

Este exemplar compreende a redação final
da tese defendida por Lusius Raciél Feltes e
aprovada pela comissão julgadora em 9/8/85

Lusius Raciél Feltes

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ETANOL A ACETALDEÍDO
SOBRE CATALISADOR DE ÓXIDO DE
FERRO-MOLIBDÊNIO

069/85

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

"OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ETANOL A ACETALDEÍDO SOBRE
CATALISADOR DE ÓXIDO DE FERRO-MOLIBDÊNIO"

AUTOR : RUBENS MACIEL FILHO

ORIENTADOR: JOSÉ CLÁUDIO MOURA

Tese submetida à Comissão de Pós-graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do Grau de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Campinas - SP - Brasil

julho - 1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À MINHA QUERIDA ESPOSA E
COMPANHEIRA MARIA REGINA
AOS MEUS FAMILIARES

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

Devo meus agradecimentos aos :

Professor Doutor José Cláudio Moura, pela sua dedicada e valiosa orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Professores Doutores Saul Gonçalves d'Ávila e Milton Mori, por importantes discussões.

Professora Maria A. Krähenbühl, e aos técnicos H. Steckelberg e U.A. Rosa, por auxílios prestados.

Financiadora de Estudos e Projetos/FINEP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Colegas do Departamento, pela amizade.

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

RESUMO

O aperfeiçoamento do processo de obtenção oxidativa de acetaldeído exige testes de novos catalisadores, mais ativos, estáveis e seletivos. O presente trabalho procura estudar a cinética da oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo.

A coleta de dados, em reator integral, foi feita na faixa de temperatura de 180° - 240°C , utilizando-se ar sintético e etanol absoluto à pressão atmosférica, em leito fixo de catalisador com partículas de aço inoxidável. A diluição do leito catalítico foi necessária para reduzir a taxa aparente de reação por unidade de volume do leito, permitindo que o reator operasse em condições praticamente isotérmicas. Um banho termostático com fluido térmico de boas propriedades de transferência de calor foi utilizado para controlar a temperatura do reator.

A interpretação dos dados foi feita pela proposta de mecanismo da reação do tipo Temkin, determinando-se a equação da taxa da reação. O mecanismo proposto para descrever a cinética admite a adsorção do oxigênio molecular em um único sítio ativo.

O catalisador de Fe-Mo apresentou melhor desempenho do que os demais conhecidos, verificando-se conversões de praticamente todo etanol, com rendimento total em acetaldeído e boa estabilidade.

Com a equação da taxa obtida, fez-se a simulação de um reator operando em condições industriais, com a finalidade

de de avaliar os efeitos da variação da temperatura de alimentação, da relação molar ar/etanol e da vazão mássica superficial no comportamento do reator quanto à sensibilidade paramétrica. Utilizou-se tubos com diâmetro interno de 9,3 e 17 mm. Mostra-se a viabilidade do controle de temperatura do reator pela variação da vazão de etanol e da utilização de altos valores da relação molar ar/etanol para se evitar as faixas de inflamabilidade das misturas presentes no reator.

A B S T R A C T

In order to improve the oxidation process for obtaining acetaldehyde, testes of new catalysts with better activity, stability and selectivity are necessary. This work studies the kinetic of ethanol oxidation to acetaldehyde over Fe-Mo catalyst.

The kinetic data, in the integral reactor, was obtained in the range of 180 to 240°C by means of synthetic air and absolute ethanol at the atmospheric pressure, in the fixed bed of catalyst, diluted with stainless steel particles. It was necessary to dilute the catalytic bed, in order to reduce the apparent rate of reaction per unit of volume, considering that the reactor could operate in isothermal conditions. The thermostatic bath with thermal fluid, with good heat transfer properties was used to control the temperature of the reactor.

The interpretation of the kinetic data for obtaining a rate equation was accomplished by Temkin's mechanism. The proposed mechanism considers the adsorption of the molecular oxygen in a single active site.

The Fe-Mo catalyst exhibits better performance than the best known catalysts by showing high conversions, good stability and a total yield in acetaldehyde.

By means of the rate equation, a reactor simulation was possible under industrial conditions in order to evaluate the effects of temperature feed, of air/ethanol molar ratio and of the superficial mass rate of flow in the parametric sensitivity of the reactor. We have used reactor internal

diameters of 9,3 and 17 mm. The control of the reactor temperature was possible by changing the ethanol rate of flow. Also, we have used high values of air/ethanol molar ratio in order to prevent the inflammability ranges of the mixtures in the reactor.

ÍNDICE

	PÁG.
RESUMO - - - - -	iii
ABSTRACT - - - - -	v
ÍNDICE DE FIGURAS - - - - -	vii
ÍNDICE DE TABELAS - - - - -	xv
NOMENCLATURA - - - - -	xvi
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO - - - - -	1
CAPÍTULO II -REVISÃO DA LITERATURA - - - - -	4
II.1 - Geral - - - - -	4
II.2 - Processo de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído - - - - -	5
II.3 - Catalisadores de óxido de Ferro e óxido de Molibdênio - - - - -	10
II.3.1 - Geral - - - - -	10
II.3.2 - Preparação e novos usos do catali sador de Fe-Mo - - - - -	10
II.4 - Modelo de reação para a determinação da equação da taxa - - - - -	12
II.5 - Simulação do comportamento do reator -	13
CAPÍTULO III - FUNDAMENTOS TEÓRICOS - - - - -	15
III.1 - Introdução - - - - -	15
III.2 - Reator tubular - - - - -	15
III.2.1 - Modelos matemáticos para reator tubular catalítico - - - - -	17
III.2.2 - Utilização de diluente no leito ca talítico de reatores tubulares- - -	20

	PÁG.
III.3 - Método integral de análise de dados cinéticos em reator tubular - - - - -	20
III.4 - Mecanismo e equação da taxa da rea <u>ç</u> <u>ç</u> ão - - - - -	22
III.4.1 - Geral - - - - -	22
III.4.2 - Mecanismo tipo Temkin para as rea <u>ç</u> <u>ç</u> ões heterogêneas - - - - -	23
III.4.2.1 - Equação da taxa da reação - - - -	24
III.4.3 - Reação de oxidação catalítica de etanol a acetaldeído - - - - -	26
III.4.4 - Mecanismo proposto para a oxidação de etanol a acetaldeído com catali <u>ç</u> sador de Fe-Mo - - - - -	27
III.4.4.1 - Apresentação do mecanismo - -	27
III.4.4.2 - Dedução da equação da taxa da reação - - - - -	29
III.5 - Determinação dos parâmetros cinéticos-	33
III.6 - Modelo de reator catalítico unidimen <u>ç</u> sional, não isotérmico e não adiabá <u>ç</u> tico - - - - -	35
III.6.1 - Equações do modelo - - - - -	36
III.6.2 - Expressões utilizadas na simulação -	37
CAPÍTULO IV - MONTAGEM EXPERIMENTAL - - - - -	40
IV.1 - Geral - - - - -	40
IV.2 - Descrição da instalação experimental -	41
IV.2.1 - Diagrama de blocos e fluxograma da instalação experimental - - - - -	43

	PÁG.
IV.2.2 - Material de construção da instalação experimental - - - - -	46
IV.3 - Banho termostático - - - - -	46
IV.3.1 - Banho termostático do saturador - -	47
IV.3.2 - Banho termostático do reator - - - -	47
IV.4 - Saturadores - - - - -	48
IV.5 - Reator - - - - -	50
IV.5.1 - Geral - - - - -	50
IV.5.2 - Detalhes de construção do reator - -	51
IV.5.3 - Controle e leitura de temperatura -	53
IV.6 - Sistema de análise - - - - -	53
IV.6.1 - Descrição do sistema de análise - -	55
CAPÍTULO V - METODOLOGIA EXPERIMENTAL - - - - -	56
V.1 - Geral - - - - -	56
V.2 - Operações básicas - - - - -	56
V.2.1 - Ativação do catalisador - - - - -	57
V.2.2 - Ajuste da concentração da mistura reagente - - - - -	57
V.2.3 - Coleta de dados cinéticos - - - - -	58
V.3 - Medidas de vazão, pressão e temperatura-	58
V.4 - Leito catalítico - - - - -	59
V.4.1 - Catalisador - - - - -	60
V.4.1.1 - Ativação do catalisador - - - - -	60
V.4.1.2 - Acompanhamento da conversão e reprodutibilidade - - - - -	61
V.4.1.3 - Testes da atividade do catalisador-	61
V.4.2 - Transferência de massa interfase - -	61
V.4.3 - Transferência de calor interfase - -	62

	PÁG.
V.5 - Partida e mudança de condição - - - - -	63
V.6 - Mistura reagente - - - - -	64
V.7 - Condições de operação do cromatógrafo -	64
V.8 - Variante da montagem experimental para verificação da reação de desidrogenação -	64
CAPÍTULO VI - RESULTADOS E DISCUSSÕES - - - - -	66
VI.1 - Resultados experimentais - - - - -	66
VI.1.1 - Introdução - - - - -	66
VI.1.2 - Programação da coleta de dados expe- rimentais - - - - -	66
VI.1.3 - Isotermicidade do reator - - - - -	67
VI.1.4 - Reprodutibilidade dos valores cole- tados - - - - -	67
VI.1.5 - Atividade do catalisador - - - - -	68
VI.1.6 - Seletividade do catalisador - - - - -	68
VI.1.7 - Dados experimentais coletados - - -	70
VI.2 - Resultados calculados pelo mecanismo proposto - - - - -	70
VI.2.1 - Discussão dos resultados do meca- nismo proposto - - - - -	75
VI.3 - Resultados do modelo de escoamento unidimensional do reator não isotér- mico tubular - - - - -	83
VI.3.1 - Limites de inflamabilidade - - - - -	84
VI.3.2 - Discussão dos resultados obtidos na simulação - - - - -	85

	PÁG.
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES - - - - -	100
VII.1 - Conclusões - - - - -	100
VII.2 - Sugestões - - - - -	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - - - - -	104
ANEXOS - A : - - - - -	111
B : - - - - -	112
C : - - - - -	113

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
4.1	Esquema da Instalação Experimental	42
4.2	Diagrama de blocos da montagem experimental	44
4.3	Fluxograma da instalação para coleta de dados cinéticos	45
4.4	Desenho de conjunto dos saturadores	49
4.5	Desenho do reator tubular em aço inoxidável	52
4.6	Representação de um cromatograma típico	54
6.1	Tempo de estabilização da atividade do catalisador	69
6.2	Conversão total de etanol X vs. W/F a 180°C	76
6.3	Conversão total de etanol X vs. W/F a 200°C	77
6.4	Conversão total de etanol X vs. W/F a 225°C	78
6.5	Conversão total de etanol X vs. W/F a 240°C	79
6.6	Constantes da taxa de reação e adsorção	80
6.7	Conversões medidas experimentalmente vs. conversões calculadas pelo modelo	81
6.8	Influência da variação da temperatura externa (tb) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator. D = 9,3 mm	86

<u>Figura</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
6.9	Influência da variação da temperatura externa (tb) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator. D = 17 mm	87
6.10	Influência do diâmetro interno do tubo (D) no deslocamento dos pontos de máxima temperatura no reator	88
6.11	Influência da variação da relação molar ar/etanol (R) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator. D = 9,3 mm	89
6.12	Influência da variação da relação molar ar/etanol (R) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator. D = 17 mm	90
6.13	Influência da variação da vazão mássica superficial (G) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator. D = 9,3 mm	91
6.14	Influência da variação da vazão mássica superficial (G) sobre o perfil longitudinal de temperatura do reator. D = 17 mm	92
6.15	Variação da relação molar ar/etanol (R) e ar/acetaldéido (RF) com a conversão de etanol em acetaldéido. $G = 400 \text{ kg/h m}^2$ R = 10	93
6.16	Variação da relação molar ar/etanol (R) e ar/acetaldéido (RF) com a conversão de etanol em acetaldéido. $G = 4000 \text{ kg/h m}^2$ R = 20	94

