UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração:

SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR CATALÍTICO DE MEMBRANA INERTE PERMSELETIVA A HIDROGÊNIO COM TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA

Autor: Germano Possani

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani

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

Campinas – São Paulo

Fevereiro de 2011

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

P843m

Possani, Germano
Modelagem e simulação de um reator catalítico de membrana inerte permseletiva a hidrogênio com transferência de calor e massa / Germano Possani. -- Campinas, SP: [s.n.], 2011.

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

1. Modelagem e simulação. 2. Paládio. 3. Estireno. 4. Desidrogenação. 5. Reator tubular. I. Ravagnani, Teresa Massako Kakuta. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation of a catalytic reactor with a permselective to hydrogen inert membrane with heat and mass transfer
Palavras-chave em Inglês: Modeling and simulation, Palladium, Styrene, Dehydrogenation, Plug-flow reactor
Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Nehemias Curvelo Pereira, Roger Josef Zemp
Data da defesa: 18/02/2011
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Germano Possani e aprovada em 18 de fevereiro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani – UNICAMP

Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira – UEM

Prof. Dr. Roger Josef Zemp - UNICAMP

Campinas

2011

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Germano Possani e aprovada pela banca examinadora em 18 de fevereiro de 2011.

Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani (Orientadora)

Dedico esta dissertação a Gilmor, Ivanir e Glauber.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades de evolução constante em meu caminho e por todas as bênçãos derramadas sobre mim.

À minha família, que sempre me incentivou, e mesmo à distância, sempre me deu suporte para tudo, fazendo com que através de muito esforço eu conseguisse chegar até aqui.

À professora Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani por sua orientação, disponibilidade e companheirismo nesta peleia, onde seus conhecimentos foram de grande valia.

Ao meu colega de laboratório Paulo Jardel, o qual teve grande contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e companheiros de chimarrão Leonardo, João e Valter e demais amigos da FEQ.

À minha amiga Ívi por sua constante amizade e compreensão nesta caminhada.

Aos meus amigos de república Thiago (Gandhi), Daniel, Luiz e Rodrigo os quais garantem bons momentos de diversão e companheirismo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro da bolsa.

RESUMO

Dentre os termoplásticos mais utilizados atualmente na indústria, pode-se mencionar o estireno, principal responsável pela produção de plásticos e borrachas. No processo de fabricação de estireno, a principal rota química é por meio da desidrogenação de etilbenzeno, com o hidrogênio como subproduto. A conversão de etilbenzeno nesta reação é em torno de 50,0 %, devido ao equilíbrio termodinâmico. Para deslocar esse equilíbrio e aumentar a produtividade de estireno, foram desenvolvidas novas configurações de reatores, tal como os reatores com membrana. Reatores equipados com membranas de paládio fornecem uma seletividade mais alta ao estireno quando comparados com reatores equipados apenas com membranas porosas. Para explorar o potencial desse tipo de reator, modelagens matemáticas foram desenvolvidas a fim de determinar os parâmetros cruciais que regem esses processos. O objetivo deste trabalho foi modelar e simular um reator de leito fixo catalítico, envolto por uma membrana inerte permseletiva ao hidrogênio com transferência de calor e massa, sendo composta por uma camada de aço inoxidável de 1,6 mm de espessura, a qual serviu de suporte para a deposição de um filme de 20 µm de paládio. Para essa modelagem foram utilizados os métodos de Runge-Kutta-Gill para o cálculo das variáveis no sentido axial, tanto no retentato quanto no permeado, considerando no retentato um leito fixo catalítico descrito pelo modelo Pseudo-homogêneo, e para os cálculos das equações não lineares das frações molares das espécies e do fluxo mássico de hidrogênio na direção radial do reator foi utilizado o método de Newton-Raphson. Foram analisados os perfis de temperatura, pressão e concentração dos componentes da reação axialmente, considerando a transferência de massa e energia através da membrana, além dos valores para a conversão do etilbenzeno e produtividade em relação ao estireno. Como resultados das simulações foram obtidos valores para a conversão e produtividade de 50,3 % e 35,2 %, respectivamente, para o reator na condição de reator de leito fixo catalítico convencional, e 71,2 % e 60,2 %, para o reator na condição de reator de leito fixo catalítico envolto por uma membrana permseletiva ao hidrogênio, sendo estes valores 41,6 % maiores para a conversão do etilbenzeno e 71,0 % maiores para a produtividade em relação ao estireno. Concluiu-se que com a implementação da membrana no reator em estudo, considerando também a troca térmica na membrana, esta é uma boa opção como nova alternativa para o processo de fabricação do estireno.

Palavras chave: Modelagem e Simulação; Reator com membrana composta de paládio; Desidrogenação do etilbenzeno.

ABSTRACT

Among the most widely used thermoplastics in the industry, styrene can be mentioned, the main responsible for the production of plastics and rubbers. In the manufacturing process of styrene, the principal chemical route is by means of dehydrogenation of ethylbenzene, with hydrogen as a byproduct. The conversion of ethylbenzene in this reaction is around 50,0 % due to thermodynamic equilibrium. To overcome this equilibrium and increase the productivity of styrene, new reactor configurations were developed such as membrane reactors. Membrane reactors equipped with a palladium membrane provide a higher selectivity compared with reactors that are equipped only with a porous membrane. To explore the potential of this type of reactor, mathematical models were developed to determine the crucial parameters governing these processes. The aim of this study was to model and simulate a fixed bed catalytic reactor, surrounded by a permselective to hydrogen inert membrane with heat and mass transfer, composed by a layer of stainless steel of 1,6 mm thickness, which served as support for deposition of a 20 μm film of palladium. For this modeling the Runge-Kutta-Gill method was used to calculate the variables in the axial direction, both in tube side and in permeate side, considering in tube side a catalytic fixed bed described by Pseudo-homogeneous model, and for the calculations of nonlinear equations of the mole fractions of species and the mass flow of hydrogen in the radial direction it was used the method of Newton-Raphson. Profiles of temperature, pressure and concentration of reaction components on axial toward were analyzed considering the heat and mass transfer across the membrane, besides the values for ethylbenzene conversion, selectivity and productivity in relation to styrene. As the simulation results, values were obtained for the conversion and productivity of 50,3 % and 35,2 %, respectively, putting the reactor on condition of conventional catalytic fixed bed reactor, and 71,2 % and 60,2 % for the reactor on condition of catalytic fixed bed reactor surrounded by a permselective membrane to hydrogen, then , the obtained values were 41,6 % higher for the conversion of ethylbenzene and 71,0 % higher for the productivity of styrene. It was concluded that with the implementation of a membrane in reactor under study, also considering the heat transfer in the membrane, this technology is a good option as new alternative to the styrene manufacturing process.

Keywords: Modeling and Simulation; membrane reactor composed by Palladium; dehydrogenation of ethylbenzene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Mecanismo de difusão do H_2 gasoso através da membrana de paládio. 6
Figura 2.2 – Esquema das reações para a desidrogenação do etilbenzeno seguida por uma oxidação do H2. 9
Figura 2.3 – Esquema das reações para a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno. 10
Figura 2.4 – Configurações de (a) um reator RMC e (b) um reator RCMI. 12
Figura 2.5 – Esquema das configuração do reator quanto ao local do catalisador. 13
Figura 2.6 – Modelo cinético adotado na desidrogenação do etilbenzeno em estireno 16
Figura 3.1 – Representação do reator que se deseja modelar neste trabalho. 19
Figura 3.2 – Dimensões do Reator com membrana modelado 19
Figura 3.3 – Diagrama de blocos do programa desenvolvido para o reator com membrana com transferência de calor e massa 31
Figura 4.1 – Espessura da camada de gás estagnado no retentato 35
Figura 4.2 – Espessura da camada de gás estagnado no permeado 35
Figura 4.3 – Comparação para as correlações de h_r em termos de conversão no retentato 36
Figura 4.4 – Comparação para as correlações de h_r em termos de produtividade no retentato 37
Figura 4.5 – Comparação para as correlações de h_p em termos de conversão no permeado ... 38
Figura 4.6 – Comparação para as correlações de h_p em termos de produtividade no permeado 38
Figura 4.7 – Temperaturas das misturas gasosas no retentato e no permeado 39
Figura 4.8 – Pressões no diferentes lados do reator 40
Figura 4.9 – Vazão dos principais componentes no retentato 41
Figura 4.10 – Perfil da vazão de hidrogênio no permeado 42
Figura 4.11 – Coeficiente de polarização da membrana 43
Figura 4.12 – Representação da polarização na membrana 44
Figura 4.13 – Conversão do etilbenzeno e produtividade do estireno em função da pressão do retentato 45
Figura 4.14 – Produtividade do estireno em função da temperatura de alimentação 46
Figura 4.15 – Razão S/O sobre a produtividade de estireno 47
Figura 4.16 – Influência da temperatura e razão S/O sobre a produtividade do estireno ... 48
Figura 4.17 – Produtividade em função da razão volumétrica N_2/EB 48
Figura 4.18 – Comparação entre a conversão de um reator convencional e um reator com membrana 49

Figura 4.19 – Produtividade de estireno entre um reator convencional e um reator com membrana..... 50
Figura 4.20 – Conversão para um reator com apenas a troca térmica na membrana 52
Figura 4.21 – Seletividade para um reator com apenas a troca térmica na membrana 52
Figura 4.22 – Produtividade para um reator com apenas a troca térmica na membrana 53
Figura 4.23 – Conversão considerando apenas a troca mássica na membrana comparada com reator do tipo convencional 54
Figura 4.24 – Seletividade considerando apenas a troca mássica na membrana comparada com reator do tipo convencional..... 55
Figura 4.25 – Produtividade considerando apenas a troca mássica na membrana comparada com um reator convencional 56
Figura 4.26 – Influência dos diferentes tipos de transporte na membrana sobre a conversão no final do reator 57
Figura 4.27 – Ganhos na conversão para os diferentes tipos de transportes na membrana no final do reator 58
Figura 4.28 – Influência dos diferentes tipos de transporte na membrana sobre a produtividade no final do reator 59
Figura 4.29 – Ganhos na produtividade do estireno para os diferentes transportes na membrana no final do reator 60
Figura 4.30 – Produtividade para diferentes condições operacionais..... 61

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

Ac	Espessura da camada suporte de aço inoxidável	m
A_i	Fator pré exponencial para k_i	-
A_{ij}	Parâmetro de interação binária	-
A_R	Área da seção transversal	m^2
C_0	Concentração de hidrogênio dissolvido no metal	$kmol/m^3$
Cp_i	Capacidade calorífica molar das espécies *i*	kJ/(kmol.K)
Cp_m	Capacidade calorífica molar média	kJ/(kmol.K)
C_s	Parâmetro usado na Equação 7-2.4	-
CPC	Coeficiente da polarização da concentração	-
CVS_{EB}	Conversão do etilbenzeno	%
D	Diâmetro do tubo	m
D_1	Diâmetro interno do ânulo	m
D_2	Diâmetro externo do ânulo	m
d_c	Diâmetro do catalisador	m
d_h^k	Diâmetro hidráulico, $k = R, P*$	m
D_{H_2}	Difusividade do hidrogênio	m^2/s
D_{ij}^k	Coeficiente de difusão binária, $k = R, P*$	m^2/s
D_{iK}^e	Difusividade efetiva de Knudsen	m^2/s
D_m^k	Difusividade multicomponente do meio	m^2/s
dp	Diâmetro do poro da membrana	m
D_S	Constante da Lei de Sieverts	$kmol/(m.s.Pa^{0,5})$
E_i	Energia de ativação da reação	kJ/kmol
f	coeficiente da correlação de Jakob	-
F_{ci}	Fator para a correção das formas e polaridade das moléculas das espécies *i*	-
FlxQ	Fluxo térmico através da membrana	kW/m^2
G	Velocidade mássica superficial	$kg/(m^2.s)$
h_P	Coeficiente de transferência de calor no permeado	$kW/(m^2.K)$
h_R	Coeficiente de transferência de calor no retentato	$kW/(m^2.K)$

$J_{i,j}$	Fluxo das espécies *i* e *j* através da membrana	kmol/(m^2.s)
J_{H_2}	Fluxo de hidrogênio através da membrana	kmol/(m^2.s)
K_{EB}	Parâmetro da taxa da reação r_1	-
k_{Ac}	Condutividade térmica do aço inoxidável	kW/(m.K)
k_i	Parâmetro para o cálculo das taxas das reações r_j, j=1,6	-
k_{Pd}	Condutividade térmica do paládio	kW/(m.K)
M_i	Massa molar da espécie *i*	kg/kmol
M_j	Massa molar da espécie *j*	kg/kmol
N_{Gz}	Número de Graetz	-
N_{Nu}	Número de Nusselt	-
N_{Pr}	Número de Prandtl	-
N_{Re}	Número de Reynolds	-
$\dot{n}_{tot}$	Vazão molar total	kmol/s
P	Pressão	Pa
$p_{H_2}^R$, p_{H_2}	Pressão parcial do hidrogênio no retentato	Pa
$p_{H_2}^P$	Pressão parcial do hidrogênio no permeado	Pa
p_{EB}	Pressão parcial do etilbenzeno no retentato	Pa
p_{ES}	Pressão parcial do estireno no retentato	Pa
p_{H_2O}	Pressão parcial da água no retentato	Pa
$p_{C_2H_4}$	Pressão parcial do etileno no retentato	Pa
p_{CO}	Pressão parcial do monóxido de carbono no retentato	Pa
Pd	Espessura da camada de paládio	m
PDT_{ST}	Produtividade de estireno	%
$\mathcal{R}$	Constante universal dos gases	kJ/(kmol.K)
r	Coordenada radial	m
r_e	Raio externo da camada de paládio	m
r_i	Raio interno da camada de paládio	m
r_j	Taxas das reações *j*, j=1-6	kmol/(kg_{cat}.s)
R_P	Raio do casco do reator	m
R_R	Raio retentato	m
RESIST	Resistência total à transferência de calor na membrana	m^2.K/kW
S/O	Razão de vapor sobre etilbenzeno	-

SLT_{ST}	Seletividade ao estireno	%
S_i	Constante de Sutherland para a espécie *i*	K
S_j	Constante de Sutherland para a espécie *j*	K
S_{ij}	Constante de Sutherland para os pares de espécies	K
T	Temperatura	K
T_b	Temperatura no ponto de ebulição a 1 atm	K
T_{ci}	Temperatura crítica da espécie *i*	K
T_{ri}	Temperatura reduzida da espécie *i*	-
T^*	Temperatura adimensional	-
V_{ci}	Volume crítico da espécie *i*	cm^3/mol
y_i	Fração molar das espécies *i*	-
z	coordenada axial	m
zf	comprimento total do reator	m

* Onde os subscritos e sobrescritos R e P representam no retentato ou no permeado, respectivamente.

Letras gregas

Ω_ν	Termo colisão integral do cálculo da viscosidade	-
ΔH_j	Entalpia das reações *j, j*=1-6	kJ/kmol
δ	Espessura do filme de gás estagnado	m
ε_a	Erro relativo percentual	%
ϵ_b	Fração de vazios do leito catalítico	-
ε	Porosidade do suporte	-
η	Viscosidade dinâmica do meio	Pa.s
η_i	Viscosidade dinâmica da espécie pura *i*	Pa.s
η_j	Viscosidade dinâmica da espécie pura *j*	Pa.s
η_w	Viscosidade dinâmica na parede interna do ânulo	Pa.s
κ	Correção para substâncias altamente polares	-
λ	Condutividade térmica média do fluido	W/ (m.K)
λ_i	Condutividade térmica da espécie *i* pura	W/ (m.K)

μ_i	Momento dipolar da espécie *i*	debye
μ_{ri}	Momento dipolar adimensional da espécie *i*	-
ν	Velocidade de escoamento do meio	m/s
ρ_b	Massa específica do leito catalítico	kg_{cat}/m^3
τ	Tortuosidade do suporte	-
υ	Coeficiente estequiométrico na equação	-
ϕ_{ij}	Parâmetro adimensional da Equação 7-1.8	-
ω_i	Fator acêntrico da molécula da espécie *i*	-

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS vi
RESUMO vii
ABSTRACT viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES ix
LISTA DE SÍMBOLOS xi
SUMÁRIO xv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1 Tipos de membranas 3
2.1.1 Membranas de paládio 5
2.1.2 O mecanismo da difusão de H_2 no paládio 6
2.1.3 O suporte de aço inoxidável 7
2.2 Síntese de estireno na Indústria 7
2.2.1 Processo 1 – Desidrogenação do EB seguida por uma oxidação do H_2 8
2.2.2 Processo 2 – Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno 9
2.2.3 Processo 3 – Reatores com Membrana 10
2.2.4 Status dos diferentes processos mencionados 14
2.3 Modelo cinético 15
2.4 Principais trabalhos desenvolvidos dentro do tema desta dissertação 16
3. MODELAGEM MATEMÁTICA 18
3.1 Considerações 19
3.2 Cálculos Axiais 20
3.2.1 Temperatura 21
3.2.1.1 Temperatura no retentato 21
3.2.1.2 Temperatura no permeado 21
3.2.2 Pressão 22
3.2.2.1 Pressão no retentato 22
3.2.2.2 Pressão no permeado 22
3.2.3 Vazão molar 23
3.2.3.1 Vazão molar no retentato 23
3.2.3.2 Vazão molar no retentato 23
3.3 Cálculos Radiais 24

3.3.1 Fluxo mássico na membrana 24
3.3.1.1 Filme de gás estagnado 24
3.3.1.2 Suporte macroporoso 25
3.3.1.3 Camada de metal denso 26
3.3.2 Fluxo térmico na membrana 26
3.3.3 Polarização da membrana 28
3.4 Métodos numéricos empregados 29
3.4.1 Runge-Kutta-Gill 29
3.4.2 Newton-Raphson 29
3.5 Diagrama de blocos do programa desenvolvido 30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 32
4.1 Conversão, Seletividade e Produtividade 34
4.2 Filme de gás estagnado 34
4.3 Correlações usadas para troca térmica na membrana 36
4.4 Temperatura 39
4.5 Pressão 40
4.6 Perfil axial dos principais componentes na desidrogenação 41
4.7 Perfil de hidrogênio no permeado 42
4.8 Desempenho da membrana 43
4.9 Produtividade em função de diferentes condições operacionais 44
4.9.1 Pressão no retentato vs. produtividade 44
4.9.2 Temperatura de alimentação vs. produtividade 45
4.9.3 Razão S/O vs. Produtividade 46
4.9.4 Vazão de arraste de N_2 vs. produtividade 48
4.10 Reator convencional vs. Reator com membrana 49
4.11 Influência da troca térmica na membrana ao longo do reator 51
4.12 Influência da transferência de massa na membrana ao longo do reator 54
4.13 Comparação entre os diferentes fenômenos de transporte na membrana 57
4.14 Condições operacionais ótimas 60
5. CONCLUSÃO 62
5.1 Sugestões para trabalhos futuros 63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 64
APÊNDICE A 73
A.1 Viscosidades no retentato e permeado 73

A.2 Condutividades térmicas 77
A.3 Parâmetros cinéticos das reações 79
A.4 Entalpia da reação 80
A.5 Capacidades caloríficas 81

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O estireno é um dos mais importantes produtos químicos orgânicos, sendo amplamente usado na produção de plásticos, borrachas sintéticas e resinas de poliéster segundo Teixeira et al. (2007). Atualmente, mais de 90 % da produção de estireno é feita por desidrogenação catalítica de etilbenzeno (ABO-GANDER et al., 2008).

A reação de desidrogenação do etilbenzeno em estireno caracteriza-se por ser reversível, endotérmica e fortemente limitada pelo equilíbrio termodinâmico com uma conversão máxima de etilbenzeno próxima de 50 % (ABASHAR, 2004).

Como essa reação requer grandes quantidades de energia, vapor d'água é adicionado para supri-la, tornando importante a análise da variável razão de vapor adicionado por etilbenzeno alimentado. Essa é uma razão molar e é conhecida pela sigla S/O (do inglês *Steam to Oil)*, variando entre valores de 6 a 12. Assim, vapor é adicionado em grandes quantidades para suprimir a reversibilidade da reação de desidrogenação do etilbenzeno, remover os depósitos por oxidação e estabilizar a fase ativa do catalisador (KOCHLOEFL, 1997).

Visando aumentar a conversão de etilbenzeno em estireno além do equilíbrio termodinâmico e tendo em vista que sua demanda mundial está crescendo de 5 a 6% ao ano, autores sugerem o uso de membranas permseletivas. A função dessas membranas seria a de remover o hidrogênio gasoso do meio reacional e assim cessar a reação inversa (HERMANN, QUICKER e DITTMEYER, 1997).

O emprego de membranas associadas a reatores caracteriza uma classe de reatores denominados multifuncionais, ou seja, esses reatores além de comportarem as reações químicas também possuem a função de separar um ou mais componentes do retentato (KUMAR et al. 2006). O termo retentato se refere ao meio reacional e o termo permeado se refere à região oposta ao meio reacional, ou seja, o outro lado da membrana para o qual o hidrogênio permeou.

Dentre os diferentes tipos de membranas empregadas na indústria, um deles em especial ganha destaque no que se refere à seletividade à permeação do hidrogênio de meios reacionais, que são as membranas de paládio. Membranas de paládio e suas ligas possuem a propriedade única de serem somente permeáveis ao hidrogênio (SHE, HAN e MA, 2001).

A partir dessa visão, de explorar as potencialidades de diferentes configurações operacionais para um reator multifuncional no processo de desidrogenação do etilbenzeno, com um baixo custo e rápida análise, o emprego de simulações computacionais, fornecerá respostas mais rápidas e consequentemente mais econômicas para futuras aplicações.

Os objetivos deste trabalho foram:

i) Desenvolver um programa computacional para simular o processo da desidrogenação do etilbenzeno em estireno em um reator de leito fixo catalítico envolto por uma membrana composta de paládio;

ii) Analisar a coerência dos resultados fornecidos por esse programa;

iii) Encontrar condições operacionais ótimas dentro das faixas de análise para aumentar a produtividade do estireno.

Mediante tais objetivos, o presente trabalho foi organizado seguindo-se as seguintes etapas:

- No Capítulo 2 se abordou uma revisão da literatura procurando descrever os tipos de membranas existentes, com ênfase nas membranas de paládio e no suporte de aço inoxidável, os quais foram considerados na modelagem do programa computacional proposto;

- No Capítulo 3 a modelagem matemática envolvida foi abordada em seus pormenores, onde a partir de considerações iniciais, foram apresentadas as equações utilizadas para os cálculos no sentido axial e radial do reator. São apresentadas também informações básicas para a solução numérica computacional utilizada.

- No Capitulo 4 foram apresentados os resultados do programa após serem feitas as simulações bem como o estudo de sensibilidade paramétrica das principais variáveis do processo;

- No Capítulo 5 foram feitas as conclusões do trabalho além de sugestões para aperfeiçoamentos futuros;

- As duas últimas seções apresentam as Referências Bibliográficas utilizadas e o Apêndice A.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nas próximas seções do Capítulo 2 será apresentada uma breve revisão sobre os diferentes tipos de membranas. Além disso, serão detalhados neste trabalho dois tipos de membranas individualmente: a membrana de paládio e o suporte de aço inoxidável, os quais serão considerados na constituição da membrana composta modelada. E ainda, será discorrido nessa dissertação sobre: as formas de produção do estireno na indústria bem como seu status atual, o modelo cinético utilizado e os trabalhos científicos mais importantes considerados na elaboração desta.

É importante mencionar que além do uso de membranas como forma de separar hidrogênio de outros gases existe a destilação criogênica e a adsorção por ciclos de pressão (PSA) que, são os três principais processos de separação do hidrogênio (ADHIKARI e FERNANDO, 2006).

A destilação criogênica é um processo a baixa temperatura o qual se baseia na diferença entre as temperaturas de ebulição dos componentes. Apesar de ser um método tradicional e amplamente utilizado para separação de misturas de líquido, é processo que consome uma quantidade considerável de energia.

Já a técnica PSA, segundo Neves e Schvartzman (2005), baseia-se na passagem de uma mistura gasosa através de um meio que contém um adsorvente, este meio estando sob pressão faz com que o hidrogênio seja retido no adsorvente permitindo que os demais componentes da mistura sigam com o fluxo sem serem adsorvidos, posteriormente o meio é despressurizado e o adsorvente dessorve o hidrogênio, sendo este um processo com um amplo campo de aplicação.

Porém, algumas vantagens do processo de separação por membranas se comparado aos processos mais consolidados e com tecnologias comercialmente mais disponíveis, tais como PSA e destilação criogênica, são as seguintes: facilidade de operação, baixo custo de investimento, baixo consumo de energia e tem baixa relação de custo/eficiência.

2.1 Tipos de membranas

Uma membrana segundo a definição de Coronas e Santamaría (1999) é “um dispositivo que é capaz de impor certas restrições ao fluxo de permeação de algumas

substâncias". Assim, as características como permeabilidade e seletividade são as mais importantes de uma membrana, sendo o material com o qual são feitas um importante requisito de suas características desejáveis.

As membranas podem ser sintéticas, na maioria feitas a partir de materiais poliméricos, ou ainda materiais inorgânicos. Considerando que a membrana seja constituída por diferentes tipos de materiais, ela será dita composta (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Elas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas ou porosas. Essa classificação deve-se ao tamanho dos poros que elas terão, uma vez que estes tamanhos de poros são padronizados e apresentados na Tabela 2.1 de acordo com as definições da IUPAC (SING et al. 1985).

Tabela 2.1 - Terminologia dos diâmetros dos poros de acordo com a IUPAC e os tipos de filtração de acordo com esses tamanhos de poro (SING et al. 1985).

Terminologia	Diâmetro do poro da membrana (nm)	Tipo de filtração
macroporos	$d_p > 50$	microfiltração
mesoporos	$2 < d_p < 50$	ultrafiltração
microporos	$d_p < 2$	nanofiltração/separação de gases
denso	$d_p = 0$	solução/difusão

Fonte: Adaptado de KEIZER, UHLHORN e BURGGRAAF (1995).

A permseletividade das membranas pode ser baseada no tamanho do poro pelo qual alguns elementos permearão e outros não – como é o caso das membranas macroporosas – ou na solubilidade/difusividade dos elementos na membrana – como as membranas de metal denso.

Para gases, as membranas permseletivas são tipicamente as membranas densas (membranas não porosas) e seu transporte de componentes é governado pelo mecanismo de solução-difusão, enquanto que as não-permseletivas são tipicamente as membranas macro e mesoporosas onde o transporte é normalmente conduzido pelo mecanismo da difusão de Knudsen (DITTMEYER, HÖLLEI e DAUB, 2001).

2.1.1 Membranas de paládio

Os primeiros estudos utilizando paládio para separar hidrogênio de misturas gasosas foram feitos na segunda metade do século XIX por Graham (1866), no Reino Unido. Quase meio século depois, nos Estados Unidos uma invenção na qual o hidrogênio era removido através de tubos de paládio e platina a partir de uma desidrogenação em um reator catalítico foi patenteada por Snelling (1916). Na metade dos anos 1950 uma membrana de metal foi inventada por Hunter (1956), o qual patenteou membranas de ligas de paládio e em 1960 desenvolveu um trabalho com um novo processo de separação do hidrogênio baseando se em um conjunto de tubos feitos de uma liga de paládio (HUNTER, 1960).

