimentos adotados.

IV.2) Isotermicidade do leito catalítico

Devido à grande sensibilidade das taxas das reações aos efeitos térmicos torna-se necessário que os dados cinéticos sejam coletados em condições isotérmicas.

Quando há reação química exotérmica ocorrendo sobre a superfície de um sólido, o calor liberado pela reação é transferido para o exterior através do sólido, da parede do reator e do fluxo dos fluidos inertes e reagentes envolvidos na reação. Se houver grande resistência à essa dissipação de calor, certamente se estabelecerão fortes gradientes radiais e axiais de temperatura prejudicando a isotermicidade do leito catalítico. A magnitude dos gradientes depende das dimensões do leito de sólido e das partículas, da vazão e das características físicas dos fluídos, das propriedades dos sólidos e da geração localizada de calor.

Os gradientes radiais são eliminados ou reduzidos ao mínimo utilizando-se reator de pequeno diâmetro, catalisador de boa condutividade térmica e excelente sistema externo de dissipação de calor. Tem sido demonstrado que a relação diâmetro da partícula/diâmetro do tubo deve ser aproximadamente igual a 0,15 para otimizar as condições de transferência de calor em leitos fixos (41).

Os gradientes axiais podem ser atenuados utilizando-se leitos de catalisador de pequeno comprimento e operando-se em condições de baixo tempo de residência.

A determinação do perfil de temperatura normalmente é realizada através de um termopar móvel, instalado em um po

ço axial. A medida do termopar fornece o valor da temperatura "média" do sólido, uma vez que, até o presente não se desenvolveram técnicas aceitáveis para se efetuar medição direta. Apesar dos cuidados tomados, é normal o termopar móvel indicar pequenas diferenças de temperatura ao longo do leito.

IV.3) Efeitos difusivos:

Para que os dados realmente expressem efeitos puramente químicos, deve-se evitar o controle da transformação por etapas difusivas, seja por difusão interna nos poros, seja por difusão externa no filme gasoso (40,42).

A difusão interna nos poros depende da estrutura e tamanho das partículas de sólido e não do tipo de reator(43). No caso das reações exotérmicas, estabelecem-se perfis de temperatura no interior das partículas de catalisador conduzindo a fatores de efetividade maiores que a unidade (44).

É difícil fixar condições tais que a reação química não seja afetada pela difusão nos poros do catalisador. Esta inconveniência não se coloca no presente trabalho uma vez que utiliza-se partículas não porosas de catalisador.

A difusão externa ocorre nos espaços e canais entre as partículas de catalisador. Este tipo de difusão pode ser eliminado pela escolha do tamanho de partícula e das condições de operação (45). Determina-se experimentalmente a ausência do efeito de difusão externa analisando a curva conversão vs. velocidade linear a tempo espacial constante conforme é discutido por Perry (46) e Hill (40).

IV.4) Reator integral

O reator tubular de leito fixo de catalisador utilizado neste trabalho pode ser classificado de acordo com Levenspiel (42) como integral. Considera-se um reator como integral quando há grande variação de taxa de reação ao longo do leito atravessado pela corrente gasosa, devido a variação de concentração do reagente limite. No presente trabalho o reagente limite é o etanol.

Consegue-se com a escolha de um reator integral, tanto maiores facilidades na análise pelo nível das concentrações envolvidas, como também boa isothermicidade do leito catalítico pela seleção de condições operacionais adequadas.

Devido à sua simplicidade, o reator tubular integral é um equipamento que tem sido largamente utilizado para estudo de reações catalíticas heterogêneas (47,48,49,50).

IV.5) Descrição da instalação experimental

IV.5.1 Introdução

Ao se projetar uma instalação experimental para a coleta de dados cinéticos de reação rápida e exotérmica, como é o caso da oxidação do etanol a acetaldeído, devem ser considerados vários fatores, tais como adequação do fluxo de reagentes, escolha de tipo de reator que garanta isothermicidade e seleção de método analítico com boa reprodutibilidade.

Apresenta-se a seguir, uma descrição geral da ins-

talação experimental utilizada para a realização deste trabalho, sendo as partes específicas discutidas com maiores detalhes nos sub-ítemos seguintes.

A Figura 4.1 mostra o diagrama de blocos da instalação. O fluxo de ar proveniente do depósito de gases C é medido nos rotâmetros RO. Em seguida o ar é saturado com etanol, borbulhando através dos saturadores S imersos no banho termostático BT. A reposição do etanol nos saturadores é feita de forma intermitente. O "by-pass" do reator permite direcionar o fluxo de ar saturado com etanol diretamente ao cromatôgrafo CR para análise da mistura reagente. Após analisado, o fluxo de ar saturado pode ser opcionalmente dirigido para o reator encaixado no bloco metálico BM ou para o reator imerso no banho de sais fundidos BSF. A mistura efluente do reator escolhido é analisada no cromatôgrafo a gás com detetor de condutividade térmica CR, sendo o cromatograma registrado no registrador RG e as áreas dos picos das diferentes substâncias calculadas no integrador I. A fração condensável da corrente efluente dos reatores passa através do banho de gelo BG e a parte não condensável é medida no rotâmetro de bolha RB. Todas as linhas após a saída do banho termostático BT são aquecidas a 105°C para evitar condensação.

A Figura 4.2 mostra o fluxograma da instalação.

IV.5.2) Sistema de alimentação dos reagentes

O sistema de alimentação dos reagentes é dotado de

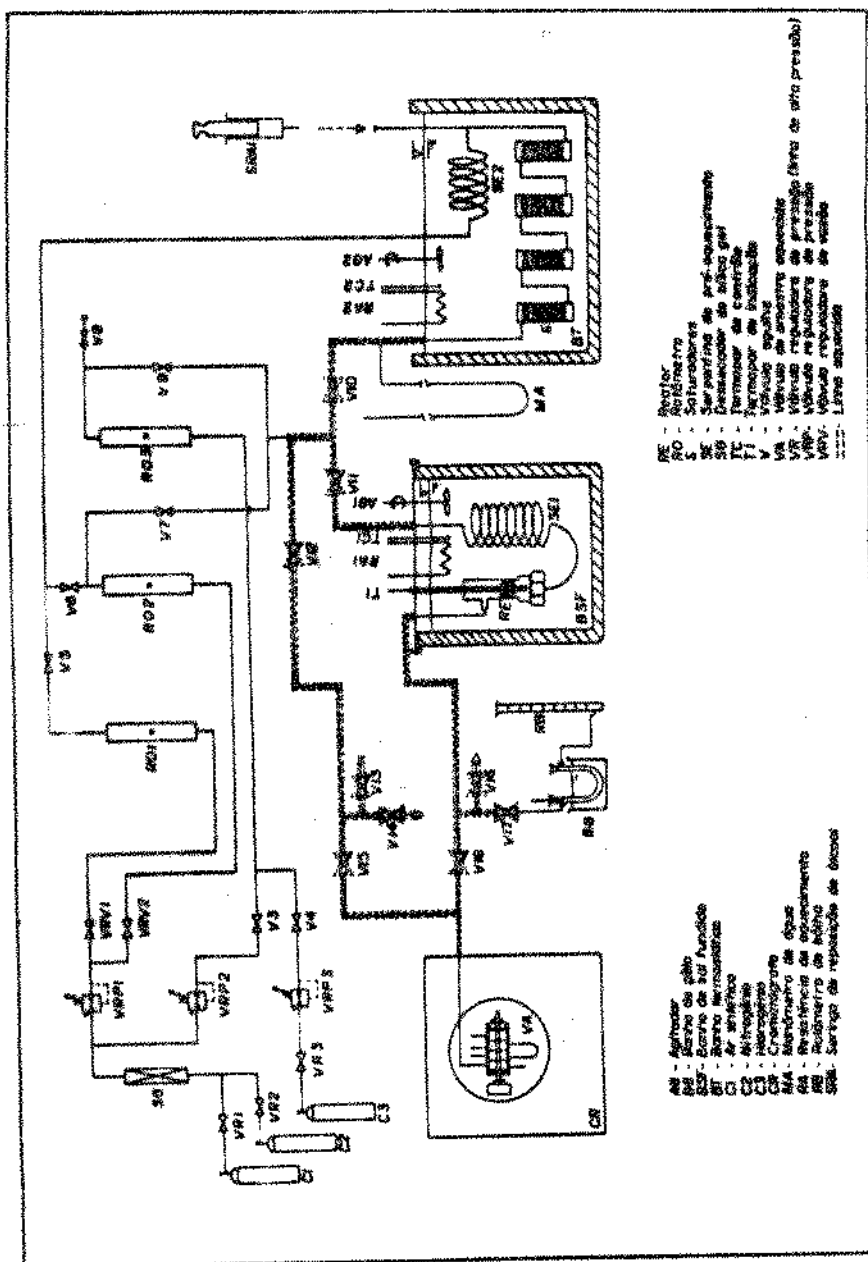


FIGURA 4-2

FLUXOGRAMA DA INSTALAÇÃO PARA COLETA DE DADOS CINÉTICOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

meios para variar a concentração de etanol na corrente de alimentação do reator em cada série de experiências. Essa variação é feita através da saturação da corrente de ar pré-aquecido em serpentina, que borbulha no etanol contido em quatro saturadores ligados em série. A serpentina SE2 e os saturadores S estão imersos em óleo de silicone no banho termostático BT (Figura 4.2).

Atinge-se a concentração de etanol na corrente de alimentação operando o banho termostático em temperatura rigorosamente controlada, que promove uma pressão de vapor de etanol compatível com a concentração desejada. A concentração é medida utilizando-se o "by-pass" no reator para desviar o fluxo de ar saturado com etanol para o sistema de análise CR.

A Figura 4.3 fornece as dimensões dos quatro saturadores S construídos em aço inoxidável, recheados com esferas de vidro e aparas de aço inoxidável na parte superior para evitar o arraste de gotas de etanol. Faz-se a reposição do etanol consumido utilizando-se a seringa SRA mostrada na Figura 4.2.

Circula-se o óleo de silicone no banho termostático BT utilizando-se bomba centrífuga submersa. Controla-se a temperatura do banho com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, com termometro de mercúrio com contato elétrico marca PRECISION ligado a um controlador liga-desliga com rele auxiliar da marca ENGRO.

A Figura 4.2 mostra também a linha de suprimento de ar para as saturadores. O ar proveniente do cilindro C1 tem sua pressão reduzida para 6 Kg/cm^2 na válvula reguladora de pressão VR1, passa através da coluna de sílica Gel SG onde é

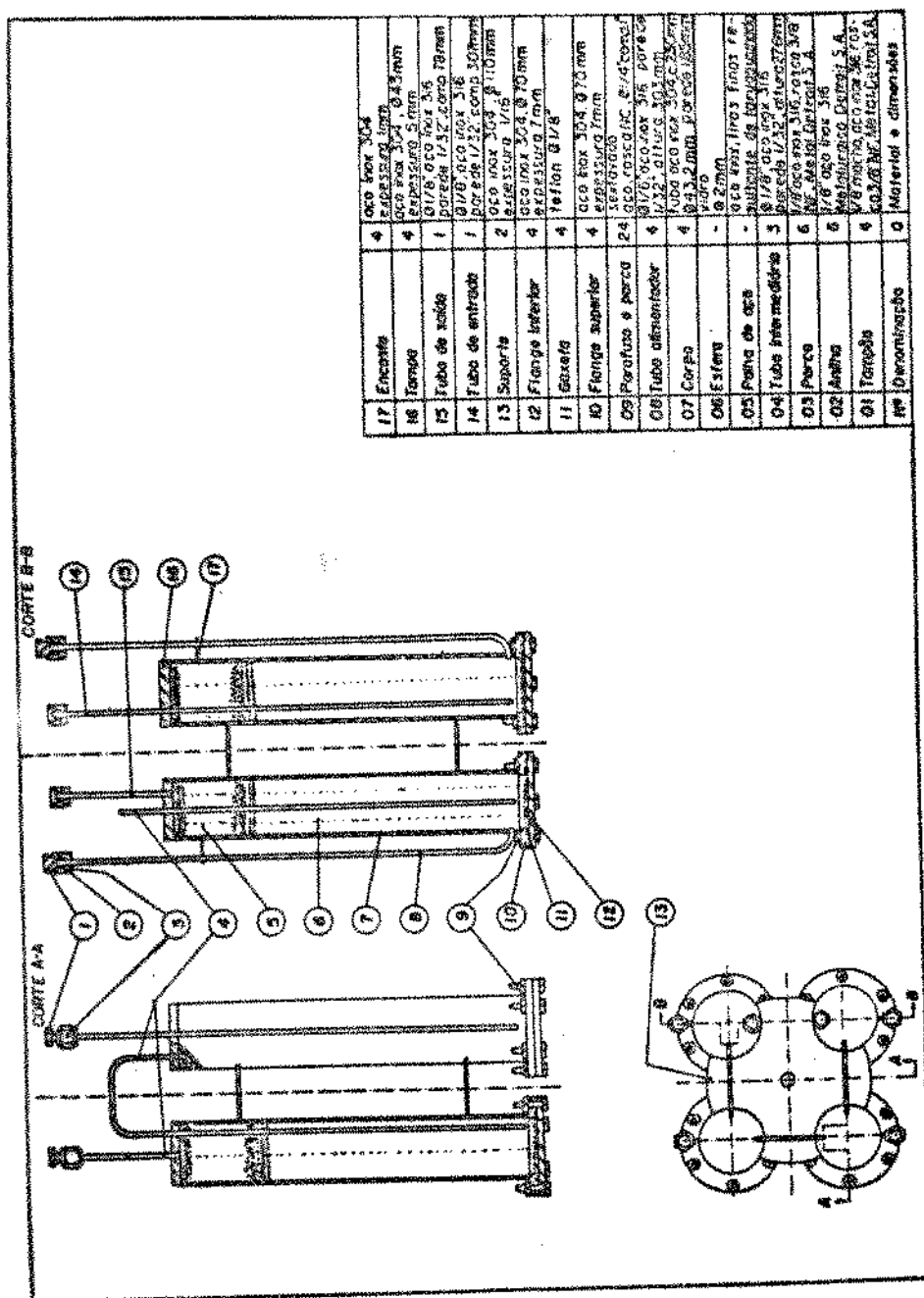


FIGURA 4-3
DESENHO DE CONJUNTO DOS SATURADORES

seco, sofre nova redução de pressão nas válvulas reguladoras de pressão VRP1 e VRP2 onde se faz a regulação fina da pressão de saída. A vazão de ar é medida nos rotâmetros R01 e R02 individualmente ou em ambos quando se necessita operar com vazões mais elevadas. A linha de ar que passa pela medição no rotâmetro R03 é prevista para diluição da corrente de ar saturado após o banho termostático BT.

IV.5.3) Reatores

Conseguir que o reator opere em condições isotérmicas durante a coleta de dados cinéticos de reações exotérmicas é fundamental. É conveniente a utilização de reator metálico, de parede fina, pequeno diâmetro e com bom sistema de dissipação de calor (51).

Utilizam-se para a coleta de dados dois reatores tubulares classificados como integrais. O primeiro, encaixado embloco de latão é adequado para uso quando a geração de calor devido ao desenvolvimento da reação não é muito grande. No presente trabalho este reator foi usado para a coleta de dados a 300 e 330°C. Quando há necessidade de maior eficiência para dissipação de calor, o segundo reator, imerso em banho agitado de sais fundidos apresenta melhor isotermicidade e foi usado para coleta de dados a 360°C.

Os únicos materiais utilizados na construção dos reatores e fixação dos leitos catalíticos foram aços inoxidáveis e lã de vidro silanizada respectivamente. Esses materiais foram testados quanto ao seu efeito catalítico sobre a reação

de oxidação do etanol a 360°C , mostrando-se inativos e portanto, considerados adequados.

A) Reator tubular encaixado em bloco de latão :

A Figura 4.4 apresenta as principais dimensões do reator tubular e do bloco de latão onde ele se encaixa.

O leito catalítico é montado fixando-se o catalisador entre duas placas circulares de aço inoxidável perfuradas e ajustáveis. O poço do termopar é usado como guia para posicionamento das placas. A placa, que suporta a parte final do leito é apoiada por seções de tubo de aço inox. A placa à entrada do leito é mantida firme por enchimento de lã de vidro silanizada.

B) Reator tubular imerso em banho de sais fundidos:

A transferência de calor em banho termostático agitado de sais fundidos é maior do que no sistema descrito em (A) e foi adotada para a coleta de dados cinéticos a temperatura de 360°C .

A Figura 4.5 mostra o reator tubular utilizado que é conceitualmente idêntico ao apresentado em (A) diferindo apenas em algumas dimensões e na posição relativa da serpentina, de pré-aquecimento, nesse caso colocada ao lado do reator.

O leito catalítico fixo é montado da maneira descrita anteriormente no sub-ítem (A).

IV.5.4) Termostatização dos reatores

A termostatização do reator constitui fator importante para se conseguir operação isotérmica do reator.