<u>Figura</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
6.17	Variação da relação molar ar/etanol (R) e ar/acetaldéido (RF) com a conversão de etanol em acetaldéido. $G = 4000 \text{ kg/h m}^2$ R = 25	95

ÍNDICE DE TABELAS

<u>Número</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
3.1	Mecanismo de reação tipo Temkin para a oxidação de etanol a acetaldeído com catalisador de Fe-Mo.	28
6.1	Dados experimentais obtidos a 180°C	71
6.2	Dados experimentais obtidos a 200°C	72
6.3	Dados experimentais obtidos a 225°C	73
6.4	Dados experimentais obtidos a 240°C	74

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

- $a = 0,42 R$
 $A_j =$ espécie química
 $C_1 = \frac{1}{k_2 P}$
 $C_2 = \frac{1}{k_1 P}$
 $C_3 = \frac{K_3 k_4}{k_1 k_2}$
 $C_4 = \frac{K_3}{k_2}$
 $C_p =$ calor específico da mistura reagente, kcal/kg^oC
 $D =$ diâmetro interno do reator tubular, m (mm quando indicado)
 $D_c =$ diâmetro da partícula de catalisador, m
 $D_p =$ diâmetro da esfera com volume igual ao da partícula de catalisador, m
 $D_o =$ diâmetro externo do reator tubular, m
 $E_i =$ energia de ativação da reação da etapa i, kcal/kmol
 $e =$ erro percentual
 $F' =$ taxa total de alimentação, kmol/h
 $F =$ taxa total de alimentação, Nl de mistura reagente/min
 $F'_{j0} =$ taxa de alimentação da espécie A_j , kmol/h
 $G =$ vazão mássica superficial, kg/h.m²

- h = coeficiente interno de transferência de calor,
 $\text{cal/h.m}^2.\text{°C}$
- h_e = coeficiente externo de transferência de calor,
 $\text{cal/h.m}^2.\text{°C}$
- Q = entalpia de adsorção da etapa 3, kcal/kmol
- ΔH = entalpia da reação da oxidação do etanol a acetaldeído (rota 1), kcal/kmol
- J = número total de espécies adsorvidas
- k_a = condutividade térmica do aço inoxidável, kcal/h.m. $^{\circ}\text{C}$
- k_g = condutividade térmica do ar, kcal/h.m. $^{\circ}\text{C}$
- k_{i0} = fator de frequência da reação da etapa i
- k_i = constante de Arrhenius associada à etapa i
- K_3 = constante de equilíbrio de adsorção da etapa 3
- M = massa molecular média da mistura reagente, kg/kmol
- N_j = número de moles da espécie j após a reação
- N_{j0} = número de moles inicial da espécie j
- $N^{(p)}$ = p 'ésima rota de reação
- N_{Re} = $\frac{G D_p}{\mu}$ Número de Reynolds
- P = pressão total, atm
- P_{A_j} = pressão parcial da espécie química A_j na fase gasosa, atm
- R = relação molar ar/etanol
- R = constante dos gases

- R_F = relação molar ar/acetaldéido
 r = taxa global da reação, kmol/h.kg catalisador
 $(-r_j)$ = taxa de consumo do reagente j por reação química,
 $\frac{\text{kmol de reagente } j}{\text{h.kg de catalisador}}$
 $r^{(p)}$ = taxa de reação associada à rota $N^{(p)}$
 r^* = $dX/d(W'/F')$, $\frac{\text{kmol de mistura reagente}}{\text{h. kg de catalisador}}$
 T = temperatura interna do reator, K
 T_b = temperatura de alimentação,
 (externa do reator), K
 t_b = temperatura de alimentação,
 (externa do reator), °C
 t_r = temperatura interna do reator, °C
 U = coeficiente global de transferência de calor
 $\text{kcal/h.m}^2.\text{°C}$
 W' = massa de catalisador, kg
 W = massa de catalisador, g
 X = fração de conversão em relação ao reagente limite
 (etanol)
 X_j = conversão da espécie j
 $X^{(1)}$ = fração de conversão de etanol a acetaldéido (etanol
 convertido pela rota 1)
 Y_{j0} = fração molar da espécie química A_j na alimentação

- Z = sítio ativo
 $[Z]$ = número de sítios ativos livres dividido pelo número total de sítios ativos
 $[Z.A_j]$ = número de sítios ativos ocupados pela espécie química A_j dividido pelo número total de sítios ativos
 z = comprimento do reator, m

Letras Gregas

- α = proporcionalidade
 γ = (1 + R + 0,5 X)
 ϵ = fração de vazios do leito catalítico
 L = grau de progressão da reação L
 μ = viscosidade do gás, kg/h.m
 $v_i^{(p)}$ = número estequiométrico correspondente à etapa i da rota $N^{(p)}$
 v_{jL} = coeficiente estequiométrico da espécie j na reação L
 ρ = densidade do gás, kg/m³
 ρ_b = densidade aparente do leito catalítico, kg/m³
 ρ_{LE} = densidade do leito catalítico, kg/m³

Subscritos

- i = número que indica a etapa de reação
 j = reagente limite

j = espécie química

j_0 = reagente limite na alimentação

Superscritos

p = indica a rota de reação

\sim = símbolo que representa medida experimental

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A indústria alcoolquímica está retomando a sua posição no cenário de países ou regiões que são grandes produtores de etanol. Este reaquecimento do setor industrial alcoolquímico, deve-se principalmente à crise de abastecimento e à continuada elevação do preço do petróleo ocorridas recentemente, afetando a economia dos países em desenvolvimento, dependentes dessa matéria prima importada.

O acetaldeído é matéria prima para a produção de muitos produtos por via alcoolquímica. Apesar da sua tecnologia de obtenção ser conhecida, muitas melhorias nos processos usuais via oxidação do etanol, podem ser feitas, inclusive visando o desenvolvimento de novos processos.

Os processos de obtenção do acetaldeído a partir do etanol, fazem uso de catalisadores à base de metais caros e importados, como a prata, exigindo temperaturas na faixa de 500 - 570°C. O catalisador de cobre oxidado é barato, porém ainda opera à altas temperaturas, 330°C - 400°C. Tanto os catalisadores de cobre como os de prata apresentam rendimentos inferiores à 95% em acetaldeído^(1,2,3).

Para o desenvolvimento ou aperfeiçoamento do processo de obtenção oxidativa do acetaldeído é necessário realizarem-se estudos de viabilidades de novos catalisadores, mais ativos, estáveis e seletivos. A etapa inicial é a coleta criteriosa de dados cinéticos que possibilita determinar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações químicas envolvi-

das, propôr um mecanismo que permita compreender os fenômenos físicos-químicos e determinar a equação da taxa da reação.

A simulação por computador, utilizando a equação da taxa da reação, permite estudar a influência da variação das condições operacionais, no comportamento do reator e verificar as situações em que ocorre sensibilidade paramétrica, fenômeno indesejável, que pode alterar a estrutura do catalisador, causando a sua inibição. A simulação sugere a variável operacional mais indicada para o controle de temperatura no reator.

Os dados são obtidos em reatores de escala de laboratório, com projetos e técnicas de trabalho, que possibilitem o tratamento matemático, na interpretação dos dados cinéticos. Neste trabalho, o reator utilizado na coleta dos dados cinéticos foi tubular de leito fixo, operado de modo integral e praticamente isotérmico.

Os dados experimentais foram coletados na montagem experimental utilizada por Moura⁽⁴⁾, com alterações que atenderam aos propósitos deste trabalho.

Além do estudo cinético da reação de oxidação de etanol sobre catalisador de óxido de molibdênio e óxido de ferro, procurou-se verificar a sua estabilidade, atividade e seletividade para produção de acetaldeído. Nas condições experimentais utilizadas, a temperatura variou na faixa de 180-240°C, a relação molar ar/etanol ficou em torno de 3,0; 6; 9,0 e 21,6 e as velocidades espaciais em torno de 2,4,6,8 e 11 g. catalisador x minuto/Nl de mistura reagente. Todos os testes foram feitos à pressão atmosférica.

A interpretação dos dados foi feita adotando-se o

mecanismo de reação do tipo Temkin, que utiliza o conceito de rotas de reação para a obtenção da equação da taxa da reação. O mecanismo proposto para descrever a cinética da reação, supõe a adsorção do oxigênio molecular em um único sítio ativo. Supõe-se, ainda, que o etanol da fase gasosa choca-se com o oxigênio adsorvido, formando acetaldeído, água e oxigênio atômico adsorvido. O oxigênio atômico formado, através de reação rápida, transforma-se em oxigênio molecular adsorvido e regenera um sítio ativo.

Fez-se a simulação do comportamento de um reator tubular catalítico, não isotérmico, não adiabático e unidimensional para a produção de acetaldeído, utilizando-se a equação da taxa da reação deduzida a partir do mecanismo proposto.

Realizou-se ainda, um breve estudo a respeito das condições de operação do reator, nas quais, as relações molares dos componentes presentes no reator estejam fora dos limites de inflamabilidade.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

II.1 - Geral

O acetaldeído é um produto intermediário importante na indústria química, principalmente na fabricação de compostos alifáticos. O desenvolvimento da indústria química, baseado no acetaldeído como matéria prima em grande escala, começou com a necessidade da fabricação da acetona para uso em explosivos, durante a 1ª Guerra Mundial^(3,5).

O acetaldeído foi obtido pela primeira vez em 1774, pela oxidação do etanol, utilizando dióxido de manganês como catalisador. Em 1835, L.V. Liebig obteve acetaldeído por oxidação do etanol com o uso de bicromato de potássio e em 1881 Kutschevow preparou o mesmo produto através do acetileno e sais de mercúrio⁽⁶⁾.

Atualmente, o acetaldeído é produzido, comercialmente, pelos processos :

- Alcoolquímico, que engloba a oxidação catalítica do etanol e a desidrogenação catalítica deste álcool;
- Oxidação de hidrocarbonetos a altas temperaturas
- Oxidação do etileno em fase líquida
- Hidratação do acetileno

Nos processos citados, a conversão, por passo, não ultrapassou 72% com rendimentos inferiores a 95% em acetaldeído-

do (2,3,6,7,8,9,10).

Um novo processo autotérmico por oxidação e desidrogenação simultâneas do etanol em um único reator, é termodinamicamente possível, como demonstrado por d'Ávila e outros⁽¹¹⁾. Uma aplicação prática dos princípios gerais envolvidos nos processos autotérmicos é dado por Heerden⁽¹²⁾, em estudo feito para a síntese da amônia.

A escolha do processo a ser utilizado é função da disponibilidade de matéria prima. Em países ou regiões que são grandes produtores de etanol, o processo alcoolquímico de obtenção do acetaldeído torna-se viável. A via oxidativa é bastante conhecida, com tecnologia dominada, porém, restrita à catalisadores descobertos a mais de cinquenta anos.

II.2 - Processo de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído

A oxidação parcial do etanol tem sido assunto de numerosos estudos desde os experimentos realizados por Humphrey Davy⁽¹³⁾ em 1817. A partir de então, vários catalisadores de oxidação conhecidos, foram testados para a oxidação do etanol, sendo que a maioria apresentou alguma atividade. Os óxidos metálicos, por atuarem como catalisadores de oxidação, foram extensivamente estudados. Por volta de 1920, a prata já tomava posição de destaque entre os metais utilizados como catalisador, para a obtenção oxidativa do acetaldeído a partir do etanol.