Gryaznov menciona em seu artigo que em 1964 um método foi desenvolvido levando em conta a produção e consumo de hidrogênio, a partir da desidrogenação de cicloexano em benzeno, em um reator dividido por uma parede feita de um material seletivamente permeável somente ao hidrogênio e que servia também como catalisador. Este material era uma membrana catalítica feita com paládio (GRYAZNOV, 1999).

Conceitos sobre membranas densas associadas a reatores surgiram em trabalhos na década de 1970. Mas apesar disso, há quase 50 anos atrás outro tipo de membrana já era utilizado em processos de separação: o UF_6 já era separado por membranas inorgânicas porosas utilizando o mecanismo da difusão em fase gasosa. A utilização de reatores catalíticos funcionais utilizando membranas porosas na separação de componentes só começou posteriormente, na década de 1980 (BASILE, GALLUCCI e TOSTI, 2008)

Como as membranas de paládio e de ligas de paládio possuem a propriedade única de serem somente permeáveis ao hidrogênio elas vêm ganhando destaque devido a esta propriedade. Os reatores equipados com esse tipo de membrana fornecem uma permseletividade mais alta quando comparados com reatores de membrana porosa, pois o hidrogênio será o único componente a permear através da membrana, característica que não seria garantida por membranas porosas comuns. (SHE, HAN e MA, 2001).

Essa característica do paládio puro de ser somente permeável ao hidrogênio faz dele um metal excepcional, mesmo assim novas tecnologias são desenvolvidas como as ligas de paládio, já que o uso de paládio puro acarreta altos custos. Como materiais alternativos ao paládio puro e suas ligas, o nióbio (Nb), tântalo (Ta), vanádio (V) e outros tem sido propostos para o transporte de hidrogênio em membranas. Porém mesmo com essas opções, o paládio continua sendo o material dominante para esta finalidade. Isso é devido à sua alta solubilidade

para o hidrogênio, pois o paládio puro absorve 600 vezes o seu volume, à temperatura ambiente (HUGHES, 2001).

2.1.2 O mecanismo da difusão de H_2 no paládio

Uma questão importante para o entendimento da remoção exclusiva do hidrogênio do meio reacional pela membrana é o seu mecanismo de permseletividade. O mecanismo de difusão do hidrogênio gasoso através da membrana de paládio está representado na Figura 2.1. e ocorre em cinco etapas (KARELLAS et al., 2008):

a) A molécula de hidrogênio gasoso é adsorvida na superfície da membrana de paládio;
b) O hidrogênio gasoso entra em contato com a superfície do paládio e dissocia em hidrogênio monoatômico e passa para o interior da membrana;
c) No interior desta é ionizado – separado em um próton e um elétron;
d) O processo reverso ocorre no final da membrana fornecendo hidrogênio monoatômico novamente;
e) Um hidrogênio monoatômico é recombinado com outro formando hidrogênio molecular o qual é dessorvido da membrana de paládio.

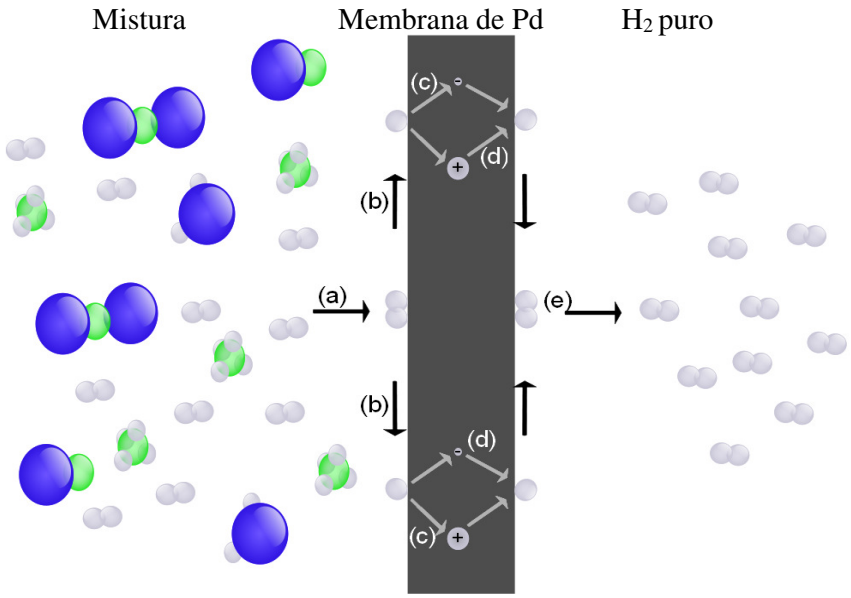

Figura 2.1 – Mecanismo de difusão do H_2 gasoso através da membrana de paládio.

2.1.3 O suporte de aço inoxidável

Dentre os diferentes tipos de membranas, as de metal denso de Pd e ligas de Pd suportadas em aço inoxidável poroso (PSS) são bem adequadas para purificação de H_2.

Dentre os diferentes tipos disponíveis para suporte à camada permseletiva de paládio, o suporte PSS é um dos que mais se destaca, pois ele possui boa resistência mecânica, opera sob altas temperaturas e pressões, possui baixa fragilidade e é resistente ao craqueamento. Além de todas essas qualidades ele é um material que é bastante comum na indústria, garantindo assim fácil fabricação e manutenção. Além disso, tanto o suporte de PSS como os metais da membrana permseletiva de Pd ou ligas de Pd possuem coeficientes de expansão térmica semelhantes, o que lhes garante boas propriedades mecânicas para a membrana em si. Porém a durabilidade dessas membranas é limitada pela difusão intermetálica dos elementos do suporte (i.e., Fe, Cr e Ni) membrana densa adentro quando operadas sob condições de temperaturas maiores que 773 K (AYTURK et. al., 2006).

Com o intuito de se evitar este tipo de problema, alguns pesquisadores, como Gryaznov et al. (1993), vêm procurando desenvolver novas técnicas para prevenir a difusão intermetálica, como a deposição de uma camada intermediária entre o suporte e a camada de metal denso ou ainda a oxidação do suporte antes da deposição da camada de metal denso. Ma et al. (2004) reportaram que a oxidação tem um pequeno efeito na média do tamanho médio do poro do suporte, indicando que a oxidação não contrai o tamanho interno do poro mesmo a 1073 K, sendo uma boa alternativa na proteção da membrana sem interferir em sua performance. Além disso, segundo Engwall, Mardilovich e Ma (2003) existe uma queda de pressão na membrana, porém apenas 1,9 % desta queda de pressão é devida ao suporte oxidado de PSS e que mesmo sejam utilizadas altas temperaturas de oxidação do suporte isto não influenciaria na performance da membrana.

2.2 Síntese de estireno na Indústria

O estireno pode ser produzido por dois processos: desidrogenação do etilbenzeno ou como co-produto na epoxidação do propeno com hidroperóxido de etilbenzeno sobre um complexo catalítico baseado em molibdênio. O primeiro processo mencionado é

responsável por 90% da produção de estireno, sendo a sua produção mundial superior a 25 milhões de toneladas/ano (LIAO et al., 2008).

Como a rota de obtenção do estireno é feita majoritariamente via desidrogenação do etilbenzeno, ela será a analisada em seus pormenores.

O processo de desidrogenação comum do etilbenzeno, no qual ele é alimentado em um reator catalítico com fornecimento de energia através de vapor d'água, possui problemas e soluções no mesmo estilo aos encontrados na desidrogenação de alcanos, tais como:

- Reação altamente endotérmica (ΔH^0_{298} = 28,1 kcal/mol);
- Altas razões S/O, resultado da carência de energia da desidrogenação;
- Devida às limitações termodinâmicas, é necessário que haja realimentação dos reagentes, resultado das baixas conversões obtidas por ciclo;

De acordo com Cavani e Trifirò (1995), frente a esses problemas, alternativas foram propostas para solucioná-los. Essas alternativas caracterizam-se nos métodos de obtenção do estireno via desidrogenação, as quais se apresentam sob a forma de três diferentes processos:

2.2.1 Processo 1 – Desidrogenação do EB seguida por uma oxidação do H_2

Este processo consiste em oxidar o hidrogênio produzido na desidrogenação. Essa oxidação pode ser feita injetando oxigênio junto com os componentes alimentados ou posteriormente nos efluentes (para reatores em série).

As vantagens para esse tipo de processo são: fornecimento de energia extra à reação endotérmica e fazendo com que haja uma redução de custos com energia proveniente do vapor d'água; outra vantagem importante é o deslocamento do equilíbrio termodinâmico, pois como existe um consumo de hidrogênio na oxidação, a reação é deslocada aumentando a conversão do etilbenzeno em estireno, e conseqüentemente garantindo uma maior produtividade.

Um esquema simplificado das reações químicas envolvidas na desidrogenação do etilbenzeno seguida pela oxidação do hidrogênio é apresentado na Figura 2.2 (ROMATIER et al., 1992):

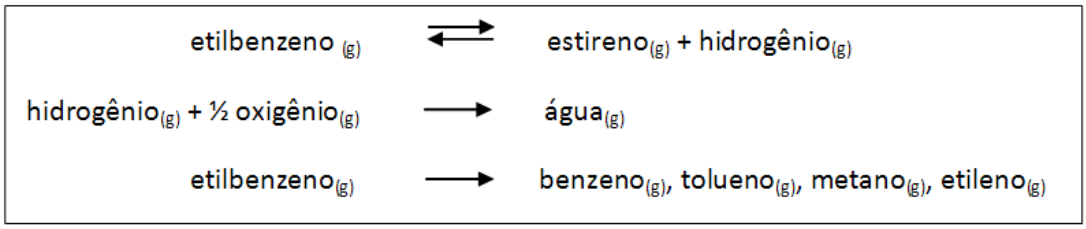

Figura 2.2 – Esquema das reações para a desidrogenação do etilbenzeno seguida por uma oxidação do H2.

Fonte: Adaptado de Romatier et al., (1992)

Para esse tipo de desidrogenação podem ser utilizados dois catalisadores específicos, um para a desidrogenação do etilbenzeno e outro para a oxidação do hidrogênio, ou apenas um catalisador multifuncional.

As restrições para esse tipo de processo são que os catalisadores devem ser estáveis e que não sejam envenenados na presença de vapor. E ainda, mesmo que se consiga deslocar o equilíbrio termodinâmico através do consumo do hidrogênio, usualmente são empregados reatores em série o que faz com que seja necessário um espaço maior disponível no layout da planta.

2.2.2 Processo 2 – Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno

A desidrogenação oxidativa é uma das três formas sugeridas como alternativa para obtenção de estireno a partir do etilbenzeno, conforme mencionado por Cavani e Trifirò (1995). Para esse tipo de desidrogenação uma reação fortemente exotérmica é usada:

$$C_6H_5C_2H_5 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_6H_5C_2H_3 + H_20 \qquad (\Delta H^0_{298} = \text{-}29{,}7 \text{ kcal/mol});$$

O intuito dessa rota de desidrogenação é diminuir os custos de obtenção do estireno a partir de um aumento de sua conversão através do uso de catalisadores específicos. A partir disto diminuir a quantidade necessária da razão de vapor S/O para o fornecimento de energia da reação, evitando assim custos, e conseqüentemente garantindo seletividades mais altas, o

que em conjunto com o aumento da conversão proporcionará maiores produtividades de estireno.

Belomestnykh et al. (1992) reportaram uma reação modelo, onde as reações paralelas ocorrem por craqueamento e por reações de inserção de oxigênio no etilbenzeno e estireno. Essas reações podem ser observadas em sua rota de acordo com a Figura 2.3:

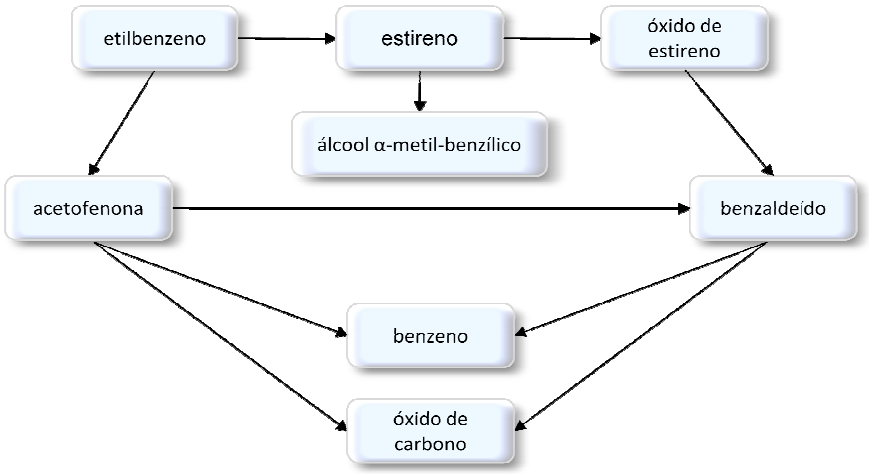

Figura 2.3 – Esquema das reações para a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.

Fonte: Adaptado de Belomestnykh et al. (1992)

Esses dois processos apresentados nos itens 2.2.1 e 2.2.2 não serão aqui detalhados, pois a ideia aqui é apenas apresentar sucintamente as possíveis formas de obtenção de estireno a partir do etilbenzeno apenas para fins de conhecimento e não com o intuito de serem aprofundadas em maiores detalhes.

O próximo item 2.2.3 apresentará a forma de obtenção de etilbenzeno que se pretende estudar neste trabalho, que é a terceira forma aqui apresentada para a obtenção do estireno a partir do etilbenzeno, que é usando reatores com membranas.

2.2.3 Processo 3 – Reatores com Membrana

Nas últimas décadas a busca por melhores desempenhos visando aumentar os lucros das empresas tem sido uma constante. Dentro desta visão, qualquer ganho considerável na produtividade de determinado produto, de forma que os custos compensassem ou até mesmo processos onde através de novas tecnologias se conseguisse reduzir custos e aumentar a

produtividade sempre estiveram na mira de qualquer indústria, um exemplo disso foi o surgimento de novas configurações de reatores químicos, os quais vêm ganhando atenção dos meios acadêmico e industrial. Nesse contexto desenvolveram-se reatores químicos, nos quais ocorrem reações químicas combinadas com processos de separação de seus produtos, onde emprego de membranas associadas a eles caracteriza uma classe de reatores denominados multifuncionais, ou seja, esses reatores além de efetuarem as reações químicas também exercem a função de separar um ou mais componentes do retentato. O principal uso deste tipo de reator está em sistemas de reações contendo hidrogênio (e.g., reações de hidrogenação/desidrogenação) ou oxigênio (e.g., síntese de compostos oxiorgânicos) (KUMAR et al., 2006).

Nesses reatores, para as reações limitadas pelo equilíbrio termodinâmico (e.g., a maioria das reações de desidrogenação) a remoção dos produtos por um reator de membrana pode melhorar a conversão além do equilíbrio termodinâmico e a reação pode tornar-se limitada apenas pela cinética associada ao sistema de reação e ao catalisador (SHE, HAN e MA, 2001).

Existem várias disposições para um reator de membrana, sendo o conceito mais comum o da remoção seletiva dos produtos do meio reacional, alterando o equilíbrio termodinâmico e visando cessar reações paralelas. Noutra maneira, somente reagentes específicos são fornecidos ao meio reacional através da membrana. E uma terceira forma refere-se a reagentes procedentes de correntes diferentes, os quais criam uma interface situada numa membrana onde ocorrem as reações químicas (DITTMEYER, HÖLLEIN e DAUB, 2001).

Para o caso da remoção do hidrogênio do meio reacional, existem diferentes formas de criar uma força motriz para deslocá-lo:

- Fazer com que o lado do permeado esteja sob vácuo, fazendo com que o hidrogênio seja obtido puro no outro lado da membrana;

- Fazer com que o hidrogênio seja consumido no outro lado da membrana de forma a diminuir a sua pressão parcial do lado do permeado;

- Utilizar um gás de arraste inerte o qual removerá o hidrogênio do permeado garantindo assim que se estabeleça uma diferença de potencial químico entre ambos os lados da membrana.

Essas são formas de remoção o hidrogênio do retentato de um reator, segundo Itoh (1995), utilizando uma membrana de paládio. Todos esses métodos almejam reduzir a pressão parcial do hidrogênio no permeado a fim de criar um gradiente de pressão parcial do hidrogênio, assim a principal vantagem de um reator com membrana é deslocar o equilíbrio termodinâmico visando aumentar a conversão do reagente.

Quanto à configuração do reator, para o local onde ocorrerá a remoção dos produtos desejados do meio reacional, dois arranjos típicos podem ser utilizados:

- Um módulo de membrana é conectado depois de um reator de leito fixo convencional, após a reação ter atingido a conversão de equilíbrio (também conhecido como sistema híbrido);

- A reação ocorre completamente em um reator com membrana (reator multifuncional).

No que se referem à disposição dos catalisadores para reatores com membrana, duas configurações são elaboradas: o uso de um reator com uma membrana catalítica (RMC) e um reator com membrana inerte (RCMI). A Figura 2.4 mostra essas duas configurações:

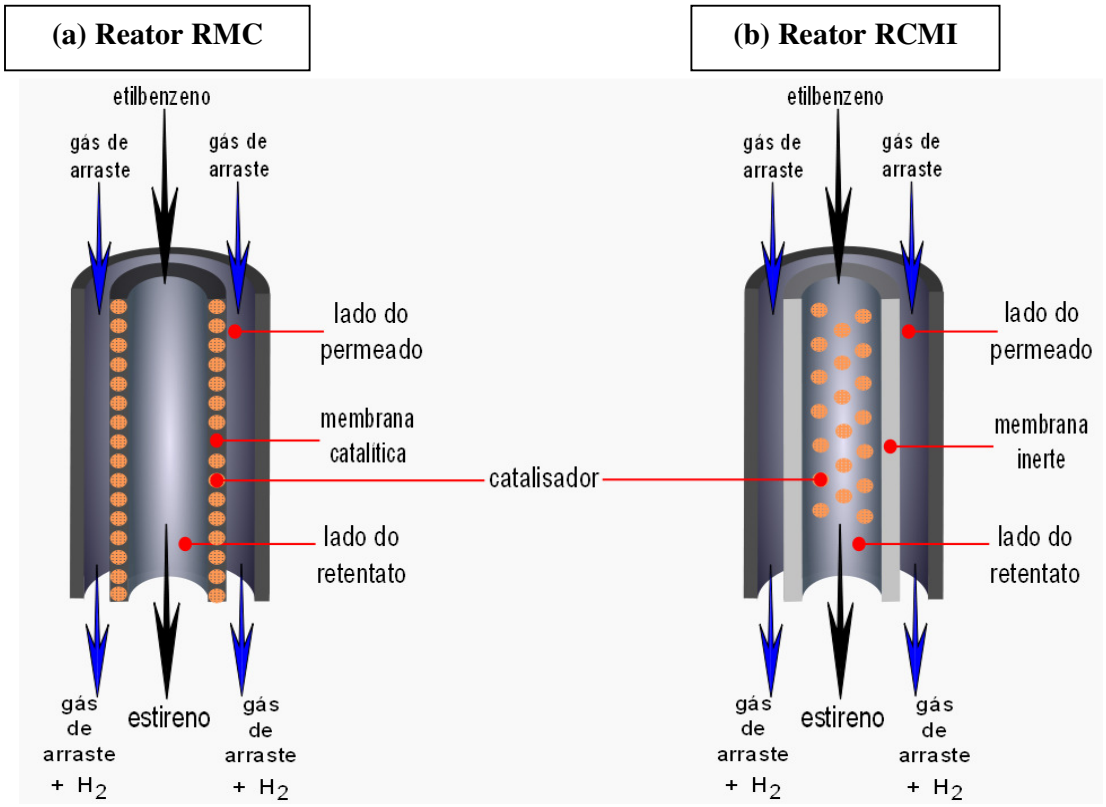

Figura 2.4 – Configurações de (a) um reator RMC e (b) um reator RCMI.

Um reator do tipo RMC contém uma membrana impregnada com componentes catalíticos ativos ou o material do qual é feita a membrana já é o próprio catalisador enquanto um reator RCMI possui partículas de catalisador preenchidas no lado da alimentação do reator e a membrana inerte constitui a parede do reator que efetua a separação seletiva.

Em um exemplo de desidrogenação de etilbenzeno, o trabalho experimental para um reator com membrana utilizando catalisadores de Fe/K/V/Li/Cr/O, à temperatura de 625º C e com velocidade espacial líquida de 0,65 h^{-1}, alcançou uma conversão de 65% e uma seletividade de 94%, enquanto para o mesmo processo porém sem a membrana, a conversão foi de somente 50,7% (BITTER, 1986).

De acordo com Hermann, Quicker e Dittmeyer (1997), dentre as configurações características para reatores de leito fixo catalítico, a localização do catalisador pode ser ou (a) dentro do tubo, ou (b) no casco do reator. A Figura 2.5 mostra essas duas possíveis configurações:

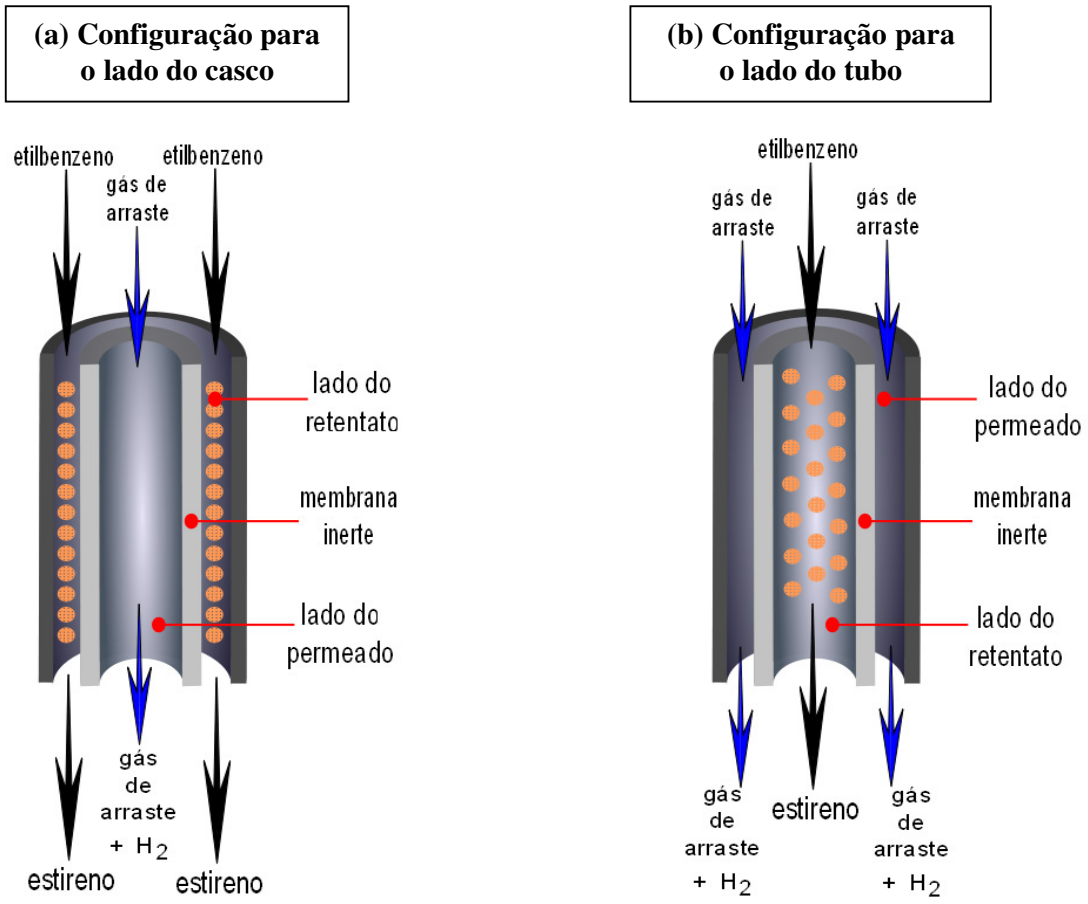

Figura 2.5 – Esquema das configuração do reator quanto ao local do catalisador.

2.2.4 Status dos diferentes processos mencionados

A fim de se ter uma visão global das diferentes tecnologias mencionadas acima será apresentada a Tabela 2.2, a qual mostrará as performances de cada processo:

Tabela 2.2 – Comparação entre diferentes métodos de síntese de estireno a partir do etilbenzeno

Configuração	Conversão (%)	Seletividade (%)	T (ºC)	Catalisador	Status
Desidrogenação	60-65	90	600-650	Fe/K/Cr/O	industrial
Desidrogenação e Oxidação do H_2	80	90	-	Tecnologia SMART	disponível comercialmente
Desidrogenação Oxidativa	76	90	605	Fosfato de Ce	pesquisa
Desidrogenação Oxidativa	80	90	350	Peneira molecular de carbono	pesquisa
Desidrogenação Oxidativa	72	90	480	V/Mg/O	pesquisa
Reator com membrana	65	94	625	Fe/K/V/Li/Cr/O	pesquisa

Fonte: Adaptado de Cavani e Trifirò (1995).

Conforme apresentado na Tabela 2.2 a desidrogenação comum é o único processo comumente empregado em nível industrial, porém o valor da conversão informado refere-se à conversão final de uma série de reatores, e não à apenas um reator como o modelado neste trabalho. Pois, para esse processo na indústria, os sistemas envolvendo reatores adiabáticos, normalmente consistem em unidades de dois ou três reatores ligados em série, segundo James e Castor (1994). Mesmo que um grupo de reatores em série consiga atingir uma conversão entre 60-65 %, isso custa um grande espaço no layout da fábrica, o que não seria um problema para o caso de um reator multifuncional como o aqui estudado.

A tecnologia SMART já estava comercialmente disponível em 1995, mas até a data de publicação do trabalho de Cavani e Trifirò (1995) ela não havia sido encontrada em aplicações industriais. Os demais métodos foram encontrados apenas em nível de pesquisa.

Atualmente, segundo informado no site da Chemsystems (NEXANT, 2009), que é uma das empresas produtoras de estireno com filiais nos Estados Unidos, Europa e Ásia, existem duas principais formas de produção de estireno. A principal delas continua sendo a desidrogenação convencional do etilbenzeno. Como processo alternativo é mencionado o processo POSM (*Propylene Oxide/Styrene Monomer*) o qual está ficando em evidência já que o estireno obtido é um subproduto. Nessa rota, já em utilização pelas empresas Arco, Shell e Repsol, obtêm-se 2,5 toneladas de estireno para cada 1 tonelada de óxido de propeno, porém menos de 10% da oferta mundial de estireno é oriunda desse processo (MONTENEGRO e SERFATY, 2002).

Tendo em vista que a produção de estireno continua sendo predominantemente feita via desidrogenação do etilbenzeno, este trabalho seguirá esta rota em sua modelagem. No entanto será feito baseando-se em uma desidrogenação ocorrendo em um reator com membrana.