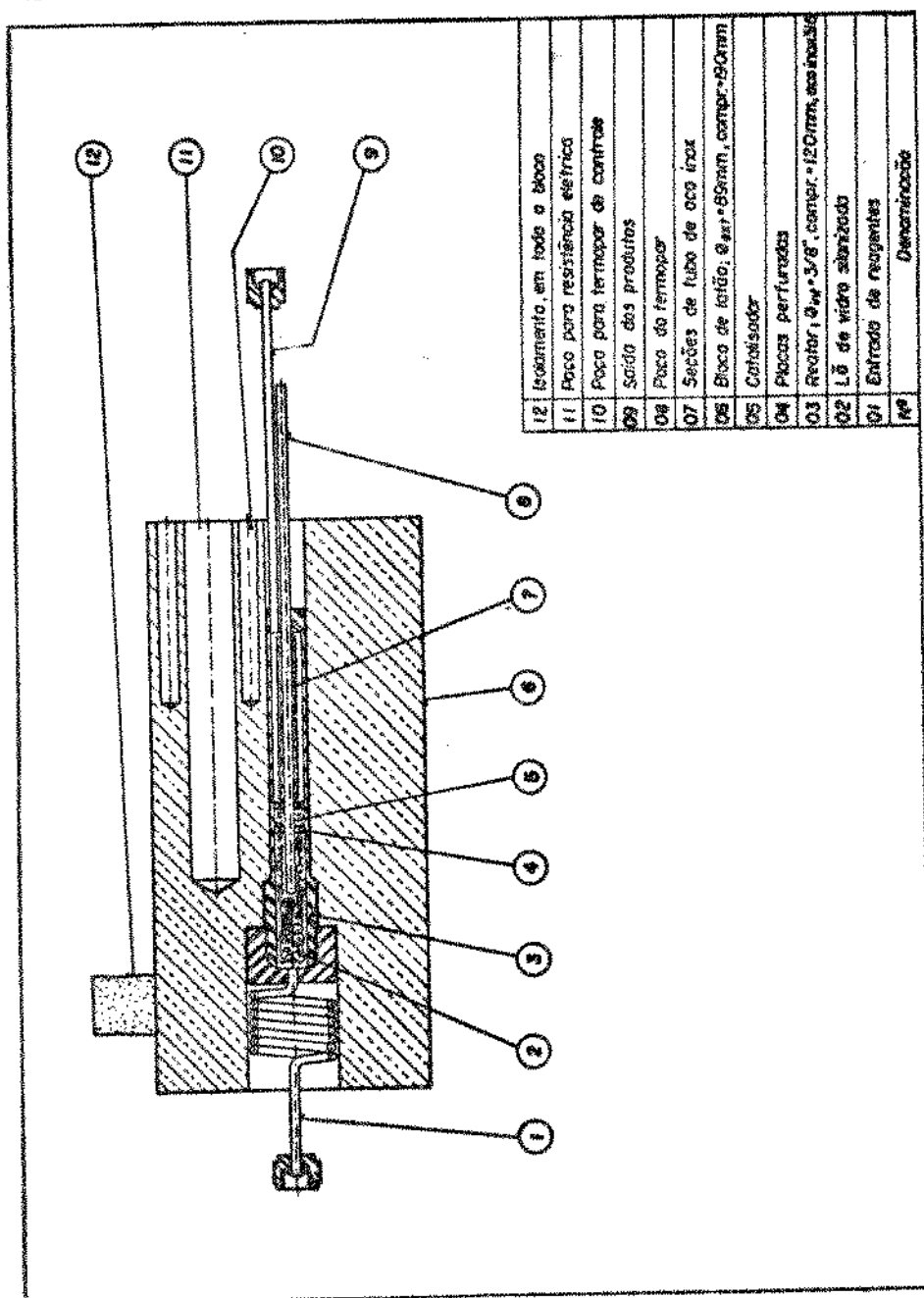


FIGURA 4-4

REATOR TUBULAR DE AÇO INOXIDÁVEL PARA COLETA DE DADOS CINÉTICOS

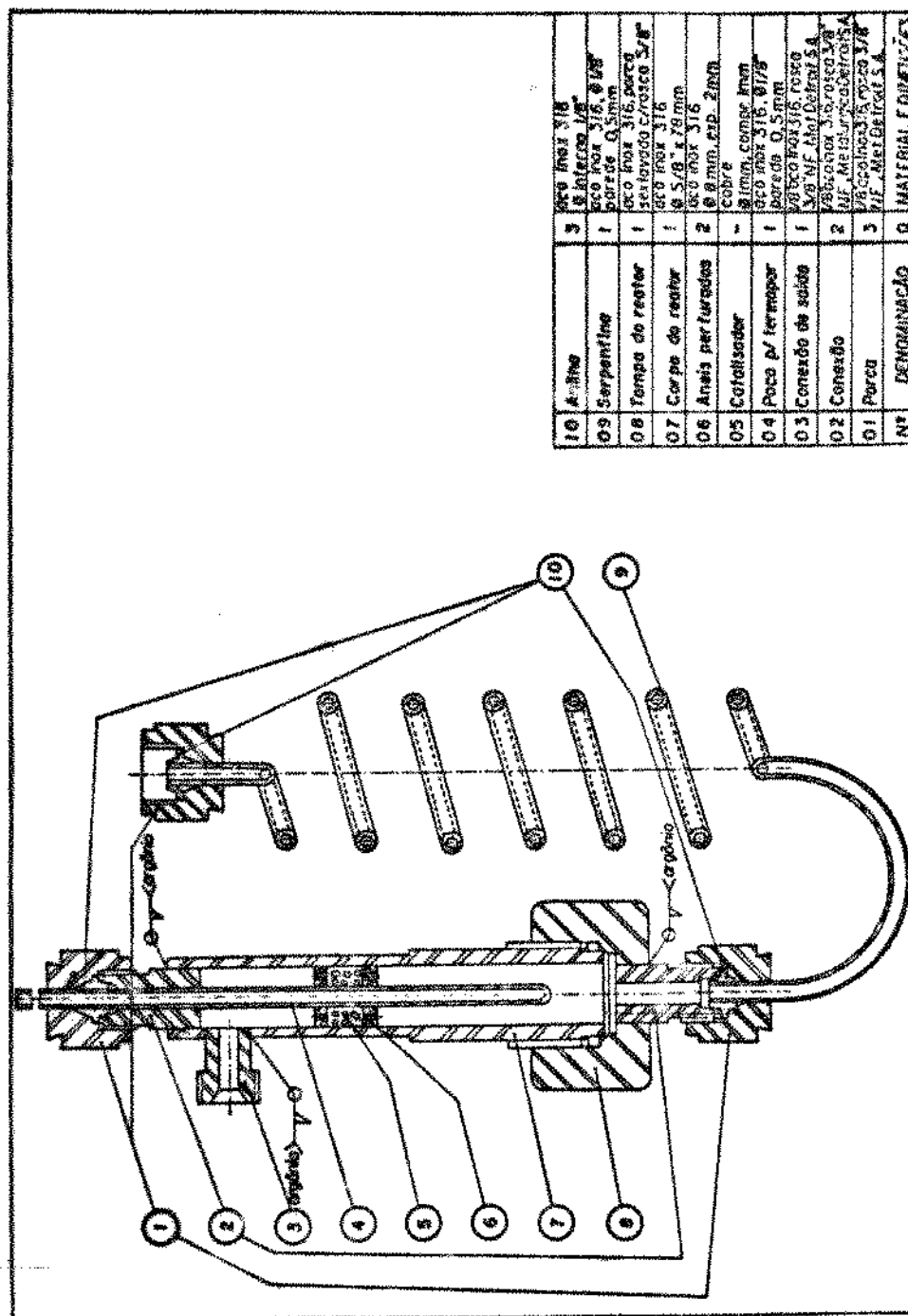


FIGURA 4-5

REATOR TUBULAR EM AÇO INOXIDÁVEL PARA IMERSÃO NO BANHO DE SAIS FUNDIDOS

O reator descrito em(A) na seção anterior utiliza um bloco cilíndrico de latão com 4" de diâmetro com encaixe para o reator e furos para acomodar as resistências de aquecimento e o termopar de controle de temperatura. O controle elétrico da temperatura é mostrado na Figura 4.6. O controlador eletrônico liga-desliga com retrocesso, de marca BITRIC fabricado pela HARTMANN & BRAUN DO BRASIL, é montado com relê auxiliar de contato duplo para operar com correntes elétricas de até 15A, portanto maiores que a admissível pelo relê interno. Os ajustes inferior e superior de potências são feitos com Triacs. A energia elétrica é fornecida através de três resistências elétricas tipo cartucho com 9 mm de diâmetro e 80 mm de comprimento, com potência de 200 W a 110 V ligadas em paralelo e comandadas pelo sistema de controle descrito acima.

O reator descrito em(B) na seção anterior utiliza um banho de sais fundidos e o sistema de controle de temperatura já descrito comanda duas resistências tipo cartucho.

O banho de sais fundidos utiliza a seguinte formulação (52) 7% de Nitrato de sódio, 40% de Nitrito de sódio e 53% de Nitrato de potássio. Essa mistura funde-se a $\sim 180^{\circ}\text{C}$ e pode operar em temperaturas de até 550°C devido a sua estabilidade química e baixa pressão de vapor nessa temperatura.

O aquecimento do banho é feito através de duas resistências tipo cartucho com diâmetro de 16 mm, comprimento de 180 mm e potência de 200 W a 110 V. O banho possui ainda uma resistência auxiliar igual às demais, que é utilizada na fusão dos sais quando ocorre solidificação devido à falta de energia elétrica ou rompimento de pelo menos uma das resistên

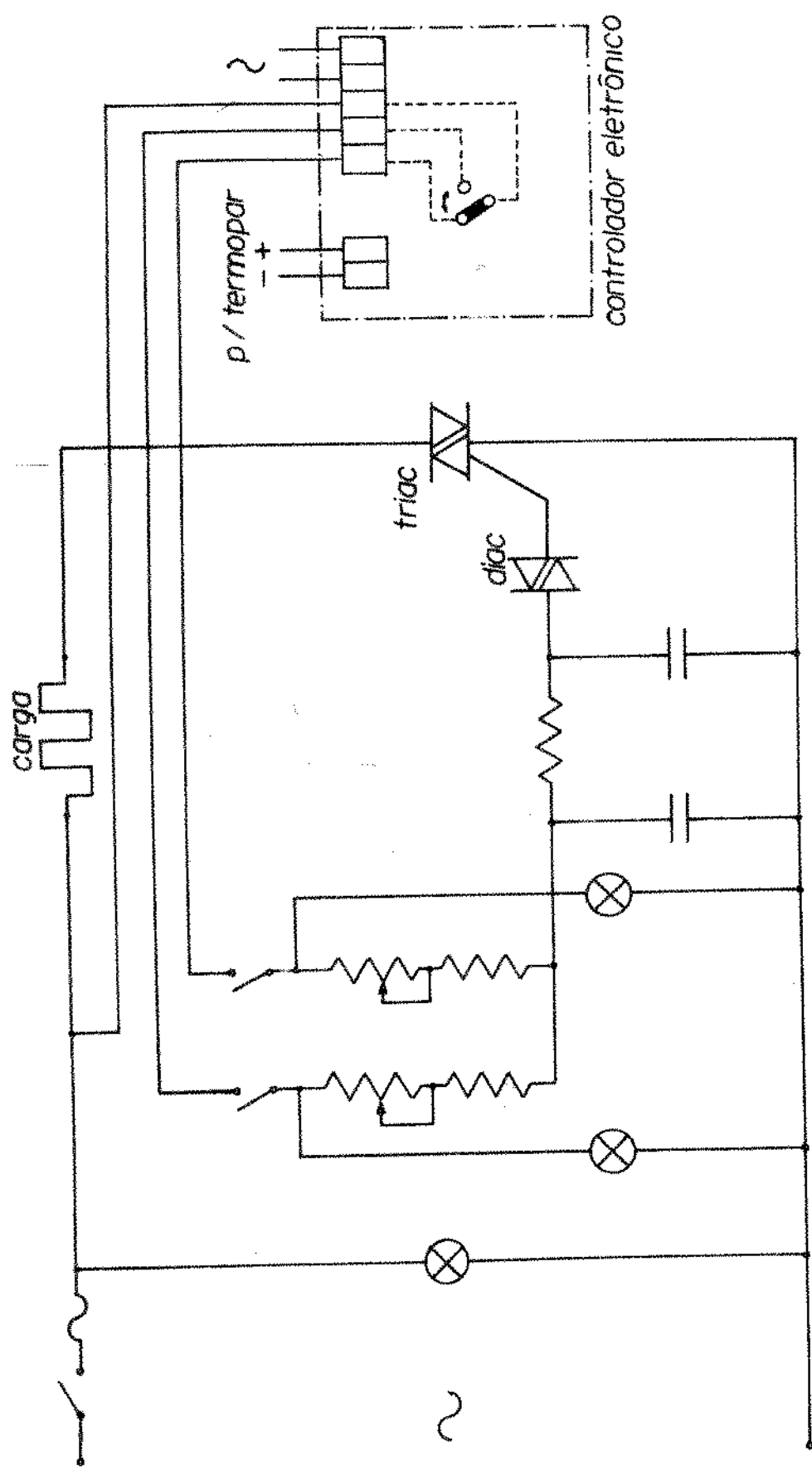


FIGURA 4-6
ESQUEMA ELÉTRICO DE CONTROLE DE TEMPERATURA

cias comandadas pelo sistema de controle. Um agitador mecânico, com cabo flexível, adaptado a um motor elétrico monofásico, 110 V, 1/3 HP, 3500 rpm com redutor de velocidade permite agitação vigorosa dos sais fundidos para uniformizar a temperatura do banho e melhorar as condições de transferência de calor com o reator.

O sensor do sistema de controle é um termopar de Fe-Constantan de 1 mm de diâmetro, instalado próximo a uma das resistências de aquecimento. A temperatura do banho é medida por termopar idêntico ao sensor instalado próximo ao reator. O banho de sais fundidos opera com oscilação de temperatura de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ na região próxima ao reator.

IV.5.5) Sistema de acompanhamento da variação da temperatura no interior do reator

Os testes preliminares mostraram que há grande facilidade de formação de pontos quentes no interior do catalisador dependendo das condições operacionais adotadas. É portanto, inconveniente realizar alterações bruscas nas condições de operação à temperatura de 360°C . Para cumprir a programação de coleta de dados cinéticos, é necessário que o reator opere em diferentes condições, o que requer alterações suaves, acompanhadas de monitoramento dos efeitos térmicos provocados pelas mudanças.

O monitoramento é feito com dois termopares contrapostos (+, - ; - , +) cujo sinal resultante é amplificado e registrado em escala adequada. O registrador da INSTRUMENTOS

CIENTÍFICOS C.G. MODELO SRG-G.C permite escolher escala completa de até 1 mV para acompanhar a evolução da curva da temperatura vs. tempo, detectar a tendência para formação de ponto quente e fazer alteração segura para as condições desejadas sem danificar a carga de catalisador.

IV.5.6) Medição de temperatura, pressão e vazão

A medição de temperatura é feita nos reatores e nos banhos termostáticos.

A medição de temperatura nos reatores visa a determinação do perfil longitudinal de temperatura. Esse perfil de temperatura é obtido da mesma forma para os dois reatores deslocando-se um termopar de Fe-Constantan de 1,0 mm de diâmetro no poço que atravessa o leito catalítico, concêntrico com reator. O leito catalítico é na realidade de seção anular. O termopar é ligado a um ponto frio de gelo e água em equilíbrio e a um milivoltímetro digital de $4\frac{1}{2}$ dígitos Mod. 045 fabricado pela firma EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS DO BRASIL. Nos casos onde a taxa de reação é muito alta registra-se a maior diferença entre a maior e a menor temperatura no leito. Essa diferença nas situações mais críticas chegou a 2°C e o leito catalítico foi considerado isotérmico.

A medição da temperatura no banho termostático BT mostrado na Figura 4.2 é feita com termômetro de coluna de mercúrio com divisão de escala de $0,1^{\circ}\text{C}$ imerso entre os quatro saturadores, no banho de óleo de silicone. Após estabilização térmica do banho, a medida da temperatura apresenta os

cilação de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

A temperatura no banho de sais fundidos BSF mostrada na Figura 4.2 é medida próxima ao reator, com sistema de medição idêntico ao utilizado para os reatores.

A pressão é medida com o manômetro de coluna de água MA mostrado na Figura 4.2 no trecho da linha entre os saturadores e o reator. Essa medida apresenta valores até 100 mm de coluna de água, indicando que a perda de carga no sistema é pequena. Para efeito de cálculo neste trabalho, adota-se o valor $0,947 \pm 0,01$ atm resultante da média das pressões medidas em todas as experiências.

A medida da vazão de ar é feita com o rotâmetro de bolha RB mostrado na Figura 4.2. A mistura efluente do reator passa através de tubo em U imerso no banho de gelo BG mostrada na Figura 4.2 e é dirigido para o rotâmetro de bolha onde é cronometrado o tempo de deslocamento do volume padrão. A correção da vazão é feita através de cálculos considerando-se a temperatura, a pressão atmosférica e a pressão de vapor da água (53). O erro de medida de vazão apresentado por esse sistema é de $\pm 1\%$.

IV.5.7) Sistema de análise cromatográfica

O sistema de análise cromatográfica CR apresentado na Figura 4.2 utiliza válvula aquecida para amostragem, cromatógrafo de condutividade térmica, coluna de Porapak Q, registrador e integrador. Todos os componentes desse sistema de análise foram fornecidos pela firma INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS CG LTDA.

IV.5.7.1) Válvula aquecida para amostragem

A amostragem para análise da corrente gasosa é feita através de sistema convencional de coleta de amostra em linha utilizando-se válvula aquecida de 6 vias. O volume do "loop" da válvula de amostra é de 2 ml. A válvula é aquecida eletricamente a 110°C para evitar condensação. Os anéis de vedação são de borracha de silicone para resistir àquela temperatura e ao ataque químico pelas substâncias efluentes do reator.

IV.5.7.2) Cromatôgrafo a gás com detetor de condutividade térmica e coluna cromatográfica

O cromatôgrafo C.G 3537S utiliza detetor de condutividade térmica com coluna de aço inoxidável recheada com Porapak Q, tendo 3,65 m de comprimento e diâmetro de 1/8".

O cromatôgrafo é alimentado com energia elétrica estabilizada em 110 V. O estabilizador de tensão tem potência de 3 KW a 110 V e é fabricado pela ITALVOLT.

O gás de arraste utilizado é o hélio próprio para cromatografia, fornecido pela OXIGÊNIO DO BRASIL S/A.

A Tabela 4.1 apresenta as condições típicas de operação do cromatôgrafo utilizadas neste trabalho.

TABELA 4.1

Condições típicas de operação do cromatôgrafo:

Vazão do gás de arraste (hélío)	30Nml/min
Temperatura da válvula aquecida de amostra	110°C
Temperatura do vaporizador	126°C
Temperatura da coluna	130°C
Temperatura do detetor	216°C
Corrente do detetor	50 mA

IV.5.7.3) Registrador e integrador dos sinais do cromatôgrafo

Obtem-se os cromatogramas através de um registrador potenciométrico de um canal modelo SRG-GC. No início e após cada série de experiências verifica-se se há formação de substâncias estranhas, observando-se o registro do sinal do cromatôgrafo, com atenuação mínima, durante um longo período de tempo.

A determinação das áreas sob os picos para cálculo das composições (53,54) é feita utilizando-se integrador eletrônico programável marca MINIGRATOR MODELO 23000-011.

IV.6) Catalisador

O efeito catalítico para a oxidação do etanol a acetaldeído é proporcionado por uma fina camada de óxido de cobre formada na superfície do cobre metálico.

IV.6.1) Preparação do catalisador

O catalisador é preparado a partir de fio de cobre eletrolítico. Corta-se o fio de cobre em cilindros uniformes com altura igual ao diâmetro. As principais características são dadas abaixo :

- Material : fio de cobre eletrolítico PA-CARLO-ERBA
- Composição : 99,9% de cobre
- Forma : Partículas cilíndricas com altura e diâmetro de 1,0 mm
- Densidade real do catalisador : $8,92 \text{ g/cm}^3$
- Densidade aparente do catalisador : $5,26 \text{ g/cm}^3$
- Porosidade da partícula : Densa com fina camada de óxido .