Day⁽¹⁴⁾, verificou que a adição de pequenas quantidades (0,5%) de óxido de samário (Sm_2O_3) em prata, aumenta a conversão de etanol em acetaldeído e o rendimento (92% a 370°C)

sofre uma queda menor com o aumento de temperatura. No entanto, com a relação molar ar/etanol estequiométrica, o catalisador de prata promovido com óxido de samário apresenta rendimentos menores do que os obtidos com prata metálica.

Além da prata, o cobre foi outro metal utilizado como catalisador na reação de oxidação do etanol a acetaldeído. Lowdermilk⁽¹⁵⁾ investigou as possibilidades de três catalisadores :

- Óxido de samário puro
- Telas de cobre na forma de cone com pedra pome no espaço entre elas e pedra pome impregnada com óxido de cobre
- Telas de cobre na forma de cone com pedra pome impregnada com óxido de samário no espaço entre elas e pedra pome impregnada com mistura de óxido de cobre e óxido de samário.

Os catalisadores de cobre contendo 0,5% e 1% de óxido de samário apresentaram melhor desempenho que os demais testados. O máximo rendimento em acetaldeído foi de 69,6% a 485°C, tendo como catalisador, pedra pome impregnada com 99% de cobre e 1% de óxido de samário.

Simington e Adkins⁽¹⁶⁾ utilizaram catalisador em forma de telas de cobre, de prata e de ligas de prata e cobre. O catalisador com a composição de 90% de cobre e 10% de prata apresentou um rendimento em acetaldeído (76%) melhor do que os catalisadores constituídos apenas de prata ou de cobre.

Faith⁽¹⁷⁾ e outros em 1932, trabalhando apenas com catalisador de cobre oxidado em reator de leito fixo, obtiveram rendimento da ordem de 97% a 410°C, com a conversão de 54,7%

em acetaldeído.

Em trabalho recente, Yu Yao⁽¹⁸⁾ estudou a oxidação catalítica na faixa de temperatura de 100-450°C, com catalisadores que incluíam platina, paládio, ródio, prata e alguns óxidos de metais de transição, todos suportados em alumina ou zircônia. O catalisador mais favorável à conversão de etanol em acetaldeído, dentre esses catalisadores testados, foi a prata suportada em alumina, seguida do ródio no mesmo suporte.

A prata é o catalisador utilizado nos processos comerciais atuais de obtenção oxidativa do acetaldeído a partir do etanol. A temperatura de operação deste catalisador está na faixa de 300-575°C, sendo obtidas conversões em acetaldeído de 25-35%, por passo, com rendimentos entre 85-95%⁽³⁾. Não existe na literatura, nenhum motivo claro que justifique a preferência do uso da prata, em detrimento do cobre como catalisador. A prata tem a vantagem de ser mais resistente às reações com os produtos formados do que o cobre, no entanto, é mais suscetível a envenenamento⁽¹⁹⁾. O alto custo da prata e as altas temperaturas de operação são fatores negativos nos processos atuais.

Patterson⁽¹⁹⁾ investigou o efeito da pressão sobre a oxidação do etanol na faixa de 1-50 atm sobre catalisadores de prata metálica e prata promovida com óxido de samário. Foi observado que a conversão total decresce rapidamente com o aumento de pressão. O mesmo autor estudou, ainda, o efeito das variáveis temperatura de operação do catalisador, velocidade espacial e relação molar ar/etanol, em operação à pressão atmosférica. A temperatura de operação do catalisador foi a variável mais importante na obtenção da máxima conversão. À pressão atmosférica, a maior conversão de etanol a acetaldeído foi de

78,6%, com rendimento de 83,9%, obtida com catalisador de prata promovido com óxido de samário, operado a 379°C e com relação molar oxigênio/etanol de 0,969. A pressão de 50 atm, a máxima conversão de etanol a acetaldeído foi de 11%, com rendimento de 33,5%, à temperatura de 352°C e relação molar oxigênio/etanol de 0,411, utilizando prata como catalisador.

A influência de variáveis que afetam o comportamento catalítico, o efeito de produtos intermediários e o da adição de diluentes na mistura reagente sobre catalisadores de sílica gel platinizada, foi estudada por Michels e Keyes⁽²⁰⁾. Esses autores verificaram a diminuição da conversão de etanol em dióxido de carbono com altas relações molares ar/etanol ou com a adição de água na mistura reagente. Isto pode ser explicado pela isotermicidade do reator, obtida quando este é operado à altas relações molares ar/etanol e também pela melhora das propriedades de transferência de calor da mistura gasosa quando água é adicionada. A conversão de etanol a acetaldeído atingiu o nível de 54,6% a 285°C, com apenas etanol e ar como reagentes, na relação molar ar/etanol de 7,3, à pressão atmosférica.

A importância da transferência do calor liberado na oxidação catalítica do etanol a acetaldeído em fase vapor, foi notada quando eram desejadas altas conversões. O controle eficiente da temperatura do leito catalítico e a dissipação do calor para evitar combustão completa do etanol, outras reações laterais e formação de pontos quentes, levaram os pesquisadores a adotarem catalisadores de alta condutividade térmica, con

dições operacionais adequadas e reatores com detalhes de construção que maximizassem a troca térmica^(19,21). Em alguns trabalhos, para garantir a estabilidade do reator, as partículas do catalisador foram diluídas com partículas de material inerte, formando um leito catalítico misto^(22,23). Deste modo, a taxa de reação catalítica por unidade de volume do leito catalítico era controlada pela quantidade de catalisador presente.

Os trabalhos citados, que abordaram a reação de oxidação do etanol a acetaldeído, são trabalhos exploratórios, em que os autores visavam a escolha dos catalisadores mais eficientes e das faixas de operação adequadas. Nenhum modelo teórico ou empírico foi proposto, não sendo possível a determinação da equação da taxa da reação.

Moura⁽⁴⁾ estudou a reação da oxidação do etanol a acetaldeído, através da coleta de dados cinéticos isotérmicos e da proposição de um modelo cinético, que representou de forma satisfatória os resultados experimentais. O catalisador utilizado foi cobre oxidado em forma de cilindros de 1 mm x 1 mm, formando um leito fixo. A melhor conversão obtida, por passo, foi de 60% com rendimento de 95% em acetaldeído a 360°C. A equação da taxa obtida, foi utilizada para a simulação do comportamento do catalisador em reator unidimensional, operando em condições industriais. O autor verificou que o rendimento diminuiu com o aumento da conversão, o que prejudica a obtenção de altas conversões por passo.

II.3 - Catalisadores de Óxido de Ferro e Óxido de Molibdênio

II.3.1 - Geral

O catalisador de óxido de ferro e óxido de molibdênio é utilizado para obtenção de formol pela oxidação de metanol. Esta reação é bem estudada desde a década de trinta^(24,25) e os trabalhos evidenciam o bom desempenho deste catalisador na produção de formol.

Dente⁽²²⁾ e outros fizeram estudos com catalisador de óxido de ferro e óxido de molibdênio, preparado segundo Adkins e Peterson⁽²⁴⁾, e propuseram um mecanismo de reação que representou bem os dados experimentais coletados. O catalisador não sofreu nenhum dano estrutural ou perda de atividade até a temperatura de 300°C, que foi a maior utilizada por eles.

II.3.2 - Preparação e novos usos do catalisador de Fe-Mo

O catalisador constituído de óxido de ferro e óxido de molibdênio é conhecido como catalisador de Fe-Mo, pois o principal componente ativo é o molibdato férrico, de fórmula molecular $Fe_2(MoO_4)_3$. O modo mais usual de preparo, consiste na reação, em solução, de algum sal de ferro com um molibdato. O precipitado é lavado, seco e decomposto por aquecimento para a obtenção do catalisador⁽²⁶⁾. Um processo de fabricação do catalisador de Fe-Mo por precipitação, através da dupla decomposição de um halogeneto férrico e um molibdato solúvel em água foi descrito por Sze e Gessner⁽²⁷⁾. Os autores notaram que a área superficial obtida é função do tratamento térmico adotado

no preparo do catalisador.

Em trabalhos mais recentes, nota-se a preocupação em estudar o efeito do suporte em catalisadores de Fe-Mo. Carbuicchio⁽²⁸⁾ e outros estudaram esse efeito em catalisadores de Fe-Mo suportados em alumina. Foi detectada a existência de diferentes formas estruturais na superfície (Fe-Al-Mo - hetero molibdatos ou bicamada superficial de Fe-Mo). O composto Fe - Al - Mo mostrou-se ativo para a formação de éter dimetílico e não de formaldeído na oxidação do metanol.

Foi reivindicado em patente⁽²⁹⁾, pela firma Badische Anilin & Soda Fabrik Aktiengesellschaft - Alemanha, o uso do catalisador de Fe-Mo suportado em silicatos. Este catalisador, apresentou altos rendimentos (96-98% do teórico) para a obtenção do formaldeído a partir da oxidação do metanol.

A dopagem dos catalisadores de Fe-Mo também propiciou seu uso para outras reações. Villa⁽³⁰⁾ e outros notaram que a adição de bismuto ou telúrio em catalisadores de Fe-Mo tornou-os seletivos para a oxidação do propileno à acroleína. Os autores concluem que a seletividade está relacionada com as propriedades da superfície, como a presença de complexos envolvendo os átomos de bismuto, telúrio e os óxidos de ferro e molibdênio na superfície do catalisador. A atividade foi relacionada com propriedades médias do catalisador, como mobilidade do oxigênio e condutividade média, que podem mudar com a presença dos átomos de bismuto, telúrio ou molibdênio nos sítios intersticiais do molibdato férrico.

Recentemente, Moura⁽³¹⁾ e outros reivindicaram patente para utilização do catalisador de Fe-Mo na obtenção de

acetaldeído por oxidação do etanol.

II .4 - Modelo de reação para a determinação da equação da taxa

No pequeno número de trabalhos envolvendo a interpretação dos dados cinéticos, a obtenção da equação da taxa da reação é feita pela proposição de um modelo teórico, ou mesmo empírico, que deve representar bem os dados experimentais coletados. As constantes físicas devem apresentar tendências devidas aos efeitos térmicos.

A elaboração de mecanismos de reações catalíticas heterogêneas pode ser feita através do método de Langmuir-Hinshelwood - Hougen - Watson (L - H - H - W) ou de Temkin.

A primeira metodologia (L - H - H - W) é a mais usual e o seu procedimento está bem explicado na literatura clássica^(32,33,34,35).

O método de Temkin⁽³⁶⁾, baseado nos princípios do primeiro método, é mais recente, tendo surgido na década de setenta. Este método utiliza o conceito de rotas de reação e a dedução da equação da taxa é feita através da resolução do sistema de equações originado das etapas do mecanismo proposto, onde as etapas não precisam estar em equilíbrio químico, mas sim, em regime permanente.

A determinação dos parâmetros da equação, que são as constantes físicas, é feita através do uso de métodos matemáticos com o auxílio de computador, muitas vezes empregando técnicas de regressão não lineares^(37,38), devido à complexidade da equação da taxa. O método normalmente empregado é o dos mínimos quadrados, com a minimização de uma função conve-

nientemente escolhida⁽³⁹⁾.

II .5 - Simulação do comportamento do reator

Atualmente é de grande interesse os trabalhos envolvendo a simulação do comportamento dos reatores em condições industriais de operação. É possível, desta forma, estimar as condições onde a sensibilidade paramétrica ocorre, além de selecionar as variáveis operacionais que são mais adequadas para o controle do reator. Entre as variáveis, estão incluídas as concentrações dos reagentes e dos produtos formados, que devem estar fora da faixa de inflamabilidade⁽⁴⁰⁾. Hlavacek⁽⁴¹⁾ apresentou uma revisão dos critérios sugeridos para prever os limites de operação, com o intuito de evitar situações onde ocorra o efeito de "burn-out", podendo alterar o catalisador. No entanto, para reações complexas e altamente exotérmicas, apenas a simulação permite prever os limites de sensibilidade paramétrica.