2.3 Modelo cinético

Sheel e Crowe (1969) propuseram um modelo cinético para a desidrogenação do etilbenzeno, onde consideraram seis reações, sendo que a reação principal constava da conversão do etilbenzeno em estireno e hidrogênio seguida de outras cinco reações secundárias; este modelo tem sido usado recentemente, conforme o trabalho desenvolvido por Abo-Ghander et al., (2008), de acordo com as Equações 2-3.1 a 2-3.6:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \leftrightarrow C_6H_5CHCH_2 + H_2 \quad (2\text{-}3.1)$$

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4 \quad (2\text{-}3.2)$$

$$C_6H_5CH_2CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4 \quad (2\text{-}3.3)$$

$$2H_2O + C_2H_4 \rightarrow 2CO + 4H_2 \quad (2\text{-}3.4)$$

$$H_2O + CH_4 \rightarrow CO + 3H_2 \quad (2\text{-}3.5)$$

$$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (2\text{-}3.6)$$

A reação de desidrogenação do Etilbenzeno em estireno é acompanhada pela formação de subprodutos das reações paralelas formando benzeno, tolueno, etileno, metano e óxidos de carbono, conforme representada na Figura 2.6:

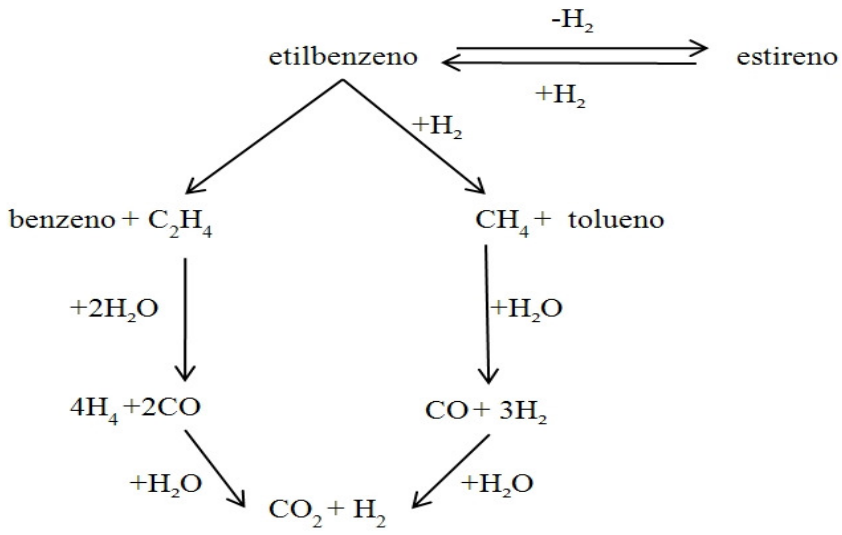

Figura 2.6 – Modelo cinético adotado na desidrogenação do etilbenzeno em estireno

Fonte: adaptado de Assabumrungrat et al. (2002).

2.4 Principais trabalhos desenvolvidos dentro do tema desta dissertação

Dentro dos diferentes projetos desenvolvidos sobre desidrogenação do etilbenzeno usando reatores com membrana é importante mencionar alguns trabalhos desenvolvidos.

Wu e Liu (1992) desenvolveram uma modelagem matemática para a desidrogenação do etilbenzeno considerando um reator com um leito catalítico seguido por um reator com uma membrana de cerâmica, simulando assim um sistema híbrido. Eles afirmaram que tanto a seletividade do estireno quanto a conversão do etilbenzeno se elevam, além de que a produtividade do estireno aumenta 5 % além do equilíbrio termodinâmico.

Cinco anos depois, Hermann, Quicker e Dittmeyer (1997) modelaram um reator de leito fixo, com o catalisador carregado no lado do tubo (retentato) e considerou uma membrana composta por três camadas, uma camada macroporosa (de PSS), uma camada microporosa e o filme de paládio. Além disso, eles simularam diferentes tamanhos para a camada de paládio e relatam que não houve grandes diferenças, pois, variando sua espessura de 1 a 50 µm a conversão do etilbenzeno caiu de 86,2 % para 80,7 %, respectivamente.

Outro trabalho importante ainda dentro desse contexto foi o trabalho experimental apresentado por She, Han e Ma (2001), o qual avaliou a desidrogenação do etilbenzeno em um reator de leito catalítico com uma membrana constituída de um suporte de PSS com 1,6 mm de espessura e diâmetro médio dos poros de 3 µm. A proteção contra difusão intermetálica foi uma oxidação nesse suporte PSS para posterior aplicação de paládio através de deposição autocatalítica. O reator por eles avaliado forneceu resultados 10 % mais altos para os valores da conversão do etilbenzeno do que em um reator de leito fixo convencional.

Kumar et al. (2006) desenvolveu um modelo, considerando a desidrogenação do etilbenzeno, para um reator tubular com membrana de paládio suportada em uma camada de cerâmica, onde o catalisador poderia ser usado no tubo ou no casco do reator, com variação na pressão, podendo operar sob condição isotérmica ou adiabática e considerou a existência de um filme de gás em ambos os lados da membrana. Para as temperaturas de 875 e 900 K as produtividades de estireno foram de 59,07 e 66,61 %, respectivamente.

Em 2008, Abo-Ghander et al. (2008), desenvolveu uma modelagem para um reator com membrana para a desidrogenação do etilbenzeno ocorrendo no casco do reator, com o detalhe de possuir outra reação ocorrendo no permeado, se tratava da hidrogenação do nitrobenzeno em anelina. Ele também considerou o modelo Pseudo-homogêneo que basicamente considera o catalisador e o fluido como uma fase homogênea (ABO-GHANDER, 2008).

O trabalho de Araújo (2007) merece destaque, pois modelou e simulou um reator semelhante ao modelado neste estudo, com a diferença de que o trabalho de Araújo (2007) não considerou a troca térmica transmembrana e possuía uma camada microporosa entre o suporte e camada permseletiva de paládio.

Esses trabalhos sejam feitos experimentalmente ou através de modelagens e simulações sobre a reação aqui estudada, testaram inúmeras configurações de reatores desse processo bem como os parâmetros cruciais e seu impacto em fatores como conversão do etilbenzeno e produtividade de estireno.

Portanto, este trabalho procura criar um modelo ainda não desenvolvido considerando um reator com uma membrana composta de uma camada macroporosa de aço inoxidável que servirá como suporte para um filme paládio. Considerando também a forma de remoção do hidrogênio do permeado através do arraste por gás inerte com N_2, além de levar em conta tanto a troca térmica como a mássica através da membrana.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

Para descrever este reator de leito fixo catalítico será considerado o modelo pseudo-homogêneo que, de acordo com Hill (1977), assume que o fluido dentro do elemento de volume associado a uma partícula ou grupo de partículas de catalisador pode ser caracterizado por uma dada temperatura total, pressão, composição e que essas quantidades variam continuamente com a posição no reator. Na prática significa que não há resistência à transferência de massa no interior do catalisador.

Conforme indicamos na revisão bibliográfica, existem três formas de estabelecer um gradiente de potencial químico através da membrana. A utilização de uma reação química no permeado exigiria o conhecimento de outra cinética química além de gastos com reagentes. Já a aplicação de baixa pressão no lado do permeado é útil somente nos processos a altas pressões. No caso do processo de desidrogenação do etilbenzeno, que acontece a pressão próxima da atmosférica, o estabelecimento de uma elevada pressão transmembrana implica na aplicação de vácuo no lado permeado, o que origina um aumento considerado do custo associado ao processo. Uma opção mais rentável de remoção do hidrogênio permeado através da membrana é o arraste por inerte. Neste trabalho nitrogênio (N_2) será utilizado como gás de arraste inerte no permeado.

As etapas feitas pelo programa estão estruturadas de forma a realizar os cálculos primeiramente no sentido axial, em ambos os lados do reator, ou seja, no retentato e no permeado, e sequencialmente realizar os cálculos no sentido radial, ou seja, na membrana.

Como os objetivos deste trabalho são modelar e simular um reator de membrana, conforme mencionado anteriormente, o modelo de configuração de reator escolhido é o modelo RCMI com o catalisador carregado no tubo. Além disso, o sistema será considerado adiabático com as vizinhanças do reator.

Quanto à membrana utilizada nesta modelagem, será considerado o uso de uma membrana permseletiva ao hidrogênio que será constituída por um filme de paládio, elemento este que permite que apenas o hidrogênio permeie. O paládio será suportado em aço inoxidável garantindo assim maior resistência física no processo da desidrogenação do etilbenzeno, conforme discutido na Revisão Bibliográfica. Para facilitar o entendimento, a Figura 3.1 visa elucidar o reator que se deseja modelar em detalhes assim como a Figura 3.2 visa apresentar uma visão das dimensões do reator:

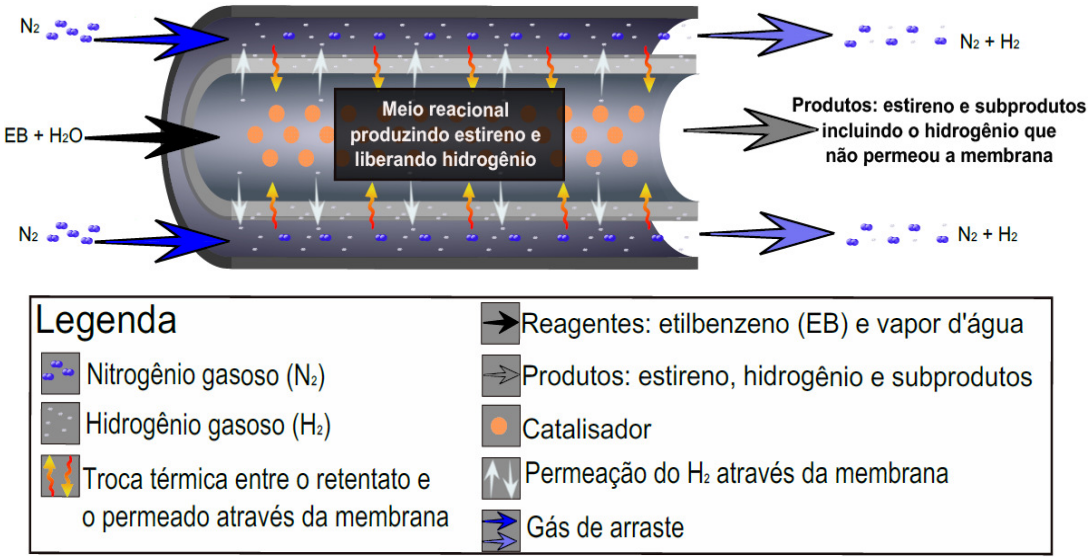

Figura 3.1 – Representação do reator que se deseja modelar neste trabalho.

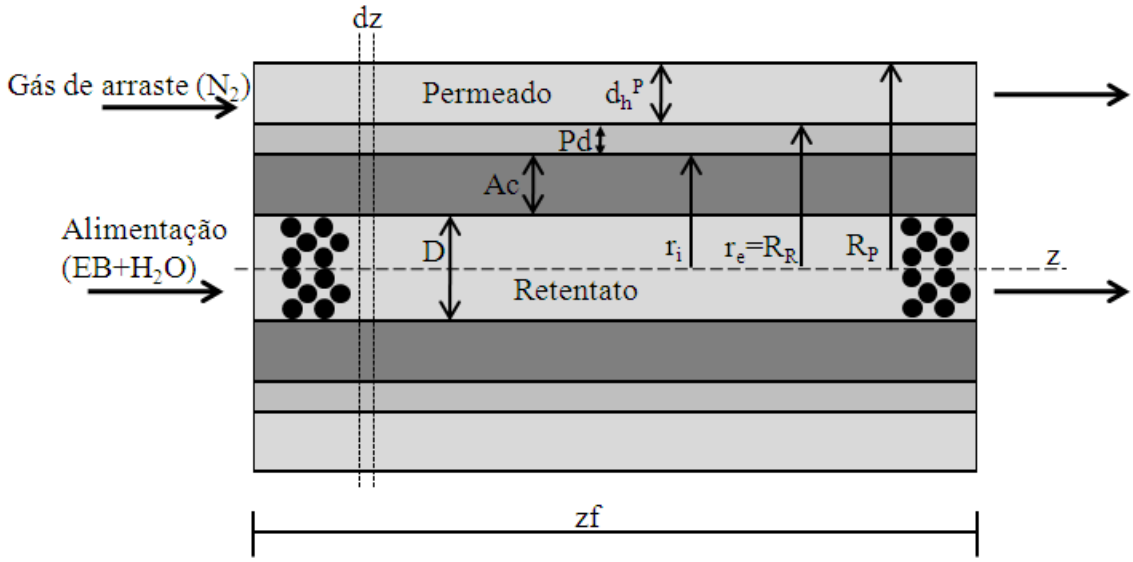

Figura 3.2 – Dimensões do Reator com membrana modelado.

3.1 Considerações

As equações deste sistema modelado levam em conta as seguintes considerações:

- As equações tanto no retentato quanto no permeado são consideradas sob condições de estado estacionário;

- Existência apenas do fluxo de hidrogênio através da membrana;

- É levada em consideração a existência de um filme de gás estagnado em ambos os lados da membrana;

- A temperatura não é considerada constante na membrana, mas sim calculada;

- Em ambos os lados do reator, retentato e permeado, o comportamento do gás no seio da fase gasosa é considerado ideal;

- No retentato é considerado um escoamento empistonado enquanto que no permeado o escoamento é laminar e é descrito pela equação de Hagen- Poiseuille;

- Fluxo no permeado é co-corrente;

- O suporte de PSS será considerado oxidado, o que não influenciará nos cálculos;

- As dispersões mássica e térmica no sentido axial são desprezadas;

- A espessura das membranas é muito menor que o diâmetro do reator, de modo que as equações no sentido radial serão descritas em coordenadas cartesianas (eixo r);

- Qualquer termo que nas equações representasse um gradiente de pressão na membrana foi desprezado.

3.2 Cálculos Axiais

Os cálculos desenvolvidos no sentido axial servem como base para todos os demais cálculos efetuados radialmente, pois seus resultados são utilizados como as condições iniciais para os cálculos na membrana. A resolução dos cálculos radiais está mais bem detalhada no item 3.3 deste trabalho.

3.2.1 Temperatura

A temperatura dentro do reator foi calculada, primeiramente, no sentido axial. O sistema foi considerado sem desenvolver troca térmica com o exterior do reator, porém com troca térmica entre ambos os lados (retentato e permeado). Os cálculos efetuados para a temperatura em ambos os lados da membrana estão mais bem detalhados nos itens 3.2.1.1 e 3.2.1.2.

3.2.1.1 Temperatura no retentato

Como o sistema foi considerado adiabático em relação à parte externa do reator, mas com troca térmica na membrana, a equação que descreve a temperatura ao longo do eixo do reator, no retentato é:

$$\frac{dT^R}{dz} = \frac{\sum_j (\Delta H_j \, r_j) \; A_R \, \rho_b + FlxQ \, \pi \; D}{\dot{n}^{\,R}_{tot} \, Cp^R_m} \qquad (3-2.1)$$

A Equação 3-2.1 representa a variação da temperatura no retentato em função do comprimento z do reator. O primeiro termo do numerador refere-se à variação de T_R que depende das reações químicas no seio da fase gasosa, em que ΔH_j representa as entalpias das reações e r_j é as taxas de cada reação j, ambas calculadas no Apêndice A. A_R é a área da seção transversal do reator e ρ_b é a densidade do leito catalítico.

Já o segundo termo do numerador refere-se ao calor trocado com o permeado através do fluxo térmico FlxQ entre os dois lados da membrana, sendo D o diâmetro do tubo do reator, $\dot{n}^{\,R}_{tot}$ é a vazão molar total no retentato e Cp^R_m é a capacidade calorífica média do retentato que é calculada no Apêndice A.

3.2.1.2 Temperatura no permeado

Para se calcular a temperatura no permeado, utilizou-se a Equação 3-2.2:

$$\frac{dT^P}{dz} = \frac{-FlxQ \, \pi \; D}{\dot{n}^{\,P}_{tot} \, Cp^P_m} \qquad (3-2.2)$$

Como pode ser visto na Equação 3-2.2, a variação da temperatura no permeado só depende do fluxo térmico FlxQ que é trocado com o retentato através da membrana, uma vez que não há reação química entre o hidrogênio que a permeou e o nitrogênio do gás de arraste.

3.2.2 Pressão

A queda de pressão será descrita axialmente em ambos os lados do reator, tanto no retentato quanto no permeado, sendo cada uma delas descritas nos itens 3.2.2.1 e 3.2.2.2.

3.2.2.1 Pressão no retentato

Para o cálculo da queda de pressão no lado do tubo, ou seja, no retentato será utilizada a equação de Ergun, que segundo Wu e Liu (1992) é aplicada para reatores tubulares de leito fixo:

$$\frac{dP^R}{dz} = -150\,\frac{\eta^R \nu}{d_c^2}\,\frac{(1-\epsilon_b)^2}{{\epsilon_b}^3} - 1{,}75\,\frac{\rho \nu^2}{d_c}\,\frac{(1-\epsilon_b)}{{\epsilon_b}^3} \qquad (3-2.3)$$

3.2.2.2 Pressão no permeado

Para o cálculo da queda de pressão no permeado (o lado do casco), será utilizada a equação de Hagen-Poiseuille modificada (WU e LIU, 1992):

$$\frac{dP^P}{dz} = \frac{-8\,\eta^P \nu \ln(R_R/R_P)}{[\ln(R_R/R_P).(R_P^2 + R_R^2)] + (R_P^2 - R_R^2)} \qquad (3-2.4)$$

Os termos η^R e η^P são as viscosidades das misturas gasosas no retentato e no permeado, respectivamente, e seus cálculos são apresentados no Apêndice A.

3.2.3 Vazão molar

A vazão molar assim como nos cálculos da temperatura e pressão será dividida em duas partes, os itens 3.2.3.1 e 3.2.3.2 para descrever a vazão molar dos componentes no lado do retentato e do permeado, respectivamente.

3.2.3.1 Vazão molar no retentato

Aqui será apresentada a Equação 3-2.5 para representar a vazão molar individual dos componentes no seio da mistura da desidrogenação do etilbenzeno em estireno.

$$\frac{d\dot{n}_i^R}{dz} = A^R \rho_b \sum_{j=1}^{m} \upsilon_{ij} r_j \quad , i \neq H_2 \qquad (3-2.5)$$

A variação do número de mols das espécies *i* é controlada segundo Hermann, Quicker e Dittmeyer (1997) pela cinética da reação. Como neste trabalho foi desconsiderada a existência dos fluxos das demais espécies da mistura gasosa do retentato, exceto o hidrogênio, a variação do número de mols para o caso do hidrogênio é controlada pela cinética da reação e pela taxa de transporte dos componentes através da membrana, conforme a Equação 3-2.6:

$$\frac{d\dot{n}_{H_2}^R}{dz} = A^R \rho_b \sum_{j=1}^{m} \upsilon_{H_2 j}\, r_j - \pi D J_{H_2} \qquad (3-2.6)$$

3.2.3.2 Vazão molar no retentato

No lado do permeado (no casco, onde ocorre o arraste por gás inerte) o mesmo tipo de equação do item 3.2.3.1 descreve o sistema, porém como o processo modelado utiliza o arraste por gás inerte, o termo da reação é descartado, assim a equação que descreve a vazão molar no retentato para o hidrogênio é:

$$\frac{d\dot{n}_{H_2}^P}{dz} = \pi D J_{H_2} \qquad (3-2.7)$$

3.3 Cálculos Radiais

Como os cálculos radiais dependem dos resultados dos cálculos axiais, todas as equações de alguma forma estarão ligados com as condições iniciais fornecidas pelo item 3.2.

3.3.1 Fluxo mássico na membrana

Para o fluxo de massa dos componentes através da membrana, as etapas de cálculo foram divididas de acordo com cada parte da membrana, onde cada uma delas envolve um mecanismo diferente. Considerando que no lado do tubo, entre o seio da fase gasosa e a membrana haja um filme de gás estagnado; que logo depois desse filme comece a membrana em si, mais precisamente o suporte de PSS dela, seguida pela camada de paládio e que após esta camada haja novamente um filme de gás estagnado entre o metal e o seio da fase gasosa do lado do gás de arraste, totalizando assim quatro regiões distintas. Para cada uma dessas regiões, os mecanismos de permeação dos componentes são descritos detalhadamente nos tópicos deste item.

3.3.1.1 Filme de gás estagnado

Para o transporte mássico radial será considerada a existência de um filme de gás estagnado antes e depois da membrana, ou seja, tanto no lado da reação quanto no lado do permeado. A difusão multicomponente através desse filme será descrita pela equação de Maxwell-Stefan (DECKMAN et al., 1995):

$$\frac{dy_i}{dr} = \frac{\boldsymbol{\mathcal{R}}\, T^k}{P^k} \sum_{j=1}^{n} \frac{J_j y_i - y_j J_i}{D_{ij}^k} \,, k = R, P \qquad (3-3.1)$$

Sendo que a temperatura e pressão serão consideradas constantes no filme. A espessura do filme de gás estagnado δ será estimada pela Equação 3-3.2 (King, 1980):

$$\delta^k = \frac{{d_h}^k}{3{,}65 + \dfrac{0{,}0668\left(\dfrac{{d_h}^k}{z}\right)\left(\dfrac{{d_h}^k.\nu^k}{D_m^k}\right)}{1 + 0{,}04\left[\left(\dfrac{{d_h}^k}{z}\right)\left(\dfrac{{d_h}^k.\nu^k}{D_m^k}\right)\right]^{2/3}}} \quad , k = R, P \qquad (3-3.2)$$

Esta espessura será empregada nos cálculos envolvendo as diferenças finitas que serão utilizadas no método de Newton-Raphson no item 3.4.2. Além disso o valor para a espessura dos filmes de gás estagnado em ambos os lados da membrana será apresentado nos resultados como forma de analisar a coerência dos dados fornecidos pelo programa, ou seja, se a espessura do filme é calculada dentro das dimensões do reator.

3.3.1.2 Suporte macroporoso

Para descrever a difusão multicomponente das substâncias após terem passado pelo filme, conforme a difusão efetiva de Knudsen, e seu escoamento viscoso através do suporte macroporoso, o modelo Dusty Gas é aplicado. Este modelo inclui a formulação de Maxwell-Stefan e leva em conta a difusão de Knudsen. Ele assume que os poros os quais as espécies encontrarão (no caso, os poros da membrana) são como moléculas gigantes (poeira, no inglês *dusty*) que se distribuem uniformemente no espaço, além dessas moléculas gigantes serem consideradas espécies falsas na mistura (SUWANWARANGKUL et al., 2003). A forma geral do modelo Dusty Gas é:

$$\frac{dy_i}{dr} = \frac{\boldsymbol{\mathcal{R}}\, T^R}{P}\left(\sum_{j=1}^{n}\frac{J_j y_i - y_j J_i}{(\varepsilon/\tau)D_{ij}^R} - \frac{J_i}{D_{iK}^e}\right) \qquad (3-3.3)$$

Sendo o termo D^e_{iK} da Equação 3-3.3 é a difusividade efetiva de Knudsen, que segundo Sloot et al. (1992) é representado pela Equação 3-3.4:

$$D_{ik}^e = \frac{\varepsilon}{\tau}\frac{d_p}{3}\sqrt{\frac{8\boldsymbol{\mathcal{R}}\, T}{\pi\, M_i}} \qquad (3-3.4)$$

3.3.1.3 Camada de metal denso

Para descrever o fluxo de hidrogênio gasoso H_2 permeando através do filme de metal denso será usada a Lei de Sieverts para descrevê-lo, assim o fluxo de H_2 será (SHU et al., 1991):

$$J_{H_2} = D_S \frac{1}{Pd}\left(\sqrt{p_{H_2}^R} - \sqrt{p_{H_2}^P}\right) \qquad (3-3.5)$$

O termo D_S da Equação 3-2.5 refere-se à difusividade do hidrogênio, D_{H2}, e à concentração de hidrogênio dissolvido no metal, C_0, e de acordo com Abdalla e Elnashaie (1994) é:

$$D_S = \frac{D_{H_2}\, C_0}{\ln(r_e/r_i)\sqrt{P_0}} \qquad (3-3.6)$$

Sendo:

$$D_{H_2} = 2{,}30\,.\,10^{-7}.\,e^{(-21700/\mathcal{R}T)} \qquad (3-3.7)$$

e

$$C_0 = 3{,}03\,.\,10^{2}.\,T^{-1{,}0358} \qquad (3-3.8)$$

3.3.2 Fluxo térmico na membrana

Para a transferência de energia na membrana, o fluxo de calor FlxQ para o filme de gás estagnado entre o leito catalítico e a membrana será:

$$FlxQ = \frac{(T^P - T^R)}{RESIST} \qquad (3-3.9)$$

O denominador da Equação 3-3.9 representa a resistência térmica ao fluxo de calor no sentido radial e é expresso pela Equação 3-3.10:

$$RESIST = \frac{1}{h_R} + \frac{Ac}{k_{Ac}} + \frac{Pd}{k_{Pd}} + \frac{1}{h_P} \qquad (3-3.10)$$

O termo h_R é o coeficiente de transferência de calor entre o leito empacotado e a parede interna da membrana e foi determinado através de correlações empíricas, as quais posteriormente foram escolhidas, sendo a primeira delas a de Calderbank e Pogorski (1957):

$$\frac{h_R dc}{\lambda} = \left(\frac{dc\, G}{\eta \epsilon_b}\right)^{0,365} \qquad (3-3.11)$$

A variável λ representa a condutividade térmica do fluido e seu método de obtenção encontra-se em maiores detalhes no Apêndice A.

Também se testou a correlação para leitos empacotados de Jakob (1957):

$$\frac{h_R D}{\lambda} = f * D^{0.17} \left(\frac{dc\, G}{\eta}\right)^{0.83} N_{Pr} \qquad (3-3.12)$$

O termo f da Equação 3-3.12 é determinado em razão entre o diâmetro da partícula do catalisador e do diâmetro do tubo do leito do reator (JAKOB, 1957).

No Capítulo 4 foram testadas ambas as correlações a fim de analisar a influência da correlação escolhida sobre os resultados da simulação. Assim como para os valores de h_R foram testadas duas correlações, também para o coeficiente de transferência de calor h_P entre a parede externa da membrana e o seio da fase gasosa do permeado foram testadas duas correlações para posterior escolha.