IV.6.2) Ativação do catalisador

Ativa-se o catalisador de cobre para a reação de oxidação do etanol submetendo-o a vários ciclos de redução e oxidação a 360°C , no próprio reator*. O procedimento para cada ciclo, na ativação de dois gramas de catalisador é apresentado abaixo:

1. Purga com 200 ml de nitrogênio
2. Redução com 100 ml de H_2 /min durante 5 min.
3. Purga com 200 ml de nitrogênio
4. Oxidação com 150 ml de ar/min durante 15 min e retorno à primeira etapa.

*Gabellini, E.E. "Comunicação Pessoal" EQ. UFPr (1980)

Após completar três ciclos de ativação faz-se a purga do reator com 200 ml de nitrogênio e encerra-se a ativação. Desliga-se o sistema de aquecimento do reator, fecham-se as válvulas V11, V13, V14 e V15 mostradas na Figura 4.2. Assim o catalisador ativado está pronto para uso e fica armazenado em atmosfera inerte no próprio reator.

No caso de haver formação de ponto quente no reator, adota-se o procedimento de substituir o catalisador, uma vez que o superaquecimento provoca alterações significativas na proporção dos óxidos (54) e altera a atividade catalítica.

IV.7) Reagentes

Os reagentes utilizados foram etanol absoluto e ar sintético.

O etanol absoluto era de grau PA, fornecido pela firma MERK S/A IND. QUÍMICAS. e quando analisado pelo sistema de análise cromatográfica descrito apresentou o valor 98,14% molar como composição média de todas as corridas.

O ar sintético fornecido pela firma OXIGÊNIO DO BRASIL S/A tinha composição molar 21% O_2 e 79% de N_2 .

IV.8) Operação da instalação experimental

Os testes preliminares mostraram que o tempo para estabilização da atividade catalítica é de cerca de 15 horas, o que exige operação contínua da instalação. Assim, a operação da instalação consta de partida, amostragem para análise

e mudanças nas condições de operação.

IV.8.1) Partida

A operação de partida é feita supondo-se que o catalisador está montado em forma de leito fixo e ativado da maneira descrita em IV.6.2.

Ajusta-se a posição de referência desejada do sistema de controle de temperatura do banho, abastece-se os saturadores com etanol, liga-se a bomba de circulação de óleo de silicone e o sistema de aquecimento elétrico.

Quando se usa o bloco de latão, simplesmente ajusta-se o sistema de controle de temperatura na posição de referência escolhida, coloca-se gelo picado no ponto frio dos termopares de controle e de medida e liga-se o sistema de aquecimento.

Quando se usa o banho de sais fundidos (BSF) faz-se a fusão lenta dos sais com as próprias resistências de controle, ajusta-se em seguida a temperatura na posição de referência e toma-se as mesmas providências adotadas para o bloco de latão.

Liga-se o aquecimento das linhas após o banho termostático BT.

Após a estabilização térmica do banho termostático BT fecha-se as válvulas V7, V9, V11, V14, V15 e V18, abre-se as válvulas V10, V12 e V13 e através de ajustes nas válvulas VRP1 e VRV1 operando apenas com cilindro de ar sintético C1 aberto faz-se passar o fluxo de ar ajustando-o lentamente e

após medido no rotâmetro R01 é borbulhado no etanol contido nos saturadores. Após a saturação o fluxo de ar saturado é desviado para a atmosfera por cerca de uma hora tempo suficiente para estabilização do sistema. Fecha-se a válvula V13 e abre-se a válvula V15 desviando-se o fluxo de ar e álcool para a válvula de amostra VA. Após a amostragem abre-se a válvula V13, fecha-se a válvula V15 e procede-se a análise cromatográfica da mistura reagente determinando-se a relação molar ar/álcool.

Quando o banho se estabiliza termicamente a análise da relação molar ar/álcool se reproduz dentro de $\pm 1\%$ de erro.

A instalação demora cerca de duas horas para entrar em regime de operação permanente.

Após a caracterização do regime permanente de funcionamento da instalação desvia-se lentamente o fluxo do "bypass" para o reator. Para realizar essa operação abre-se totalmente a válvula V16, simultaneamente fecha-se suavemente a válvula V12 e abre-se a válvula V11.

IV.8.2) Amostragem para análise

Após cerca de 15 horas da partida inicia-se o acompanhamento analítico da mistura efluente do reator. Inicialmente mede-se a vazão do ar efluente do reator com o rotâmetro de bolha RB. Para efetuar essa medida fecha-se a válvula V16, abre-se a válvula V17 e se retém os condensáveis no banho de gelo BG:

Após a medida de vazão do ar fecha-se a válvula V17

e abre-se a válvula V18 desviando-se o fluxo para a válvula aquecida de amostra VA. Injeta-se a amostra no cromatógrafo e determina-se a composição do fluxo efluente do reator.

Considera-se que a reação está se processando em regime permanente quando a medida da composição à saída não tiver tendência crescente ou decrescente e apresentar desvio de $\pm 1\%$.

O resultado da corrida é representado pela média de três medidas de composição do fluxo efluente do reator realizadas a intervalos de aproximadamente uma hora.

IV.8.3) Mudança das condições de operação

A programação experimental para coleta de dados cinéticos impõe mudanças nas condições de operação da instalação experimental.

Os testes preliminares mostraram que o aparecimento de pontos quentes é crítico em temperaturas mais elevadas. Na temperatura de 360°C prevista na programação experimental as alterações de vazão e relação molar ar/etanol são feitas acompanhando-se cuidadosamente as variações de temperatura no interior do reator pelo sistema descrito em IV.5.5. Quando se impõe determinada variação de fluxo e a temperatura tende a subir rapidamente, faz-se imediatamente reversão parcial da operação.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

V.1) Resultados experimentais

V.1.1) Introdução

Os dados experimentais foram obtidos em condições praticamente isotérmicas nas três séries de experiências, a 300, 330 e 360°C.

Em cada série, variou-se o tempo de contato

$\bar{W}/F \left(\frac{\text{g. de catalisador} \times \text{min}}{\text{Nl de mistura reagente}} \right)$, mantendo-se inalterado o

peso de catalisador, fixando-se a temperatura do banho termostático BT da Figura 4.2 e variando-se a vazão de ar que passa através dos saturadores. A relação molar ar/álcool foi variada através da seleção conveniente da temperatura do banho termostático.

Foram feitas corridas "em branco", isto é, sem catalisador ($W=0$), para testar o efeito catalítico dos materiais utilizados no reator, e a existência de reação em fase gasosa, tendo-se verificado a inexistência de tais efeitos.

V.1.2) Isotermicidade do leito catalítico

Fez parte de cada experiência a determinação do perfil de temperatura ao longo do leito de catalisador, obtido

pelo deslocamento do termopar TI mostrado na Figura 4.2. Verificou-se que a diferença entre a maior e a menor temperatura dentro do leito numa mesma experiência não ultrapassou 2°C , mesmo em condições severas de operação.

A Tabela 5.1 apresenta as medidas de temperatura máxima e mínima do leito catalítico em todas as séries de experiências.

TABELA 5.1

Temperatura máxima e mínima do leito catalítico ($^{\circ}\text{C}$) - Temperaturas de operação 300, 330 e 360°C

Temperatura de operação $^{\circ}\text{C}$	300	330	360
Temperatura máxima (t_M) $^{\circ}\text{C}$	300,3	330,5	360,5
Temperatura mínima (t_m) $^{\circ}\text{C}$	299,8	329,9	358,5
$t_M - t_m$ $^{\circ}\text{C}$	0,5	0,6	2,0

V.1.3) Atividade do catalisador

Nos testes preliminares com relação molar ar/etanol superior à estequiométrica notou-se que a atividade catalítica caía durante as primeiras 15 horas, e permanecia estável

após esse período, o catalisador foi submetido ao ciclo de ativação descritos em IV.6.2 e sua atividade catalítica apresentou comportamento idêntico ao da primeira ativação.

Nos testes preliminares com relação molar ar/etanol muito abaixo da estequiométrica ($R < 2,38$) a atividade catalítica mostrou-se sempre decrescente, atingindo o valor zero quando se operou com etanol puro. Esse resultado está de acordo com o que tinha sido observado por Palmer (17) e confirma a redução gradativa da camada de óxido de cobre a cobre metálico.

Para valores da relação molar ar/etanol acima do valor estequiométrico ($R > 2,38$) não foi detectado nenhum decréscimo na atividade catalítica durante a coleta de dados cinéticos.

V.1.4) Testes de reprodutibilidade

Em todas as corridas, após o catalisador ter apresentado atividade constante, fez-se três medidas das concentrações de saída, verificando-se um desvio padrão de até $\pm 1\%$ nos valores determinados, o que evidencia a boa reprodutibilidade dos resultados experimentais.

Após completar a coleta de dados cinéticos programados para uma determinada temperatura, preparou-se o equipamento nas condições operacionais de medida de um dos pontos já determinado escolhido aleatoriamente. Obteve-se reprodução do valor do ponto medido anteriormente, com erro menor que 1,5%.

V.1.5) Dados experimentais de conversão de etanol

Nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 a seguir, estão apresentados os resultados da coleta experimental de dados cinéticos. Nestas Tabelas $\bar{X}$, $\bar{X}^{(1)}$ e $\bar{X}^{(2)*}$ representam a conversão total de etanol, a conversão de etanol a acetaldeído e a conversão de etanol a dióxido de carbono respectivamente. O tempo de contato é representado por $\bar{W}/F$ e Φ representa o rendimento global da transformação do etanol em acetaldeído. A pressão no reator é tomada igual a $0,947 \pm 0,01$ atm, em todas experiências, sendo calculada como a média das pressões medidas. Os valores da relação molar ar/etanol ($\bar{R}$) medidos experimentalmente e apresentados nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 são valores médios.

As Tabelas A.1 A.2 e A.3 do Anexo A são mais completas, apresentam as composições do etanol e dos produtos e incluem os valores calculados das pressões parciais.

V.2) Resultados calculados

V.2.1) Interpretação dos dados cinéticos

Interpretaram-se os dados cinéticos de $\bar{X}$ vs. $\bar{W}/F$ apresentados nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4, para vários valores de t e $\bar{R}$, pelo método integral de análise, conforme o procedimento descrito no Capítulo III. O método dos mínimos quadrados foi utilizado no cálculo das constantes k_1 , k_2 , K_3 , k_4 e k_5 . Os va

* O acento - significa "experimental"

TABELA 5.2

Dados cinéticos obtidos a 300°C

Massa de catalisador 2,0003 g

Pressão 0,947 ± 0,01 atm

$\bar{R}$	$\bar{W}/F$	$\bar{X} \%$	$\bar{X}^{(1)} \%$	$\bar{X}^{(2)} \%$	$\bar{\Phi} \%$
2,4	8,11	3,75	3,73	0,02	99,6
	9,96	4,16	4,13	0,03	99,3
	15,40	5,18	5,15	0,03	99,4
	23,63	6,22	6,18	0,04	99,4
5,4	7,95	5,63	5,62	0,01	99,8
	15,84	7,48	7,44	0,04	99,5
	31,64	11,13	11,05	0,08	99,3
9,6	7,98	6,67	6,65	0,02	99,7
	16,01	11,41	11,34	0,07	99,4
	24,03	13,67	13,59	0,08	99,4
	31,78	15,33	15,19	0,14	99,1

TABELA 5.3

Dados cinéticos obtidos a 330⁰C

Massa de catalisador 2,0003 g

Pressão 0,947 ± 0,01 atm

$\hat{R}$	$\hat{W}/F$	$\hat{X} \%$	$\hat{X}(1) \%$	$\hat{X}(2) \%$	$\hat{\Phi} \%$
2,4	7,97	5,09	5,08	0,01	99,8
	15,89	7,36	7,33	0,03	99,6
	23,88	8,88	8,83	0,05	99,4
	31,58	9,68	9,60	0,08	99,2
4,8	8,02	7,81	7,79	0,02	99,7
	15,99	10,70	10,64	0,06	99,4
	23,78	13,16	13,07	0,09	99,3
	32,04	15,40	15,28	0,12	99,2
9,6	7,98	12,15	12,08	0,07	99,4
	15,86	16,91	16,71	0,20	98,8
	23,92	21,29	20,97	0,32	98,5
	31,97	25,12	24,72	0,40	98,4

TABELA 5.4

Dados cinéticos obtidos a 360°C

Massa de catalisador 2,0003 g

Pressão 0,947 ± 0,01 atm

$\bar{R}$	$\bar{W}/F$	$\bar{X} \%$	$\bar{X}(1) \%$	$\bar{X}(2) \%$	$\bar{\Phi} \%$
2,4	8,01	15,63	15,47	0,16	99,0
	16,08	18,90	18,62	0,28	98,5
	23,84	20,70	20,35	0,35	98,3
4,8	8,04	25,32	24,96	0,36	98,6
	15,98	30,40	29,42	0,98	96,8
	23,85	34,39	33,04	1,35	96,1
	31,95	37,54	35,88	1,66	95,6
9,6	7,98	36,77	35,66	1,11	97,0
	15,97	47,09	45,21	1,88	96,0
	24,02	53,50	51,15	2,35	95,6
	31,77	56,46	53,64	2,82	95,0

lores ajustados das constantes para cada temperatura encontram-se no Anexo B, onde estão apresentadas também as equações $k_i = k_{i0} \exp(-E_i/RT)$ do tipo Arrhenius para as etapas 1,2,4 e 5 da Tabela III.1 e $K_3 \propto \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right)$ para a constante de equilíbrio de adsorção da etapa 3 da mesma Tabela III.1. Nestas equações tem-se :

E_i energia de ativação da reação da etapa i,
kcal/mol

ΔH_a entalpia de adsorção da etapa 3, kcal/mol

k_{i0} fator de frequência da reação da etapa i

A Figura 5.1 mostra os pontos $\ln k_i$, $\ln K_3$ vs. $1/T$ obtidos. As curvas cheias representam as retas que melhor se ajustaram a esses pontos.

As Figuras 5.2 a 5.4 mostram os pontos experimentais $\bar{X}$ vs. $\bar{W}/F$ e as curvas calculadas (X vs. W/F), utilizando o modelo cinético e as constantes ajustadas a partir dos dados experimentais.

A Figura 5.5 mostra a curva calculada e os pontos experimentais $\bar{\Phi}$ vs. $\bar{X}$.

Os valores da conversão total do etanol calculada X vs. $\bar{X}$ valores medidos experimentalmente são representados na Figura 5.6. Para efeito de comparação essa Figura mostra a área correspondente a erros de $\pm 10\%$ calculados pela equação abaixo :

$$e = \frac{X - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100 \quad (5.1)$$

onde e = erro percentual.