Este tipo de tratamento é importante no projeto de reatores industriais, pois permite simplificar o "scale-up" a partir de reatores de laboratório⁽⁴²⁾. Todavia, deve ser levado em consideração, neste tipo de procedimento, os aspectos não químicos do processo, que sem dúvida influenciam no desempenho do catalisador. A escala piloto, é um passo importante para a verificação desses aspectos.

A simulação é feita através de equações matemáticas que representam os balanços de massa, energia e quantidade de movimento no reator. Calderbank⁽²³⁾ e Froment⁽³³⁾ apresentam os modelos mais usuais utilizados na simulação. A maior difi-

culdade na utilização dos modelos mais sofisticados, que levam em conta perfis bidimensionais de concentração e temperatura , é a falta de meios seguros de predição dos parâmetros relacionados com a transferência de massa e energia. A incerteza na estimativa desses parâmetros prejudica a aplicação de modelos mais complexos, justificando o uso de modelos unidimensionais.

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III.1 - Introdução

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos utilizados, ressaltando-se sua importância na interpretação dos dados cinéticos coletados. É descrito o reator tubular e o procedimento de obtenção da equação da taxa da reação, a partir da proposição de um mecanismo, utilizando-se a sistemática de Temkin⁽³⁶⁾. O método integral de análise é utilizado para a determinação dos parâmetros cinéticos, com o emprego do método dos mínimos quadrados. Também são apresentadas as equações matemáticas que descrevem um reator catalítico não isotérmico, não adiabático, unidimensional e as correlações que permitem os cálculos dos coeficientes de transferência de calor e das propriedades físicas dos materiais e compostos utilizados na simulação.

III.2 - Reator tubular

Os experimentos cinéticos em catálise heterogênea são, geralmente, feitos em reatores de fluxo. A qualidade dos dados coletados depende do tipo de reator e de seu desempenho nas condições de operação utilizadas.

A escolha do tipo de reator, entre os existentes, depende de fatores como:

- facilidade de construção, montagem e operação do reator, além

da manutenção das condições operatórias e flexibilidade para mudanças dessas condições.

- confiabilidade e precisão das medidas dos parâmetros de operação do reator.
- tipo de reação a ser estudada
- tipo de análise dos dados cinéticos coletados, que pode ser diferencial ou integral.

Para reações catalíticas heterogêneas gás-sólido, um dos tipos de reator mais utilizado é o reator tubular^(43,44,45), operado em um único passo, sem reciclo. Neste tipo de reator, o catalisador é montado formando um leito fixo de partículas, através do qual passa a mistura reagente.

O reator tubular é assim denominado porque, em muitas situações, ele possui a forma de um tubo. Contudo, no geral, reator tubular é qualquer reator operando de forma contínua, no qual existe um movimento em regime permanente de um ou todos os reagentes em uma direção espacial escolhida. Além disso, nenhuma tentativa é feita no sentido de provocar mistura entre os elementos do fluido, em diferentes pontos, ao longo da direção de fluxo⁽⁴⁶⁾.

Este tipo de reator permite a obtenção de um modelo matemático simples, recorrendo-se à algumas hipóteses simplificativas. Tais hipóteses incluem a constância da velocidade, composição e temperatura em qualquer ponto da seção reta do reator e a inexistência de efeitos difusivos, tanto para o transporte de massa como de calor.

Em processos catalíticos heterogêneos, a transformação química ocorre na superfície dos poros do catalisador, de

modo que, o processo no reator envolve necessariamente transferência de massa e de calor entre a mistura e as partículas do catalisador. No entanto, esse transporte pode ser maximizado, dependendo das condições operacionais e de detalhes geométricos do catalisador e do reator.

III.2.2 - Modelos matemáticos para reator tubular catalítico

Os modelos existentes para descrever matematicamente os reatores tubulares catalíticos podem ser agrupados em duas categorias^(33,35):

- Modelo Pseudo-Homogêneo: admite-se neste modelo que não haja qualquer gradiente de concentração e de temperatura entre o gás em escoamento e o catalisador, de forma que as condições que determinam a taxa da reação catalítica são as da mistura gasosa.
- Modelo Heterogêneo: tem-se em consideração as diferenças de composição e temperatura existentes entre a fase gasosa e o catalisador sendo, portanto, as duas fases tratadas separadamente.

O modelo pseudo-homogêneo de escoamento empistonado de um reator heterogêneo, admite que sejam válidas as hipóteses de um reator tubular sem leito fixo. Este modelo é bem aplicado para os reatores de laboratório, devido à sua simplicidade.

Nestas condições, a equação do balanço de massa de um reator tubular catalítico heterogêneo, de seção reta constante, com escoamento empistonado, em termos de um reagente limite j , em um elemento de massa d_W' , pode ser escrita da seguinte

guinte maneira^(35,47):

$$F'_{j0} dX = (-r_j) dW' \quad (3.1)$$

onde :

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

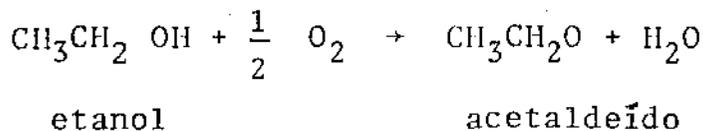
X = fração de conversão = $\frac{\text{kmol de reagente limite consumido}}{\text{kmol de reagente limite alimentado}}$

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

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

W' = massa de catalisador, kg

A análise dos reagentes e produtos mostrou que se está tratando da seguinte reação:



A taxa de alimentação global está relacionada com a taxa de alimentação de etanol, numa mistura de etanol e ar através de :

$$F'_{j0} = F' Y_{j0} \quad (3.2)$$

onde :

F' = taxa total de alimentação, $\frac{\text{kmol}}{\text{h}}$

$$Y_{jo} = \frac{1}{1+R} \quad (3.3)$$

onde :

Y_{jo} = fração molar de etanol

R = relação molar ar/etanol

Das equações (3.2) e (3.3) obtêm-se :

$$F_{jo}' = \frac{F'}{R+1} \quad (3.4)$$

Substituindo-se a equação (3.4) em (3.1) tem-se :

$$\frac{F'}{R+1} dX = (-r_j) dW' \quad (3.5)$$

A expressão (3.5) expressa o balanço de massa para o reator tubular catalítico, com escoamento empistonado, em termos da alimentação global e da relação molar ar/etanol.

De modo geral, os reatores usados na coleta de dados cinéticos⁽⁴⁸⁾ são divididos em : reatores diferenciais e reatores integrais. Considera-se um reator como sendo integral quando a variação da taxa de reação no seu interior for considerável, influenciando na escolha do método de análise empregado. Como a taxa é dependente da concentração, uma alteração na taxa corresponde a uma mudança na concentração do reagente. Por conseguinte, no reator tubular integral existe uma grande variação da taxa de reação ao longo do leito catalítico⁽⁴⁷⁾.

O reator utilizado neste trabalho é do tipo integral.

III.2.2 - Utilização de diluente no leito catalítico de reatores tubulares

A transferência de calor em reator de leito fixo de catalisador constitui problema significativo, de difícil solução quando a reação é exotérmica.

Entre as várias maneiras de contornar o problema, a utilização de diluentes no leito catalítico mostra-se bastante prática e eficiente. Deste modo, com alto grau de diluição, pode-se reduzir a taxa aparente de reação por unidade de volume do leito catalítico. Assim, a liberação de calor, pela reação química não fica restrita a uma pequena região do leito, permitindo que se obtenha a isotermicidade do leito catalítico.

O diluente precisa ser um material inerte, para não mascarar o resultado obtido pelo catalisador.

III.3 - Método integral de análise de dados cinéticos em reator tubular

Os resultados experimentais obtidos através de um reator tubular integral, podem ser analisados por duas maneiras: método diferencial de análise cinética ou método integral que faz uso dos dados de conversão e W'/F' . A análise pelo método diferencial, consiste na diferenciação da curva conversão contra W'/F' , permitindo, assim, obter a taxa da reação.

Uma terceira maneira é citada por Hill⁽³³⁾ e por Levenspiel⁽⁴⁷⁾, sendo baseada na simplificação da expressão da taxa da reação, através do uso de um grande excesso de um ou mais reagentes ou de suas relações estequiométricas, de modo

a permitir uma avaliação parcial da forma da expressão da taxa.

O método integral é o mais simples de ser empregado, pois não apresenta operações numéricas que propaguem os erros experimentais e será utilizado neste trabalho.

Rearranjando a equação (3.5) tem-se:

$$(-r_j) = \frac{dX}{(R+1) d(W'/F')} \quad (3.6)$$

A integração da equação (3.6) com a condição $X = 0$ para $W' = 0$ e R constante leva a :

$$\frac{W'}{F'} = \frac{1}{(R+1)} \int_0^X \frac{dX}{(-r_j)} \quad (3.7)$$

A análise dos dados pelo método integral consiste na proposição de formulações matemáticas para a taxa da reação em função da conversão, à temperatura constante. A expressão da taxa da reação é obtida com base na estequiometria da reação e nas considerações oriundas do mecanismo considerado. Esta expressão é substituída na equação (3.7) e a integração é feita analítica ou numericamente. O resultado da integração fornece uma relação entre W'/F' e X , a qual é ajustada aos dados experimentais, através de método numérico.

III.4 - Mecanismo e equação da taxa da reação

III.4.1 - Geral

A experiência mostra que, se um certo sólido atua como catalisador em relação a uma dada reação química, ele geralmente possui características adsorventes em relação a um ou vários dos reagentes e produtos da reação. Esta observação leva à hipótese da existência de uma relação entre as propriedades adsorventes e as propriedades dos catalisadores sólidos.

Observações experimentais também revelam que a energia de ativação dos processos catalíticos é, de um modo geral, acentuadamente menor do que a dos processos homogêneos equivalentes.

Estes dois fatos permitem concluir que um catalisador tem uma função ativa no processo da reação catalítica, criando um mecanismo alternativo, em que algumas das espécies intermediárias são espécies quimisorvidas à superfície do catalisador. Deste modo, uma reação de catálise heterogênea é uma reação complexa, cujo mecanismo inclui, entre outras reações intermediárias, reações de quimisorção entre os reagentes gasosos e a superfície do catalisador. É possível também, que as espécies quimisorvidas possam reagir entre si ou com outros componentes da fase gasosa.

O equacionamento matemático de um mecanismo deste tipo leva à expressões bastante complexas, fazendo com que a equação da taxa de reação, obtida a partir do mecanismo proposto, seja de difícil utilização. Faz-se necessário, então, a coleta de dados experimentais, que permitam a determinação dos

parâmetros físico-químicos envolvidos na reação e o uso de técnicas matemáticas e computacionais.

III.4.2 - Mecanismo tipo Temkin para as reações heterogêneas

O método de Temkin⁽³⁶⁾, utiliza para o estabelecimento do mecanismo e da equação da taxa de reação, a condição de regime permanente e a definição de rota de reação complexa. Os fenômenos de adsorção são descritos segundo o modelo de adsorção de Langmuir⁽⁴⁹⁾, o qual supõe que a superfície do adsorvente é energéticamente uniforme, a adsorção é localizada, cada molécula do adsortivo ocupa um único sítio e as moléculas adsorvidas não interagem entre si.

A condição de regime permanente impõe que a concentração de todas as espécies na superfície do catalisador não varia com o tempo.