Ambas as correlações para a determinação do coeficiente de transferência de calor entre o lado externo da membrana e o gás de arraste no permeado foram feitas baseando se no número de Nusselt, o qual está representado na Equação 3-3.13:

$$h_P = \frac{N_{Nu}\, \lambda}{d_h} \qquad (3-3.13)$$

O número de Nusselt para este caso, onde o arraste se dá no casco do tubo, ou seja, para o ânulo por onde escoa o gás de arraste, foi testado pela correlação de Chen, Hawkins e Solberg (1946) para escoamentos laminares verticais em ânulos:

$$N_{Nu} = 1{,}02 N_{Re}^{0,45} N_{Pr}^{0,5} \left(\frac{D}{z}\right)^{0,4} \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^{0,5} \left(\frac{\eta}{\eta_w}\right)^{0,14} N_{Gz}^{0,05} \qquad (3-3.14)$$

Outra correlação proposta como alternativa para se determinar o número de Nusselt foi a de Hausen (1959):

$$N_{Nu} = 3{,}66 + \frac{0{,}19{N_{Re}}^{0{,}8}}{1 + 0{,}117{N_{Gz}}^{0{,}468}} \left(\frac{\eta}{\eta_w}\right)^{0{,}14} \qquad (3-3.15)$$

Esta correlação de Hausen é aplicada para tubos horizontais e temperatura constante na parede da troca. Além de ser válida para a faixa do número de Graetz de $0{,}1 < N_{Gz} < 10^4$, sendo o termo $\left(\frac{\eta}{\eta_w}\right)^{0{,}14}$ será desprezado nos cálculos. Para $N_{Gz} > 100$ é indicada a correlação de Sieder e Tate (1936):

$$N_{Nu} = 1{,}86{N_{Gz}}^{1/3} \left(\frac{\eta}{\eta_w}\right)^{0{,}14} \qquad (3-3.16)$$

As correlações 3-3.15 e 3-3.16 são indicadas para escoamento no interior de tubos, mas ela pode ser aplicada para dutos não circulares, bastando para tal, substituir na correlação o diâmetro de tubo pelo diâmetro hidráulico.

3.3.3 Polarização da membrana

Polarização ocorre quando há um acúmulo de espécies não permeáveis na membrana devido à superfície da membrana e diminuição na performance da separação. Para isso será utilizado um coeficiente da polarização da concentração (CPC) que é definido segundo Caravella, Barbieri e Drioli (2009) conforme expresso pela Equação 3-3.14; os sobrescritos *m* e *b* representam na parede da membrana e no seio da fase gasosa, respectivamente:

$$CPC = 1 - \frac{\sqrt{p_{H_2}^{R_m}} - \sqrt{p_{H_2}^{P_m}}}{\sqrt{p_{H_2}^{R_b}} - \sqrt{p_{H_2}^{P_b}}} \qquad (3-3.14)$$

O coeficiente CPC assume valores entre 0 e 1, sendo 1 a completa polarização e 0 a não-polarização. Ele depende das propriedades da membrana e da dinâmica do fluido do sistema.

3.4 Métodos numéricos empregados

Os métodos numéricos empregados neste trabalho se distinguem de acordo com o sentido do cálculo a ser efetuado.

A linguagem de programação utilizada no desenvolvimento deste trabalho foi a linguagem FORTRAN devido à sua reconhecida aplicação no meio científico além de ser de fácil acesso.

3.4.1 Runge-Kutta-Gill

No sentido axial do reator, as equações que descrevem as variáveis que se desejam analisar são equações do tipo diferenciais ordinárias (equações do item 3.2, ao longo do eixo z). Portanto, dentre os métodos numéricos para resolução de equações diferenciais ordinárias, o escolhido foi o método numérico de Runge-Kutta-Gill, o qual é uma modificação do método de Runge-Kutta de 4ª ordem clássico. Esse método reorganiza o método de clássico de modo que os erros de arredondamento são reduzidos sensivelmente (BLUM, 1962).

O tamanho do passo é fundamental para a qualidade dos resultados, quanto menor o seu valor, maior a precisão dos resultados, mas maior será o esforço computacional. Após diversas execuções do programa, foi possível definir um passo fixo igual a 0,001 m. A diminuição deste valor não resultou em ganhos nos resultados.

3.4.2 Newton-Raphson

No sentido radial do reator as equações que descrevem as variáveis que se desejam analisar são equações do tipo diferenciais ordinárias e algébricas não lineares (equações do item 3.3, ao longo do eixo r). As equações diferenciais ordinárias foram transformadas em equações algébricas não lineares utilizando o método das diferenças finitas, resultando assim um sistema de equações não lineares. Para resolver sistemas de equações não lineares usa-se a versão multidimensional do método de Newton-Raphson, em que cada equação é escrita como uma expansão em série de Taylor, onde elas são organizadas de forma a representar um conjunto de equações lineares, sendo este conjunto de equações resolvido por eliminação de Gauss com pivotação de linha de acordo com o algoritmo apresentado em Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977). O método de Newton-Raphson necessitará de boas

estimativas iniciais para conseguir convergir e em geral as estimativas iniciais precisam ser obtidas por tentativa e erro e no conhecimento do sistema físico a ser modelado. Porém o método de Newton-Raphson independe da forma como as equações são formuladas, já que ele se baseia na derivada das funções para fazer uma estimativa de sua intersecção com o eixo das variáveis independentes. Assim o método de Newton-Raphson será escolhido para a resolução das equações não lineares desta modelagem (CHAPRA e CANALE, 2008).

O número de pontos utilizados no método de diferenças finitas foi analisado e definido como sendo 9 (3 para cada uma das camadas de gás estagnado e 3 para suporte macroporosa). Estudos anteriores mostram que o aumento no número de pontos não resultou em ganho de qualidade de resultados (Araújo, 2007). Isto se deve ao equacionamento, da maior resistência (camada densa) à transferência de massa, ser do tipo algébrico não linear.

Como os demais métodos de localização das raízes, segundo Chapra e Canale (2008), a Equação (3-4.1) pode ser usada como critério de convergência para o Método de Newton-Raphson:

$$\varepsilon_a = \frac{aproximação\ atual - aproximação\ anterior}{aproximação\ atual}.100 \qquad (3-4.1)$$

O termo ε_a é o erro relativo percentual, cujo qual foi fixado como tolerável para valores menores que 0,5%.

3.5 Diagrama de blocos do programa desenvolvido

O programa desenvolvido para este trabalho seguiu a sequencia apresentada na Figura 3.3. Nela o diagrama de blocos do processo indica que primeiramente são inseridas as condições de entrada do processo, especificações geométricas do reator bem como dados necessários para predição de propriedades físicas e de transporte dos componentes envolvidos no processo. Posteriormente é iniciado um bloco de repetição para os cálculos ao longo do comprimento z do reator. Dentro deste bloco de repetição axial são desenvolvidos os cálculos no sentido radial que, por sua vez, possui um comando de repetição para a convergência dos valores estimados e calculados pelo programa. Após a convergência o programa imprime os resultados parciais e retorna os cálculos no bloco de repetição para um novo z até atingir o final do reator, imprimindo os resultados finais.

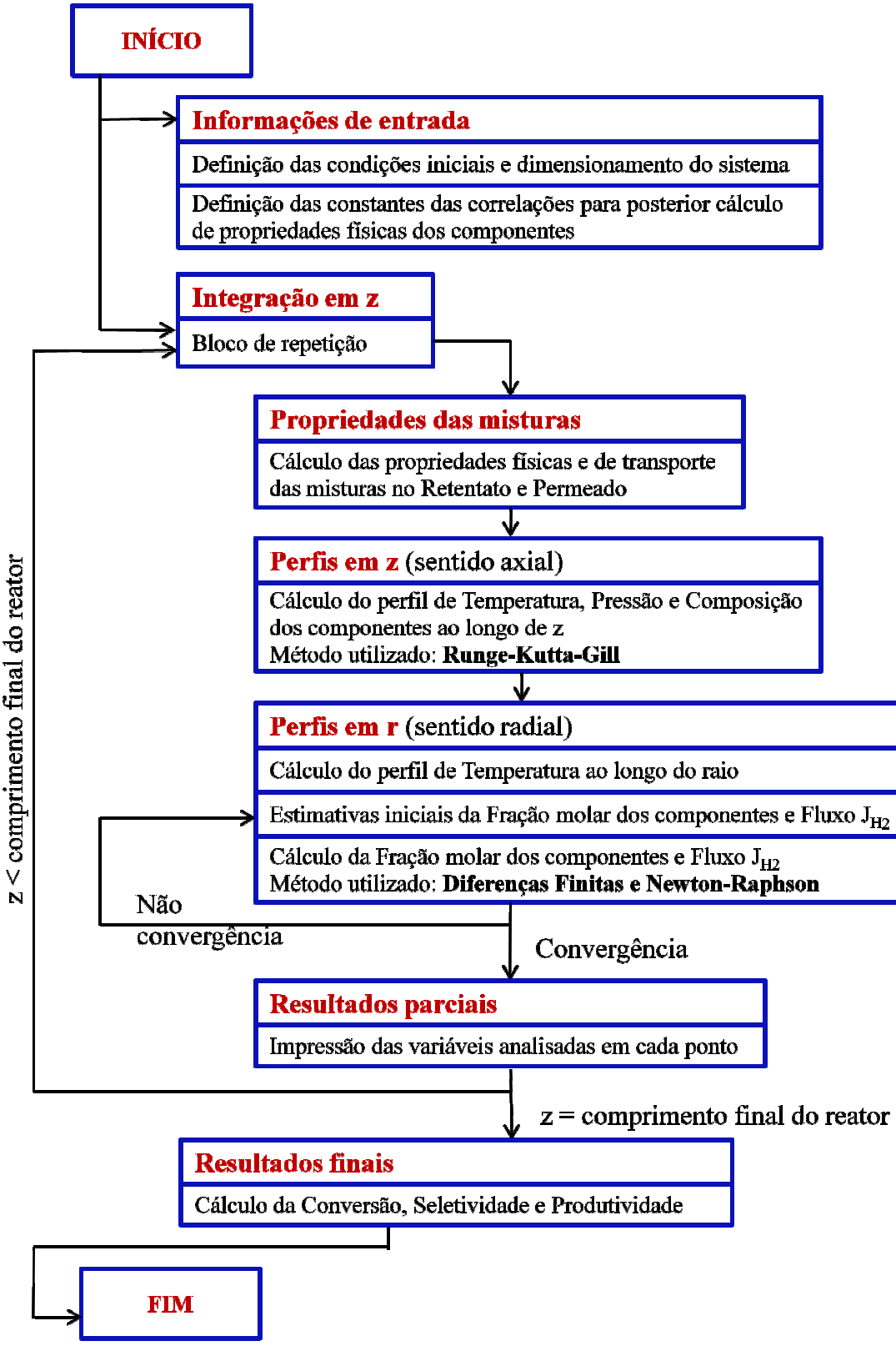

Figura 3.3 – Diagrama de blocos do programa desenvolvido para o reator com membrana com transferência de calor e massa

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do modelo matemático desenvolvido para a representação do processo de desidrogenação do etilbenzeno em um reator de leito fixo catalítico envolto por uma membrana permseletiva ao hidrogênio descrito no capítulo anterior, realizou-se a implementação de um aplicativo computacional, baseado em linguagem Fortran, utilizando-se o compilador do ambiente de programação disponibilizado pelo software Salford Plato v2.20.

Os resultados apresentados nesta parte do trabalho referem-se às simulações de operações feitas a partir do programa desenvolvido em Fortran para a modelagem de um reator de leito fixo catalítico envolto por uma membrana permseletiva ao hidrogênio.

As características do catalisador no leito catalítico empregadas neste trabalho foram utilizadas de acordo com as utilizadas por Hermann et al. (1997), com a fração de vazios no leito catalítico empacotado de 0,5; o tamanho das partículas do catalisador com diâmetro de 3 mm, e a massa específica do catalisador com 2150 kg/m^3.

Também foi considerado que o gás de arraste que escoou no lado do casco do reator – pois a reação se deu no lado do tubo – atravessava o permeado em co-corrente com a alimentação, sendo este gás de arraste o nitrogênio gasoso.

Para as dimensões do reator foi considerado que o reator tivesse 0,5 m de comprimento, que o diâmetro do tubo fosse de 2,54 cm e a distância entre a parede externa da membrana e o casco do reator com uma largura de 5 mm.

Foi considerado que a membrana tivesse o suporte de PSS com 1,6 mm, tendo este suporte um tamanho de poro de 3 μm e que a camada de paládio tivesse 20 μm.

Quanto às condições de operação do processo, considerou-se que sua velocidade espacial mássica horária (WHSV) tivesse 1h^{-1}, ou seja, que a quantidade em massa de alimentação fosse igual à massa de catalisador carregado no reator, e que essa quantidade fosse alimentada em 1hora, este valor varia comumente entre 1 h^{-1} e 2 h^{-1} segundo Quicker, Höllein e Dittmeyer (2000), para a desidrogenação do etilbenzeno.

A temperatura foi considerada como sendo de 893 K e que essa temperatura na alimentação do retentato fosse a mesma do gás de arraste que entra no permeado.

Foi definida uma variável denominada razão de arraste (Razão N_2/EB) como sendo a razão entre a vazão volumétrica de nitrogênio no casco e a vazão volumétrica de etilbenzeno alimentada, sendo ela considerada 200 para as condições padrão. A pressão padrão no retentato foi considerada igual a 250 kPa e no permeado de 110 kPa.

O último parâmetro que deve ser mencionado é a razão de S/O molar alimentada, que foi de 12.

Essas foram as condições e parâmetros padrão do processo e estão representadas na Tabela 4.1, podendo ser alteradas conforme a variável que se deseje analisar.

Tabela 4.1 – Condições e parâmetros padrão do processo estudado

Dimensões do reator	
Comprimento (zf)	0,5 m
Diâmetro do tubo (D)	2,54 cm
Diâmetro Hidráulico do permeado (d_h^P)	5 mm
Propriedades da membrana	
Porosidade do suporte (ε)	0,5
Poro do suporte PSS (dp)	3,0 μm
Tortuosidade do suporte (τ)	3
Espessura do suporte (Ac)	1,6 mm
Espessura da camada de Pd (Pd)	20 μm
Propriedades do catalisador	
Diâmetro do catalisador (dc)	3 mm
Massa específica do catalisador (ρc)	2150 kg/m^3
Fração de vazios no leito (εb)	0,5
Condições operacionais	
Temperatura de entrada (T)	893 K
Pressão no retentato (P^R)	250 kPa
Pressão no permeado (P^P)	110 kPa
S/O	12
Razão de arraste (Razão N_2/EB)	200
WHSV	1 h^{-1}

Fonte: Adaptado de Hermann et al. (1997)

4.1 Conversão, Seletividade e Produtividade

Uma das formas de se analisar os resultados fornecidos pelas simulações será analisando a conversão do etilbenzeno, a seletividade da reação em relação ao estireno e a produtividade (também conhecida como *rendimento*) de estireno, sendo que as fórmulas para a conversão, seletividade e produtividade, respectivamente, são:

$$CVS_{EB} = \frac{\dot{n}_{EB_i} - \dot{n}_{EB_f}}{\dot{n}_{EB_i}} \qquad (4-1.1)$$

$$SLT_{ST} = \frac{\dot{n}_{ST_f}}{\dot{n}_{EB_i} - \dot{n}_{EB_f}} \qquad (4-1.2)$$

$$PDT_{ST} = \frac{\dot{n}_{ST_f}}{\dot{n}_{EB_i}} \qquad (4-1.3)$$

Para as próximas análises, as Equações 4-1.1, 4-1.2 e 4-1.3 serão utilizadas como parâmetro para se comparar diferentes condições do processo da desidrogenação do etilbenzeno em estireno e também para diferentes configurações do reator.

4.2 Filme de gás estagnado

É importante aqui avaliar a espessura da camada de gás estagnado calculada pelo programa, pois ela é uma das partes utilizada para o cálculo da transferência de massa radialmente e deve ser coerente, não ultrapassando o diâmetro da própria tubulação em si, pois caso isso acontecesse os cálculos internos do programa estariam errados, gerando uma informação que na realidade não existiria. Tanto a espessura da camada de gás estagnado como o teste das correlações utilizadas para o cálculo do coeficiente de transferência de calor no filme de gás estagnado apresentado no item 4.3, ambos são de grande importância para a utilização dos resultados nos itens seguintes.

Essa camada estagnada depende da velocidade de escoamento do fluido no reator, assim como da geometria do reator e das condições do meio e é apresentada na Figura 4.1 para o retentato e na Figura 4.2 para o caso do permeado:

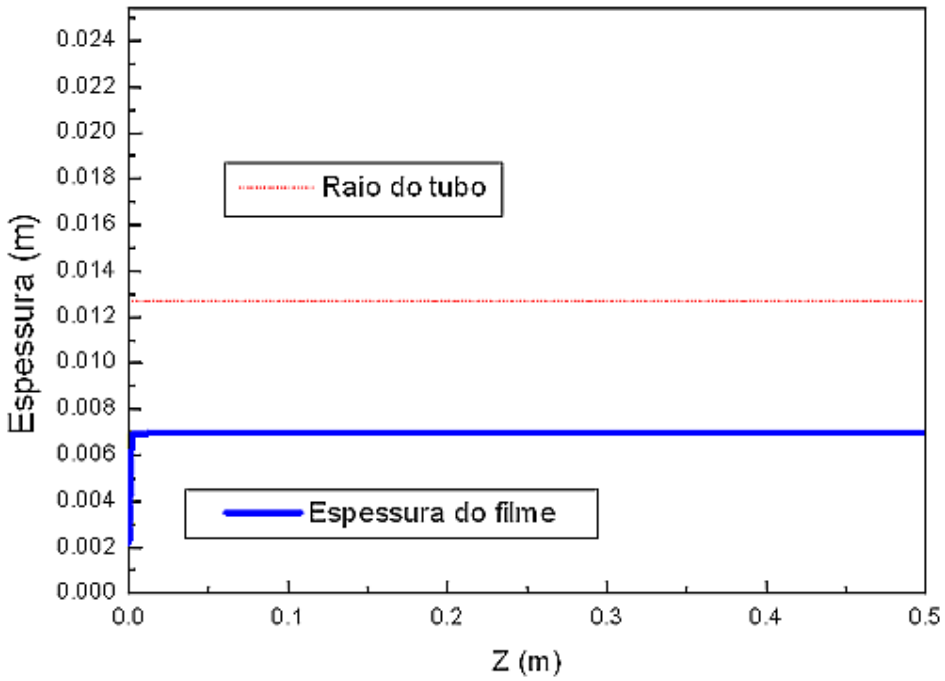

Figura 4.1 – Espessura da camada de gás estagnado no retentato

A espessura do filme de gás estagnado apresenta-se com um tamanho considerável em relação ao raio do tubo, conforme visto na Figura 4.1.

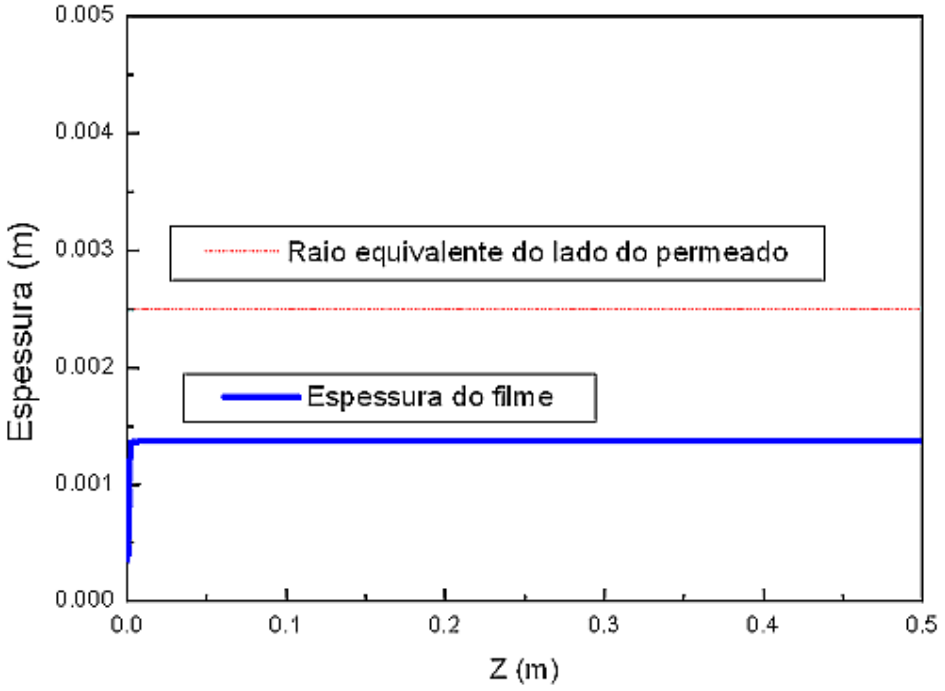

Figura 4.2 – Espessura da camada de gás estagnado no permeado

Assim como na Figura 4.1, na Figura 4.2 os valores para a espessura do filme de gás estagnado no lado do permeado mantiveram-se menores que a metade do diâmetro hidráulico, a espessura da camada de gás estagnado não resultou em nenhum valor matematicamente absurdo, como por exemplo possuir uma espessura maior que o diâmetro da seção, garantindo assim coerência nos cálculos.

O conhecimento do valor da espessura do filme de gás estagnado é necessário para os cálculos no sentido radial do reator.

4.3 Correlações usadas para troca térmica na membrana

Como mencionado no Capítulo 3, foram a principio escolhidas duas correlações para cada lado da membrana para se encontrar os valores dos coeficientes de transferência de calor. No lado do retentato foram testadas as correlações de Jakob e de Calderbank para leitos empacotados. A comparação entre essas correlações foi escolhida em termos de conversão e produtividade ao longo reator considerando o reator com membrana, sendo apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4:

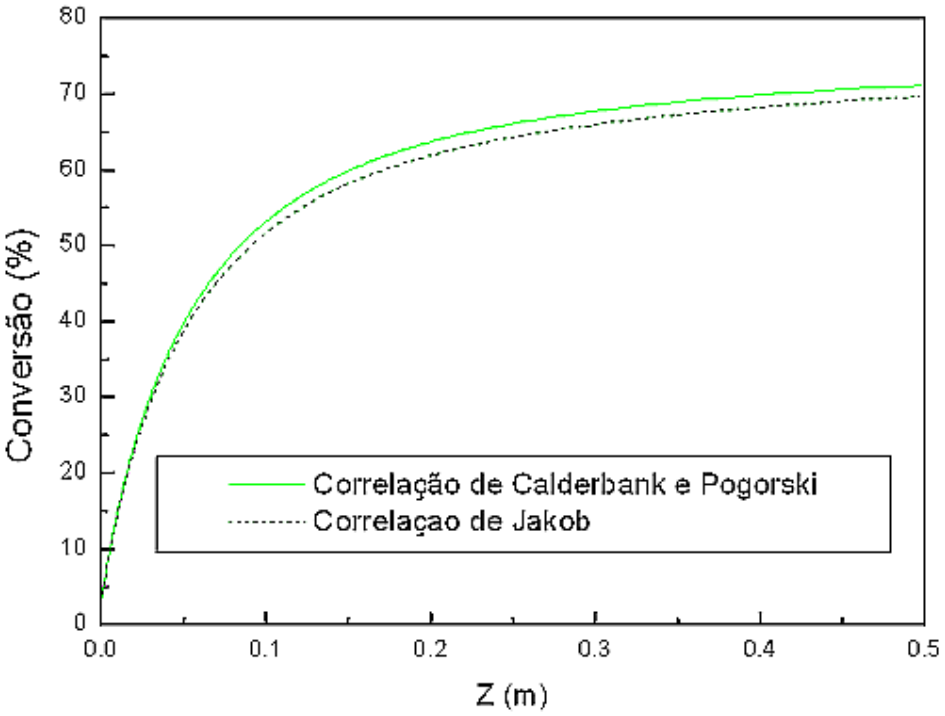

Figura 4.3 – Comparação para as correlações de h_R em termos de conversão no retentato

De acordo como as Figuras 4.3 e 4.4, para ambas as correlações os valores dos termos conversão e produtividade se mantiveram próximos, ficando com diferenças menores que 3,0 % entre si, tanto para conversão e produtividade.

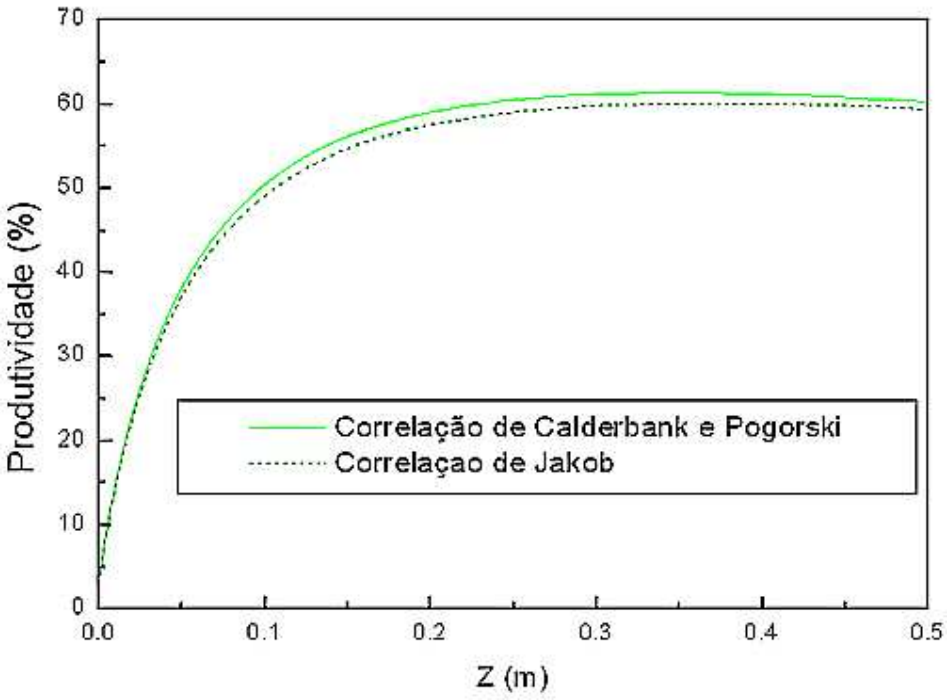

Figura 4.4 – Comparação para as correlações de h_R em termos de produtividade no retentato

Em relação ao coeficiente de transferência de calor h_P utilizado no filme de gás estagnado no lado do permeado, o programa foi executado uma vez para a correlação de Chen et. al. (1946) e outra para a correlação de Hausen (1959), onde os resultados para conversão e produtividade encontram-se na Figuras 4.5 e 4.6. Em relação à conversão, ambas as correlações apresentam um comportamento semelhante.

No início do reator, o emprego de ambas resulta em valores muito próximos para a conversão, no entanto à medida que o grau da reação endotérmica aumenta e começa a transferência de energia entre os lados da membrana a correlação de Hausen decai um pouco em relação à correlação de Chen. Do meio do reator até sua saída, as os valores para a conversão voltam a se aproximar fazendo que o valor da conversão para cada uma das correlações tenha uma diferença de 1 %.

Para a produtividade acontece o mesmo que na conversão, os valores inicialmente muito próximos começam a se afastar um do outro até que voltam a se aproximar novamente

onde no final do reator, independente da correlação usada, seja a correlação de Chen ou de Hausen, o valor da produtividade é praticamente o mesmo.