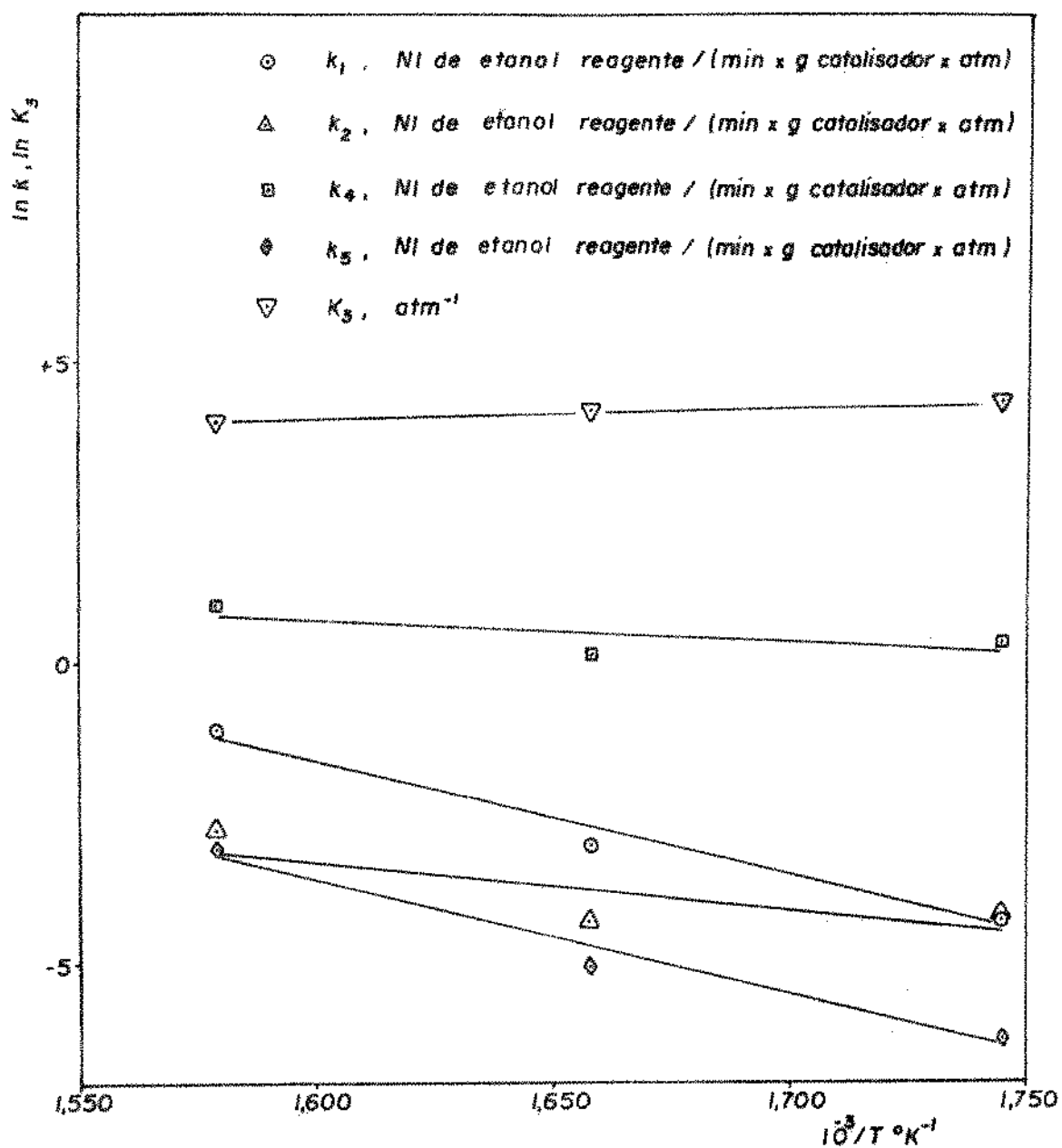


FIGURA 5-1

CONSTANTES DA TAXA DE REAÇÃO E
 ADSORÇÃO

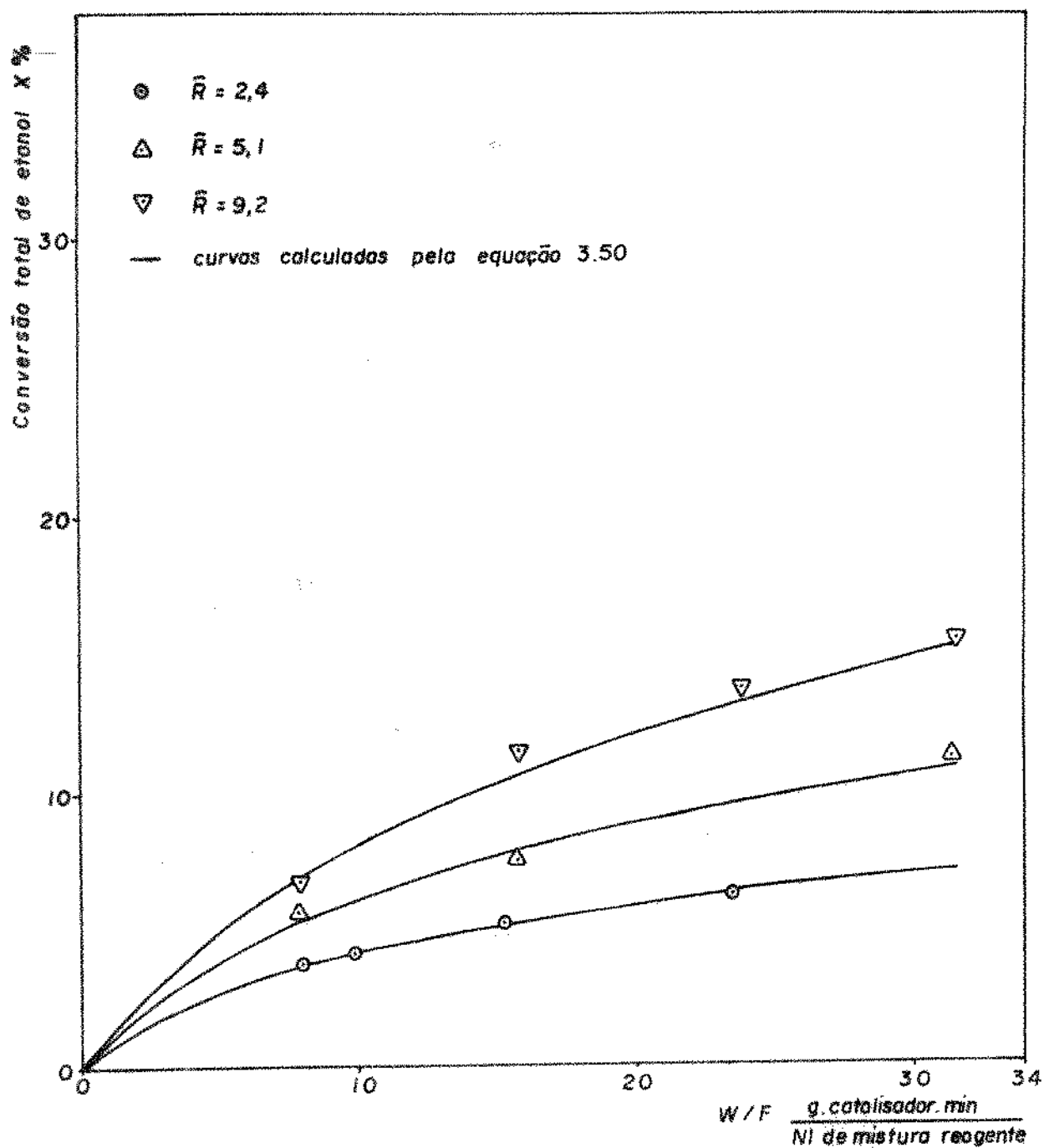


FIGURA 5-2

CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 300°C
 PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R} = 2,4$, 5,1 e 9,2

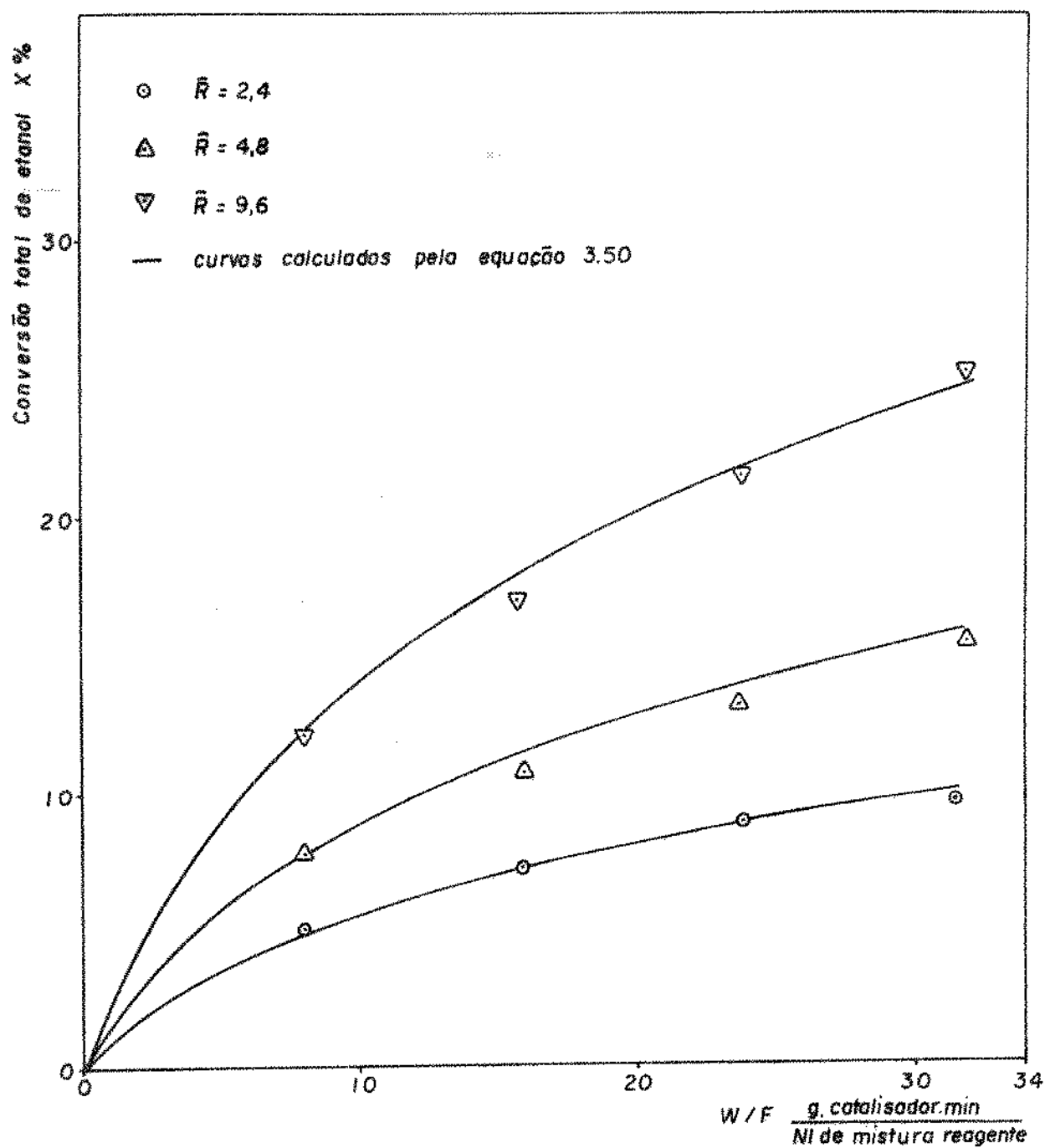


FIGURA 5-3

CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 330 °C
 PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R} = 2,4$; 4,8 e 9,6

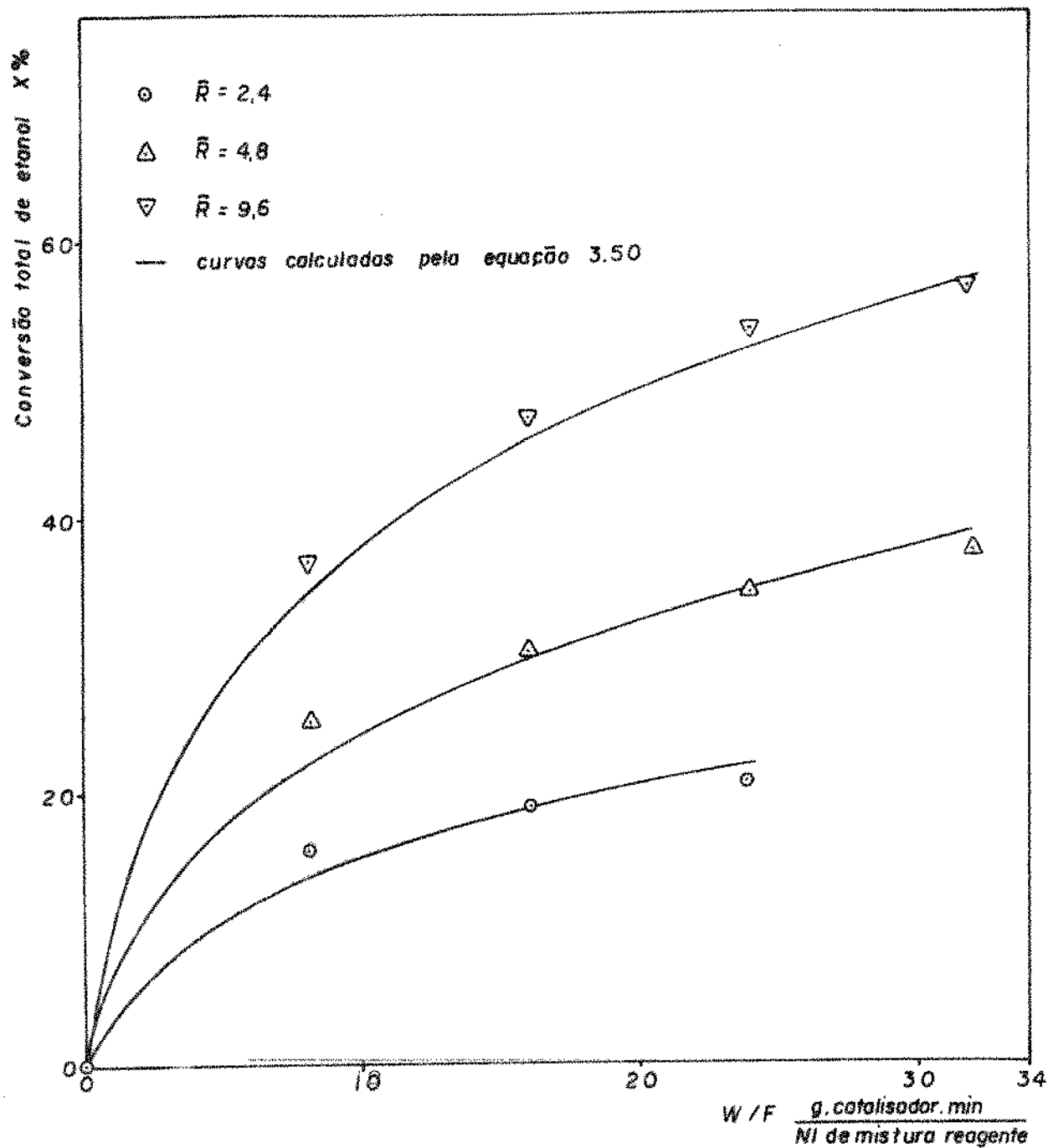


FIGURA 5-4

CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL $\times W/F$ a 360°C
 PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R} = 2,4$; 4,8 e 9,6

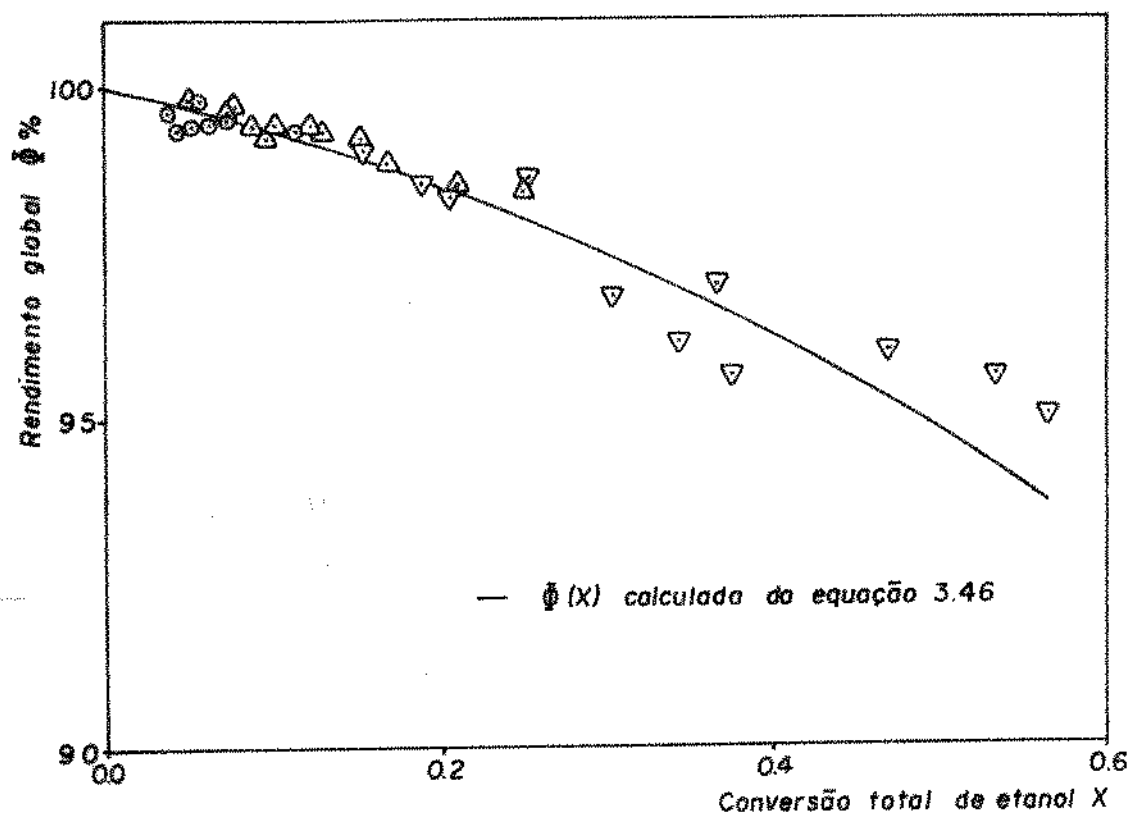


FIGURA 5-5

RENDIMENTO GLOBAL Φ VS X CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL

○ $T=300^{\circ}\text{C}$, $R=2,4$, $5,1$, $9,2$

△ $T=330^{\circ}\text{C}$, $R=2,4$, $4,8$, $9,6$

▽ $T=360^{\circ}\text{C}$, $R=2,4$, $4,8$, $9,6$

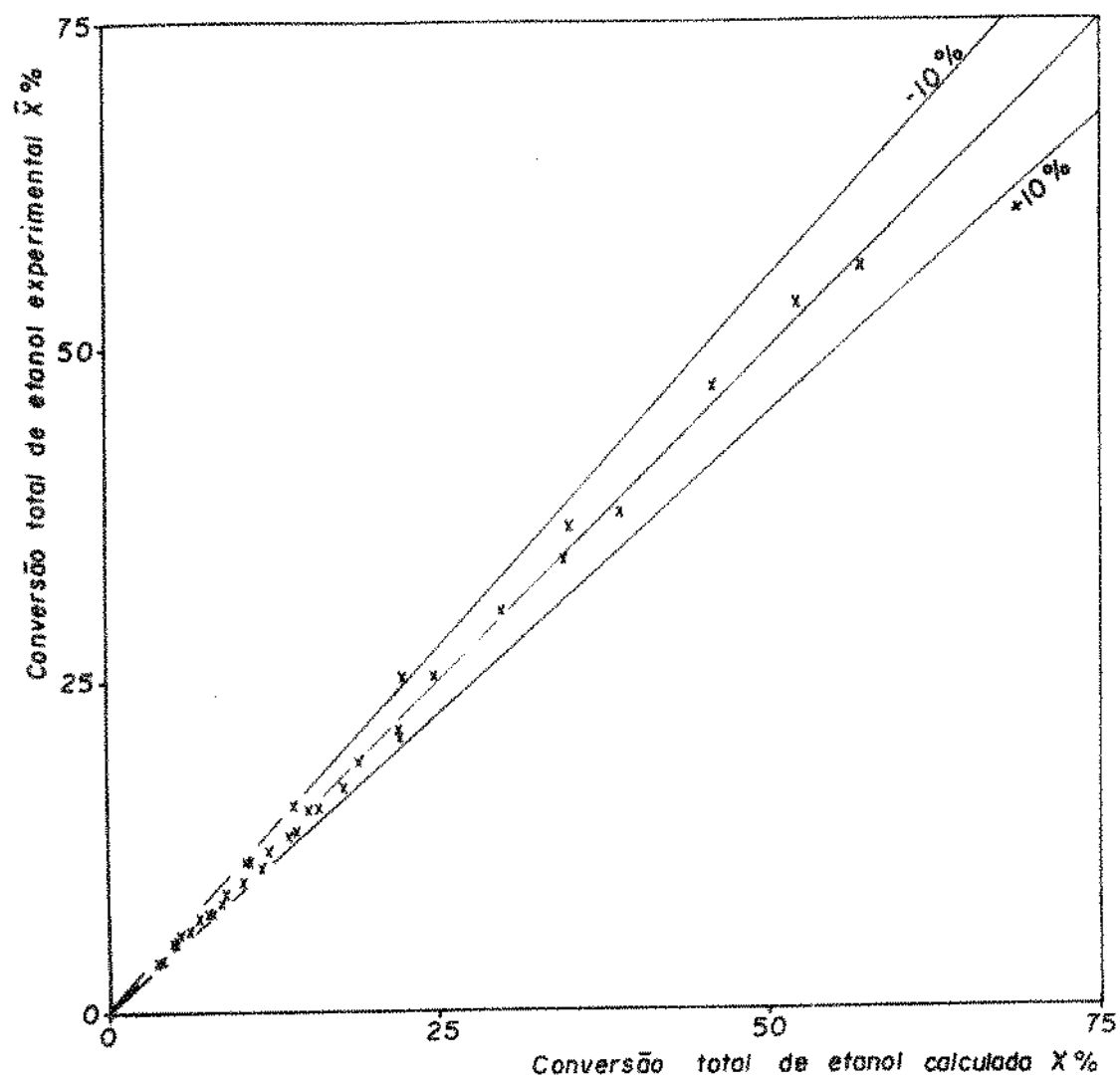


FIGURA 5-6

CONVERSÕES MEDIDAS EXPERIMENTALMENTE VS CONVERSÕES
CALCULADAS PELO MODELO $T=300, 330, 360^{\circ}\text{C}$

V.2.2) Modelo de escoamento unidimensional do reator tubular

A solução do sistema de equações 3.52 a 3.55 simula o comportamento de um reator tubular não isotérmico, não adiabático com escoamento empistonado. Resolve-se o sistema de equações pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem, utilizando as equações das taxas das reações obtidas dos dados experimentais e as correlações para propriedades físicas dos materiais e compostos envolvidos direta ou indiretamente que são apresentadas no Anexo C. Os valores das propriedades físicas da mistura gasosa são tomados iguais aos do ar devido ao seu grande excesso.