A rota de reação complexa é definida como um conjunto de reações elementares diferentes, ocorrendo conjuntamente e relacionadas umas com as outras, através de alguma espécie participante em comum. O resultado de uma reação complexa, em termos de reagentes e produtos finais, é descrito por uma ou várias equações estequiométricas. Tais equações são chamadas de equações químicas globais, e os reagentes e produtos das reações são denominados "participantes da reação". Existem, ainda, outras espécies que participam somente das reações químicas elementares e são chamadas "espécies intermediárias".

Com o propósito de realizar a análise cinética de uma reação complexa, as reações elementares são agrupadas em etapas. Uma etapa compreende um par de reações elementares mu

tuamente reversíveis ou uma única reação elementar irreversível. Tais etapas são denominadas "etapas simples". Algumas vezes, várias etapas simples podem ser agrupadas em uma etapa complexa; isto é feito quando as taxas das reações elementares possuem valores elevados em comparação com a taxa da reação complexa como um todo. As equações químicas das etapas podem conter, não somente reagentes e produtos, mas também espécies intermediárias.

As equações químicas globais são combinações lineares das equações químicas das etapas, sendo obtidas pela adição dessas equações químicas multiplicadas por certos números, que podem ser positivos, negativos ou nulos. Estes números, denominados "números estequiométricos", devem ser escolhidos de modo que a equação química global não apresente espécie intermediária.

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

As rotas que não conduzem a nenhuma transformação química são chamadas de "rotas vazias" e a equação química global a ela associada é representada por $0 = 0$.

III.4.2.1 - Equação da taxa da reação

A taxa das reações de catálise heterogênea é função da temperatura e da composição do gás em contato com a superfície do catalisador. A presença dos reagentes e dos pro-

duto de reação na superfície do sólido é expresso pela fração de sítios ativos ocupados pelas espécies químicas; estas quando presentes no seio da fase gasosa são expressas através de pressões parciais.

Deste modo, a equação da taxa da reação $r(p)$, associada à rota $N(p)$ é :

$$r(p) = r(p) (T, P_{A_j}, [Z], [Z.A_j]) \quad (3.8)$$

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

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

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

Pelo conceito de regime permanente, a taxa de uma etapa que faz parte de várias rotas é igual à soma das taxas das rotas em que ela participa, multiplicadas pelos números estequiométricos correspondentes. As etapas lentas e de equilíbrio geram as equações, enquanto as irreversíveis, muito rápidas, não o fazem, pois não constituem etapas determinantes do processo.

As composições das espécies intermediárias na superfície do catalisador são expressas em termos das concentrações de reagentes, produtos e inertes gasosos. Para isso, utiliza-se a equação de balanço dos sítios ativos que, se forem

em número constante e de um único tipo, é dado por :

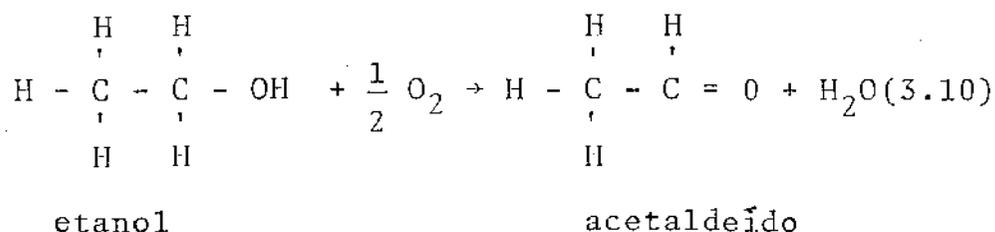
$$[Z] + \sum_{j=1}^J [Z.A_j] = 1 \quad (3.9)$$

onde :

J = número total de espécies adsorvidas.

III.4.3 - Reação de oxidação catalítica de etanol a acetaldeído

A análise cromatográfica dos produtos de reação da oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxidos de ferro e molibdênio, indicam a ocorrência da seguinte transformação química:



Os testes não indicaram quantidades significativas de dióxido de carbono, portanto a reação de combustão do etanol ou do acetaldeído não necessita ser considerada.

O acetaldeído apresenta tendência de polimerizar -se, levando à formação do álcool vinílico, que é a sua forma enólica, não sendo estável como monômero⁽²⁾. No entanto, nenhuma substância além do etanol, ar, acetaldeído e água foi detectada em quantidade na faixa de temperatura estudada. A seletividade de praticamente 100% foi confirmada pelo balanço de massa.

III.4.4 - Mecanismo proposto para a oxidação de etanol a acetaldeído com catalisador de Fe-Mo

III.4.4.1 - Apresentação do mecanismo

O mecanismo de reação do tipo Temkin, utilizado para descrever a reação de oxidação do etanol a acetaldeído com catalisador de Fe-Mo é apresentado na Tabela 3.1.

A reação de oxidação é descrita pela equação química global (3.10) em duas rotas (Tabela 3.1). A rota N(1) representa a equação química de oxidação do etanol a acetaldeído. A rota N(2) é uma rota vazia. O mecanismo possui cinco etapas. Por analogia com outros trabalhos ^(4,36), admite-se que as etapas 1, 2 e 4 são lentas e irreversíveis, a etapa 2' é muito rápida e a 3 é de equilíbrio.

O mecanismo proposto supõe a adsorção do oxigênio molecular, sem dissociação em um único tipo de sítio ativo Z do catalisador.

Admite-se que moléculas de etanol da fase vapor chocam-se com moléculas de oxigênio adsorvidas formando, acetaldeído, água e oxigênio atômico adsorvido, conforme é mostrado na etapa 1.

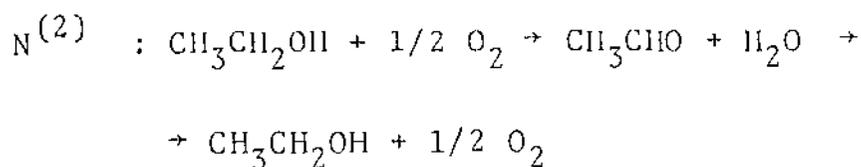
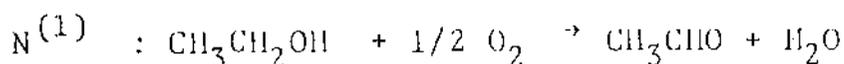
Considera-se que a ocupação de sítios ativos com oxigênio atômico é acompanhada de reação rápida entre átomos adsorvidos, regenerando um sítio ativo e formando oxigênio molecular adsorvido no outro. A etapa 2' representa essa consideração. Devido à rapidez dessa reação, a fração de sítios ativos coberta por oxigênio atômico é praticamente desprezível.

A etapa 3 do mecanismo admite que parte do acetaldeído formado é adsorvido no sítio ativo, ficando em equilí

TABELA 3.1

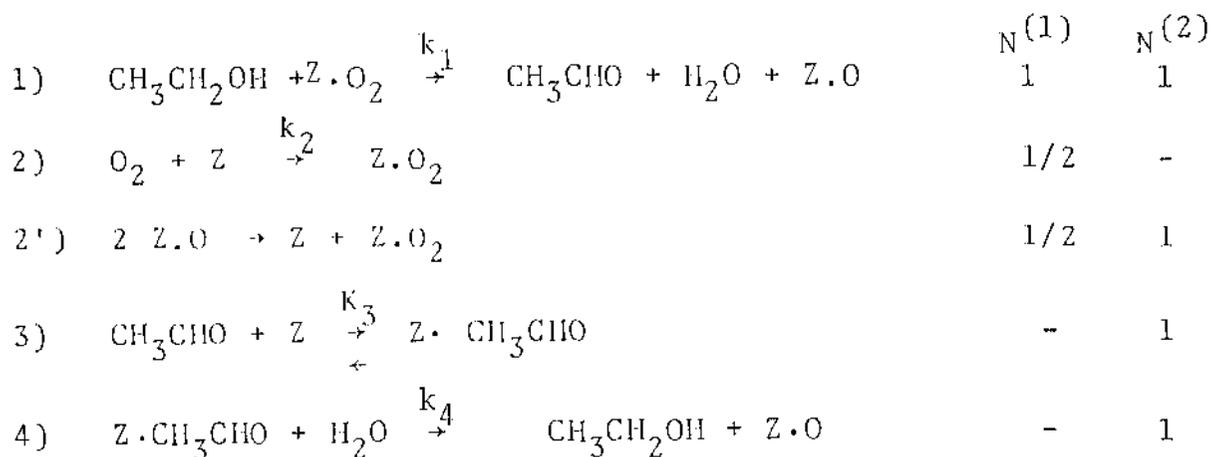
Mecanismo de reação tipo Temkin para a oxidação de etanol a acetaldeído com catalisador de Fe-Mo

Rotas de Reação:



$$0 = 0$$

Etapas



Considerações :

$$[\text{Z} \cdot \text{O}] \cong 0$$

etapa 2' muito rápida

etapa 3 equilíbrio

brio com o acetaldeído presente na fase gasosa. A obtenção do etanol a partir da reação do acetaldeído adsorvido com a água na fase gasosa é mostrada na etapa 4. Esta reação não é termodinamicamente favorável, pois a variação da energia livre de Gibbs é positiva.

Moura⁽⁴⁾, no estudo da oxidação de etanol a acetaldeído em catalisador de cobre oxidado, propôs um mecanismo semelhante, porém com duas etapas a mais, que previam a formação de dióxido de carbono.

III.4.4.2 - Dedução da equação da taxa da reação

A equação da taxa global da reação e da taxa da rota não vazia são deduzidas a partir do mecanismo proposto.

Sejam r a taxa global da reação e $r(P)$ a taxa da reação referente à rota $N(P)$. Obtém-se as seguintes expressões, quando apenas as etapas lentas 1, 2, 3 e 4 são consideradas:

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} = k_1 [Z \cdot O_2] P_{CH_3CH_2OH} \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{2} r^{(1)} = k_2 [Z] P_{O_2} \quad (3.12)$$

$$r^{(2)} = k_4 [Z \cdot CH_3CHO] P_{H_2O} \quad (3.13)$$

onde :

k_i = constante de Arrhenius relacionada à etapa i .

Da etapa de equilíbrio 3 tem-se :

$$K_3 [Z] P_{\text{CH}_3\text{CHO}} = [Z \cdot \text{CH}_3\text{CHO}] \quad (3.14)$$

onde :

K_3 = constante de equilíbrio de adsorção da etapa 3.