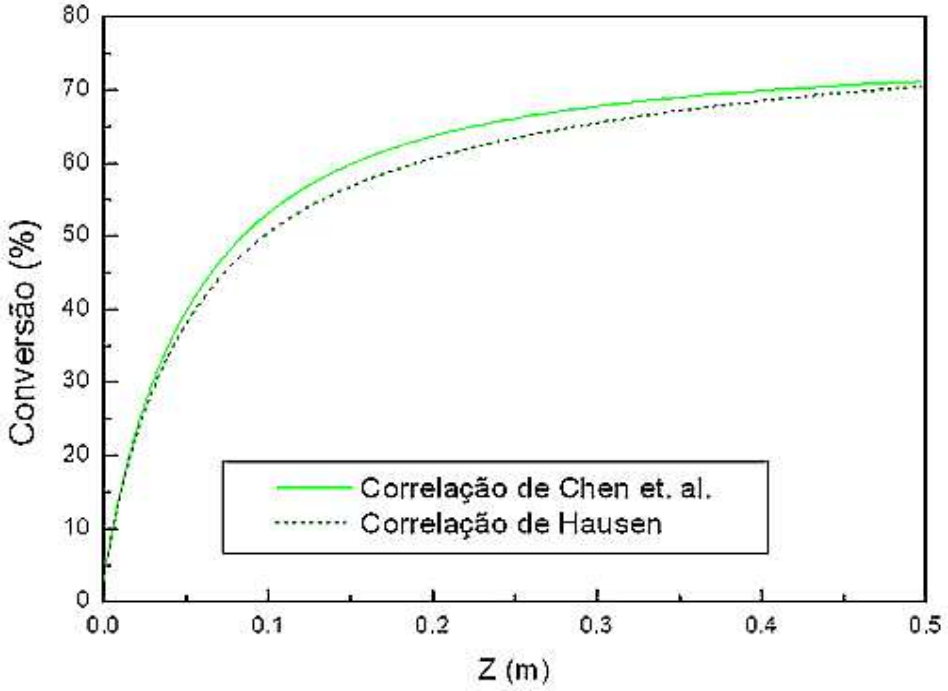

Figura 4.5 – Comparação para as correlações de h_P em termos de conversão no permeado

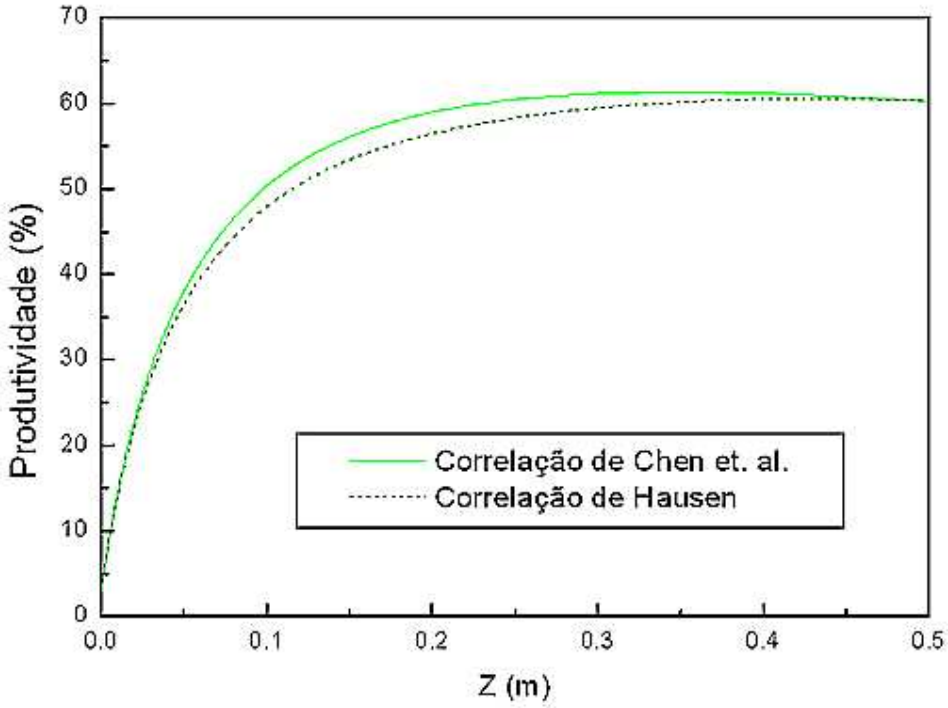

Figura 4.6 – Comparação para as correlações de h_P em termos de produtividade no permeado

Assim o uso de ambas as correlações para escoamento laminar resultou em valores finais praticamente iguais, portanto a correlação escolhida foi a de Chen por ser específica para ânulos e a de Calderbank e Pogorski por ser mais conhecida e empregada nos softwares comerciais tais como Aspen.

4.4 Temperatura

A temperatura ao longo do comprimento do reator, no lado do retentato, deveria diminuir constantemente até a saída do reator caso não houvesse troca térmica com o lado do permeado, porém como neste caso considerou-se a troca térmica, é de se esperar que a temperatura ao longo do retentato caia e posteriormente aumente devido a esta troca térmica, ao passo que a temperatura do permeado, devido à energia fornecida ao retentato, deva diminuir, porém, mais lentamente já que sua vazão é, para valores típicos, 200 vezes a vazão de alimentação de etilbenzeno. Os resultados estão expressos na Figura 4.7:

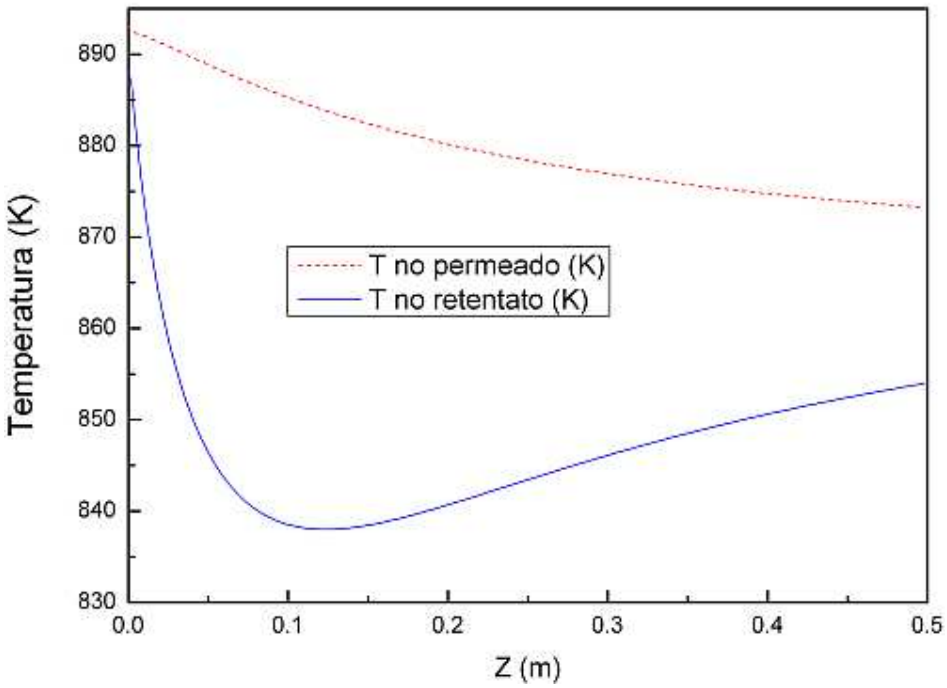

Figura 4.7 – Temperaturas das misturas gasosas no retentato e no permeado

Como se pode perceber, o programa desenvolvido fornece dados de acordo com a expectativa inicial, onde a temperatura no retentato deveria diminuir abruptamente em função

da reação da desidrogenação ser fortemente endotérmica e posteriormente voltar a crescer gradativamente em função do calor trocado com o lado do permeado. Da mesma forma como a temperatura no permeado cai mais suavemente, tendo em vista que o gás de arraste para o H_2 é usualmente 200 vezes a vazão volumétrica de alimentação de etilbenzeno, essa queda mais tênue é resultado desta alta vazão de gás de arraste fornecendo calor para o lado do retentato.

4.5 Pressão

Para a pressão em ambos os lados do reator, entrou-se com valores maiores que a pressão atmosférica, no começo do reator, para que ao final dele não houvesse uma pressão subatmosférica devido à queda de pressão. Espera-se que a pressão em ambos os lados do reator caia gradativamente ao longo do eixo do reator. A Figura 4.8 mostra o perfil de pressão ao longo do eixo do reator em ambos os lados do reator:

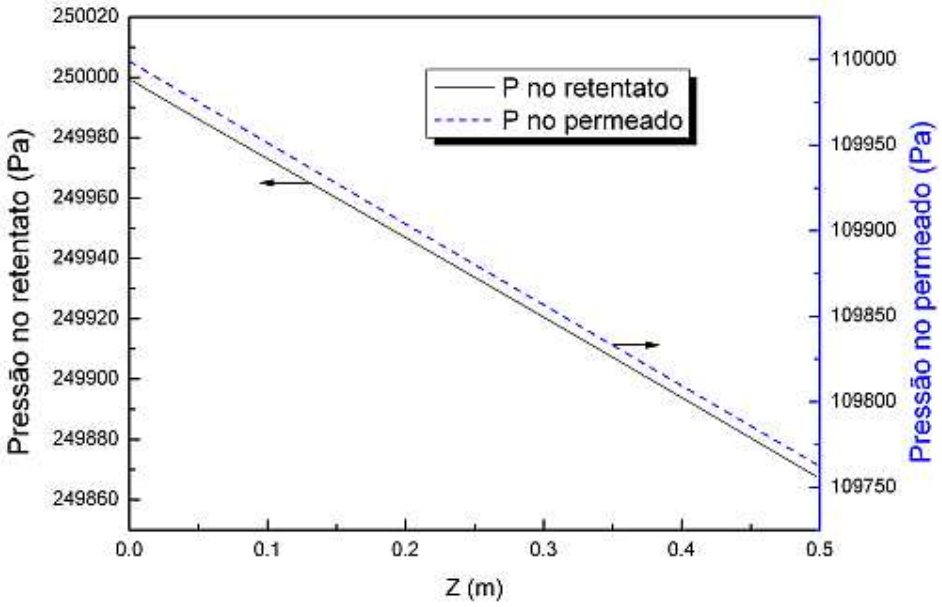

Figura 4.8 – Pressões no diferentes lados do reator

É visível a queda continua e decrescente da pressão, como era de se esperar. Seja a Equação 3-2.3 para a variação de pressão no leito catalítico quanto à equação 3-2.4 da variação da queda de pressão no casco do reator (permeado), ambas descrevem o mesmo perfil de comportamento em ambos os lados da membrana.

4.6 Perfil axial dos principais componentes na desidrogenação

Aqui será apresentada a vazão de cada um dos componentes da reação de desidrogenação do etilbenzeno ao longo do eixo axial do reator. Como o etilbenzeno é basicamente o elemento a ser consumido, a ideia é que ele diminua até atingir um valor constante que este será o seu limite para conversão mesmo com o uso da membrana, lembrando que ela desloca o equilíbrio termodinâmico, porém até determinado valor. O hidrogênio deverá ser produzido rapidamente e em seguida começar a ser removido do retentato, podendo ou não diminuir a sua concentração, ou seja, isso dependerá do quanto a membrana permitirá remover este hidrogênio do meio reacional. E o estireno assim como o hidrogênio deverá ter sua vazão aumentada, podendo ou não diminuir, isto dependerá da dinâmica da reação. Os resultados fornecidos pelo programa estão exibidos na Figura 4.9:

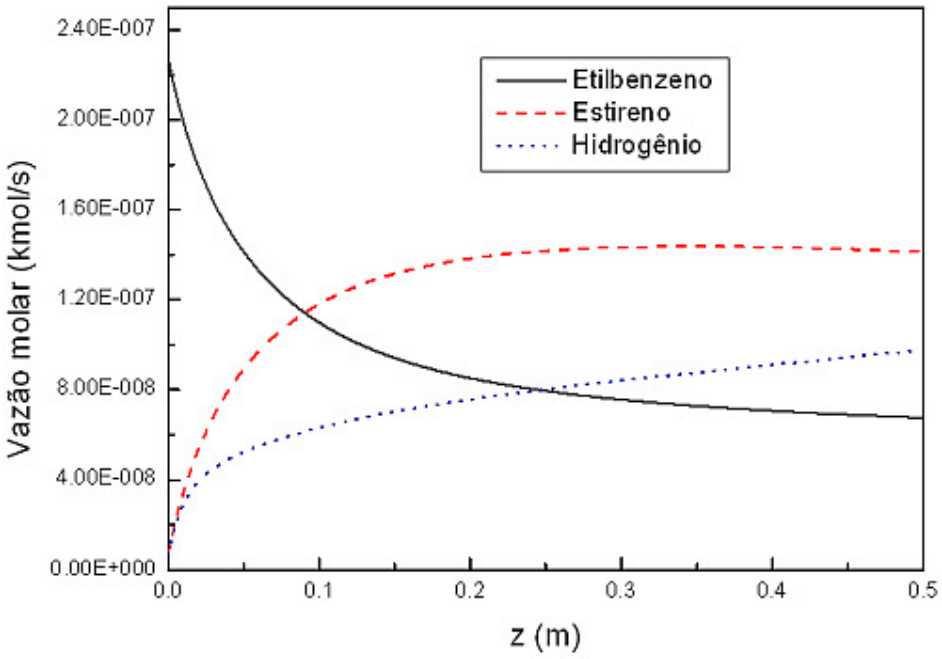

Figura 4.9 – Vazão dos principais componentes no retentato

Conforme o esperado os resultados fornecidos pelo programa também mantém uma coerência ao descrever a vazão dos componentes ao longo do eixo axial do reator. A vazão para o etilbenzeno decaiu assim como para o estireno e hidrogênio ela aumentou. Em relação ao hidrogênio, percebe-se que há um crescimento repentino em sua produção, porém em aproximadamente 0,025 m a sua vazão diminui a velocidade de crescimento, isto se deve ao

fato de que o hidrogênio começa a permear a membrana permseletiva, porém não permeia tanto a ponto de voltar a cair em sua vazão.

4.7 Perfil de hidrogênio no permeado

Como foi visto na Figura 4.9, o hidrogênio produzido não é retirado o suficientemente através membrana para que sua vazão decaia. Assim, se faz necessário observar se o hidrogênio permeou através da membrana para o lado do permeado a fim de ver se ele foi removido do meio reacional (retentato), como é o propósito deste trabalho. A Figura 4.10 ilustra o perfil de hidrogênio no permeado:

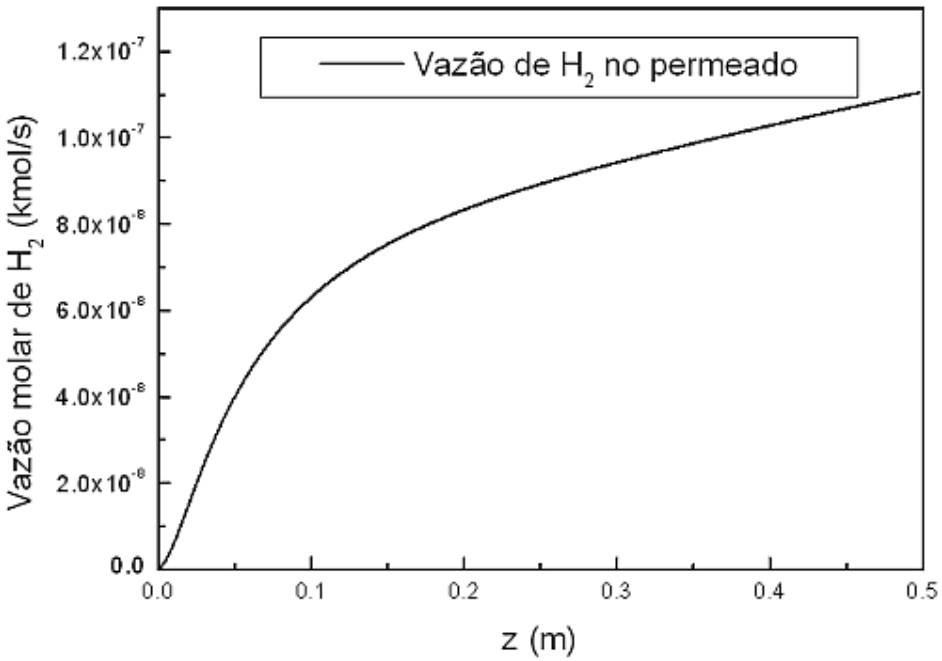

Figura 4.10 – Perfil da vazão de hidrogênio no permeado

Como pode ser visto pela Figura 4.10 existe permeação de hidrogênio através da membrana, sendo uma permeação existente ao longo de todo o comprimento do reator, uma vez que a vazão de hidrogênio aumenta no permeado. Assim pode-se afirmar que o hidrogênio permeou através da membrana e que está sendo removido do retentato.

4.8 Desempenho da membrana

Ao se observar a Figura 4.9, percebe-se que o hidrogênio gasoso produzido no retentato sofre certo acúmulo em sua quantidade não conseguindo ser removido além da sua taxa de produção dentro do leito fixo catalítico. Uma das causas dessa baixa permeação através da membrana pode ser explicada pelo fenômeno da polarização. Para isso será analisado o coeficiente CPC ao longo do comprimento do reator para verificar se há a polarização, lembrando que, como mencionado anteriormente, o coeficiente CPC assume valores entre 0 e 1, em que 1 significa completa polarização e 0 representa a não-polarização. A Figura 4.11 exibe os valores para a CPC ao longo do reator:

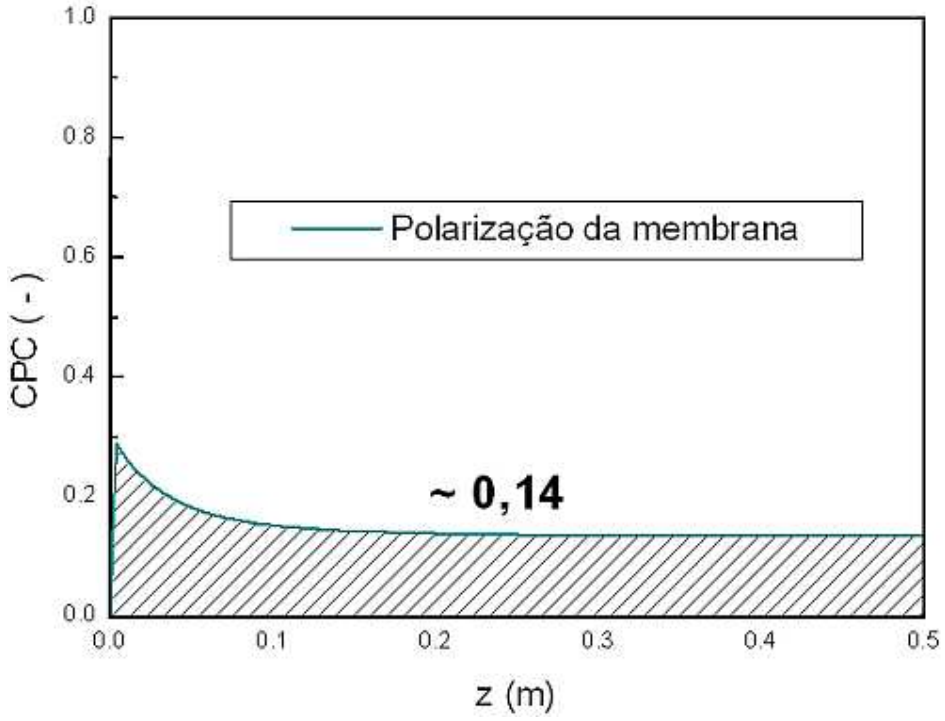

Figura 4.11 – Coeficiente de polarização da membrana

Os dados apresentados na Figura 4.11 para o coeficiente de polarização da concentração de H_2 na membrana, aproximadamente 0,14, deixam clara a existência do fenômeno da polarização, sendo este um efeito negativo para o fluxo de hidrogênio. Como o fluxo de H_2 através da membrana é desejável para se deslocar o equilíbrio termodinâmico da reação de desidrogenação, o fenômeno da polarização pode ser um dos principais motivos para um baixo desempenho da membrana, ou seja, uma baixa remoção do hidrogênio

produzido no retentato. Como pode ser observado na Figura 4.12 esse valor de 0,14 de CPC significa que a membrana está tendo uma permeação 14 % menor do que o potencial químico total entre os dois lados do reator:

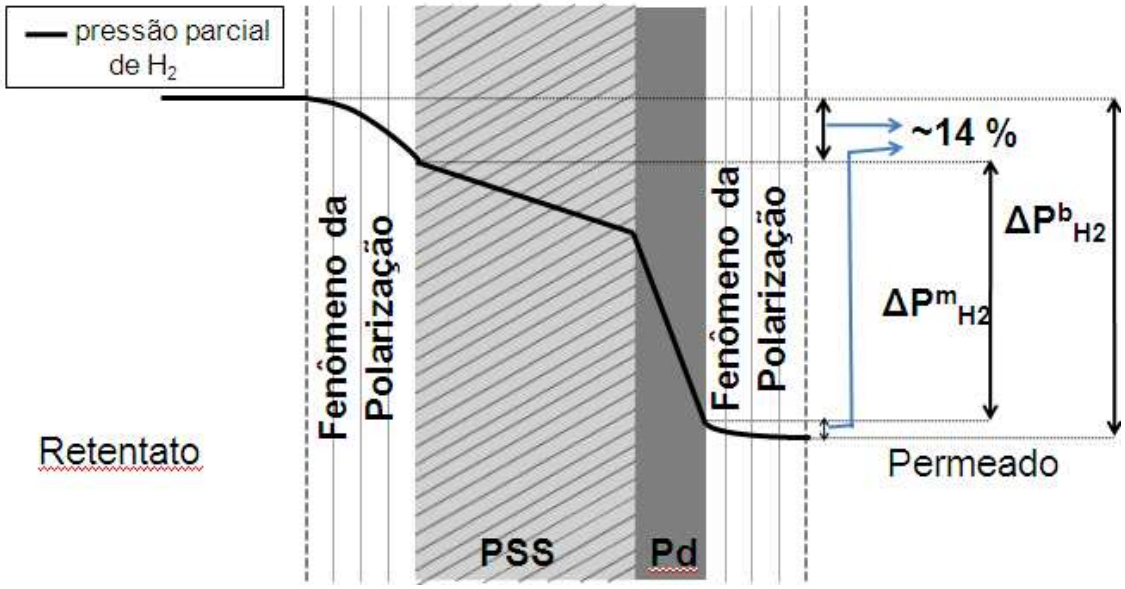

Figura 4.12 – Representação da polarização na membrana

4.9 Produtividade em função de diferentes condições operacionais

Nesta sessão será analisada a influência de vários parâmetros do processo, como influência da pressão, razão do gás de arraste, razão S/O, temperatura, velocidade espacial, diâmetro do reator e espessuras das camadas da membrana sobre a produtividade de estireno, que é o produto de interesse desta simulação. Os valores das variáveis são os mesmos dos apresentados na Tabela 4.1 exceto a variável em estudo.

4.9.1 Pressão no retentato vs. produtividade

Segundo Lee e Froment (2008) a conversão de etilbenzeno requer, além de altas temperaturas, baixas pressões, assim, serão analisados os resultados fornecidos pelo programa referentes à conversão e conseqüentemente à produtividade para ver se um aumento na pressão também fará com que a produtividade diminua. A Figura 4.13 apresenta os resultados.

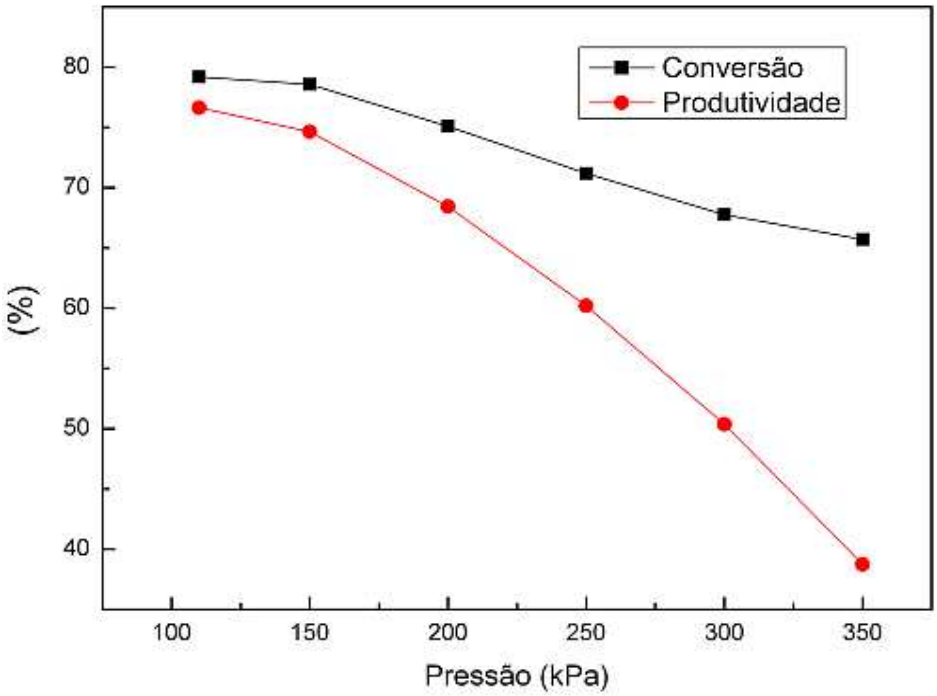

Figura 4.13 – Conversão do etilbenzeno e produtividade do estireno em função da pressão do retentato

Como observado na Figura 4.13 tanto a conversão quanto a produtividade diminuíram com o aumento da pressão, confirmando que com a diminuição da conversão em função do aumento da pressão a produtividade também diminui.

4.9.2 Temperatura de alimentação vs. produtividade

Sabendo que a reação da desidrogenação do etilbenzeno em estireno é endotérmica, o efeito de um aumento na temperatura do meio reacional seria aumentar a produção de estireno já que a reação em si requer grandes quantidades de energia, que normalmente são supridas com vapor superaquecido, será visto aqui o efeito da temperatura de alimentação sobre produtividade do estireno. De acordo com Abo-Ghander et. al. (2008), a faixa de temperatura na qual o estireno é produzido, via desidrogenação do etilbenzeno, é entre 550º C a 650º C, portanto será analisada a influência de temperaturas, entre esses dois limites, sobre a produtividade do estireno, sendo considerada a temperatura de alimentação de etilbenzeno no reator a mesma temperatura de entrada do gás de arraste. A Figura 4.14 apresenta os resultados:

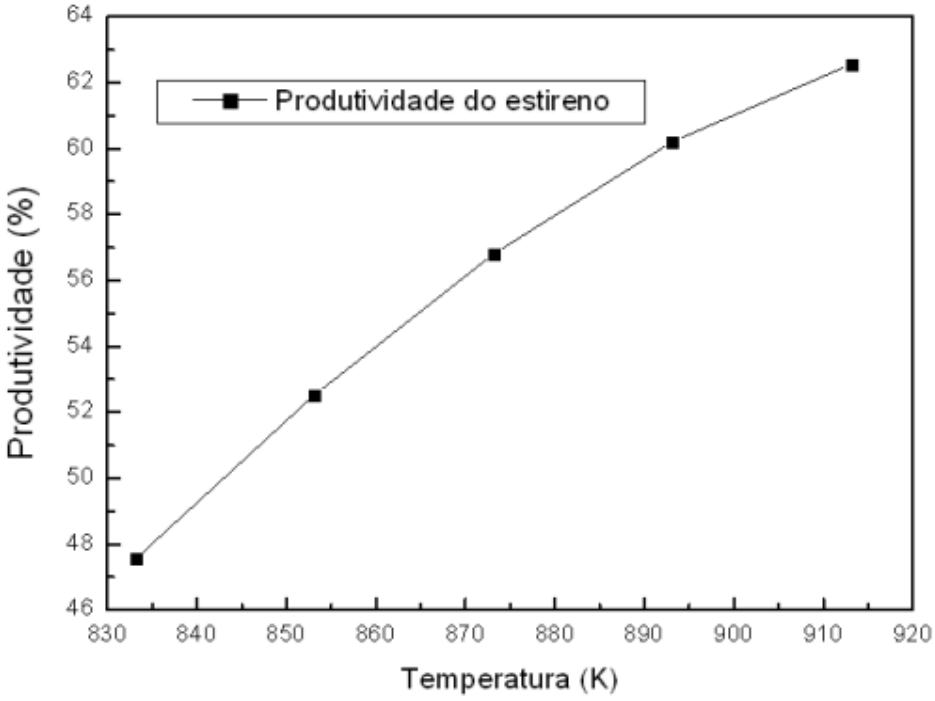

Figura 4.14 – Produtividade do estireno em função da temperatura de alimentação

O aumento da energia fornecida para o reator faz com que a produtividade aumente conforme apresentado na Figura 4.14. Apesar de se obter valores maiores na medida em que se aumenta a temperatura na entrada do reator, isto naturalmente tem um custo sobre o processo.