A simulação feita tem por finalidade avaliar os efeitos de variações da temperatura de alimentação (t_b) da relação molar ar/etanol (R), da vazão mássica superficial (G) e do diâmetro interno do tubo (D) no comportamento do reator no que diz respeito à sensibilidade paramétrica e distribuição dos produtos. O programa de computador em linguagem FORTRAN para realizar a simulação está apresentado no Anexo D.

Os parâmetros estudados na simulação variam entre os limites indicados abaixo :

$$t_b = 300 \text{ a } 360^{\circ}\text{C}$$

$$R = 2,5 \text{ a } 30 \text{ moles de ar/moles de etanol}$$

$$G = 3000 \text{ a } 6000 \text{ kg de mistura reagente/h.m}^2$$

$$D = 7 \text{ e } 17 \text{ mm}$$

Em todas as situações simuladas no computador o valor do coeficiente global U foi calculado pela equação :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h} + \frac{D_o}{2 k_a} \ln \frac{D_o}{D} + \frac{1}{h_e} \quad (5.2)$$

onde :

D_o = diâmetro externo do tubo

h_e = coeficiente externo de transferência de calor

k_a = condutividade térmica do aço inoxidável

h = coeficiente interno de transferência de calor

O coeficiente interno de transferência de calor para tubos com recheio é predito pela correlação de Leva (41), atribuindo-se à mistura reagente as propriedades físicas do ar devido à baixa concentração de etanol. A correlação é :

$$h = 3,50 \times k_g \times \frac{N_{Re}^{0,7}}{D} \exp \left(-4,6 \frac{D_p}{D} \right) \quad (5.3)$$

onde :

k_g = condutividade térmica do ar

Mostra-se a maximização do coeficiente interno de transferência de calor através de aplicação de critérios específicos para o estudo de máximo e mínimo de funções à equação 5.3 . O resultado é :

$$\frac{D_p}{D} \approx 0,19 \quad (5.4)$$

A relação D_p/D que proporciona máximo coeficiente interno de transferência de calor fornece também as melhores condições de transferência de massa. Neste trabalho escolheu-se o diâmetro da partícula cilíndrica de catalisador (D_c) adotando a dimensão mais favorável para transferência de calor e massa, porém com a bitola normal de fabricação mais próxima do valor calculado.

O coeficiente externo de troca de calor é determinado para fluido térmico em condições bastante favoráveis de forma que a contribuição do fator $1/h_e$ na equação 5.2 é muito pequena.

A densidade aparente do leito catalítico ρ_b foi determinada experimentalmente. A partir dela calcula-se a fração de vazios utilizando-se a expressão abaixo :

$$\frac{V_s}{V} = \frac{V_s}{V_s + V_v} = (1-\epsilon) = \frac{\rho_b}{\rho_{Cu}} \quad (5.5)$$

onde :

V = volume total

V_s = volume de sólidos

V_v = volume de vazios

ϵ = fração de vazios do leito catalítico

ρ_b = densidade aparente do leito catalítico

ρ = densidade real do cobre

Sendo o catalisador constituído de fina camada de óxido de cobre sobre cobre metálico, a taxa de reação é consi

derada em função da área específica de partículas. Tratando-se de partículas densas, a área específica é extremamente dependente da superfície externa da partícula. Para cálculo da área específica das partículas adotou-se a seguinte expressão:

$$s = \frac{6}{D_c \cdot \rho_{Cu}} \quad (5.6)$$

onde :

$$s = \text{área específica das partículas de catalisador,} \\ m^2/kg$$

Aplica-se a área específica das partículas, adequada ao diâmetro de tubo escolhido, no sistema de equações 3.52 a 3.54 e resolve-se pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem considerando a equação da taxa de reação determinada a partir dos dados experimentais.

Os resultados calculados são apresentados nas Figuras 5.6 a 5.11.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram o fenômeno de "burn-out" para diâmetros internos de tubos de 7 a 17 mm respectivamente e indicam as condições de operação adotadas.

As Figuras 5.9 a 5.11 mostram o fenômeno de "burn-out" para um diâmetro interno do tubo de 17 mm, em função dos parâmetros G , t_b e R , fixando-se dois deles. As condições operacionais escolhidas são indicadas nas próprias Figuras.

A distribuição dos produtos para uma conversão total próxima de 90% e as condições operacionais adotadas são mostradas na Figura 5.12.

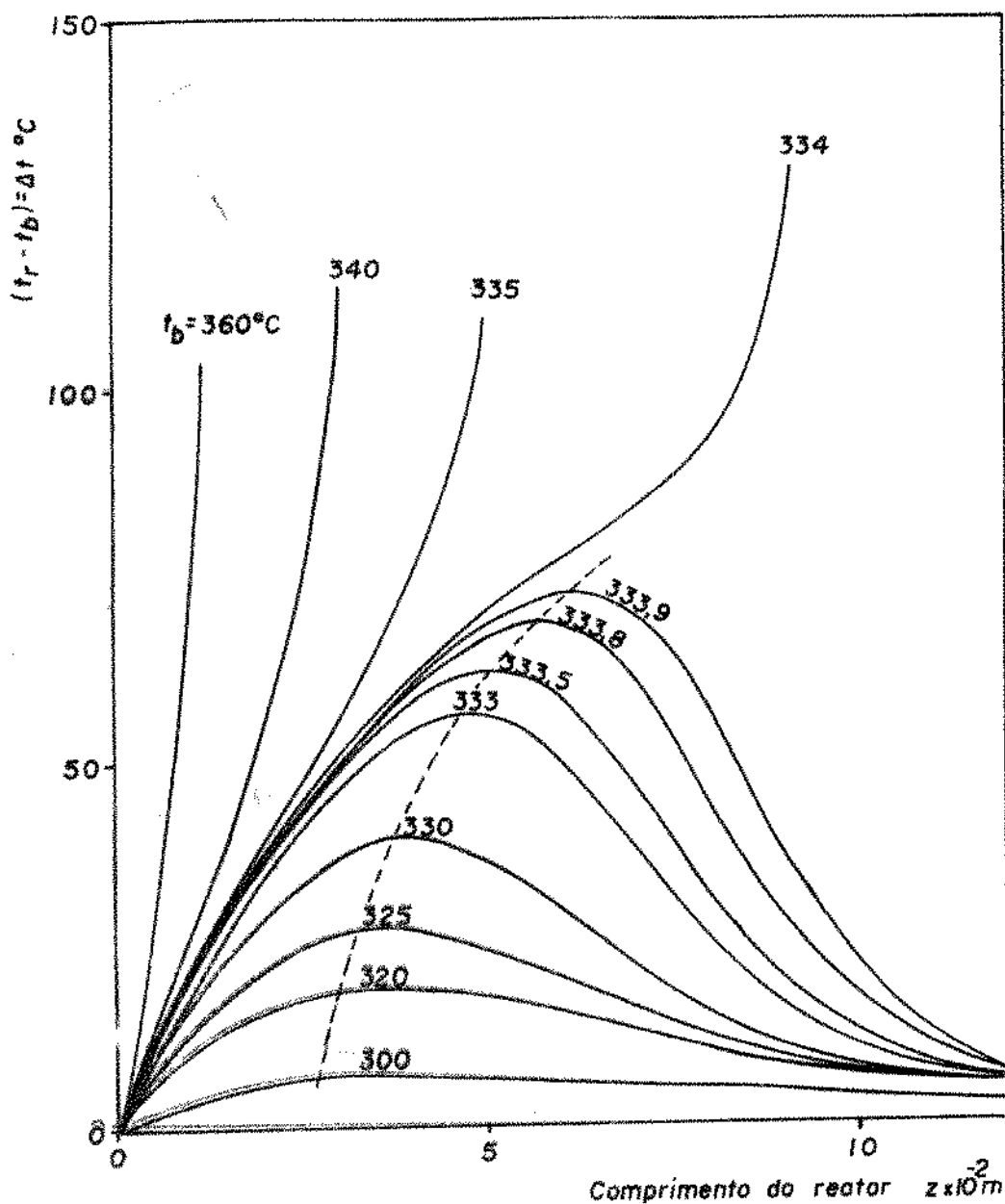


FIGURA 5-7

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA EXTERNA (t_b) SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR. $D=7\text{mm}$, $G=5000\text{ kg/hm}^2$, $D_c=1,02\text{mm}$, $R=10\text{ moles de BF/mol de etanol}$, $D_g=10\text{mm}$, $\rho_B=5260\text{ kg/m}^3$

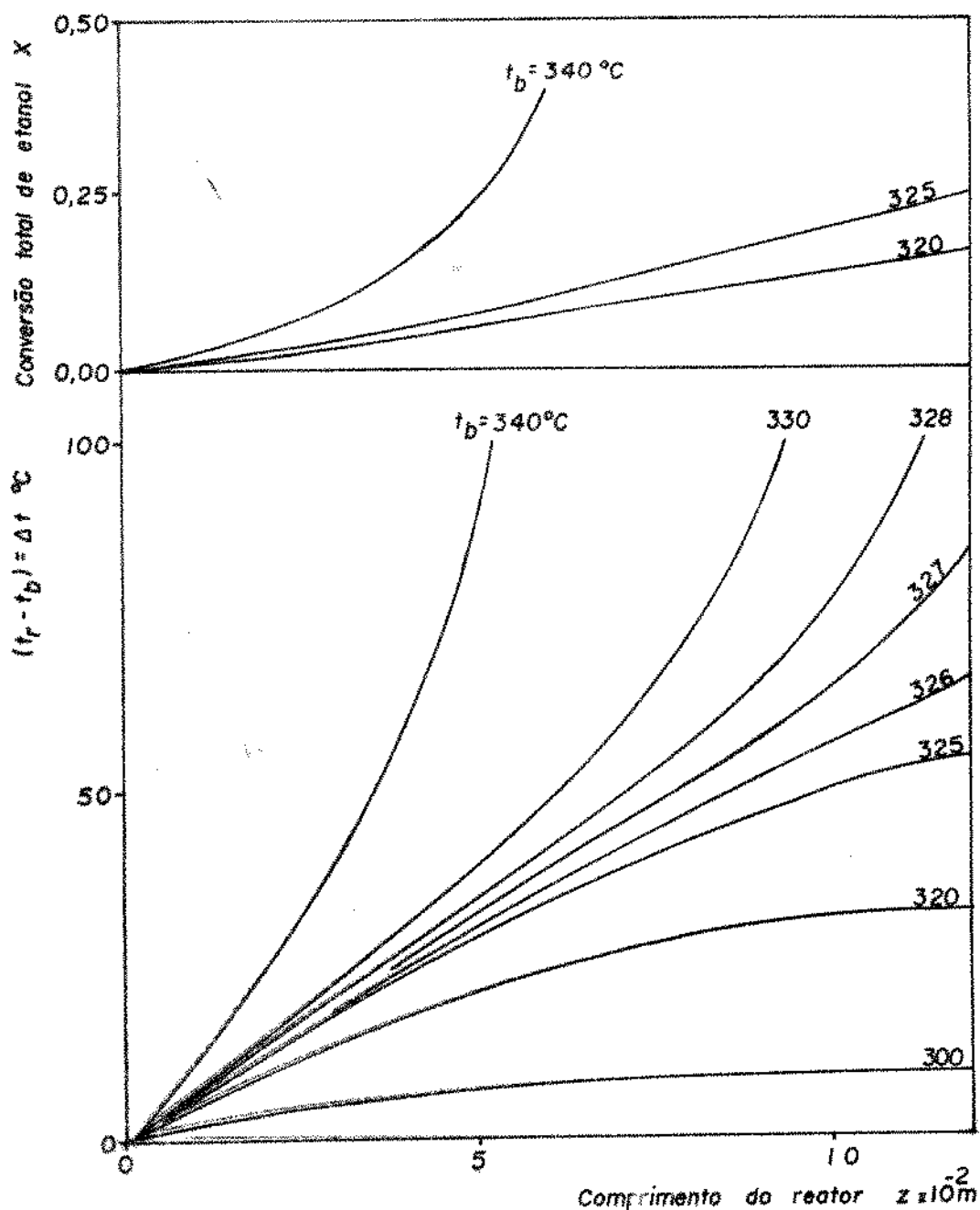


FIGURA 5-8

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA EXTERNA (t_b) SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR: $\bar{D}=17\text{mm}$, $G=5000\text{kg/hm}^2$, $D_c=2,38\text{mm}$, $R=10\text{moles de } \text{dr/mol de etanol}$, $D_o=20\text{mm}$, $\rho_b=5260\text{kg/m}^3$

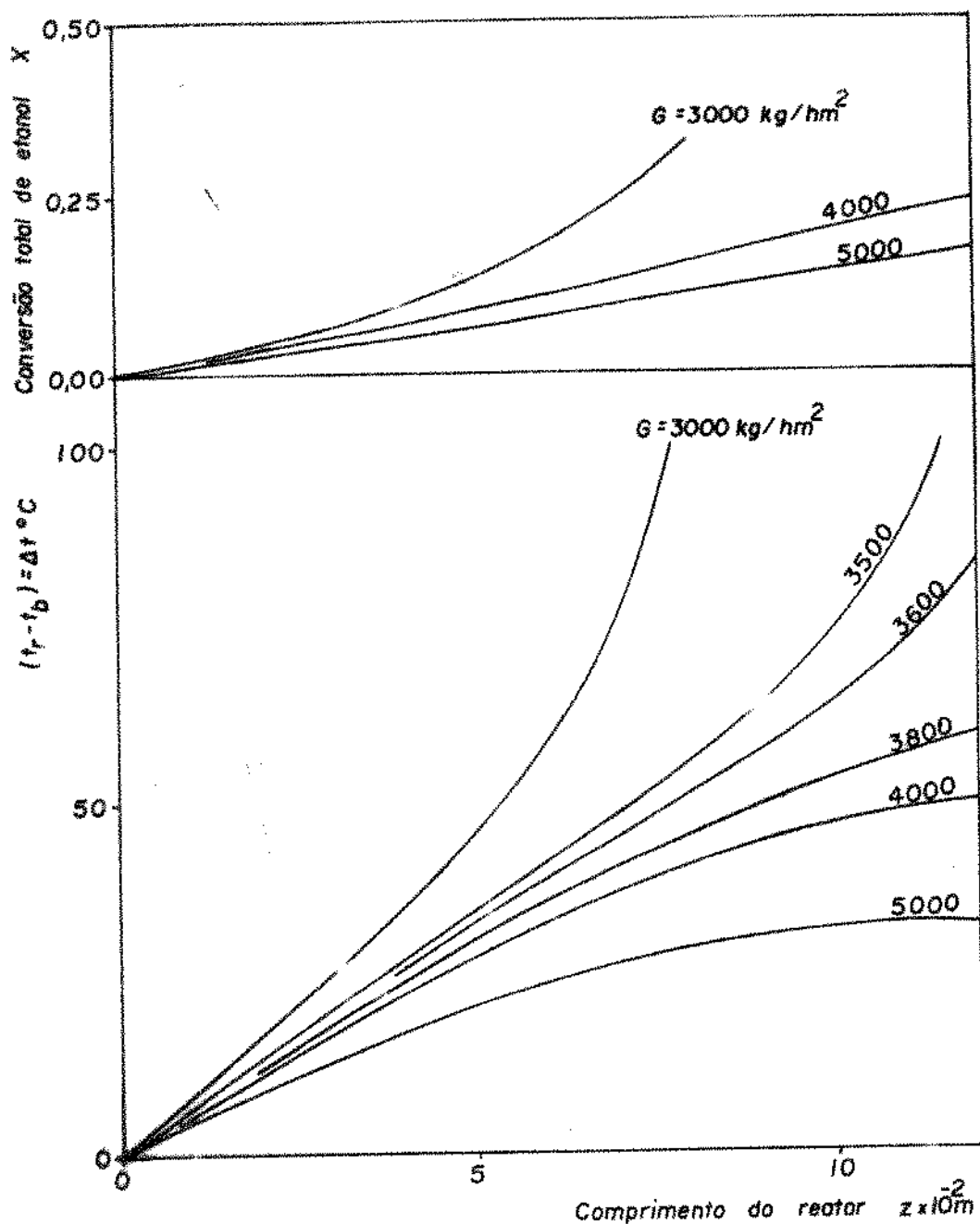


FIGURA 5-9

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA SUPERFICIAL (G) SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR. $D=17\text{mm}$, $t_b=320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D_c=2,38\text{mm}$, $R=10$ moles de ar/mol de etanol, $D_0=20\text{mm}$, $\rho_b=5260\text{ kg/m}^3$