Pelo balanço de sítios tem-se :

$$[Z] + [Z \cdot \text{O}_2] + [Z \cdot \text{CH}_3\text{CHO}] + [Z \cdot \text{O}] = 1 \quad (3.15)$$

Devido à etapa 2' ser muito rápida, $[Z \cdot \text{O}] \cong 0$, a equação (3.15) transforma-se em :

$$[Z] + [Z \cdot \text{O}_2] + [Z \cdot \text{CH}_3\text{CHO}] = 1 \quad (3.16)$$

Resolvendo-se o sistema constituído pelas equações (3.11), (3.12), (3.13), (3.14) e (3.16) obtém-se :

$$Z = \frac{k_1 P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{k_1 P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} + 2k_2 P_{\text{O}_2} + K_3 k_4 P_{\text{CH}_3\text{CHO}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_3 k_1 P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} P_{\text{CH}_3\text{CHO}}} \quad (3.17)$$

A variação da energia livre de Gibbs para a rota vazia $r^{(2)}$ não é favorável de modo que a taxa da rota $r^{(2)}$ é considerada muito pequena, quando comparada com a taxa da rota $r^{(1)}$. Assim, da equação (3.11) resulta que:

$$r = r^{(1)} \quad (3.18)$$

Utilizando-se as equações (3.12), (3.17) e (3.18), obtém-se a equação (3.19), que é a expressão da taxa da reação em função das variáveis mensuráveis:

$$r = \frac{k_2 k_1 P_{O_2} P_{CH_3CH_2OH}}{k_1 P_{CH_3CH_2OH} + 2 k_2 P_{O_2} + K_3 K_4 P_{CH_3CHO} P_{H_2O} + K_3 k_1 P_{CH_3CH_2OH} P_{CH_3CHO}} \quad (3.19)$$

Para expressar-se a taxa da reação em função da conversão de etanol a acetaldeído e pressão total à qual está submetida o reator, admite-se comportamento ideal dos gases e aplica-se as seguintes definições:

$$X_j = \frac{N_{j,o} - N_j}{N_{j,o}} \quad (3.20)$$

e:

$$N_j = N_{j,o} + \sum_{L=1}^n v_{jL} \xi_L \quad (3.21)$$

onde :

X_j = conversão da espécie j

$N_{j,o}$ = número de moles inicial da espécie j

N_j = número de moles da espécie j após a reação

v_{jL} = coeficiente estequiométrico da espécie j na reação L

ξ_L = grau de progressão da reação L

Assim sendo:

$$P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{(1 - X)}{\gamma} P \quad (3.22)$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{(0.21 R - 0.5 X)}{\gamma} P \quad (3.23)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{X}{\gamma} P \quad (3.24)$$

$$P_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{X}{\gamma} P \quad (3.25)$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{0.79 R}{\gamma} P \quad (3.26)$$

onde :

$$\gamma = 1 + 0,5 X + R \quad (3.27)$$

P_{A_j} = Pressão parcial da substância A_j

Invertendo-se a equação (3.19) obtém-se:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2k_2 P_{\text{O}_2}} + \frac{1}{k_1 P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}} + \frac{K_3 k_4 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{2k_2 k_1 P_{\text{O}_2} P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}} + \frac{K_3 P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{2 k_2 P_{\text{O}_2}} \quad (3.28)$$

Substituindo-se as equações (3.22) a (3.25) em

(3.28) resulta :

$$\frac{1}{r} = \frac{1+0,5X + R}{(a-X)} \cdot \frac{1}{k_2 P} + \frac{1+0,5X + R}{(1-X)} \cdot \frac{1}{k_1 P} + \frac{X^2}{(a-X)(1-X)k_1 k_2} + \frac{X}{(a-X)} \cdot \frac{K_3}{k_2} \quad (3.29)$$

onde :

$$a = 0.42 R \quad (3.30)$$

III.5 - Determinação dos parâmetros cinéticos

A equação (3.29) apresenta parâmetros que devem ser determinados. A estimativa desses parâmetros é feita pela definição de uma função objetivo. Os desvios entre a predição do modelo e os dados experimentais, representados por essa função, devem ser minimizados.

A função objetivo mais largamente utilizada é a dos mínimos quadrados. No entanto, é necessário levar em conta algumas hipóteses restritivas à sua aplicação, a saber : os erros são normalmente distribuídos com média zero, variância constante e são estatisticamente independentes. Essas hipóteses são geralmente válidas na ausência de erros experimentais sistemáticos. Contudo, o critério dos mínimos quadrados tem-se mostrado eficiente uma vez que, no geral, suas hipóteses são preservadas pelos erros experimentais⁽⁵⁰⁾.

A determinação dos parâmetros cinéticos deve ser feita através da minimização de uma das funções abaixo^(39,48):

$$S_1 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{W}{F} - \frac{\hat{W}}{F} \right)^2 \quad (3.31)$$

ou

$$S_2 = \sum_{i=1}^N (X - \hat{X})^2 \quad (3.32)$$

onde :

$\frac{W}{F}$ e X são calculados a partir do mecanismo proposto e o símbolo " \sim " representa a medida experimental.

A estimativa dos parâmetros é mais simples quando a função objetivo é baseada em W/F . Mesmo assim a regressão é geralmente não linear. É conveniente minimizar a função que utiliza dados experimentais cuja medida apresenta maior incerteza⁽⁴⁸⁾. O erro de medida de W/F (+ 2%) é superior ao de X (+ 1%), de modo que a função S_1 deve ser minimizada.

A utilização do método integral de análise cinética resulta em uma equação do tipo :

$$\frac{W}{F} = f(X, P, k, K, \dots) \quad (3.33)$$

Para o mecanismo proposto, substituindo-se a equação (3.29) em (3.6) obtém-se :

$$\frac{d(W'/F')}{dX} = \frac{1}{R+1} \left[\frac{1+R+0,5X}{(a-X)} \cdot \frac{1}{k_2 P} + \frac{1+R+0,5X}{1-X} \cdot \frac{1}{k_1 P} + \frac{X^2}{(a-X)(1-X)} \cdot \frac{K_3 k_4}{k_1 k_2} + \frac{X}{(a-X)} \cdot \frac{K_3}{k_2} \right] \quad (3.34)$$

A integração da equação (3.34) com a condição inicial $X = 0, W/F = 0$ resulta em :

$$\begin{aligned}
\frac{W'}{F'} = & \frac{C_1}{R+1} \left[- (0,5 a \ln (1 - X/a) + 0,5 X + (R+1) \ln (1 - X/a)) \right] + \\
& + \frac{C_2}{R+1} \left[- (0,5 \ln (1 - X) + 0,5 X + (R+1) \ln (1 - X)) \right] + \\
& + \frac{C_3}{R+1} \left[\frac{a^2}{(a-1)} \ln (1 - X/a) + X - \frac{1}{a-1} \ln (1 - X) \right] + \\
& + \frac{C_4}{R+1} \left[- (a \ln (1 - X/a) + X) \right] \quad (3.35)
\end{aligned}$$

onde :

$$C_1 = \frac{1}{k_2 P} ; C_2 = \frac{1}{k_1 P} ; C_3 = \frac{K_3 k_4}{k_1 k_2} \text{ e } C_4 = \frac{K_3}{k_2} \quad (3.36)$$

A utilização das equações (3.35) e (3.31) juntamente com o conjunto de dados experimentais \hat{W}/F e \hat{X} , permite a determinação dos parâmetros cinéticos k_1, k_2, K_3 e k_4 para cada temperatura.

III.6 - Modelo de reator catalítico unidimensional, não isotérmico e não adiabático

A simulação permite prever o comportamento de um reator, quando este é submetido à alterações nas condições de operação. Normalmente, as variáveis estudadas são temperatura, vazão mássica superficial e a concentração dos reagentes. Desta forma, é possível prever situações de sensibilidade paramétrica, com a ocorrência de pontos quentes e determinar as vá-

riáveis que são mais efetivas no controle de temperatura do leite. Na simulação, o comportamento de um reator é representado por equações matemáticas que consistem o modelo para o reator.

III.6.1 - Equações do modelo

As equações do balanço de massa, energia e quantidade de movimento^(23,32,51), que descrevem um reator tubular não isotérmico, não adiabático e com escoamento pistão são:

$$\frac{dX}{dZ} = \frac{\rho_b M r^*}{G} \quad (3.37)$$

$$\frac{dT}{dZ} = - \frac{\Delta H \rho_b}{G C_p (R+1)} r^* - \frac{4 U}{G D C_p} (T-T_b) \quad (3.38)$$

$$\frac{dP}{dZ} = - 7,615 \times 10^{-13} (1,75 + 150 \frac{1-\epsilon}{N_{Re}}) \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3}\right) \frac{G^2}{\rho D_p} \quad (3.39)$$

onde :

- C_p = calor específico da mistura reagente, kcal/kg °C
- D_p = diâmetro da esfera com volume igual ao da partícula, m
- D = diâmetro interno do reator tubular, m
- G = vazão mássica superficial, kg/h m²
- ΔH = calor de reação de oxidação do etanol a acetaldeído, kcal/kmol
- M = massa molecular média da mistura reagente, kg/kmol

- $N_{Re} = \frac{G D}{\mu}$, número de Reynolds
 r^* = taxa de reação kmol mistura reagente/h kg catalisador
 R = relação molar ar/etanol
 T = temperatura interna local, K
 T_b = temperatura externa do reator (de alimentação), K
 U = coeficiente global de transferência de calor, kcal/h m² °C
 Z = posição no sentido axial do reator, m
 ϵ = fração de vazios do leito
 ρ_b = densidade aparente do leito, kg/m³
 ρ = $\frac{MP}{RT}$, densidade do gás, kg/m³
 μ = viscosidade do gás, kg/h.m

As equações (3.37), (3.38) e (3.39) apresentam termos não lineares referentes às equações das taxas das reações. A solução desse sistema deve ser feita através de métodos numéricos, uma vez que é impossível a utilização de métodos analíticos. Um procedimento conveniente é a integração dessas equações, fazendo uso do método de Runge-Kutta de 4^a ordem, com o auxílio de computador. As equações das taxas das reações utilizadas, são determinadas a partir dos dados cinéticos, com a proposição de um mecanismo que os represente adequadamente.

III.6.2 - Expressões utilizadas na simulação

Para o cálculo do coeficiente global de transferência de calor é utilizada a equação :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_e} + \frac{D_o}{2 k_a} \ln \frac{D_o}{D} + \frac{1}{h} \quad (3.40)$$

onde :

h_e = coeficiente externo de transferência de calor

D_o = diâmetro externo do tubo

D = diâmetro interno do tubo

k_a = condutividade térmica do aço inoxidável

h = coeficiente interno de transferência de calor

O coeficiente externo de transferência de calor exerce pouca influência na equação (3.40), pois seu valor é determinado⁽⁵²⁾, para fluido térmico em condições bastante favoráveis de troca de calor.

O coeficiente interno de transferência de calor para tubos com enchimento, é estimado pela correlação de Leva⁽⁵³⁾, equação (3.41). As propriedades físicas da mistura reagente são tomadas como sendo a do ar, pois a concentração de etanol é baixa.

$$h = 3,50 \times \frac{K_g}{D} \times \exp \left(- 4,6 \frac{D_p}{D} \right) (N_{Re})^{0,7} \quad (3.41)$$

onde :

K_g = condutividade térmica do ar, $\frac{k \text{ cal}}{h \text{ m}^2 \frac{^{\circ}\text{C}}{m}}$

D = diâmetro interno do tubo, m

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

O máximo coeficiente interno de transferência de calor é obtido pela diferenciação da equação (3.41) com relação à D_p com o diâmetro interno do tubo e a vazão mássica constantes. Assim,

$$\frac{D_p}{D} = 0,153 \quad (3.42)$$

Jakob⁽⁵⁴⁾ também prevê uma relação D_p/D em torno desse valor, para a otimização da transferência de calor entre o leito catalítico e a parede do reator.

As expressões utilizadas para o cálculo da condutividade térmica do aço inoxidável, da condutividade térmica do ar, de sua viscosidade e do seu calor específico são apresentadas no Anexo A.

A porosidade (ϵ) do leito catalítico é calculada pela expressão :

$$(1-\epsilon) = \frac{\rho_b}{\rho_{LE}} \quad (3.43)$$

onde :

ρ_b = densidade aparente do leito catalítico

ρ_{LE} = densidade do leito catalítico

Tanto ρ_b quanto ρ_{LE} foram determinadas experimentalmente.

Para o cálculo do calor de reação da oxidação de etanol a acetaldeído (AH), presente na equação (3.38), é utilizado o banco de dados de Prausnitz⁽⁵⁵⁾.

CAPÍTULO IV

MONTAGEM EXPERIMENTAL

IV.1 - Geral

O projeto de reatores químicos envolve, normalmente, uma intensa atividade experimental em escala de laboratório, bancada piloto e unidade industrial, pelo processo de retorno de informações. Este trabalho foi realizado em escala de laboratório, com a finalidade de explorar as condições operatórias e determinar os parâmetros cinéticos necessários para o estabelecimento da equação da taxa da reação de oxidação de etanol a acetaldeído em fase gasosa e heterogênea, com catalisador sólido.