4.9.3 Razão S/O vs. Produtividade

A razão S/O também terá seu efeito analisado sobre a produtividade, pois sabe-se que ela, assim como a temperatura de entrada no reator são cruciais para a reação de desidrogenação, uma vez que uma das funções do vapor adicionado é fornecer energia complementar ao sistema e assim ter um efeito repressivo na reação inversa.

Logo se espera que um aumento na razão S/O fornecida ao processo cause um aumento na produtividade. Para o sistema aqui estudado, adiabático, ela varia de 6 a 12, como mencionado anteriormente, esta será a faixa de análise, onde os resultados encontram se na Figura 4.15:

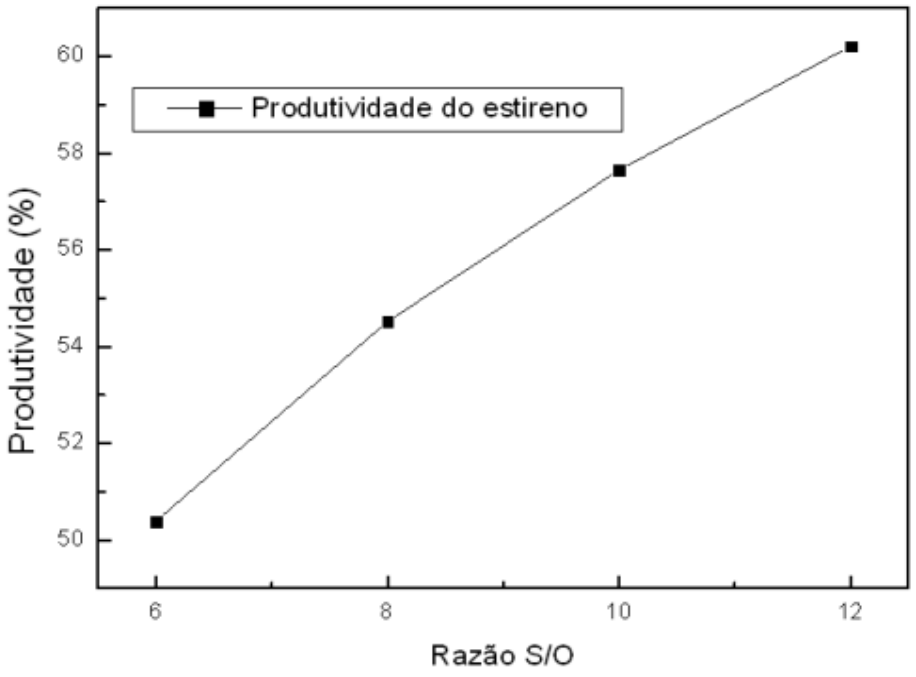

Figura 4.15 – Razão S/O sobre a produtividade de estireno

De acordo com a Figura 4.15 pode se perceber que um aumento na razão S/O tem um efeito positivo na produtividade do estireno, resultado da supressão da reação inversa. Tanto através da Figura 4.14 quanto da Figura 4.15 se vê que um aumento de energia fornecida ao sistema faz com que os valores para a produtividade cresçam.

Assim esses dados fornecidos pelo programa de ambas as figuras foram compilados num único gráfico a fim de se ter uma ideia global da influencia desses dois parâmetros sobre a produtividade, e estão expostos na Figura 4.16, na qual é possível observar que à medida que a razão de vapor S/O aumenta juntamente com a temperatura, a produtividade de estireno ao final do reator sofre uma grande influência desses dois parâmetros.

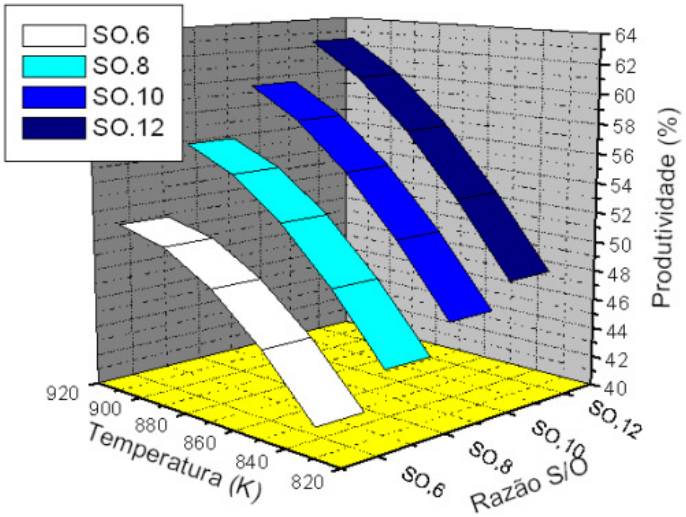

Figura 4.16 – Influência da temperatura e razão S/O sobre a produtividade do estireno

4.9.4 Vazão de arraste de N_2 vs. produtividade

A razão de arraste de gás inerte no permeado tem um importante papel na força motriz transmembrana para a pressão parcial do hidrogênio. Quanto maior a razão de arraste, mais hidrogênio é removido do lado externo da membrana fazendo assim com que se aumente essa força motriz. A Figura 4.17 apresenta diferentes produtividades em função dessa razão:

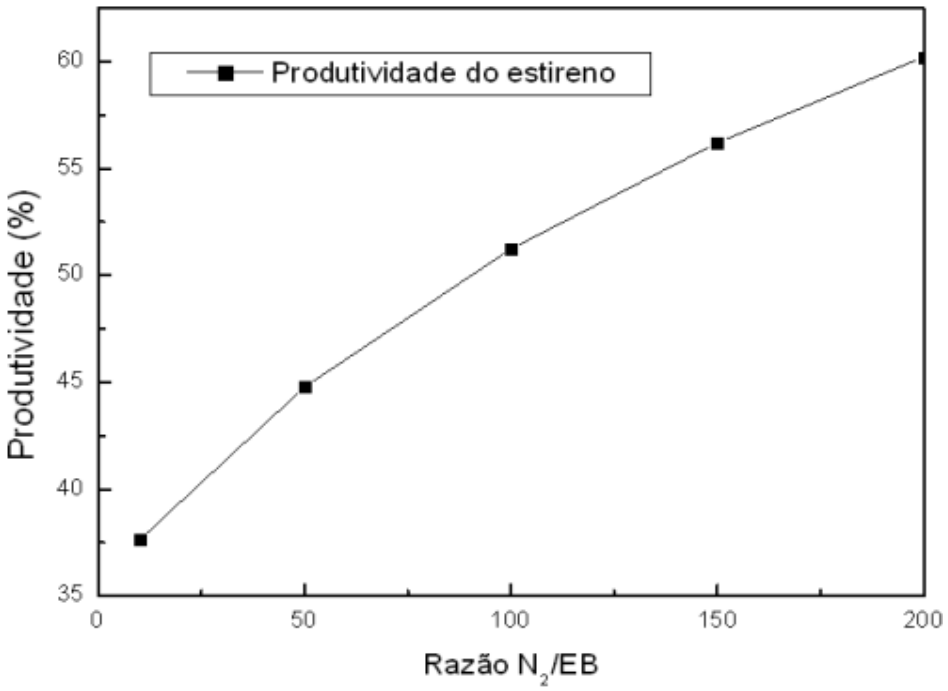

Figura 4.17 – Produtividade em função da razão volumétrica N_2/EB

De acordo com a Figura 4.17, a produtividade também aumenta na medida em que a razão de arraste por N_2 cresce, resultado do aumento do gradiente da pressão parcial de H_2 transmembrana criado pelo gás de arraste.

4.10 Reator convencional vs. Reator com membrana

Antes de qualquer análise é interessante se interpretar os resultados fornecidos pelo programa para constatar se realmente existe uma diferença entre quando o programa é executado como se fosse um reator de leito fixo convencional e como um reator com membrana. Para isso serão analisados os dados fornecidos pelo programa referentes à conversão do etilbenzeno em estireno e a produtividade de estireno. Esses dados serão apresentados nas Figuras 4.18, para a conversão do etilbenzeno, e na Figura 4.19, para a produtividade de estireno, ao longo do comprimento do reator. Cada uma das figuras exibirá estes valores para um reator convencional de leito fixo e valores para um reator com a tecnologia das membranas, comparativamente:

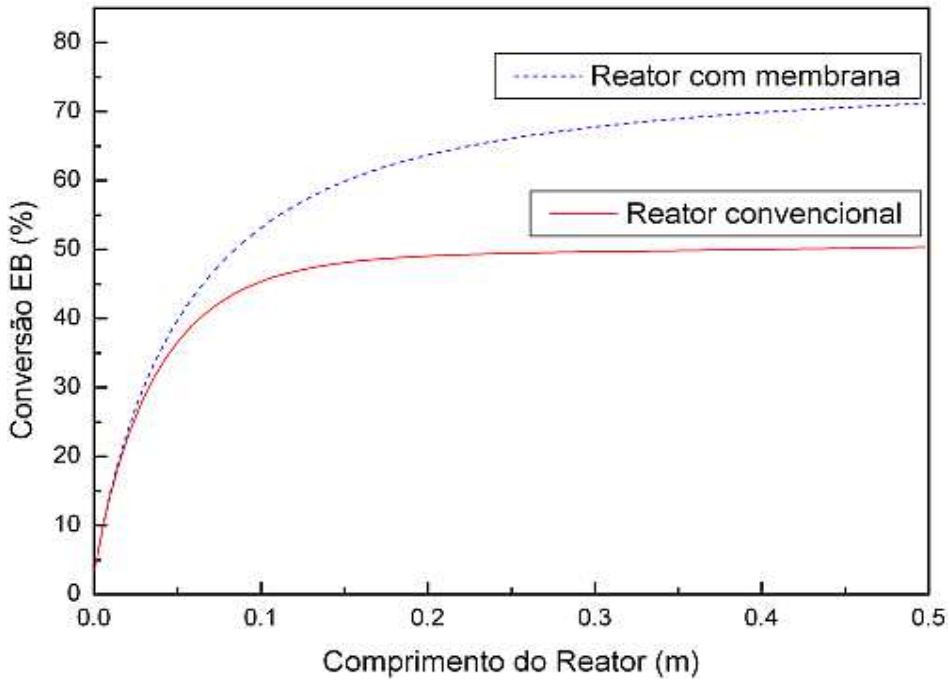

Figura 4.18 – Comparação entre a conversão de um reator convencional e um reator com membrana

Como pode ser observado pela Figura 4.18, é visível a diferença entre um reator convencional para a desidrogenação de etilbenzeno – onde não existe uma membrana para deslocar o equilíbrio termodinâmico – e um reator com membrana.

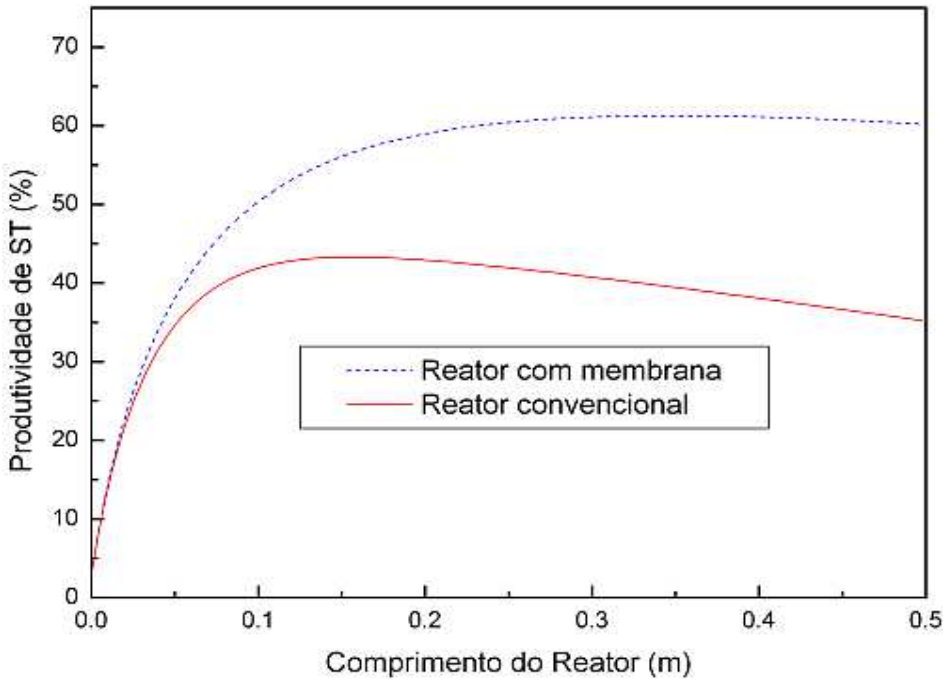

Figura 4.19 – Produtividade de estireno entre um reator convencional e um reator com membrana

O valor fornecido pelo programa desenvolvido neste trabalho para a conversão de etilbenzeno ao final de um reator convencional foi de 50,3 %, praticamente igual ao de 50,7 % informado por Bitter (1986). Ao passo que para o caso do reator operando com a membrana permseletiva ao hidrogênio, o valor final para a conversão de etilbenzeno foi de 71,2 %, um resultado com um aumento relativo de 41,6 % na conversão do etilbenzeno.

Na Figura 4.19, assim como na Figura 4.18, há um aumento para os valores observados quando comparados entre um reator de leito fixo convencional e um reator de membrana. Na Figura 4.19 a produtividade do estireno cresce rapidamente e decai lentamente até o valor final de 35,2 % para um reator convencional de leito fixo. Essa queda na produtividade após o seu pico provavelmente deve-se ao aumento na concentração de hidrogênio no retentato, ocasionando assim a reação inversa fazendo com que o estireno recém formado se converta em etilbenzeno novamente. Já para a produtividade, para o caso do reator com membrana, há um aumento visível, sendo o seu valor final de 60,2 %, resultando assim num aumento relativo de 71,0%.

Percebe-se que em ambos os casos os reatores com membrana obtiveram um desempenho melhor do que os reatores convencionais de leito fixo sem membrana. Como se pode observar esse aumento reflete a remoção do hidrogênio do meio reacional, ocasionando um deslocamento no equilíbrio termodinâmico, conforme o que era de se esperar do programa desenvolvido neste trabalho.

Para se ter uma dimensão do processo modelado, os próximos resultados a serem apresentados serão a respeito da temperatura, pressão e demais condições operacionais que regem o processo da desidrogenação do etilbenzeno aqui modelado.

4.11 Influência da troca térmica na membrana ao longo do reator

Uma característica deste reator é que em sua modelagem foi considerada a troca térmica entre o retentato e o permeado, como pode ser visto na Figura 4.7. Para se dimensionar a influência desta troca térmica, os dados para este reator considerando e não considerando a troca térmica serão comparados em nível de conversão, seletividade e produtividade, uma vez que a temperatura desempenha um papel fundamental neste processo, como visto na Figura 4.16, anteriormente. Para se analisar essa influência será desconsiderada transferência de massa através da membrana, e será levada em consideração apenas a troca térmica.

Como pode ser visto na Figura 4.20 a influência da troca térmica é grande sobre a conversão do etilbenzeno. Para o reator convencional a conversão é de 50,3 %, enquanto que para o reator com uma membrana (impermeável e com as mesmas características térmicas), onde ocorre apenas a transferência de calor a conversão é de 65,7 %, havendo assim um aumento relativo na conversão de 30,6 %.

Esta contribuição positiva para a conversão do etilbenzeno está ligada ao aumento da sua taxa da reação da desidrogenação onde são formados hidrogênio e estireno, fazendo assim com que essa energia fornecida pelo outro lado da membrana, ou seja, do permeado, faça com que mais do etilbenzeno seja convertido.

Esse valor alcançado considerando-se apenas a troca térmica foi obtido considerando que se mantivessem todos os valores informados na Tabela 4.1, e, além disso, que a temperatura de alimentação para o reagente fosse a mesma temperatura de entrada no permeado para o gás de arraste.

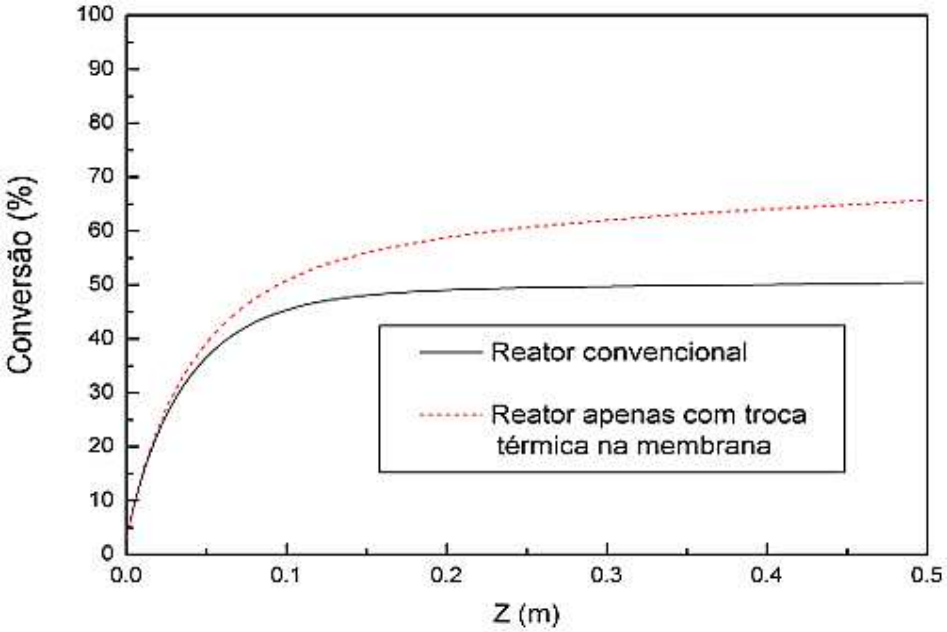

Figura 4.20 – Conversão para um reator com apenas a troca térmica na membrana quando comparado com um reator do tipo convencional

A Figura 4.21 mostra a influência da troca térmica entre os lados da membrana sobre a seletividade à produção de estireno no reator. Como pode ser visto, para um reator convencional, a seletividade é de 70,0 %, maior do que para um reator onde há troca térmica, cujo valor é de 62,7 %, representando uma queda relativa de 10,4 %.

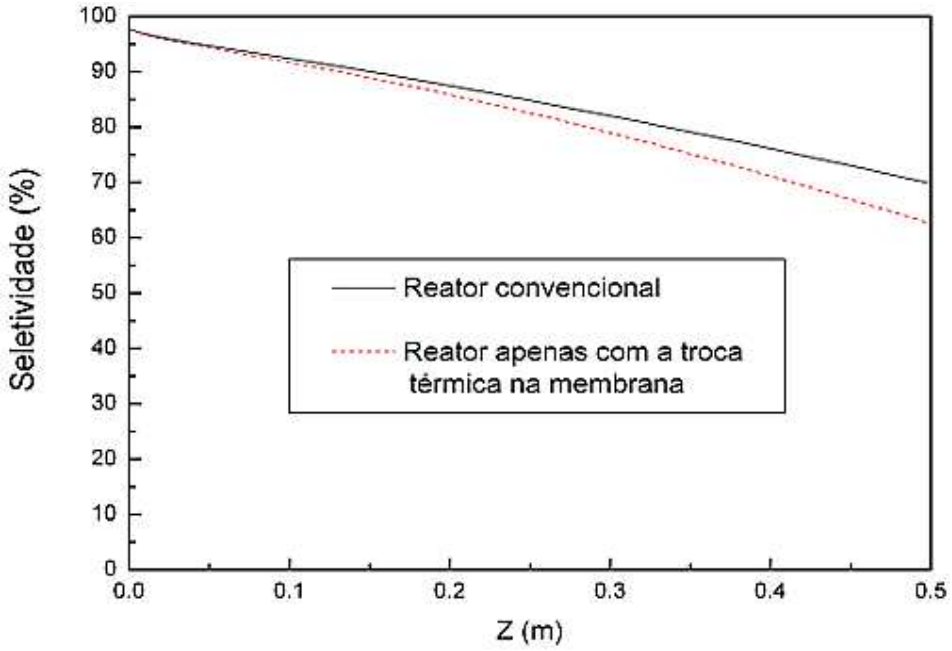

Figura 4.21 – Seletividade para um reator com apenas a troca térmica na membrana

O comportamento da seletividade começa muito próximo para os valores de um reator convencional, no entanto, à medida que a reação endotérmica começa a receber a energia proveniente do outro lado da membrana, ao longo do sentido axial do reator começam a surgir os efeitos deste fornecimento e isto interfere nas taxas das demais reações envolvidas no processo. Ou seja, o fornecimento de energia extra ao retentato faz com que a seletividade ao estireno diminua, ou seja, se este mesmo aumento de energia favorece a conversão do etilbenzeno, ele também favorece as taxas de produção dos outros elementos presentes no processo via reações paralelas.

Sendo assim a troca térmica, nas condições informadas na Tabela 4.1, é responsável pela queda da seletividade para este sistema modelado.

Já a Figura 4.22 apresenta os valores da produtividade, sendo que para um reator convencional se obteve o valor de 35,2 % e para um reator com apenas troca térmica através da membrana o valor obtido foi de 41,2 % sendo este um aumento relativo na produtividade de 17,0 %.

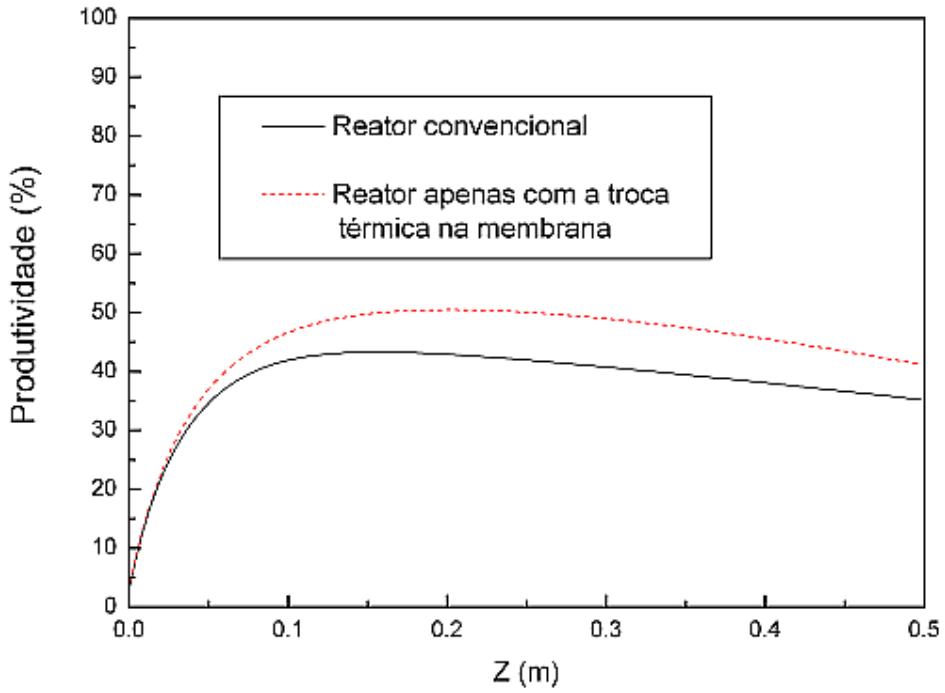

Figura 4.22 – Produtividade para um reator com apenas a troca térmica na membrana quando comparado com um reator do tipo convencional

Somados os efeitos positivos da conversão e os negativos da seletividade em relação ao reator com troca térmica, a produtividade resulta em valores logo acima para um reator convencional.

Primeiramente a troca térmica causa um favorecimento da conversão, resultando em mais etilbenzeno sendo consumido em produtos, porém este efeito da troca térmica causa um efeito da diminuição da seletividade, o que em contraponto com a conversão diminui a produtividade, pois mesmo que haja mais etilbenzeno sendo consumido, ele não é necessariamente convertido em estireno, mas também em subprodutos.

4.12 Influência da transferência de massa na membrana ao longo do reator

Para gráficos apresentados nas próximas figuras será comparado apenas o efeito da transferência de massa na membrana em relação ao reator convencional. Para isso a transferência de energia será desconsiderada.

De acordo com os dados apresentados na Figura 4.23, a conversão para o reator convencional, conforme mencionado anteriormente é 50,3 %, enquanto que para o reator equipado com a membrana, considerando apenas a transferência de massa através dela, o valor obtido para a conversão foi de 54,8 %, representando assim um leve aumento relativo, de apenas 8,9 %.