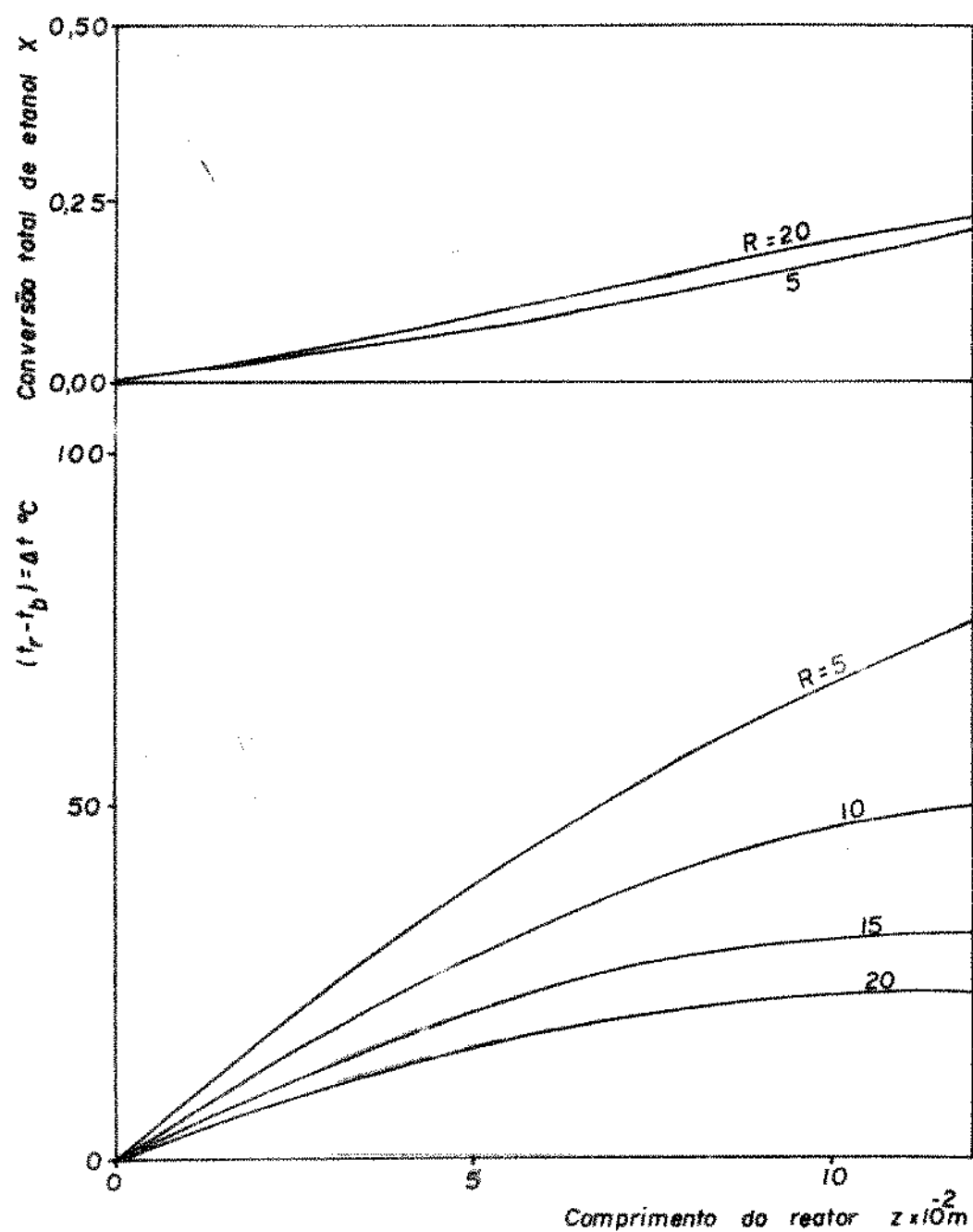


FIGURA 5-10

INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL (R)
 SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO
 REATOR. $D=17\text{mm}$, $G=4000 \text{ kg/hm}^2$, $D_g=2,38\text{mm}$, $t_b=320^{\circ}\text{C}$,
 $D_g=20\text{mm}$, $\rho_b=5260 \text{ kg/m}^3$

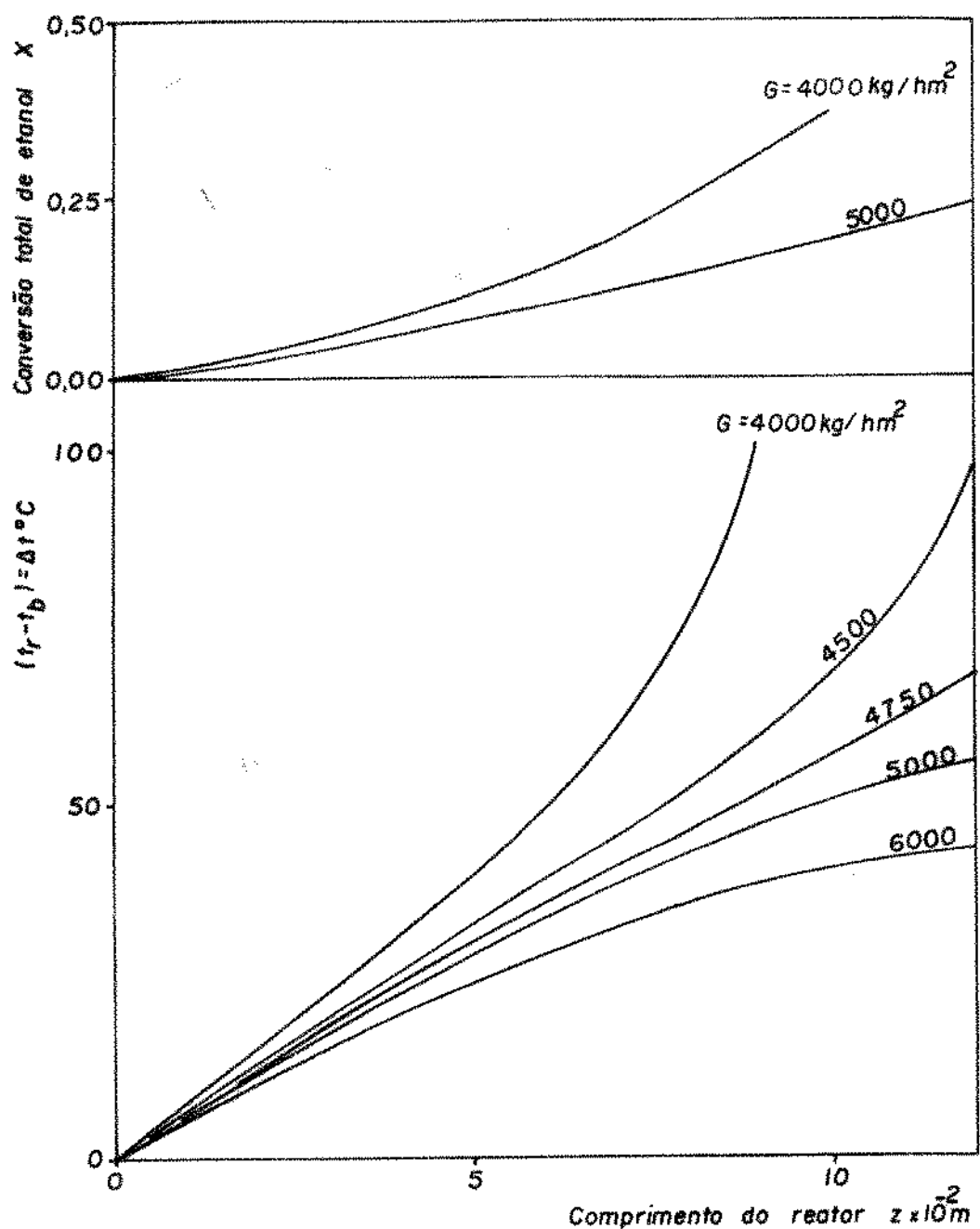


FIGURA 5-11

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA SUPERFICIAL (G) SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR. $D=17\text{mm}$, $t_b=325\text{ }^\circ\text{C}$, $D_c=2,38\text{mm}$, $R=10$ moles de ar/mol de etanol, $D_o=20\text{mm}$, $\rho_b=5260 \text{ kg/m}^3$

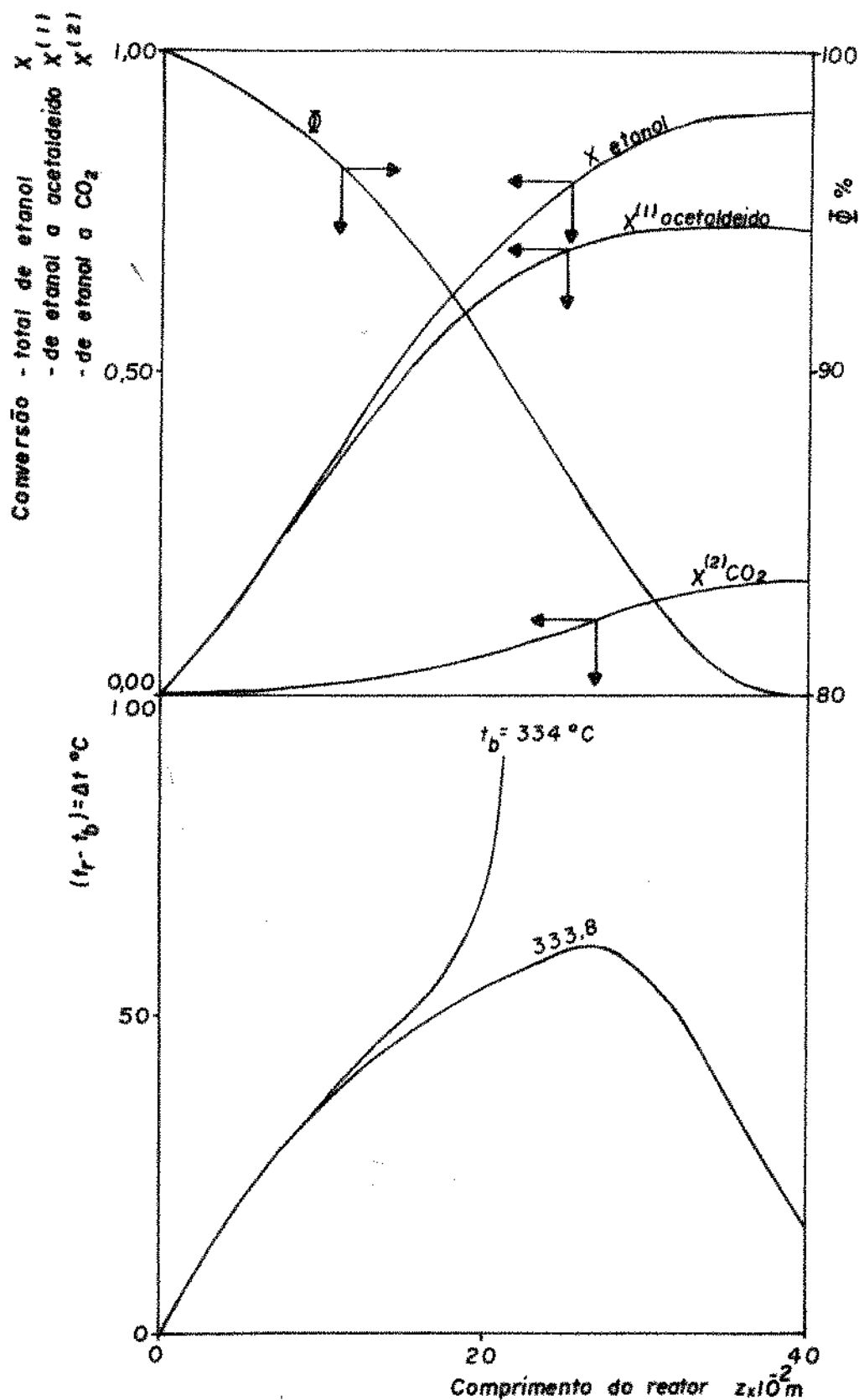


FIGURA 5-12

DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS E PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA EM UM REATOR TUBULAR COM $t_b \sim 334^\circ\text{C}$.
 $D = 17 \text{ mm}$, $G = 5000 \text{ kg/hm}^2$, $D_c = 2,38 \text{ mm}$, $R = 30 \text{ moles de ar/mol de etanol}$ e $D_0 = 20 \text{ mm}$.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

VI.1) Modelo da reação heterogênea de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído

As equações 3.46 e 3.50 representam satisfatoriamente os dados experimentais, conforme mostram as Figuras 5.2 a 5.5. A Figura 5.6 mostra que mais de 90% dos pontos determinados experimentalmente situam-se dentro de uma margem de erro inferior a $\pm 10\%$ em relação aos valores calculados, confirmando que o mecanismo apresentado na Tabela 3.1 e as equações da taxa de reação resultantes são adequados para interpretar as medidas experimentais realizadas.

A curva da Figura 5.5 mostra a independência do rendimento global Φ com a temperatura, conforme a suposição básica do modelo proposto. Lembramos que a equação 3.46 prevê esse tipo de comportamento para o caso de serem iguais as energias de ativação das etapas 1 e 5 apresentadas na Tabela 3.1.

O mecanismo das reações é aceito como adequado, porém sua validade é restrita à faixa de coleta dos dados cinéticos quanto à temperatura e relação molar ar/etanol. No caso da relação ar/etanol ser inferior à relação estequiométrica, quando o reagente limite passa a ser o oxigênio, o mecanismo evidentemente não pode prever a desativação do catalisador por redução gradual da fina camada de óxido de cobre a cobre metálico.

lico. Nesta faixa de operação, as equações 3.46 e 3.50 não devem ser utilizadas.

As constantes k_1, k_2, k_4 e k_5 determinadas para apenas três temperaturas, que estão representadas na Figura 5.1 e Apêndice B, mostram a tendência de variação com a temperatura compatível com a teoria de Arrhenius. O paralelismo das curvas representativas das constantes k_1 e k_5 , indica que as etapas 1 e 5 da Tabela 3.1 possuem a mesma energia de ativação, como não poderia deixar de ser, tendo em vista a hipótese adotada no Item III.4.2. As etapas 1, 5 e 2 são as que apresentam maior energia de ativação e são as mais sensíveis aos efeitos térmicos. A pequena inclinação da curva representativa da etapa 4 indica que esta apresenta a menor energia de ativação.

A compatibilidade das constantes com a teoria de Arrhenius indica também que o catalisador não sofre mudança acentuada de comportamento nem por efeitos térmicos nem por eventual alteração da composição da camada de óxidos, devido à variação da relação ar/etanol, na faixa de operação considerada.

A constante K_3 é uma constante de equilíbrio de adsorção e o seu comportamento em função da temperatura sugere que o processo de adsorção mostrado na etapa 3 da Tabela 3.1 é levemente exotérmico e pouco sensível aos efeitos térmicos.

O modelo prevê um máximo na curva de conversão de etanol para acetaldeído versus conversão total de etanol.

A aplicação da condição $dx^{(1)}/dX = 0$ na equação 3.45 resulta em :

$$\phi = \frac{k_1}{k_5} \cdot \frac{1-x}{x} \quad (6.1)$$

Resolvendo-se simultaneamente as equações 6.1 e 3.46 obtém-se valores de $X \approx 0,90$ e de $\phi \approx 0,81$, que equivalem a uma conversão máxima de etanol a acetaldeído de 73%, na faixa de temperatura considerada.

Rendimentos maiores podem ser obtidos, inclusive próximos de 100%, porém com sacrifício significativo da conversão por passo, conforme mostra a Figura 5.5. Conversão total de etanol maior do que 90% favorece a reação de combustão do acetaldeído, com perda de rendimento.

VI.2) Modelo de reator tubular catalítico não isotérmico, não adiabático e unidimensional

A suposição de reator unidimensional é bem suportada pelo fato do catalisador ser cobre metálico oxidado superficialmente e apresentar alta condutividade térmica. Este modelo simples não considera nem gradientes radiais de temperatura e conversão nem efeitos de transferência de calor e massa associados às partículas.

Segundo Froment (3), modelos mais completos e complicados não informam muito mais sobre o aparecimento de "pontos quentes". A falta de dados experimentais e a ineficácia dos métodos de predição de propriedades de transporte para os

diferentes tipos de leitos limitam muito o uso de modelos bi dimensionais. Assim os resultados obtidos não são mais exatos do que aqueles conseguidos com modelos mais simples.

Pretende-se, com os resultados da simulação utilizando modelo com escoamento unidimensional, indicar valores dos parâmetros operacionais e de projeto inconvenientes para operação do reator e confirmar as vantagens de um método de controle de temperatura baseado na variação da vazão do etanol, testado já em escala piloto*. As condições definitivas mais convenientes de operação do reator industrial devem, entretanto, ser resultantes de estudos em reator de escala piloto, de amplitude bastante reduzidas agora pelas informações prestadas pela simulação.

As Figuras 5.6 e 5.7 ilustram o efeito de "burn-out" previsto pela simulação, para tubos com diâmetro interno de 7 e 17 mm respectivamente, ambos com a mesma vazão mássica superficial ($G = 5000 \text{ kg/h.m}^2$) e relação molar ar/etanol ($R=10$). O diâmetro de cada partícula de catalisador é de 1,02 mm para o primeiro tubo e 2,38 mm para o segundo.

Na Figura 5.6 fez-se variar a temperatura externa t_b , na faixa de 300 a 360°C. Observou-se que até o valor $t_b = 333,9^\circ\text{C}$ os perfis de temperatura ao longo do eixo do reator passam por um valor máximo retornando, na saída, a valores próximos de t_b . No entanto, a partir de $t_b = 334^\circ\text{C}$ os perfis de temperatura são sempre crescente, tomando valores muito elevados, caracterizando assim o efeito de "burn-out". A Figura 5.7 mostra ainda que também no reator com diâmetro in

*Gabellini, E.E. "Informação Pessoal" EQ-UFPr (1980)

terno de 17 mm esse fenômeno ocorre porém em temperatura mais baixa ($t_b = 326^{\circ}\text{C}$), como era de se esperar.

A linha pontilhada da Figura 5.7 indica que existe um lugar geométrico dos pontos de máxima temperatura, que se afasta da entrada do reator à medida que a temperatura externa t_b aumenta.

Por outro lado, a Figura 5.8 mostra que os pontos de máxima temperatura situam-se mais afastados da entrada para reatores de maior diâmetro. Esse efeito, aparentemente incoerente, uma vez que tubos de maior diâmetro apresentam menor coeficiente global de transferência de calor, é de se esperar pois os catalisadores que formam o leito do reator de menor diâmetro apresentam área específica maior, favorecendo o termo de geração na equação do balanço de energia.

A Figura 5.9 mostra a influência da vazão mássica superficial no perfil longitudinal de temperatura de um reator de 17 mm de diâmetro interno para uma temperatura externa constante $t_b = 320^{\circ}\text{C}$. Nota-se que para se conseguir uma diminuição de 18°C na temperatura próxima a saída do reator tem-se que aumentar a vazão mássica superficial de 4000 para 5000 kg/h.m^2 o que corresponde a um acréscimo rápido de 25% no valor desse parâmetro. Variações repentinas dessa magnitude podem comprometer a estabilidade de operação de toda planta, indicando a inconveniência de se operar nesta região.