A qualidade dos dados cinéticos coletados depende do tipo de reator empregado e do seu desempenho nas condições operatórias utilizadas.

Para que não haja comprometimento quanto ao desempenho do reator e para que a análise dos dados possa ser feita sem as dificuldades inerentes aos modelos matemáticos rigorosos e complexos, é necessário que se atenda a requisitos tais como, isothermicidade do leito catalítico, ausência de efeitos difusivos, inexistência de caminhos preferenciais e condições de reprodutibilidade. Detalhes geométricos e de construção do reator, as dimensões das partículas do catalisador e as condições de operação foram parâmetros escolhidos para atender a esses requisitos. O projeto do reator permite, ainda, o acompanhamento de temperatura em todo o leito catalítico.

A escolha do reator do tipo tubular e integral foi feita devido às altas conversões esperadas para a reação de oxidação do etanol a acetaldeído. É necessário um sistema que permita boa dissipação do calor, através da parede do reator, pois a reação é fortemente exotérmica.

O sistema de análise deve ser compatível com o tipo de reator, apresentando confiabilidade e rapidez. Para tanto, foi desenvolvido uma metodologia de análise por cromatografia gasosa, com pequenos erros experimentais.

A montagem experimental permite, ainda, grande flexibilidade de operação e facilidade de ajuste das condições operatórias desejadas.

IV.2 - Descrição da instalação experimental

A instalação experimental utilizada pode ser dividida em quatro secções principais, que são representadas pela Figura 4.1.

Na secção 1 encontram-se instalados os cilindros de nitrogênio, ar sintético e hidrogênio. A secção 2 contém os saturadores abastecidos com etanol, imersos em banho termostático. A secção 3 consta de um reator tubular imerso em banho termostático de fluido térmico. O sistema de análise está equipado com um cromatógrafo a gás com detetor de condutividade térmica, integrador e registrador eletrônicos e é representado pela secção 4.

A montagem possibilita a interação direta entre as secções 2 e 4, permitindo a análise da mistura reagente a ser admitida no reator. Há, ainda, possibilidade de diluição da

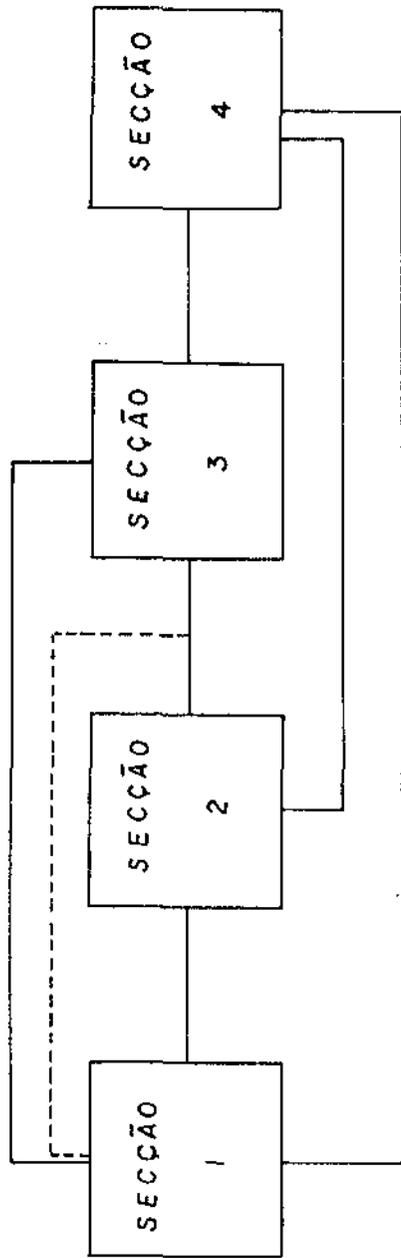


FIGURA 4.1

ESQUEMA DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

corrente efluente do saturador com ar sintético.

IV.2.1 - Diagrama de blocos e fluxograma da instalação experimental

A Figura 4.2 mostra o diagrama de blocos da montagem experimental utilizada e a Figura 4.3 apresenta o fluxograma da instalação.

Na Figura 4.2 observa-se que o fluxo de gases, ar sintético, nitrogênio e hidrogênio é acertado pelos rotâmetros (R'). A pressão dos gases é ajustada pelas válvulas reguladoras de pressão (VRP). O ar sintético, proveniente do cilindro, passa pela coluna de sílica-gel (CSG) e é conduzido aos saturadores. O acerto da concentração de etanol no ar é feito nos saturadores (ST), pela variação da temperatura do banho termostático (BTA). O controle de temperatura do banho (BTA) é realizado pelo controlador (CTBTA), (Figura 4.2). A reposição do etanol nos saturadores é feita de forma intermitente, com seringa de reposição (AE).

O "by-pass" do reator permite que seja feita a análise da mistura reagente ar-etanol, no cromatógrafo (CCT), (Figura 4.2).

A mistura reagente, com a concentração desejada, é dirigida ao reator (RT), imerso no banho termostático (BTO), que permite o controle de temperatura do leito catalítico. A termostatização deste banho é realizada pelo controlador (CTBTO). O fluxo efluente do reator é analisado no cromatógrafo (CCT), acoplado ao registrador (RG) e ao integrador eletrônico (IT), para cálculo das áreas dos picos.

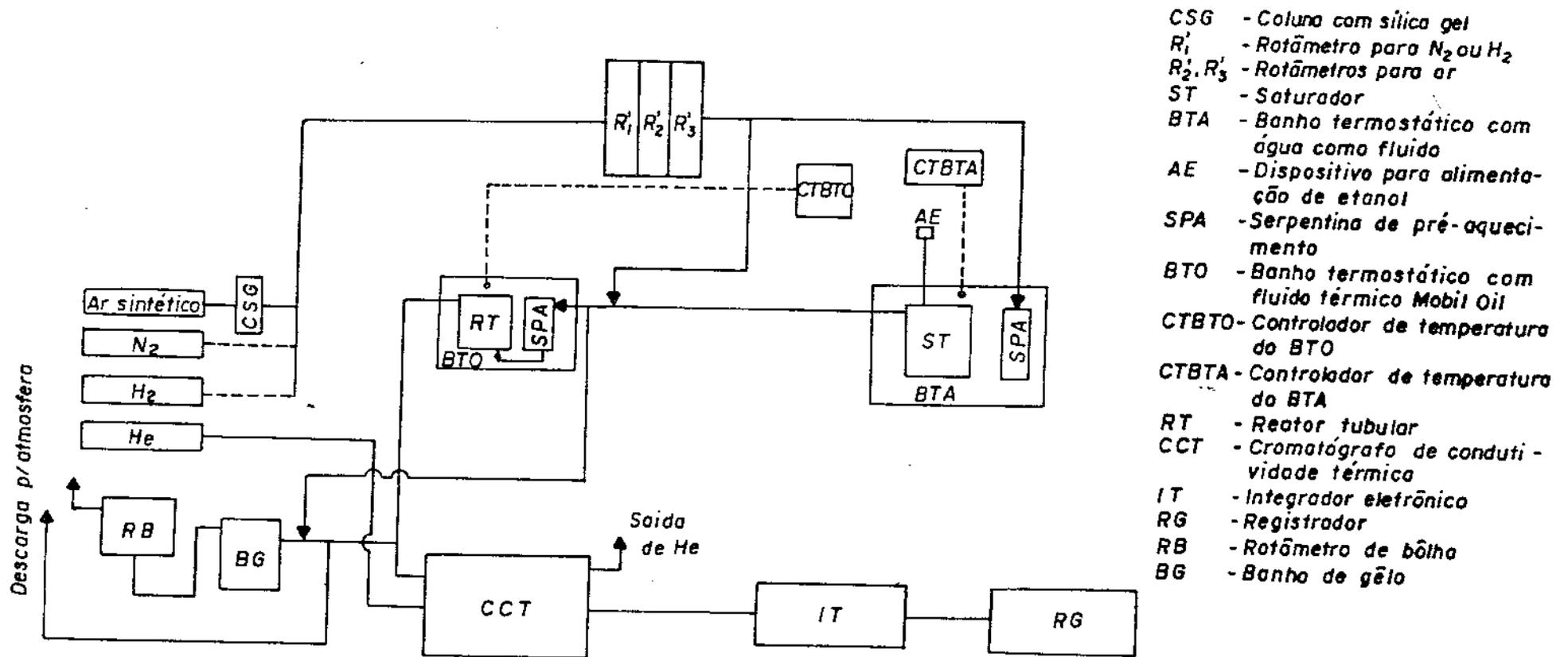


FIGURA 4.2

DIAGRAMA DE BLOCOS DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL DE COLETA DE DADOS CINÉTICOS

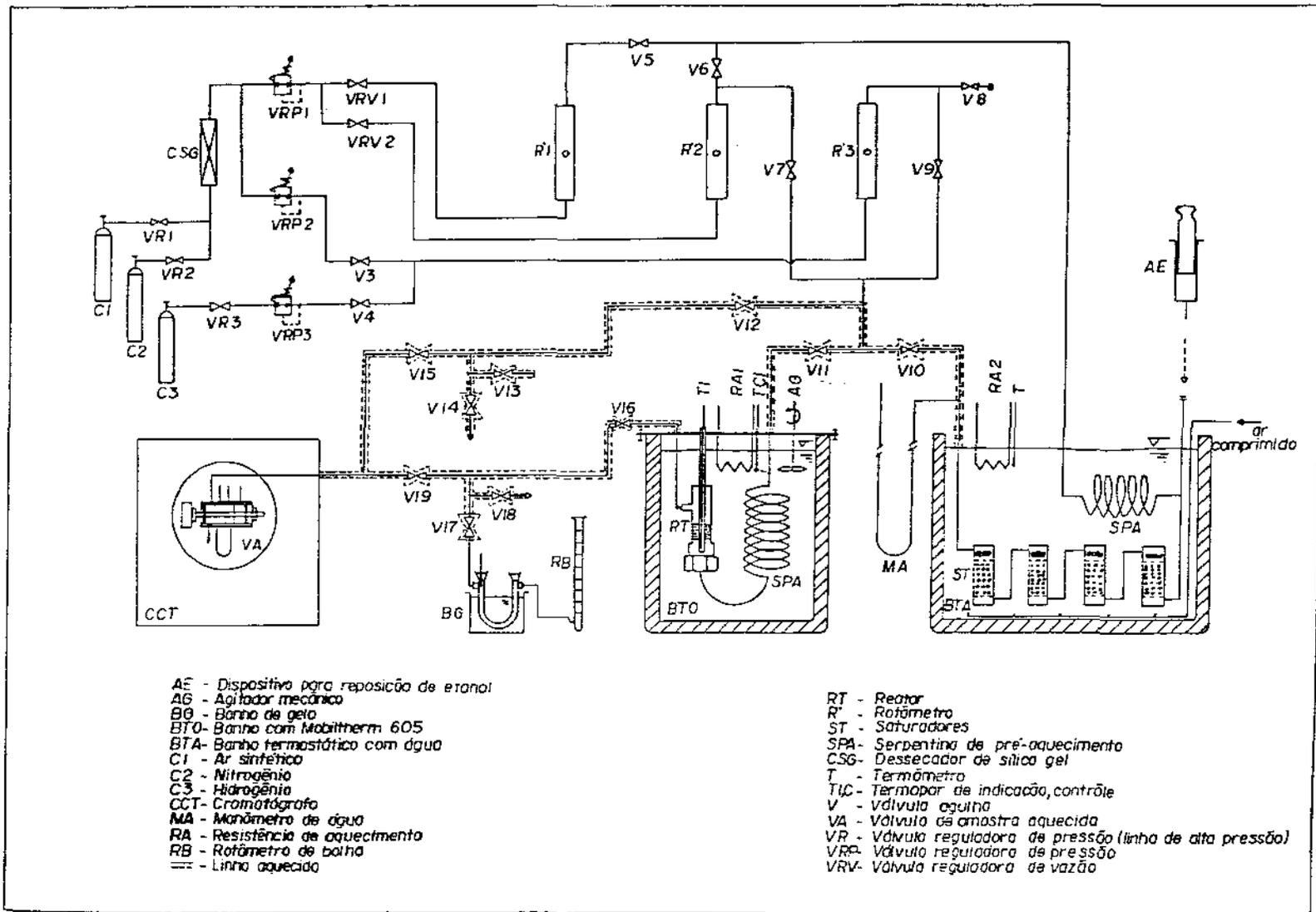


FIGURA 4.3

FLUXOGRAMA DA INSTALAÇÃO PARA COLETA DE DADOS CINÉTICOS

O banho de gelo (BG), é utilizado para condensar o etanol, a água e o acetaldeído da mistura efluente do reator. A fração não condensável, o ar, tem a sua vazão medida no rotâmetro de bolha (RB).