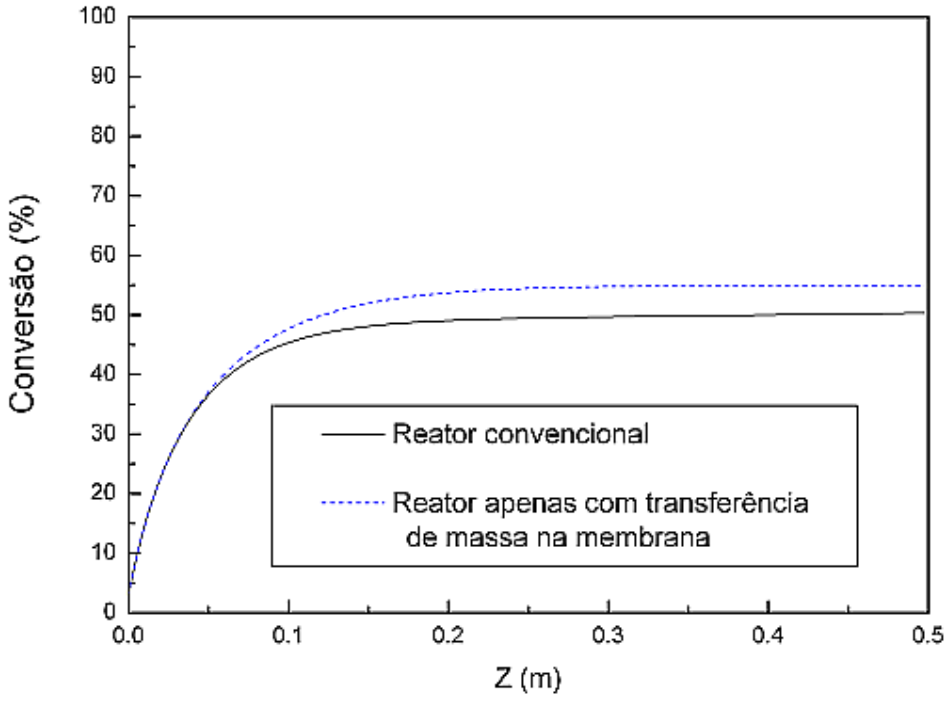

Figura 4.23 – Conversão considerando apenas a troca mássica na membrana comparada com reator do tipo convencional

A contribuição positiva, porém pequena, para um aumento de conversão devido à transferência de massa na membrana, provavelmente é devida ao efeito da polarização, que de acordo com a Figura 4.11 existe na membrana. Esse efeito da polarização faz com que o haja uma diminuição na força motriz de permeação do hidrogênio na parede da membrana quando comparada com a força motriz total no seio das fases gasosas, como mostra a Figura 4.12, esta diminuição da força motriz impede o desenvolvimento do fluxo de hidrogênio em sua plenitude e faz com que ele tenha dificuldades de se desenvolver na membrana de forma a remover quantidades consideráveis de hidrogênio do retentato.

Essa diminuição da performance da membrana, em relação ao fluxo de hidrogênio, faz com que não haja o deslocamento desejável do equilíbrio termodinâmico da reação de desidrogenação, assim, não contribui para um grande aumento na conversão do etilbenzeno.

Já para a seletividade do estireno, ao contrário do efeito negativo apresentado quando se considerou apenas a troca térmica, os valores para o reator com membrana considerando-se apenas a transferência de massa foram um pouco superiores em relação ao reator convencional, conforme apresentados na Figura 4.24. Para o reator com membrana, a seletividade foi de 87,5 % enquanto que para o reator convencional foi de 70,0 %, representando um aumento relativo de 25,0 %.

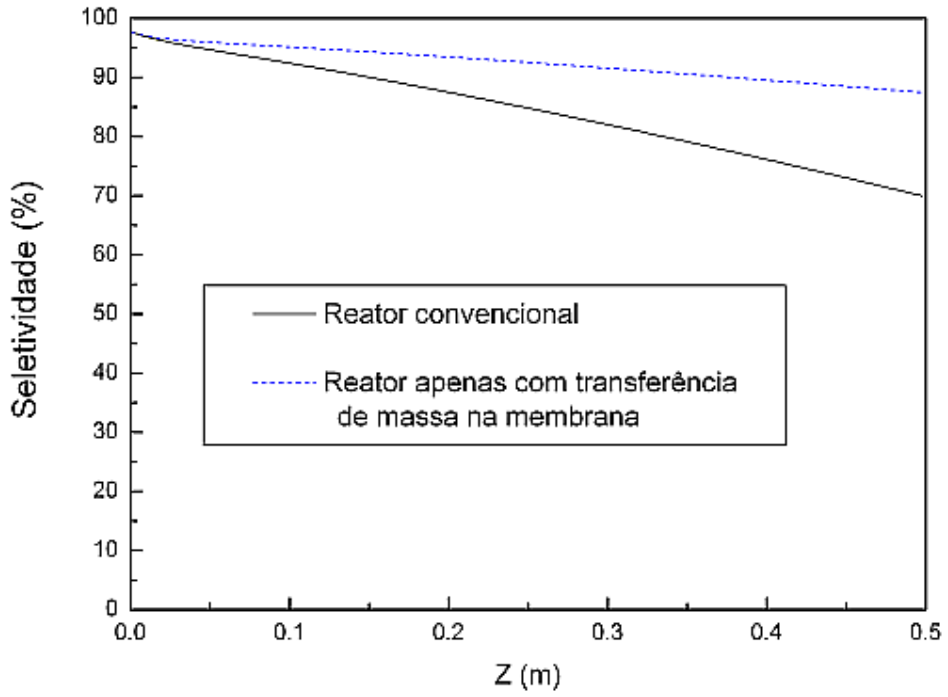

Figura 4.24 – Seletividade considerando apenas a troca mássica na membrana comparada com reator do tipo convencional

O aumento da seletividade em relação ao reator convencional é devido à remoção do hidrogênio do meio reacional, fazendo com que mais etilbenzeno seja consumido, deslocando assim o equilíbrio químico da reação de desidrogenação e diminuindo as reações paralelas. Ao passo que, tanto o hidrogênio como o etilbenzeno são os responsáveis pelos elementos secundários do modelo cinético, pois, se a concentração deles no meio reacional diminui quando se usa a transferência de massa na membrana, menos elementos indesejáveis são formados fazendo com que a seletividade ao estireno aumente.

Em relação à produtividade, a Figura 4.25 apresenta valores maiores quando se considera a transferência de massa do que para o reator convencional. Para o reator convencional o valor da produtividade foi de 35,2 %, enquanto que para o reator considerando apenas a transferência de massa na membrana, o valor encontrado para a produtividade foi 48,0 %.

Esse aumento relativo, de 36,4 %, é resultado das contribuições positivas da conversão e seletividade somadas. Pois se a conversão aumenta, mais etilbenzeno é consumido, e se a seletividade ao estireno também aumenta, mais desse etilbenzeno consumido torna se estireno.

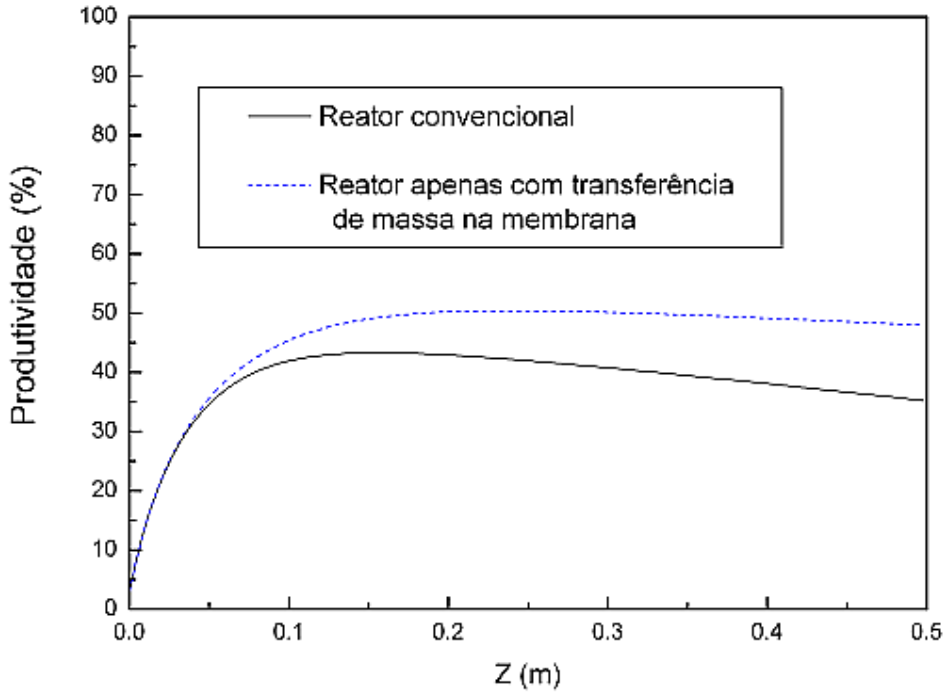

Figura 4.25 – Produtividade considerando apenas a troca mássica na membrana comparada com um reator convencional

4.13 Comparação entre os diferentes fenômenos de transporte na membrana

Como visto nos itens 4.11 e 4.12 as contribuições, das transferências de calor e massa quando se considera a membrana, referentes à conversão, seletividade e produtividade atuam de formas diferentes. Em termos de resultados para o desempenho do processo, serão comparadas neste item a conversão e a produtividade, além dos seus respectivos ganhos, no final do reator. Como as variações para a seletividade, seja analisando apenas a influência da transferência de massa ou de calor, são menores que 2 %, ela será desprezada nas próximas análises.

No final do reator ambas as trocas térmica e mássica entre os dois lados do reator através da membrana, assim como ambas juntas, contribuem para um aumento da conversão conforme a Figura 4.26. Quando se considerou apenas a troca mássica através da membrana, houve um pequeno aumento na conversão quando comparado para o caso em que apenas se considerou a troca térmica na membrana. Esta contribuição maior da troca térmica entre o retentato e o permeado representa seu papel como o maior responsável pelo aumento da conversão, fornecendo energia extra para a reação endotérmica da desidrogenação.

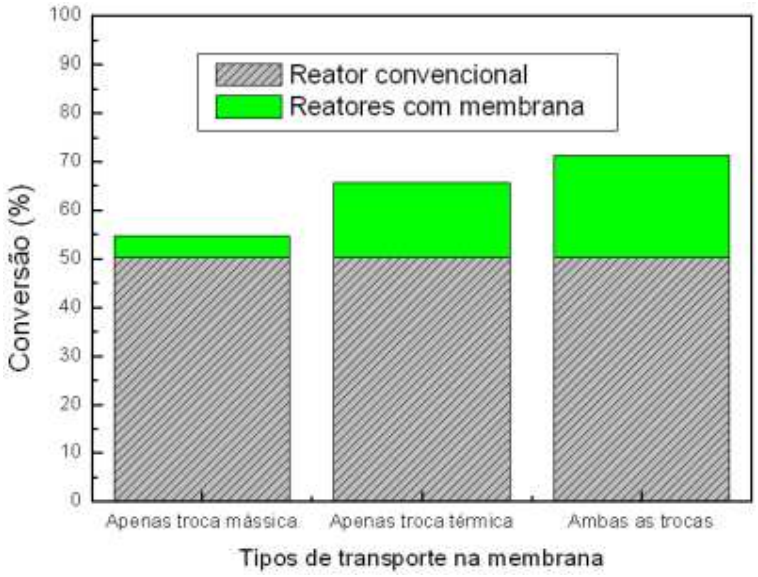

Figura 4.26 – Influência dos diferentes tipos de transporte na membrana sobre a conversão no final do reator

Naturalmente como ambas as transferências na membrana, mássica e térmica, possuem um efeito de aumento na conversão, para a situação onde se considerou ambas as trocas, o valor da conversão cresce significativamente.

Dessa forma, para se ter uma melhor perspectiva do quanto cada uma das três situações referentes aos mecanismos de transporte oferecidos pela membrana contribuíram para o aumento da conversão, os seus respectivos ganhos em relação a um reator convencional foram calculados. Os resultados para esses ganhos são apresentados na Figura 4.27:

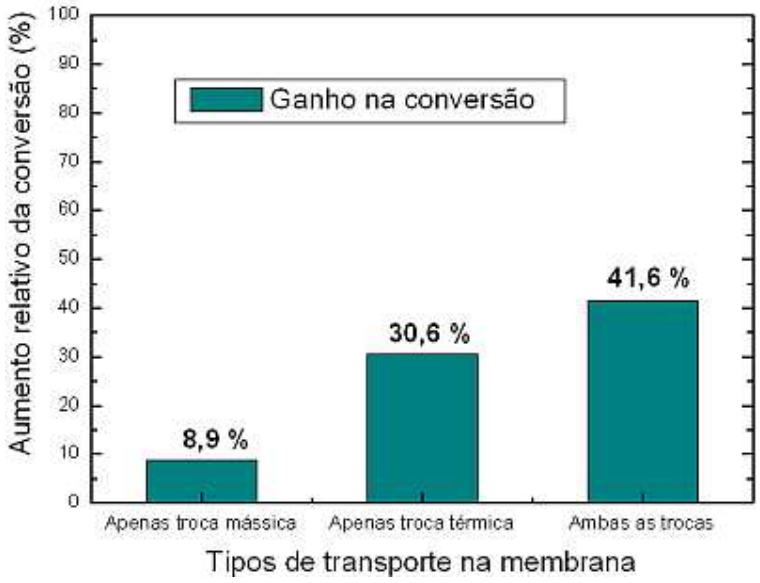

Figura 4.27 – Ganhos na conversão para os diferentes tipos de transportes na membrana no final do reator

Como pode ser observado na Figura 4.27, apenas a troca mássica na membrana contribui muito pouco para o ganho na conversão, enquanto que a troca térmica em si resulta num ganho praticamente três vezes maior. Somados ambos os fenômenos de transporte na membrana, eles se complementam resultando num ganho maior do que a soma individual para cada uma das trocas mássica e térmica. Este é o resultado da dinâmica destes dois fenômenos de transporte atuando em conjunto, pois a medida que há certa remoção de hidrogênio do meio reacional, devido à transferência de massa através da membrana, há um deslocamento do equilíbrio termodinâmico fazendo com que mais etilbenzeno seja consumido, ao passo que a medida que ocorre um maior fornecimento de energia do permeado para o retentato ocorre um aumento da energia disponível para que a reação de desidrogenação ocorra.

No que se refere à produtividade, se observa pela Figura 4.28 que no final do reator o efeito que possui maior contribuição para um aumento de produtividade é a troca mássica através da membrana. Pois como visto anteriormente, no caso que ocorre apenas a troca mássica faz com que tanto a conversão como seletividade ao estireno cresçam, fazendo assim com que a produtividade final também cresça. Já quando se analisa a contribuição do efeito da

troca térmica através da membrana, percebe se que há sim um aumento na produtividade, porém menor do que o apresentado pela troca mássica. Lembrando que para essa situação, conforme mencionado no item 4.11, que quando ocorre apenas a troca térmica na membrana, o valor para a conversão cresce, porém a seletividade diminui, resultando assim numa baixa produtividade final.

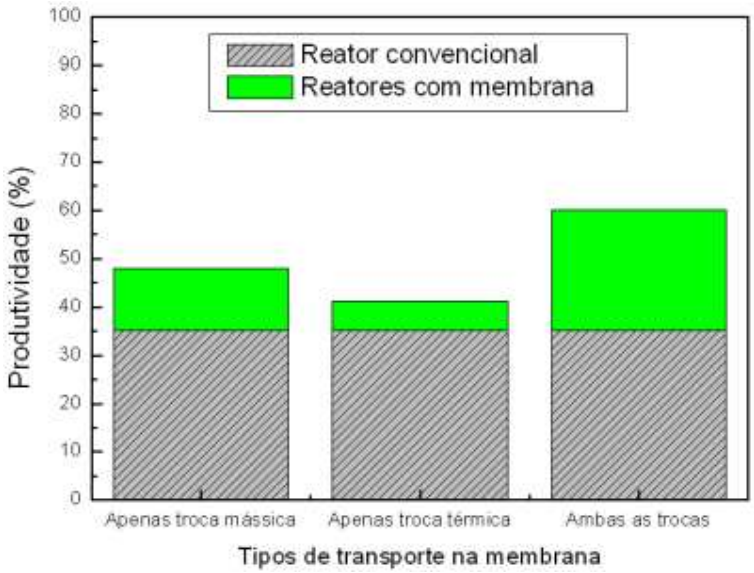

Figura 4.28 – Influência dos diferentes tipos de transporte na membrana sobre a produtividade no final do reator

Para a situação em que são considerados ambos os efeitos de troca na membrana, o resultado final para a produtividade é consideravelmente maior, consequência de ambas as contribuições mássica e térmica serem positivas.

Por fim, quando se analisa o ganho final para a produtividade – que é o parâmetro de maior importância tendo em vista que representa o aumento real para a produção do estireno – percebe-se que a troca mássica na membrana contribui majoritariamente para o ganho de produtividade em relação à apenas o efeito da troca térmica na membrana. Ou seja, a membrana consegue desempenhar o seu papel no processo de separação de hidrogênio do meio reacional e deslocar o equilíbrio termodinâmico, conforme é possível visualizar na Figura 4.29 resultando num ganho final de produtividade de 36,4 % quando comparado com um reator convencional.

Quando é analisado separadamente o efeito da contribuição individual de apenas o fenômeno da troca térmica na membrana, nota-se que na Figura 4.29 o ganho final na produtividade é de 17,0 %.

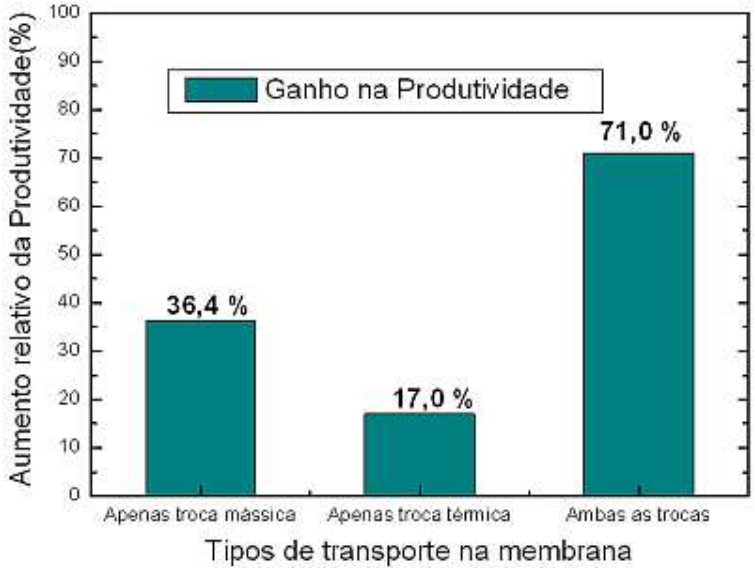

Figura 4.29 – Ganhos na produtividade do estireno para os diferentes transportes na membrana no final do reator

Porém quando ambos os fenômenos de transporte são considerados na membrana, ocorre um grande aumento final para a produtividade de 71,0 %. Esse ganho é resultado da influência de um fenômeno sobre o outro no desempenho da membrana, pois a como a troca mássica desloca o equilíbrio da reação de desidrogenação, mais etilbenzeno transforma-se em produtos. Além de que, se o hidrogênio é removido do meio reacional, isso diminuirá a produção de subprodutos, tendo em vista que eles dependem basicamente do etilbenzeno e hidrogênio para serem produzidos. Como existem menos subprodutos e a seletividade ao estireno aumenta, e se existe um maior consumo de etilbenzeno, o efeito final sobre a produtividade é fortemente positivo. Assim se há uma maior quantidade de estireno sendo produzido, o efeito da troca térmica fará com que a energia extra proveniente do permeado aumente a taxa de conversão do etilbenzeno, resultando assim num crescimento ainda maior para a produtividade final do estireno que, como pode ser visto na Figura 4.29, é muito maior quando ambos os fenômenos de transporte na membrana são considerados, podendo se dizer que o efeito da troca térmica praticamente dobra o efeito da troca mássica em termos de produtividade.

4.14 Condições operacionais ótimas

Como partes dos objetivos, neste item serão apresentados os dados do programa referentes à produtividade considerando as condições operacionais ótimas. Não se trata aqui de uma

otimização, mas sim de condições consideradas ótimas dentro das faixas analisadas de temperatura, pressão, vazão S/O e razão de arraste por gás inerte N_2.

Como os valores para a vazão S/O e para a razão de arraste por gás inerte N_2 utilizados como condições padrão para o reator foram os que renderam produtividades mais altas, seus valores serão mantidos os mesmo da Tabela 4.1. No entanto viu-se que aumentando a temperatura e diminuindo a pressão dentro do retentato, dentro da faixa analisada, resultariam em valores mais altos para a produtividade, eles serão considerados 913,15 K e 110 kPa, respectivamente, como condições ótimas. Os resultados dessas condições são apresentados na Figura 4.30:

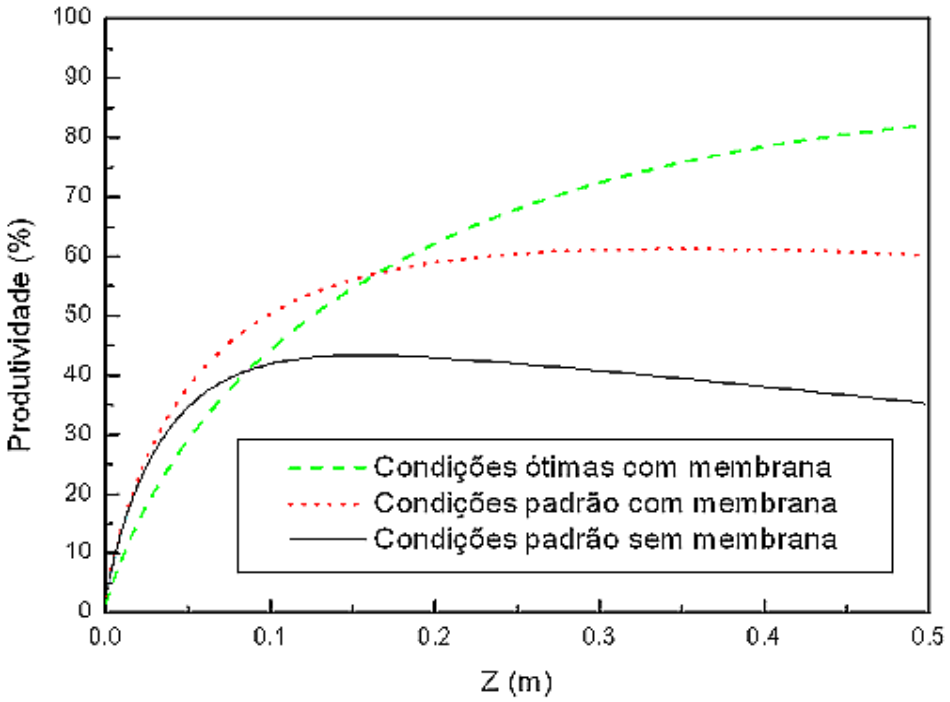

Figura 4.30 – Produtividade para diferentes condições operacionais

De acordo com os dados fornecidos pelo programa, pode ser visto que se reduzindo a pressão dentro do retentato para 110 kPa e aumentando a temperatura em 20 K a produtividade supera seu valor nas condições padrão para o reator com membrana, atingindo o valor de 82,1 % na saída do reator, representando um ganho em relação ao reator com membrana de 36,4 %, e ainda se comparadas as condições ótimas com um reator convencional este aumento relativo na produtividade chega a incríveis 133,2 %, ou seja, seu valor nas condições ótimas mais do que dobra.

5. CONCLUSÃO

O projeto desenvolvido neste trabalho foi a implementação de um programa de computador que simulasse a operação de um reator de leito fixo catalítico envolto por uma membrana permseletiva com transferência de calor e massa través dela. Nessa operação a reação escolhida foi a desidrogenação do etilbenzeno em estireno, o qual possui seu equilíbrio termodinâmico deslocado pelo uso da membrana composta com um suporte de aço inoxidável e de uma camada permseletiva de paládio.

Primeiramente buscaram-se informações sobre quais condições seriam levadas em consideração na modelagem para que o sistema estivesse condizente com os dados da literatura. Após essa etapa foi desenvolvida a modelagem do programa, que depois de pronta, através das simulações, forneceu os dados apresentados neste trabalho.

Através da análise dos resultados conclui-se que os dados fornecidos pelo programa estão coerentes com o esperado, ou seja, o emprego da membrana favoreceu um aumento na produtividade do estireno, além de que o programa se mostrou bastante confiável para as simulações envolvendo diferentes condições do processo, ou seja, uma vez que o programa foi executado pela primeira vez, ele funcionou perfeitamente para as mais variadas condições de operação.

Uma forma de se quantificar a influência das diferentes variáveis sob um aspecto global do processo foi avaliando o quanto suas modificações alteravam os valores de conversão do etilbenzeno e principalmente produtividade do estireno, que era o produto de interesse nesse processo.

O aumento das conversões e produtividades, proveniente da utilização da membrana no reator, ficaram em evidência, pois foram obtidos valores 41,6 % maiores para a conversão do etilbenzeno e 71,0 % maiores para a produtividade em estireno.

Assim procurou-se saber qual dos mecanismos considerados neste trabalho, seja a transferência de calor ou massa, teve maior contribuição para esse aumento. E concluiu-se que considerando as condições padrão de operação, a transferência de energia foi a que teve maior contribuição no aumento da conversão ao passo que a transferência de massa teve maior contribuição nesse aumento na produtividade.

Como não só apenas a transferência de massa como também a troca térmica influenciou o desempenho da membrana, foram analisadas diferentes correlações para a troca térmica na membrana, sendo que elas apresentaram pouca diferença entre si, tendo sido escolhidas a

correlação de Calderbank e Pogorski para o lado do retentato e a de Chen para o lado do permeado.

Quanto às demais variáveis do processo, dentro de faixas estipuladas, procurou-se analisar sob quais condições elas apresentavam um ganho na produtividade. Feito isso, essas informações foram reunidas e o programa foi executado considerando essas condições chamadas aqui de "ótimas". O resultado foi que a produtividade para um reator convencional que antes era de 35,2 % atinge a marca de 81,2 %, representando um aumento maior do que o dobro da produtividade.

Essas condições consideradas ótimas podem representar um aumento de produtividade incrível, porém mesmo com a diminuição da pressão deve-se atentar para o fato de que esse aumento na temperatura pode acarretar em custos dependendo das condições de operação da planta de produção, no entanto se uma indústria que possua planta onde já se fabrique estireno através da desidrogenação comum do etilbenzeno possuir interesse em implementar essa tecnologia, seria interessante desenvolver uma análise econômica para que a tecnologia das membranas associadas a reatores contribuísse na produção de estireno.

Quanto à polarização da membrana, uma das formas possíveis para tentar diminuir este fenômeno seria alterar a morfologia da camada macroporosa usada como suporte, considerando diferentes valores para tamanho do poro e espessura da camada, por exemplo. Como mencionado anteriormente, a diminuição da espessura do filme de paládio não gera grandes modificações na conversão final do processo. Outras alternativas seriam utilizar uma camada microporosa entre a macro e o filme de paládio ou ainda ao invés de se utilizar o paládio puro como camada permseletiva, se usar filme feitos com ligas de paládio como por exemplo Pd-Cu ou Pd-Ag.

A implementação da membrana no reator em estudo, considerando a troca mássica e térmica na membrana, se mostra uma boa opção como nova alternativa para o processo de fabricação do estireno.

Por fim conclui-se que todos os objetivos delimitados para este trabalho foram alcançados.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros sugere-se que este trabalho seja implementado experimentalmente a nível laboratorial, almejando servir como alavanca para o desenvolvimento de novas tecnologias no processo da fabricação do estireno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASHAR, M. E. E. Coupling of ethylbenzene dehydrogenation and benzene hydrogenation reactions in fixed bed catalytic reactors. **Chemical Engineering and Processing,** v.43, p. 1195–1202, 2004.

ABDALLA, B. K.; ELNASHAIE, S. S. E. H. Catalytic dehydrogenation of Ethylbenzene in membrane reactors. **AIChE Journal,** v.40, n.12, p.2055-2059**,** 1994.