Por outro lado, na Figura 5.10, nota-se que uma redução de 18°C na temperatura próxima à saída do reator pode ser conseguida com uma redução de apenas 5% na vazão mássica superficial através da diminuição da vazão de etanol, o que

implica no decréscimo de sua concentração. Assim a variação da vazão de etanol surge como um eficiente meio de controle de temperatura do reator, conforme já verificado em planta piloto*.

As Figuras 5.9 e 5.11 mostram a influência da vazão mássica superficial no perfil longitudinal de temperatura do reator. Verifica-se que é possível sair de situações críticas de operação do reator, porém com grandes incrementos no valor da vazão mássica superficial, o que provoca grande diminuição na conversão total de etanol à saída do reator. A Figura 5.10 representa a influência da relação ar/etanol no perfil longitudinal de temperatura do reator e mostra que se consegue influir no perfil de temperatura sem alteração substancial na conversão total de etanol na saída. Com valores altos da relação molar ar/etanol pode-se aumentar a temperatura externa do reator e conseguir condições operacionais em que o reator apresenta alta conversão total na saída.

Considerando-se os resultados acima, simulou-se um reator operando nas condições apresentadas na Figura 5.12, afim de se obter a distribuição de etanol e produtos, representativa de situações em que se opere com altas conversões de saída. Verifica-se nesta figura que na temperatura externa de 334°C há formação de ponto quente. A distribuição de produtos apresentada foi obtida a $333,8^{\circ}\text{C}$. Analisando-se a Figura 5.12 nota-se que a partir de 90% de conversão total do etanol a curva representativa da conversão do etanol a acetaldeído começa a decrescer, resultando a partir desse ponto, condições mais favoráveis para a combustão do acetaldeído formado.

Na Figura 5.12 observa-se ainda que nos últimos 5 cm próximos à saída do reator não há alteração sensível na conversão de etanol a acetaldeído. A Figura mostra que as condições operacionais indicadas estão muito próximas de instabilidade, portanto não é recomendável sua adoção para projeto de reator.

Entretanto ficam estabelecidos os meios para escolha de condições operacionais favoráveis ao projeto de um reator para ser testado em escala piloto e definir os parâmetros operacionais do reator industrial.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VII.1) Conclusões

A instalação experimental e o método de análise cromatográfica descritos no Capítulo IV se mostraram satisfatórios para a coleta de dados cinéticos da reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. Dados cinéticos de boa qualidade, representativos desta reação foram obtidos para a faixa de temperaturas situada entre 300 e 360°C para relações molares ar/etanol entre 2,4 e 9,6. Conseguiu-se isotermicidade pelo uso de reator metálico de pequeno diâmetro interno (10 mm) com leito catalítico de pequeno comprimento (6 mm) e catalisador com dimensões favoráveis à maximização do coeficiente interno de transferência de calor. Os efeitos difusivos foram considerados desprezíveis. Outras reações em fase gasosa, fortemente exotérmicas, podem ser estudadas utilizando-se o equipamento usado para a realização deste trabalho.

Os dados experimentais foram interpretados propondo-se um mecanismo do tipo Temkin para a reação e deduzindo-se a partir dele a equação da taxa. Demonstrou-se que a equação da taxa obtida expressa satisfatoriamente os dados experimentais e que entre 300 e 360°C o catalisador não sofre mudança de comportamento que determine alteração de estrutura do catalisador ou de mecanismo da reação.

A reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado mostrou-se bastante seletiva, com a distribuição de produtos apresentando-se favorável à produção de acetaldeído, sendo a reação de combustão do acetaldeído a única reação secundária importante. Conseguem-se rendimentos elevados próximos de 100% , para o reator operando com baixa conversão. Pode-se conseguir condições operacionais para conversão por passo de 50% e rendimento global de 95%, superior ao praticado atualmente na indústria com catalisador a base de prata.

O catalisador mostrou-se bastante estável em todas as experiências realizadas com relação molar ar/etanol superior à estequiométrica. Quando se operou com relação molar ar/etanol inferior à estequiométrica, notou-se desativação gradativa do catalisador pela redução da camada de óxido.

O estudo de sensibilidade paramétrica mostrou que há necessidade de se tomar cuidados especiais com o projeto de um reator industrial para oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado, pois a formação de pontos quentes pode levar à destruição do catalisador. Esse fenômeno aparece em função dos parâmetros operacionais, sendo mais sensível à temperatura da parede externa do reator. O projeto do reator deve introduzir meios que favoreçam alta transferência de calor, para dissipar a energia liberada pela reação , tais como pequeno diâmetro interno de tubo e escolha do tamanho de partícula de catalisador que maximize a troca térmica.

O estudo de sensibilidade paramétrica confirma ainda a possibilidade prática de controle de temperatura do rea

tor pela variação de vazão do etanol influenciando bastante a relação molar ar/etanol com pequena influência na vazão mássica superficial.

VII.2) Sugestões

Como o presente trabalho é restrito ao etanol com pequena quantidade de água, sugere-se a realização de estudo complementar para verificar a influência da diluição do etanol com água na equação da taxa de reação.

Os resultados conseguidos de alta conversão por passo, rendimento global elevado e boa estabilidade do catalisador, associados ao grande risco de "scale-up" para o reator industrial a partir dos dados de laboratórios sugerem a realização de cuidadoso trabalho em escala piloto. Esse trabalho deve incluir avaliação de desempenho de reatores e estudos dos efeitos térmicos e difusivos que inevitavelmente são associados aos reatores de grande porte.

Sugere-se ainda que nos estudos em escala piloto seja considerado o aproveitamento do calor sensível dos efluentes do reator para aquecer a mistura reagente, visando a obtenção de processo autotérmico.

É conveniente a realização de estudos para obtenção de catalisadores mais seletivos que forneçam uma relação k_5/k_1 mais favorável à rota de produção de acetaldeído.

Para estudo mais preciso de sensibilidade paramétrica, considerando-se inclusive o perfil radial de temperatura necessitam-se de propriedades de transporte mais confiáveis

para reatores de leito fixo. Sugere-se portanto mais trabalhos experimentais com esse tipo de reator para obtenção de dados e preparação de correlações mais precisas para as propriedades de transporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - HAYES, E.R. Acetaldehyde. In: KIRK, R.E. & OTHMER, D. F. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 2. rev.ed. New York, Interscience, Wiley, 1963. v.1, p.77-95.
- 2 - DENTE, M. & COLLINA, A. Il comportamento dei reattori chimici a flusso longitudinale nei riguardi della sensitività. La Chimica e L'Industria, 46 (7):752-61, 1964.
- 3 - FROMENT, G.F. Fixed bed catalytic reactors : current design status. Ind. Eng. Chem., 59 (2):18-27, Febr. 1967.
- 4 - HLAVACEK, V. Packed catalytic reactors. Ind. Eng. Chem., 62(7): 8-26, Jul. 1970.
- 5 - VAN WELSENAERE, R.J. & FROMENT, G.F. Parametric sensitivity and runaway in fixed bed catalytic reactors. Chem. Eng. Sci., 25: 1503-16, 1970.
- 6 - TEMKIN, M.I. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions, Advances in Catalysis, 28: 173-291, 1979.
- 7 - DAVY, H. Trans. Roy. Soc. London, 97,45 1817.
- 8 - FAITH, W.L.; PETERS, P.E.; KEYES, D.B. Catalytic partial oxidation of alcohols in the vapor phase. - 4 Ind. Eng. Chem, 24 (8): 924-26, Aug. 1932.

- 9 - FAITH, W.L. & KEYES, D.B. Catalytic partial oxidation of alcohols in the vapor phase. - 3 Ind. Eng. Chem., 23 (11): 1250-53, Nov. 1931.
- 10 - D'Ávila, S.G.; MOURA, J.C.; MENDES, M.J. Equilíbrio termodinâmico no processo de produção de acetaldeído a partir de etanol. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 3 Rio de Janeiro, ABEQ, 1978. v.1 p.1.10/1 - 1.10/11.
- 11 - ESTADOS UNIDOS. M.I. n.2,852,564 Process for controlling reaction temperature in vapor phase oxidation of alcohols to aldehydes, WARNER, H.O. et alii. USA Detroit, Mich. 16set. 1958.
- 12 - ESTADOS UNIDOS. M.I. n.3,106,581 conversion of ethyl alcohol to acetaldehyde. NEELY, S.D. USA, Rochester, N. Y. 8 Oct. 1963.
- 13 - MILLER, S.A. Acetaldehyde manufacture. Chem. Process Eng. p. 75-82, Mar. 1968.
- 14 - AUSTIN, G.T. The industrially significant organic chemicals. - pt. 1 Chem. Engineering p.127-32, Jan. 1974.
- 15 - SIMINGTON, R.M. & ADKINS, H. The catalytic oxidation with air of ethyl, isopropyl and n-butyl alcohols. J. Am. Chem. Soc., 50: 1449-459, 1928.
- 16 - SENDERENS, M. J-B. Oxydation catalytique des alcools par l'emploi des oxydes métalliques et des métaux divisés. Annales de Chimie et de Physique, 13: 266-83, 1920.

- 17 - PALMER, W.G. The catalytic activity of copper. - pt. 1
Proc. Roy. Soc., London, 98A(688): 13-26, 1920.
- 18 - SHEIKH, M.Y. & EADON, G. The vapor phase oxidation of
alcohols by cupric oxide: a convenient preparation of
aldehydes and ketones. Tetrahedron Letters, Great
Britain, n^o 4:257-60, 1972.
- 19 - FROMENT, G.F. & BISCHOFF, K.B. Chemical reactor analysis
and design. New York, Wiley, 1979.
- 20 - FROMENT, G.F. Model discrimination and parameter estimation
in heterogeneous catalysis. AIChE Journal, 21 (6):
1041-1057, Nov. 1975.
- 21 - HOUGEN, O.A. & WATSON, K.M, "Catalytic reactions". In: _____.
Chemical process principles. New York, Wiley, 1964 .
pt.3, cap. 19, p.902-72.
- 22 - KIPERMAN, S.L. Vvedenie kinetiku geterogennykh
kataliticheskikh reaktsii. Moscow, Nauka, 1964.
- 23 - SNAGOVSKII, Yu. S. & OSTROVSKII, G. M. Mode lirovanie
kinetiki geterogennykh kataliticheskikh protsessov .
Moscow, Khimiya, 1976.
- 24 - KITTRELL, J.R.; MEZAKI, R.; WATSON, C.C. Estimation of
parameters for nonlinear least squares analysis. Ind.
Eng. Chem. 57(12): 18-27, Dec. 1965.
- 25 - CHAN-HUI, C. Least squares. Ind. Eng. Chem. 50(5): 799-
802, May 1958.
- 26 - PELOSO, A. et alii. Kinetics of the dehydrogenation of
ethanol to acetaldehyde on unsupported catalysts. Can.
J. Chem. Eng. 57:159-64, Apr. 1979.

- 27 - FRANCKAERTS, J. & FROMENT, G.F. Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol. Chem. Eng. Sci., 19: 07 - 18, 1964.
- 28 - QUIROGA, O.D. et alii. Estimacion de parametros cineticos. Rev. Latinoam. Ing. Quím. Quím. Apl., 7:89-101, 1977.
- 29 - AMUNDSON, N.R. Some further observations on tubular reactor stability. Can. J. Chem. Eng., 43:49-55, Apr. 1965.
- 30 - BILOUS, O. & AMUNDSON, N.R. Chemical reactor stability and sensitivity. AIChE Journal, 1: 513- , 1955.
- 31 - ARIS, R. Elementary chemical reactor analysis. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1969. 352p. (Prentice-Hall international series in the physical and chemical sciences)
- 32 - ARIS, R. & AMUNDSON, N.R. Chem. Eng. Sci. 7: 121- , 1958.
- 33 - BILOUS, O. & AMUNDSON, N.R. AIChE Journal 2: 117- , 1956.
- 34 - CARNAHAN, B.; LUTHER, H.A.; WILKES, J.O. Applied numerical methods. New York, Wiley, 1969. 604p.
- 35 - KJAER, J. Measurement and calculation of temperature and conversion in fixed-bed catalytic reactors. Denmark, Haldor Topse A/S, 1976. 201p.
- 36 - LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 40:1361-403, 1918.
- 37 - HINSHELWOOD, C.N. Kinetics of chemical change. Oxford, Clarendon Press, 1940. 274p.

- 38 - GLASSMAN, I. Combustion. New York, Academic Press, 1977
269p.
- 39 - KITTRELL, J.R. & MEZAKI, R. Reaction rate modeling in
heterogeneous catalysis. Ind. Eng. Chem., 59(2): 28 -
40, Febr. 1967.
- 40 - HILL JR., C.G. An introduction to chemical engineering
kinetics & reactor design. New York, Wiley, 1977. 594p.
- 41 - LEVA, M. et alii. Cooling of gases through packed tubes.
Ind. Eng. Chem., 40(4): 747-52, Apr. 1948.
- 42 - LEVENSPIEL, O. "Solid-catalyzed fluid reactions", In: .
Chemical reaction engineering: an introduction to the
design of chemical reactors. New York, Wiley, 1966 .
cap. 14, p. 426-89.
- 43 - THIELE, E.W. Relation between catalytic activity and size
of particle. Ind. Eng. Chem., 31 (7): 916-20, Jul. 1939.
- 44 - WEISZ, P.B. & HICKS, J.S. The behaviour of porous catalyst
particles in view of internal mass and heat diffusion
effects. Chem. Eng. Sci., 17: 265-75, 1962.
- 45 - WEISZ, P.B. & PRATER, C.D. Interpretation of measurements
in experimental catalysis. Advances in Catalysis, 6 :
143-96, 1954.
- 46 - PERRY, J.H. Chemical engineers' handbook. 4. ed. New York,
McGraw-Hill, 1963.
- 47 - BANTIGNES, G. Les reacteurs catalytiques à lit fixe. Chimie
et Industrie - Génie Chimie 99(10): 1560-1566, 1968.
- 48 - GELAIN, C. Les réacteurs de laboratoire. Chimie et
Industrie - Génie Chimique, 102(7): 984-97, Oct. 1969.

- 49 - WEEKMAN JR., V.W. & NACE, D.M. Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving and fluid bed reactors. AIChE Journal, 16: 397-,1970.
- 50 - WEEKMAN, JR., V.W. Laboratory reactors and their limitations. AIChE Journal, 20(5):833-40, Sept. 1974.
- 51 - RAMIRES SOLIS, J.F. The catalytic oxidation of benzene to maleic anhydride. Edinburgh, University of Edinburgh, 1974. 297p. Thesis (Doctor of Philosophy) - University of Edinburgh.
- 52 - ALEXANDER JR., J. & HINDIN, S.G. Phase relations in heat transfer salt systems. Ind. Eng. Chem., 39 (8): 1044-49, Aug. 1947.
- 53 - CIOLA, R. Introdução à cromatografia em fase gasosa. São Paulo, Blucher, Ed. da Univ. de São Paulo, 1973. 231p.
- 54 - MCNAIR, H.M. & BONELLI, E.J. Basic gas chromatography. 5. ed. Berkeley, Varian, 1969. 306p.
- 55 - HANSEN, M. Constitution of binary alloys. 2. ed. New York, McGraw-Hill, 1958. p.604-607 (Metallurgy and metallurgical engineering series)

A N E X O - A

Tabelas A.1, A.2 e A.3

Dados cinéticos da reação de oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado, obtidos a 300, 330 e 360°C

A = etanol

B = oxigênio

I = nitrogênio

R = acetaldeído

S = água

C = dióxido de carbono

P_{A_j} = pressão parcial do componente A_j na saída do reator (atm)

$\bar{W}/F$ = $\frac{\text{g catalisador} \cdot \text{min}}{\text{Nl de mistura reagente}}$

$\bar{X}$ = conversão de etanol

$\bar{X}^{(1)}$ = conversão de etanol a acetaldeído

$\bar{X}^{(2)}$ = conversão de etanol a dióxido de carbono

$\bar{\phi} = \frac{\bar{X}^{(1)}}{\bar{X}}$ rendimento global para acetaldeído

$\bar{}$ = símbolo que indica medida experimental

TABELA A.1

Dados cinéticos obtidos a 300°C
 Massa de catalisador = 2,0003 g
 Pressão = 0,947 ± 0,01 atm

R	ALIMENTAÇÃO				SAÍDA											
	$\% A_0$	$\% R$	$\% S$	$\% C$	$\% A$	$\bar{X}(1)$	$\bar{X}(2)$	$\bar{X}$	$\bar{\varphi}_s$	$\bar{W}_F$	P_A	P_g	P_R	P_S	P_C	P_I
2,4	29,27	1,09	1,66	0,010	28,17	3,73	0,02	3,75	99,6	8,11	0,264	0,134	0,010	0,016	8,23 × 10 ⁻⁵	0,523
	29,28	1,21	1,77	0,016	28,06	4,13	0,03	4,16	99,3	9,96	0,263	0,133	0,011	0,017	1,60 × 10 ⁻⁴	0,523
	29,28	1,51	2,08	0,018	27,76	5,15	0,03	5,18	99,4	15,40	0,259	0,132	0,014	0,020	1,70 × 10 ⁻⁴	0,522
	29,27	1,81	2,41	0,023	27,45	6,18	0,04	6,22	99,4	23,63	0,256	0,130	0,017	0,022	2,51 × 10 ⁻⁴	0,521
5,1	16,55	0,93	1,25	0,004	15,62	5,62	0,01	5,63	99,8	7,95	0,147	0,160	0,009	0,012	3,50 × 10 ⁻⁵	0,620
	16,54	1,23	1,56	0,014	15,31	7,44	0,04	7,48	99,5	15,84	0,144	0,158	0,012	0,015	1,16 × 10 ⁻⁴	0,619
	16,53	1,83	2,17	0,027	14,69	11,05	0,08	11,13	99,3	31,64	0,137	0,155	0,017	0,020	2,41 × 10 ⁻⁴	0,617
	9,76	0,65	0,83	0,004	9,11	6,65	0,02	6,67	99,7	7,98	0,086	0,175	0,006	0,008	3,68 × 10 ⁻⁵	0,622
9,2	9,65	1,12	1,31	0,014	8,72	11,34	0,07	11,41	99,4	16,01	0,082	0,172	0,011	0,012	1,27 × 10 ⁻⁴	0,669
	9,82	1,34	1,53	0,016	8,47	13,59	0,08	13,67	99,4	24,03	0,080	0,171	0,013	0,015	1,51 × 10 ⁻⁴	0,668
	9,95	1,51	1,72	0,028	8,43	15,19	0,14	15,33	99,1	31,78	0,079	0,170	0,014	0,016	2,58 × 10 ⁻⁴	0,667