ABO-GHANDER, N. S.; GRACE, J. R.; ELNASHAIE, S. S. E. H.; LIM C. J. Modeling of a novel membrane reactor to integrate dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with hydrogenation of nitrobenzene to aniline. **Chemical Engineering Science,** v.63, p.1817–1826, 2008.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. Hydrogen Membrane Separation Techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v.45, p.875-881, 2006.

ARAÚJO, P. J. P. **Modelagem e Simulação da Operação de um Reator de Leito Fixo Catalítico envolto em Membrana Permseletiva.** 2006. 116p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ASSABUMRUNGRAT, S.; SUKSOMBOON, K.; PRASERTHDAM, P.; TAGAWA, T.; GOTO, S. Simulation of a palladium membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene. **Journal of Chemical Engineering of Japan,** v.35, n.3, p.263-273, 2002.

AYTURK, M. E.; MARDILOVICH, I.; ENGWALL, E. E.; MA, Y. H. Synthesis of composite Pd-porous stainless steel (PSS) membranes with a Pd/Ag intermetallic diffusion barrier. **Journal of Membrane Science,** v.284, p.385-394, 2006.

AYTURK, M. E.; ENGWALL, E. E.; MA, Y. H. Microstructure Analysis of the Intermetallic Diffusion-Induced Alloy Phases in Composite Pd/Ag/Porous Stainless Steel Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v.46, p.4295-4306, 2007.

BARBIERI, G.; SCURA, F.; BRUNETTI, A. Mathematical Modeling of Pd-Alloy Membrane Reactors, In: MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. **Inorganic membranes:** synthesis, characterization and applications. Amsterdam: Elsevier, 2008. v.13, p.325-400.

BASILE, A.; GALLUCCI, F.; TOSTI, S. Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes, In: MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. **Inorganic membranes:** synthesis, characterization and applications. Amsterdam: Elsevier, 2008. v.13, p.255-323.

BELOMESTNYKH, I. P.; SKRIGAN, E. A.; ROZHDESTVENSKAYA, N. N.; ISAGULIANTS, G. V. New Preparation Methods of Multicomponent Oxide Vanadium Systems for Oxidative Dehydrogenation Of Alkanes, Alkylaromatic and Alkylheterocyclic Compounds. **Studies in Surface Science and Catalysis,** v.72, p.453-460, 1992.

BITTER, J. G. A. **Process and Apparatus for the dehydrogenation of organic compounds**. UK 2201159 A, 1986.

BLUM, E. K. A modification of the Runge-Kutta fourth-order method. **Mathematics of Computation***,* v**.16,** p.176-187, 1962.

CALDERBANK, P. H.; POGORSKI, L. A. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers,** v.35, p.195-207, 1957. *apud* HILL, J. C. G., **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design**, New York: John Wiley & Sons, 1977.

CARAVELLA, A.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. Concentration polarization analysis in self-supported Pd-based membranes. **Separation and Purification Technology,** v.66, p.613–624, 2009.

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

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos Numéricos para Engenharia.** 5ª ed. São Paulo: McGraw-Hill Interamericana do Brasil Ltda., 2008. 809p.

CHEN, C. Y.; HAWKINS, G. A.; SOLBERG, H. L. Heat transfer in annuli. **Transactions of the American Society of Mechanical Engineers,** v.68, p.99, 1946. *apud* PERRY, R.H., GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 7th ed. Nova York: McGraw-Hill, 1997.

CHUNG, T.-H.; AJLAN, M.; LEE, L. L.; STARLING, K. E. Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v.27, p.671-679, 1988.

CORONAS, J.; SANTAMARÍA, J. Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. **Catalysis Today,** v.51, n.3-4, p.377-389, 1999.

DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P. **Physical and thermodynamic properties of pure chemicals.** New York: Hemisphere Publishing Corp., 1989 *apud* HERMANN, C., QUICKER, P., DITTMEYER, R. Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor. **Journal of Membrane Science,** v.136, n.1-2, p.161-172, 1997.

DECKMAN, H. W.; CORCORAN, E. W.; MCHENRY, J. A.; MELDON, J. H.; PAPAVASSILIOU, V. A. Pressure drop membrane reactor equilibrium analysis. **Catalysis Today,** v.25, p.357, 1995.

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

DITTMEYER, R.; HÖLLEIN, V.; DAUB, K. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v.173, n.1-2, p.135–184, 2001.

ELNASHAIE, S. S. E. H.; ABDALLA, B. K.; HUGHES, R. Simulation of the Industrial Fixed Bed Catalytic Reactor for the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene:

Heterogeneous Dusty Gas Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v.32, n.11, p.2537-2541, 1993.

ENGWALL, E. E.; MARDILOVICH, I. P.; MA, Y. H. Transport resistance for oxide diffusion barriers on porous metal supports used in composite Pd and Pd-alloy membranes. **Fuel Chemistry Division Preprints,** v.48, n.1, p.390-391, 2003.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: A group contribution method.** Amsterdam: Elsevier, 1977. 380p.

FUKUHARA, C.; IGARASHI, A. Two-Dimensional Simulation of a Membrane Reactor for Dehydrogenation of Ethylbenzene, Considering Heat and Mass Transfer. **Journal of Chemical Engineering of Japan,** v.36, n.5, p.530-539, 2003.

GRAHAM, T. On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London,** v.156, p, 399–439, 1966.

GRYAZNOV, V.M.; SEREBRYANNIKOVA, O.S.; SEROV, YU.M.; ERMILOVA, M.M.; KARAVANOV, A.N.; MISCHENKO A.P.; OREKHOVA, N.V. Preparation and catalysis over palladium composite membranes. **Applied Catalysis A: General,** v.96, n.1, p.15-23, 1993 *apud* AYTURK, M. E.; MARDILOVICH, I.; ENGWALL, E. E.; MA, Y. H. Synthesis of composite Pd-porous stainless steel (PSS) membranes with a Pd/Ag intermetallic diffusion barrier. **Journal of Membrane Science,** v.284, p.385-394, 2006.

GRYAZNOV, V. Membrane Catalysis. **Catalysis Today,** v.51, p.391-395, 1999.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas.** 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180p.

HAUSEN, H. Neue Gleichungen für die Warmeübertragung bei freier oder erzwungener Strömung. **Allg. Waermetech,** v.9, p.75-79, 1959 *apud* PERRY, R.H., GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook,** 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

HERMANN, C.; QUICKER, P.; DITTMEYER, R. Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor. **Journal of Membrane Science,** v.136, n.1-2, p.161-172, 1997.

HERNING, F.; ZIPPERER, L. **Gas Wasserfach,** v.79, p.49, 1936. *apud* POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of GASES and Liquids,** 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001. 795p.

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

HUGHES, R. Composite palladium membranes for catalytic membrane reactors. **Membrane Technology,** v.131, p.9-13, 2001.

HUNTER, J. B. **Silver-Palladium film for separation and purification of hydrogen.** US 2773561, 1956.

HUNTER, J. B. A New Hydrogen Purification Process. **Platinum Metals Review,** v. 4, n.4, p.130-131, out. 1960.

ITOH, N. Limiting conversions of dehydrogenation in palladium membrane reactors. **Catalysis Today,** v.25, p.351-356, 1995.

JAKOB, M. **Heat Transfer.** New York: Wiley, 1957. *apud* HILL, J. C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design.** New York: John Wiley & Sons, 1977.

JAMES, D. H.; CASTOR, W. M. Styrene. In: **ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry.** 5th ed. Weinheim, 1994. v.25, p.329-344. *apud* DITTMEYER, R.; HÖLLEIN, V.; QUICKER, P.; EMIG, G.; HAUSINGER, G.; SCHMIDT, F. Factors Controlling the Performance of Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene in Palladium Composite Membrane Reactors. **Chemical Engineering Science**, v.54, p.1431-1439, 1999.

KARELLAS, S.; KAKARAS, E.; PAPADOPOULOS, T.; SCHÄFER, C.; KARL, J. Hydrogen production from allothermal biomass gasification by means of palladium membranes. **Fuel Processing Technology**, v.89, p.582–588, 2008.

KING, C. J. **Separation Processes**, 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

KEIZER, K.; UHLHORN, R. J. R.; BURGGRAAF, T. J. Gas separation using inorganic membranes. In: NOBLE, R. D.; STERN, S.A. **Membrane separations technology**: principles and applications. Amsterdam: Elsevier, 1995. p.53-588.

KOCHLOEFL, K. Dehydrogenation of Ethylbenzene. In: ERTL, G.; KNZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis.** New York: Wiley, 1997. v.5, p. 2151-2159 *apud* DITTMEYER, R.; HÖLLEIN, V.; QUICKER, P.; EMIG, G.; HAUSINGER, G.; SCHMIDT, F. Factors Controlling the Performance of Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene in Palladium Composite Membrane Reactors. **Chemical Engineering Science**, v.54, 1431-1439, 1999.

KUMAR, S.; SHANKAR, S.; SHAH, P. R.; KUMAR, S. A Comprehensive Model for Catalytic Membrane Reactor. **International Journal of Chemical Reactor Engineering,** v.4, n.5, 2006.

LEE, W. J.; FROMENT, G. F. Ethylbenzene Dehydrogenation into Styrene: Kinetic Modeling and reactor simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.47, p.9183–9194, 2008.

LIAO, S. J.; CHEN, T.; MIAO, C. X.; YANG W. M.; XIE, Z. K.; CHEN, Q. L. Effect of TiO2 on the structure and catalytic behavior of iron–potassium oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. **Catalysis Communications**, v.9, n.9, p.1871-1821, 2008.

LINDSAY, A. L.; BROMLEY, L. A. Thermal Conductivity of Gas d Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.42, n.8, p.1508-1511, 1950.

MA, Y. H.; AKIS, B. C.; AYTURK, M. E.; GUAZZONE, F.; ENGWALL, E. E.; MARDILOVICH, I. P. Characterization of Intermetallic Diffusion Barrier and Alloy Formation for Pd/Cu and Pd/Ag Porous Stainless Steel Composite Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.43, p.2936-2945, 2004.

MONTENEGRO, R. S. P.; SERFATY, M. E. Aspectos gerais do poliestireno. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 16, p.123-136, set. 2002. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1606.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2011.

NEVES, C. de F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. de A. M. Separação de CO_2 por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, v.28, n.4, p.622-628, 2005.

NEXANT. **Styrene/Ethylbenzene**: process technology, production costs, and regional supply/demand forecast are discussed: PERP07/08-4 - report abstract. New York, 2009. Disponível em: <http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0708_4_abs.pdf >. Acesso em: 05 jan. 2011.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineer's Handbook.** 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and liquids**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001. 795p.

QUICKER, P.; HÖLLEIN, V.; DITTMEYER, R. Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors. **Catalysis Today**, v.56, p.21-34, 2000.

ROMATIER, J.; BENTHAM, M.; FOLEY, T.; VALENTINE, J. A. Proc. Dewitt Petrochem. Rev., Houston, Texas, 1992, p. K1. *apud* CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F. Alternative processes for the production of styrene. **Applied Catalysis A: General**, v. 133, p.219-239, 1995.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics.** 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

SHE, Y.; HAN, J.; MA, Y.H. Palladium membrane reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. **Catalyst Today**, v.**67,** n.1, p.43–53, 2001.

SHEEL, J. G. P.; CROWE, C. M. Simulation and Optimization of an Existing Ethylbenzene Dehydrogenation Reactor. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.47, p.183-187, 1969.

SHU, J.; GRANDJEAN, B. P. A.; VAN NESTE, A.; KALIAGUINE, S. Catalytic Palladium-based Membrane Reactors: A Review. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, v.69, p.1036-1060, 1991.

SIEDER, E. N.; TATE, G. E. Heat Transfer and Pressure Drop of Liquids in Tubes. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.28, n.12, p.1429–1435, 1936.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and applied chemistry**, v.57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SLOOT, H. J.; SMOLDERS, C. A.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; VERSTEEG, G. E. High-temperature membrane reactor for catalytic gas-solid reactions. **AIChE Journal**, v.38, n.887, 1992 *apud* HERMANN, C.; QUICKER, P.; DITTMEYER, R. Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor. **Journal of Membrane Science**, v.136, n.1-2, p.161-172, 1997.

SNELLING, W. O. **Apparatus for separating gases**. US 1174631, 1916.

SUWANWARANGKUL, R.; CROISET, E.; FOWLER, M. W.; DOUGLAS, P. L.; ENTCHEV, E.; DOUGLAS, M. A. Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan–Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode. **Journal of Power Sources**, v.122, p.9–18, 2003.

TEIXEIRA, J. P.; GASPAR, J.; ROMA-TORRES, J.; SILVA, S.; COSTA, C.; ROACH, J.; MAYAN, O.; RUEFF, J.; FARMER, P. B. Styrene-oxide N-terminal valine haemoglobin

adducts in reinforced plastic workers: Possible influence of genetic polymorphism of drug-metabolising enzymes. **Toxicology**, v.237, p.58-64, 2007.

WASSILJEWA, A. **Physik. Z.**, v.5, p.737, 1904 *apud* POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001. 795p.

WU, J. C. S.; GERDES, T. E.; PSZCZOLKOWSKI, J. L.; BHAVE, R. R.; LIU, P. K. T. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using commercial ceramic membranes as reactors. **Sep. Sci. Technol.**, v.25, p.1489, 1990. *apud* HERMANN, C.; QUICKER, P.; DITTMEYER, R. Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor. **Journal of Membrane Science**, v.136, n.1-2, p.161-172, 1997.

WU, J. C. S.; LIU, P. K. T. Mathematical Analysis on Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene Using Ceramic Membranes**. Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 31, n.1, p.322-327, 1992.

APÊNDICE A

Nesta seção serão apresentados em detalhes os cálculos correspondentes às viscosidades, condutividades térmicas, parâmetros das reações, entalpia das reações e capacidades caloríficas. A predição dessas propriedades é de fundamental importância para o programa, pois é através delas que é possível executá-lo nas condições de operação requisitadas.

A.1 Viscosidades no retentato e permeado

O cálculo das viscosidades, tanto no retentato quanto no permeado, foi dividido em duas etapas devido ao método de estimativa da viscosidade da mistura, que exigia a viscosidade das espécies puras. Portanto primeiro se calculou a viscosidade dos elementos puros nas de temperatura e pressão do processo e posteriormente se calcularam as viscosidades das misturas gasosas em ambos os lados da membrana.

- ✓ **Estimativa da viscosidade para gases puros à baixa pressão**

Para os cálculos da viscosidade das espécies puras, se utilizou o Método de Chung et al. (1988), o qual diz que a viscosidade pode ser estimada pela Equação 7-1.1:

$$\eta_i = 40{,}785 \frac{F_{ci}(M_i T)^{1/2}}{{V_{ci}}^{2/3}\Omega_v} \qquad (7-1.1)$$

Em que:

M_i	massa molecular	g/mol
T	temperatura	K
V_{ci}	volume crítico	cm^3/mol
η_i	viscosidade	μP

O termo F_{ci} da Equação 7-1.1 é o fator para a correção das formas e polaridade das moléculas e é expresso pela Equação 7-1.2:

$$F_{ci} = 1 - 0{,}2756\omega_i + 0{,}059035{\mu_{ri}}^4 + \kappa \qquad (7-1.2)$$

Na Equação 7-1.2, ω_i é o fator acêntrico da molécula e κ é a correção para substâncias altamente polares, que neste trabalho, dentre as substâncias envolvidas, é a água, cujo valor segundo Poling, Prausnitz e O'Connell (2001) é 0,076. Para as demais espécies foi considerado κ igual a zero.

Já termo μ_{ri} da Equação 7-1.2 é o momento dipolar adimensional que é calculado pela Equação 7-1.3:

$$\mu_{ri} = 131{,}3\frac{\mu_i}{(V_{ci}T_{ci})^2} \qquad (7-1.3)$$

Sendo os termos V_{ci} *e* T_{ci} o volume crítico e a temperatura crítica das substâncias, respectivamente. O termo μ_i é o momento dipolar, em debyes.

Ainda temos que considerar o termo Ω_v da Equação 7-1.1, ele é um termo empírico chamado de colisão integral e é calculado pela Equação 7-1.4:

$$\Omega_v = A(T^*)^{-B} + C\exp(-DT^*) + E\,exp(-FT^*) \qquad (7-1.4)$$

Os parâmetros A, B, C, D, E e F da Equação 7-1.4 estão indicados na Tabela A.1:

Tabela A.1 – Parâmetros da Equação 7-1.4

Parâmetros	Valor
A	1,16145
B	0,14874
C	0,52487
D	0,77320
E	2,16178
F	2,43787

O termo T^* da Equação 7-1.4 é uma temperatura adimensional, a qual, de acordo com este método pode ser estimada pela Equação 7-1.5:

$$T^* = 1{,}2593 T_{ri} \qquad (7-1.5)$$

Sendo T_{ri} é a temperatura reduzida da espécie *i*, que de acordo com Perry et al. (1997) é:

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}} \qquad (7-1.6)$$

Onde T_{ci} é a temperatura crítica em K. Este método de estimação pode ser usado com a expectativa de erros de 0,5 a 1,5% para compostos não polares e de 2 a 4% para compostos polares.

- ✓ **Estimativa da viscosidade para misturas gasosas à baixa pressão**

Para os cálculos da estimativa das viscosidades da misturas gasosas, tanto no retentato quanto no permeado, foi utilizado o método de Herning e Zipperer (1936), o qual propõe o emprego da Equação 7-1.7 para o cálculo da viscosidade na Equação 7.1.8:

$$\phi_{ij} = \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/2} = \phi_{ji}^{-1} \qquad (7-1.7)$$

$$\eta = \sum_{i=1}^{n} \frac{y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^{n} y_j \phi_{ij}} \qquad (7-1.8)$$

Em que:

ϕ_{ij}	parâmetro adimensional	-
$M_{i\,,\,j}$	massa molar das espécies *i* e *j*	g/mol
$y_{i\,,\,j}$	fração molar gasosa das espécies *i* e *j*	cm^3/mol
η_i	viscosidade da espécie pura	µP
η	viscosidade da mistura gasosa	µP

Este método foi escolhido pela sua simplicidade, já que ele requer apenas as viscosidades das espécies puras, que são fornecidas pela Equação 7-1.1, e as massas molares das espécies. Segundo Poling, Prausnitz e O'Connell (2001), este método fornece previsões razoavelmente precisas.

A.2 Condutividades térmicas

Para o cálculo das condutividades térmicas das misturas gasosas, tanto no retentato quanto no permeado, foi utilizada a Equação de Wassiljewa (1904):

$$\lambda = \sum_{i=1}^{n} \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^{n} y_j A_{ij}} \qquad (7-2.1)$$

Onde:

A_{ij}	parâmetro de interação binária	-
$y_{i,j}$	fração molar gasosa das espécies *i* e *j*	cm^3/mol
λ_i	condutividade térmica da espécie pura	W/ (m.K)
λ	condutividade térmica da mistura gasosa	W/ (m.K)

O parâmetro de interação binária A_{ij} da Equação 7-2.1 é calculado pela Equação de Lindsay e Bromley:

$$A_{ij} = \frac{1}{4}\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{3/4} \frac{(T+S_i)}{(T+S_j)}\right)^{1/2}\right]^2 \frac{(T+S_{ij})}{(T+S_i)} \qquad (7-2.2)$$

Os termos S_i e S_j são as constantes de Sutherland para as espécies e S_{ij} a constante de Sutherland para os pares de espécies, em K, calculadas pelas Equações 7-2.3 e 7-2.4, respectivamente:

$$S_i = 1{,}5\, T_b \qquad (7-2.3)$$

$$S_{ij} = C_S \sqrt{S_i S_j} \qquad (7-2.4)$$

Onde T_b é a temperatura no ponto de ebulição à 1 atmosfera de pressão. A constante de Sutherland exclusivamente para o H_2 é de 79K. O valor de C_s para todos os pares de substâncias é igual a 1, exceto para os pares contendo água, onde vale 0,73 (LINDSAY, A. L., BROMLEY, L. A., 1950).

Os valores individuais das condutividades térmicas λ_i, em W/(m.K), são calculados conforme a Equação 7-2.5:

$$\lambda_i = A + BT + CT^2 + DT^3 \qquad (7-2.5)$$

Sendo que os parâmetros da Equação 7-2.5 dependem de cada espécie analisada, assim a Tabela A.2 apresenta os valores dos parâmetros da equação 7-2.5 para cada uma das espécies envolvidas na modelagem deste trabalho:

Tabela A.2 – Parâmetros da Equação 7-2.5 para a condutividade térmica dos gases utilizados neste trabalho para pressões próximas à 1 atm. $\boldsymbol{\lambda_i = A + BT + CT^2 + DT^3}$, onde λ está em W/(m.K).

Parâmetro / **Espécie**	A	B	C	D
etilbenzeno	$6{,}030\text{x}10^{-4}$	$-5{,}863\text{x}10^{-6}$	$2{,}140\text{x}10^{-7}$	$-8{,}924\text{x}10^{-11}$
estireno	$8{,}752\text{x}10^{-4}$	$-1{,}926\text{x}10^{-6}$	$1{,}244\text{x}10^{-7}$	$-5{,}071\text{x}10^{-11}$
hidrogênio	$8{,}099\text{x}10^{-3}$	$6{,}689\text{x}10^{-4}$	$-4{,}158\text{x}10^{-7}$	$1{,}562\text{x}10^{-10}$
benzeno	$-8{,}455\text{x}10^{-3}$	$3{,}618\text{x}10^{-5}$	$9{,}799\text{x}10^{-8}$	$-4{,}058\text{x}10^{-11}$
tolueno	$7{,}596\text{x}10^{-3}$	$-4{,}008\text{x}10^{-5}$	$2{,}370\text{x}10^{-7}$	$-9{,}305\text{x}10^{-11}$
etileno	$-1{,}760\text{x}10^{-2}$	$1{,}200\text{x}10^{-4}$	$3{,}335\text{x}10^{-8}$	$-1{,}366\text{x}10^{-11}$
metano	$-1{,}869\text{x}10^{-3}$	$8{,}727\text{x}10^{-5}$	$1{,}179\text{x}10^{-7}$	$-3{,}614\text{x}10^{-11}$
água	$7{,}341\text{x}10^{-3}$	$-1{,}013\text{x}10^{-5}$	$1{,}801\text{x}10^{-7}$	$-9{,}100\text{x}10^{-11}$
monóxido de carbono	$5{,}067\text{x}10^{-4}$	$9{,}125\text{x}10^{-5}$	$-3{,}524\text{x}10^{-8}$	$8{,}199\text{x}10^{-12}$
dióxido de carbono	$-7{,}215\text{x}10^{-3}$	$8{,}015\text{x}10^{-5}$	$5{,}477\text{x}10^{-9}$	$-1{,}053\text{x}10^{-11}$

A.3 Parâmetros cinéticos das reações

Este anexo apresenta os parâmetros cinéticos da reação de desidrogenação do etilbenzeno em estireno. Estes parâmetros de baseiam no modelo cinético proposto por Sheel e Crowe (1969). Tais parâmetros dependem da temperatura do processo e são apresentados na Tabela A.3:

Tabela A.3 – Parâmetros cinéticos da desidrogenação do etilbenzeno

Número da Reação	Reação	Taxa de Reação	A_i*	E_i**
1	EB ↔ ES + H_2	$r_1 = k_1\left(p_{EB} - \frac{p_{ES}p_{H_2}}{K_{EB}}\right)$	5,95x10^{-9}	4770
2	EB → BZ+ C_2H_4	$r_2 = k_2 p_{EB}$	1,03x10^{-1}	208000
3	EB + H_2 → TOL + CH_4	$r_3 = k_3 p_{EB} p_{H_2O}$	8,52x10^{-10}	91500
4	H_2O + ½ C_2H_4 → CO + $2H_2$	$r_4 = k_4 p_{H_2O} p_{C_2H_4}^{0,5}$	5,72x10^{-8}	104000
5	H_2O + CH_4 → CO + $3H_2$	$r_5 = k_5 p_{H_2O} p_{CH_4}$	1,03x10^{-11}	65700
6	H_2O + CO → CO_2 + H_2	$r_6 = k_6 p_{H_2O} p_{CO} (P/T^3)$	3,22x10^{-6}	73600

Fonte: Adaptado de Hermann et al.(1997)

* A_i: fator pré exponencial para $k_i = A_i \exp(-E_i / \mathcal{R}T)$

** E_i: energia de ativação da reação [kJ/kmol]

K_{EB} = EXP ((122,7x10^3 – 126.3xT – 2194x10^{-3}xT^2)/$\mathcal{R}$T) 10^5 [Pa], para 700K < T < 980K

r_j: taxa de reação *j* [kmol/(kg_{cat}.s)]

A.4 Entalpia da reação

Para os cálculos das entalpias das reações modeladas neste trabalho, se utilizou os valores apresentados na Tabela A.4:

Tabela A.4 – Dados de Entalpia para o modelo cinético proposto, por Daubert e Danner (1989)

Número da Reação	Reação	Entalpia da Reação: $\Delta H_j = a + bT + cT^2$		
		a [kJ $kmol^{-1}$]	b [kJ $kmol^{-1}$ K^{-1}]	c [kJ $kmol^{-1}K^{-2}$]
1	$EB \leftrightarrow ES + H_2$	$111{,}5 \times 10^3$	26,83	$-1{,}378 \times 10^{-2}$
2	$EB \rightarrow BZ + C_2H_4$	$106{,}7 \times 10^3$	-2,798	$-2{,}446 \times 10^{-3}$
3	$EB + H_2 \rightarrow TOL + CH_4$	$-46{,}29 \times 10^3$	-28,89	$9{,}625 \times 10^{-3}$
4	$H_2O + ½\ C_2H_4 \rightarrow CO + 2H_2$	$98{,}05 \times 10^3$	32,84	$-1{,}419 \times 10^{-2}$
5	$H_2O + CH_4 \rightarrow CO + 3H_2$	$192{,}8 \times 10^3$	55,94	$-2{,}340 \times 10^{-2}$
6	$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$	$-44{,}92 \times 10^3$	10,09	0

Fonte: Adaptado de Hermann (1997)

A.5 Capacidades caloríficas

Para a determinação das capacidades caloríficas das espécies presentes neste modelo para a desidrogenação do etilbenzeno são usados dados da Tabela A.5:

Tabela A.5 – Dados de capacidade calorífica dos gases que compõe a desidrogenação do etilbenzeno para o estado de gases ideais*

Espécie	a	b x10^2	c x 10^5	d x 10^9
EB	-35,138	66,674	-41,854	100,209
ES	-24,971	60,059	-38,285	92,176
H2	29,088	-0,192	0,400	-0,870
BEN	-36,193	48,444	-31,548	77,573
ET	3,950	15,628	-8,339	17,657
TOL	-34,364	55,887	-34,435	80,335
MET	19,875	5,021	1,268	-11,004
H_2O	32,218	0,192	1,055	-3,593
CO	28,142	0,167	0,537	-2,221
CO_2	22,243	5,977	-3,499	7,464

Fonte: Adaptado de Sandler (2006)

*As constantes da tabela acima usados na equação $Cp_i = a + bT + cT^2 + dT^2$, onde T está em kelvins e Cp_i em kJ/(kmol.K).