TABELA A.2

Dados cinéticos obtidos a 330°C
 Massa de catalisador = 2,0003 g
 Pressão = 0,947 ± 0,01 atm

ALIMENTAÇÃO		SAÍDA														
R	x_{A_0}	$\pm R$	$\pm S$	$\pm C$	$\pm A$	$\bar{x}(1)$	$\bar{x}(2)$	$\bar{x}$	$\hat{\mu}_x$	$\bar{w}/f$	p_A	p_B	p_R	p_S	p_C	p_I
2,4	29,13	1,48	2,03	0,006	27,65	5,08	0,01	5,09	99,8	7,97	0,259	0,132	0,014	0,019	$5,53 \times 10^{-5}$	0,523
	29,45	2,16	2,73	0,015	27,28	7,33	0,03	7,36	99,6	15,89	0,254	0,128	0,020	0,026	$1,62 \times 10^{-4}$	0,519
	29,55	2,61	3,21	0,030	26,93	8,83	0,05	8,88	99,4	23,88	0,250	0,125	0,024	0,030	$2,93 \times 10^{-4}$	0,517
	29,57	2,84	3,46	0,047	26,71	9,60	0,08	9,66	99,2	31,58	0,248	0,123	0,032	0,032	$4,25 \times 10^{-4}$	0,517
4,8	16,81	1,31	1,63	0,006	15,50	7,79	0,02	7,81	99,7	8,02	0,146	0,158	0,012	0,015	$7,39 \times 10^{-5}$	0,616
	17,38	1,85	2,20	0,019	15,52	10,64	0,06	10,70	99,4	15,99	0,145	0,153	0,017	0,021	$2,09 \times 10^{-4}$	0,610
	17,52	2,29	2,66	0,031	15,21	13,07	0,09	13,16	99,3	23,78	0,142	0,150	0,021	0,025	$3,01 \times 10^{-4}$	0,608
	17,60	2,69	3,08	0,044	14,89	15,28	0,12	15,40	99,2	32,04	0,139	0,148	0,025	0,029	$4,04 \times 10^{-4}$	0,606
9,6	9,27	1,12	1,31	0,013	8,14	12,08	0,07	12,15	99,4	7,98	0,077	0,174	0,011	0,012	$1,27 \times 10^{-4}$	0,674
	9,46	1,58	1,81	0,038	7,86	16,71	0,20	16,91	98,8	15,86	0,074	0,170	0,015	0,017	$3,60 \times 10^{-4}$	0,671
	9,44	1,98	2,24	0,058	7,43	20,97	0,32	21,29	98,5	23,92	0,070	0,168	0,019	0,021	$5,64 \times 10^{-4}$	0,669
	9,47	2,34	2,46	0,077	7,09	24,72	0,40	25,12	98,4	31,97	0,066	0,166	0,022	0,025	$7,11 \times 10^{-4}$	0,668

TABELA A.3

Dados Cinéticos obtidos a 360°C
 Massa do catalisador = 2,0003 g
 Pressão = 0,947 ± 0,01 atm

ALIMENTAÇÃO					SAÍDA											
R	$\% A_0$	$\% R$	$\% S$	$\% C$	$\% A$	$\bar{X}(1)$	$\bar{X}(2)$	$\bar{X}$	$\bar{\epsilon} \%$	$\bar{W}/F$	R_A	P_B	P_R	P_S	P_C	P_I
2,4	29,16	4,51	5,19	0,09	24,61	15,47	0,16	15,63	99,0	8,01	0,227	0,115	0,042	0,048	$8,39 \times 10^{-4}$	0,515
	28,36	5,28	6,05	0,16	23,00	18,62	0,28	18,90	98,5	16,08	0,211	0,112	0,048	0,056	$1,48 \times 10^{-3}$	0,519
	29,44	5,99	6,85	0,21	23,35	20,35	0,35	20,70	98,3	23,84	0,213	0,105	0,055	0,053	$1,89 \times 10^{-3}$	0,509
4,8	16,71	4,17	4,66	0,12	12,48	24,96	0,36	25,32	98,6	8,04	0,115	0,141	0,039	0,043	$1,10 \times 10^{-3}$	0,608
	17,27	5,08	5,97	0,34	12,02	29,42	0,98	30,40	96,8	15,98	0,110	0,132	0,047	0,054	$3,10 \times 10^{-3}$	0,601
	17,22	5,69	6,72	0,47	11,30	33,04	1,35	34,39	96,1	23,85	0,103	0,127	0,052	0,061	$4,23 \times 10^{-3}$	0,597
9,6	17,28	6,20	7,38	0,57	10,90	35,88	1,66	37,54	95,6	31,95	0,099	0,122	0,057	0,067	$5,21 \times 10^{-3}$	0,597
	9,30	3,32	3,81	0,21	5,98	35,66	1,11	36,77	97,0	7,98	0,055	0,159	0,030	0,035	$1,91 \times 10^{-3}$	0,666
	9,41	4,25	4,95	0,35	4,98	45,21	1,88	47,09	96,0	15,97	0,046	0,151	0,039	0,046	$3,28 \times 10^{-3}$	0,661
9,6	9,42	4,02	5,66	0,44	4,38	51,15	2,35	53,50	95,6	24,02	0,040	0,147	0,044	0,052	$4,09 \times 10^{-3}$	0,659
	9,75	5,23	6,24	0,55	4,24	53,64	2,82	56,46	95,0	31,77	0,039	0,143	0,048	0,057	$5,06 \times 10^{-3}$	0,655

A N E X O - B

TABELA B.1

Valores das constantes k_1, k_2, k_3, k_4 e k_5 correspondentes às temperaturas de 300, 330 e 360°C ajustadas pelo método dos mínimos quadrados

Temperatura °C	300	330	360
Temperatura °K	573,16	603,16	633,16
$1/T \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	1,745	1,658	1,579
$k_1 \frac{\text{Nl de etanol}}{\text{min} \times \text{g. catalisador (atm)}}$	0,014427	0,04715	0,32428
$k_2 \frac{\text{Nl de etanol}}{\text{min} \times \text{g. catalisador (atm)}}$	0,01556	0,01318	0,05909
$k_4 \frac{\text{Nl de etanol}}{\text{min} \times \text{g. catalisador (atm)}}$	1,416	1,128	2,616
$k_5 \frac{\text{Nl de etanol}}{\text{min} \times \text{g. catalisador (atm)}}$	0,00200	0,00660	0,04537
$k_3 \text{ atm}^{-1}$	73,988	63,968	54,068

$$k_1 = 8,727 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{37361}{RT}\right) \frac{\text{kmol de etanol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h. atm}}$$

$$k_2 = 4,537 \times 10^4 \exp\left(-\frac{15692}{RT}\right) \frac{\text{kmol de etanol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h. atm}}$$

$$k_4 = 2,504 \times 10^3 \exp\left(-\frac{7140}{RT}\right) \frac{\text{kmol de etanol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h. atm}}$$

$$k_5 = 1,221 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{37361}{RT}\right) \frac{\text{kmol de etanol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h. atm}}$$

$$k_3 = 2,740 \exp\left(\frac{3762}{RT}\right) \text{ atm}^{-1}$$

A N E X O - C

Correlações para propriedades físicas dos materiais e compostos usados na simulação:

$$k_g = \exp (-9,624 + 0,8641 \ln T_R)$$

$$k_a = 2,6788 \exp (-0,7618 + 0,3695 \ln T_R)$$

$$\mu = 0,0382 + 0,0061 T^{1/2}$$

$$h = 4,8825 \times 3,50 k_g \times \exp (-4,6^{D_p/D}) N_{Re}^{0,7}/D$$

$$C_p = 0,240 + 3,442 \times 10^{-5} t + 2,649 \times 10^{-8} t^2 - 1,631 \times 10^{-11} t^3$$

$$k_g = \text{condutividade térmica do ar BTU/(h x ft x } ^\circ\text{F)}$$

$$k_a = \text{condutividade térmica do aço inoxidável BTU/(h x ft x } ^\circ\text{F)}$$

$$\mu = \text{viscosidade do ar } k_g/\text{h.m.}$$

$$h = \text{coeficiente interno de transferência de calor kcal/h.m}^2.^{\circ}\text{C}$$

$$C_p = \text{calor específico do ar kcal/k}_g.^{\circ}\text{C}$$

$$T_R = \text{temperatura } ^\circ\text{R}$$

$$T = \text{temperatura } ^\circ\text{K}$$

$$t = \text{temperatura } ^\circ\text{C}$$

ANEXO D : PROGRAMA EM LINGUAGEM FORTRAN PARA SIMULAÇÃO EM

REATOR TUBULAR

```

C .TY ZECH11.DV\FOR
C
C     ESTE PROGRAMA CHAMA A SUBROTINA RKUTTA E A FUNÇÃO FUND, PARA
C     RESOLVER SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS DE
C     PRIMEIRA ORDEM COM VARIÁVEL INDEPENDENTE Z
C     DX1=ROB*PENO*RS1/GE      X1=0.;Z=0.
C     DX2=ROB*PENO*RS2/GE      X2=0.;Z=0.
C     DX3=-DELH1*DX1/((PENO*CP*(RN+1.))-DELH2*DX2/((PENO*CP*(RN+1.))
C     -4.*U*(1-TB)/(GE*DT*CP)      X3=TB;Z=0.
C     DX4=-7.615E-13*XF*GE**2./(XRO*ADP)
C     XF=(1.75+150.*(1.-XE)/XNRE)*(1.-XE)/(XE**3.)
C     X1=CONVERSAO DE ETANOL A ACETALDEIDO
C     X2=CONVERSAO DE ETANOL NA REACAO DE COMBUSTAO
C     X3=VALOR DA TEMPERATURA DO REATOR EM QUALQUER POSICAO Z NO
C     SENTIDO AXIAL
C     X4=PRESSAO NO REATOR EM QUALQUER POSICAO Z NO SENTIDO AXIAL
C     F(1),F(2), F(3) E F(4) SAO OS VALORES DAS DERIVADAS DX1,DX2 ,
C     DX3 E DX4
C     Z=POSICAO NO SENTIDO AXIAL DO REATOR
C     ROB=DENSIDADE Aparente DO LEITO CATALITICO KG CATALISADOR/M**3
C     PENO=MASSA MOLECULAR MEDIA DA MISTURA REAGENTE KG/KMOL
C     PENO=(RN*28.85+46.08)/(RN+1.)
C     RN=RELACAO MOLAR RR/ALCOOL ADRENSIONAL
C     GE=VELOCIDADE MASSICA SUPERFICIAL KG/(M**2)
C     DELH1=CALOR DE REACAO DA OXIDACAO DE ETANOL A ACETALDEIDO
C     DELH1=-46.44E3 KCAL/KMOL DE ETANOL
C     DELH2=CALOR DE COMBUSTAO DO ETANOL KCAL/KMOL
C     DELH2=-805.39E3 KCAL/KMOL DE ETANOL
C     CP=CALOR ESPECIFICO DA MISTURA REAGENTE
C     CP=CPAR KCAL/KG*OC
C     RS1=TXR DA REACAO DE FORMACAO DE ACETALDEIDO
C     KMOL DE MISTURA REAGENTE/M**2*M
C     RS2=TXR DA REACAO DE COMBUSTAO DE ETANOL
C     KMOL DE MISTURA REAGENTE/M**2*M
C     U=COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR KCAL/M**2*OC
C     RS=AREA GEOMETRICA ESPECIFICA DO CATALISADOR M**2/KG

```



```

C
C
C      SUBROUTINE FUNC PARA CALCULAR O VALOR DAS DERIVADAS DX(1)/DT0
C      IE,F(1) PEDIDAS EM KKUTTH
C
C      XK1=KROU DE MISTURA REAGENTE/K**2.DE CATALISADOR*K*ATM PARA
C      I=1,2,3,5
C      XK3=ATM**1.
C      XE1=DEL/ROL
C      F=K**3. DE MISTURA REAGENTE/K
C      S=KKEN GEOMETRICA DO CATALISADOR K**2.
C      RS=DAR/D(S/F)
C
C
C      SUBROUTINE FUNC(X,T0,F)
C      DIMENSION X(10),F(10)
C      COMMON/BRDUS/ DT,DB,DE,R,PT,TB,ROB,DC,RENDB,U
C
C      CALCULO DE XK1,XK2,XK3,XK4,XK5
C
C      XA=X(1)+X(2)
C      XK01=8.727E12
C      XK02=4.537E4
C      XK03=2.740
C      XK04=2.504E3
C      XE1=37361
C      XE2=13692
C      XQ=3762
C      XE4=7140
C      XRC=1.987
C      XK1=XK01*EXP(-XE1/(XRC*X(3)))
C      XK2=XK02*EXP(-XE2/(XRC*X(3)))
C      XK3=XK03*EXP(XQ/(XRC*X(3)))
C      XK4=XK04*EXP(-XE4/(XRC*X(3)))
C      XK5=0.1339*XK1
C
C      CALCULO DE RS,RS1,RS2,RENDB,RENDI
C
C      RUX=(R+1.)
C      RUX1=2.*XK1*XK2*(.21*R-.3*XA)*(1.-XA)
C      RUX2=XK1*(1.-XA)*(1.+R+1.9E-2+.3*XA)/X(4)
C      RUX3=2.*XK2*(.21*R-.3*XA)*(1.+R+1.9E-2+.3*XA)/X(4)
C      RUX4=XK4*XK3*XA*(XA+1.9E-2)
C      RUX5=XK1*XK3*XA*(1.-XA)
C      RS=RUX1*RUX/(RUX2+RUX3+RUX4+RUX5)
C
C      CALCULO DO RENDIMENTO GLOBAL RENDB E DO RENDIMENTO INSTANTANEO
C      RENDI
C      IF(XA.EQ.0.) RENDB=1.
C      IF(XA.EQ.0.) GO TO 11
C      RUX6=1./XA*(1.-XK5/XK1)
C      RUX7=((1.-XA)**(XK5/XK1)-(1.-XA))
C      RENDB=RUX6*RUX7
C      RENDI=1.-((XK5/XK1)*XA*RENDB/(1.-XA)
11  RS1=RS*RENDI
C      RS2=RS*(1.-RENDI)

```

C
C
C
C
CALCULO DO CP DO AR E DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA
DE CALOR U

XDP=1.14*BC
XTR=1.8*X(3)
XDPE=3.2800*DT
XOTE=3.2800*DT
XDEE=0.2048*GE
XCPJ=28.94+.4147E-2*XTZ+.3191E-5*XTZ**2.-1.965E-9*XTZ**3.
XKGE=EXP(-9.6240+.8641*ALOG(XTR))
XCP=.0083*XCPJ
XKRE=EXP(-.7618+.3695*ALOG(XTR))
XKCE=EXP(3.875-.075*ALOG(XTR))
XKR=2.6783*XKRE
XU=-.0382+.0061*X(3)**.5
XUE=.6720*XU
XKRE=XDP*GE/XU
XFNRE=XKRE**.7
XNCE=3.30*XKGE*EXP(-4.6*XDP/DT)*XFNRE/XOTE
XHC=4.8825*XNCE
XHS=D0*ALOG(D0/DT)/(2.*XKR)
XHU=5857
XUI=1./XHC*XHS+1./XHU
U=1./XUI

C
C
C
CALCULO DE F(1),F(2),F(3)

XDELH1=-41.44E9
XDELH2=-365.38E9
XPERO=(R*28.85+45.00)/(R+1.)
XHS=6./(D0*5820)
F(1)=ROB*XPERO*XHS*X51/GE
F(2)=ROB*XPERO*XHS*X52/GE
F(3)=-XDELH1*F(1)/(XPERO*ALP*(R+1.))-XDELH2*F(2)/(XPERO*XCP*
1(R+1.))-4.*U*(X(3)-273.15-TB)/(GE*XCP*DT)
XE=.41
XR=.08205
XF=(1.75+150.*(1.-XE)/XKRE)*(1.-XE)/(XE**.3)
XRU=XPERO*X(4)/(XR*X(3))
F(4)=-7.615E-13*XF*GE**.2/(XRU*XDP)
RETURN
END

TY RKUTTA.FOR

SUBROUTINE RKUTTA(T0,PASSO,N,X,F)

SUBROTINA QUE PROGRAMA O METODO DE RUNGE-KUTTA PARA RESOL-
VER SISTEMA DE EQUACOES DIFERENCIAIS ORDINARIAS DE PRIMEIRA
ORDEN

PARAMETROS: T0=VARIÁVEL INDEPENDENTE
PASSO=PASSO DE INTEGRAÇÃO
N=NUMERO DE EQUACOES DIFERENCIAIS
X(1)=VARIÁVEIS DEPENDENTES
F(1)=VALORES DAS FUNCOES DX(1)/DT0

ESTA SUBROTINA DEVE SER CHAMADA A CADA INCREMENTO POIS ELA RE-
TORNA AO PROGRAMA PRINCIPAL A CADA PASSO DE INTEGRAÇÃO COM OS
NOVOS VALORES DE T0 E X(1) NO PASSO SEGUINTE.

DIMENSION C(4,10),X(10),F(10),Y(10)

DO 10 I=1,4

Y(I)=X(I)

CONTINUE

T1=T0

CALL FUNC(X,T0,F)

DO 20 I=1,4

C(1,I)=PASSO*F(I)

X(1)=X(1)+C(1,I)/2.

CONTINUE

T0=T0+PASSO/2.

CALL FUNC(X,T0,F)

DO 30 I=1,4

C(2,I)=PASSO*F(I)

X(1)=Y(1)+C(2,I)/2.

CONTINUE

CALL FUNC(X,T0,F)

DO 40 I=1,4

C(3,I)=PASSO*F(I)

X(1)=Y(1)+C(3,I)

CONTINUE

DEFINICAO DA VARIÁVEL INDEPENDENTE PARA O PROXIMO PASSO

T = T1 + DELTAT

T0=T1+PASSO

CALL FUNC(X,T0,F)

DO 50 I=1,4

C(4,I)=PASSO*F(I)

DEFINICAO DAS VARIÁVEIS DEPENDENTES X(1) PARA O PROXIMO PASSO

X(1)=Y(1)+C(1,I)+2.*C(2,I)+2.*C(3,I)+C(4,I))/6.

CONTINUE

RETURN

END