As linhas após a saída do banho termostático do saturador (BTA), do reator e também a do "by-pass" são mantidas à temperatura de 105°C, para evitar condensação (Figura 4.3).

A distribuição dos equipamentos da instalação experimental e todas as linhas de suprimento de ar, mistura reagente e efluente do reator são apresentadas na Figura 4.3.

IV.2.2 - Material de construção da instalação experimental

Todas as válvulas e tubulações utilizadas na instalação experimental são de aço inoxidável.

Os saturadores e o recipiente do banho termostático do reator são construídos com aço inoxidável 304, enquanto que o reator e seus complementos, como serpentina de pré-aquecimento e suportes internos, são de aço inoxidável 316. O banho termostático do saturador é isolado com poliuretano.

IV.3 - Banho termostático

A Figura 4.3 mostra o banho termostático do saturador (BTA) e do reator (BTO).

É de fundamental importância para a coleta de dados, que os banhos termostáticos sejam eficientes e estáveis, pois os mesmos são responsáveis pelo ajuste da concentração da mistura reagente e pela isotermicidade do reator.

IV.3.1 - Banho termostático do saturador

A capacidade do banho termostático do saturador (BTA), apresentado na Figura 4.3 é de 25 l e a água é utilizada como fluido térmico do banho. A agitação, com a finalidade de homogeneizar a temperatura no banho, é feita com borbulhamento de ar comprimido. Os borbulhadores de ar são de tubo de cobre de 1/8", dispostos de tal forma que o movimento de água do banho seja circular.

O aquecimento do banho é feito por uma resistência tipo imersão de 110 volts, que fornece potência de até 990 watts mediante variação da corrente elétrica.

Um termômetro com contato elétrico, marca Precision, conectado a um controlador liga-desliga da marca Engro, com relê auxiliar, formam o sistema de controle da temperatura do banho (CTBTA), (Figura 4.2), com precisão de $\pm 0,1$ °C. A temperatura do banho é medida com um termômetro de haste de mercúrio, colocado entre os saturadores.

IV.3.2 - Banho termostático do reator

Utiliza-se fluido térmico Mobiltherm 605, fornecido pela Mobil Oil do Brasil Ind. e Com. Ltda, no banho termostático do reator. Este fluido apresenta boas propriedades de transferência de calor⁽⁵⁶⁾.

O banho possui um volume de 2,8 l e acomoda o reator, a serpentina de pré-aquecimento, o agitador, a resistência de aquecimento e o sensor de temperatura. Para evitar oxidação do fluido térmico e permitir colocação de isolamento, o

banho é montado em recipiente fechado .

A homogeneização da temperatura do banho e a melhora das condições de transferência de calor com o reator são obtidas por vigorosa agitação mecânica, com dois "impeilers" montados em um eixo de aço inoxidável.

O controle de temperatura do banho termostático do reator (CTBTO) mostrado na Figura 4.2, é realizado por um controlador eletrônico tipo liga-desliga com retrocesso, marca Bitric, fabricado pela Hartman & Braun do Brasil. O controlador é montado com relê auxiliar de contato duplo, permitindo a operação com correntes elétricas de até 15 A. O ajuste de potência é feito com Triac.

O sensor de temperatura do sistema de controle é um termopar de Fe-Constantan de 1 mm de diâmetro, colocado próximo à resistência de aquecimento. Esta resistência é do tipo cartucho e fornece no máximo 1100 watts de potência. A leitura de temperatura é feita através de um painel gráfico.

IV.4 - Saturadores

As dimensões e os detalhes de construção dos saturadores são mostrados na Figura 4.4.

Os quatro saturadores são ligados entre si por tubos de aço inoxidável, com diâmetro de 1/8", sendo que o tubo de entrada injeta o ar na parte inferior do saturador e o da saída é colocado no topo. Os tubos de entrada possuem telas de aço inoxidável nas extremidades para evitar o entupimento com esferas de vidro. Estas esferas são colocadas no interior dos saturadores e constituem o recheio para facilitar o contato en

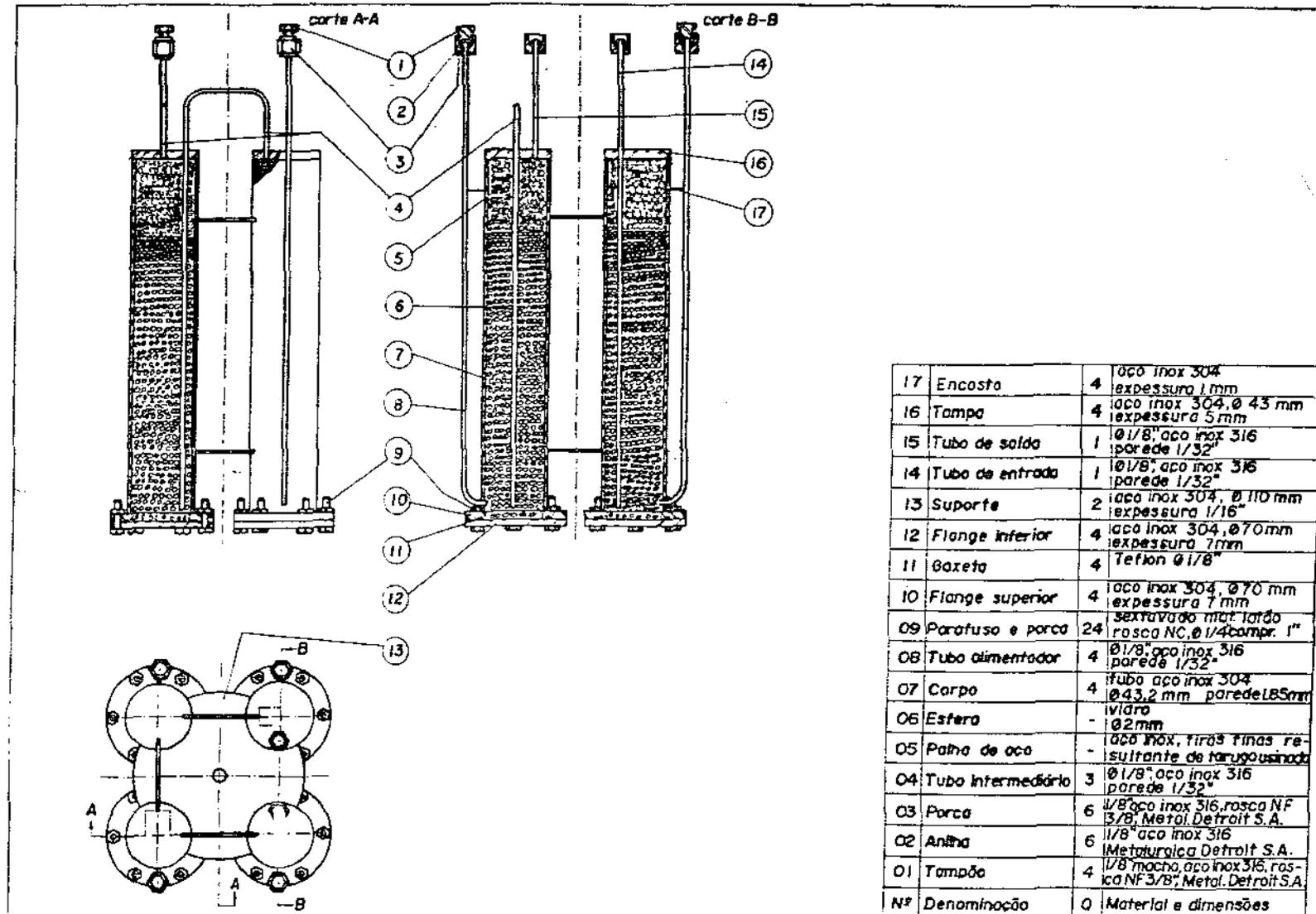


FIGURA 4.4

DESENHO DE CONJUNTO DOS SATURADORES

tre o ar e o etanol. Acima das camadas de esferas foram colocadas aparas de aço inoxidável, formando um leito de aproximadamente 2,0 cm de altura, para evitar o arraste de gotas de etanol.

A alimentação de etanol é feita com seringa ligada à tubulação do primeiro saturador. Uma tubulação no quarto saturador permite verificar o enchimento dos saturadores com etanol e serve como tomada de pressão. A serpentina de pré-aquecimento, colocada antes do primeiro saturador, é imersa no banho termostático, para pré-aquecer o ar que flui através dela (Figura 4.3).

Os saturadores servem para ajustar a concentração de etanol na alimentação, pela escolha de sua temperatura de operação.

IV.5 - Reator

IV.5.1 - Geral

O projeto do reator de laboratório deve permitir que o mesmo opere isotermicamente, sob condições que maximizem as transferências de calor e massa, para facilitar a avaliação dos efeitos químicos intrínsecos⁽³²⁾. A relação otimizada entre o diâmetro do reator e diâmetro da partícula do catalisador, o pequeno diâmetro do reator e a utilização de material de construção com alta condutividade térmica, devem ser considerados, visando um bom projeto de reator. Há necessidade, também, de um sistema que permita boa dissipação de calor. Embora, se tome todos esses cuidados no projeto, é de fundamental im-

portância a operação do reator, em condições nas quais as velocidades dos gases sejam suficientemente altas, para evitar problemas de transferência de massa interpartículas e produzam coeficientes altos de transferência de calor. Os limites dessas velocidades levam à escolha de reatores com pequenos diâmetros.

O acompanhamento de temperatura no interior do reator é de extrema importância, para a verificação da isotermicidade do leito catalítico. Neste sentido, o reator deve ser construído de modo a permitir que a leitura da temperatura seja feita ao longo do seu eixo.

IV.5.2 - Detalhes de construção do reator

A Figura 4.5 fornece as dimensões do reator tubular utilizado para a coleta dos dados experimentais, operado de maneira integral e isotérmica.

O reator consiste de dois tubos concêntricos, sendo o de menor diâmetro utilizado como poço para a introdução do sensor de temperatura. Desta forma, o leito catalítico ocupa um espaço anular entre os tubos, sendo seus limites fixados por arruelas perfuradas de aço inoxidável. Estas arruelas têm como guia o tubo de menor diâmetro e encaixam no interior do tubo de maior diâmetro.

A serpentina ligada à entrada do reator serve para pré-aquecer a mistura reagente (Figura 4.3).

A posição de operação do reator é vertical, com fluxo de baixo para cima.

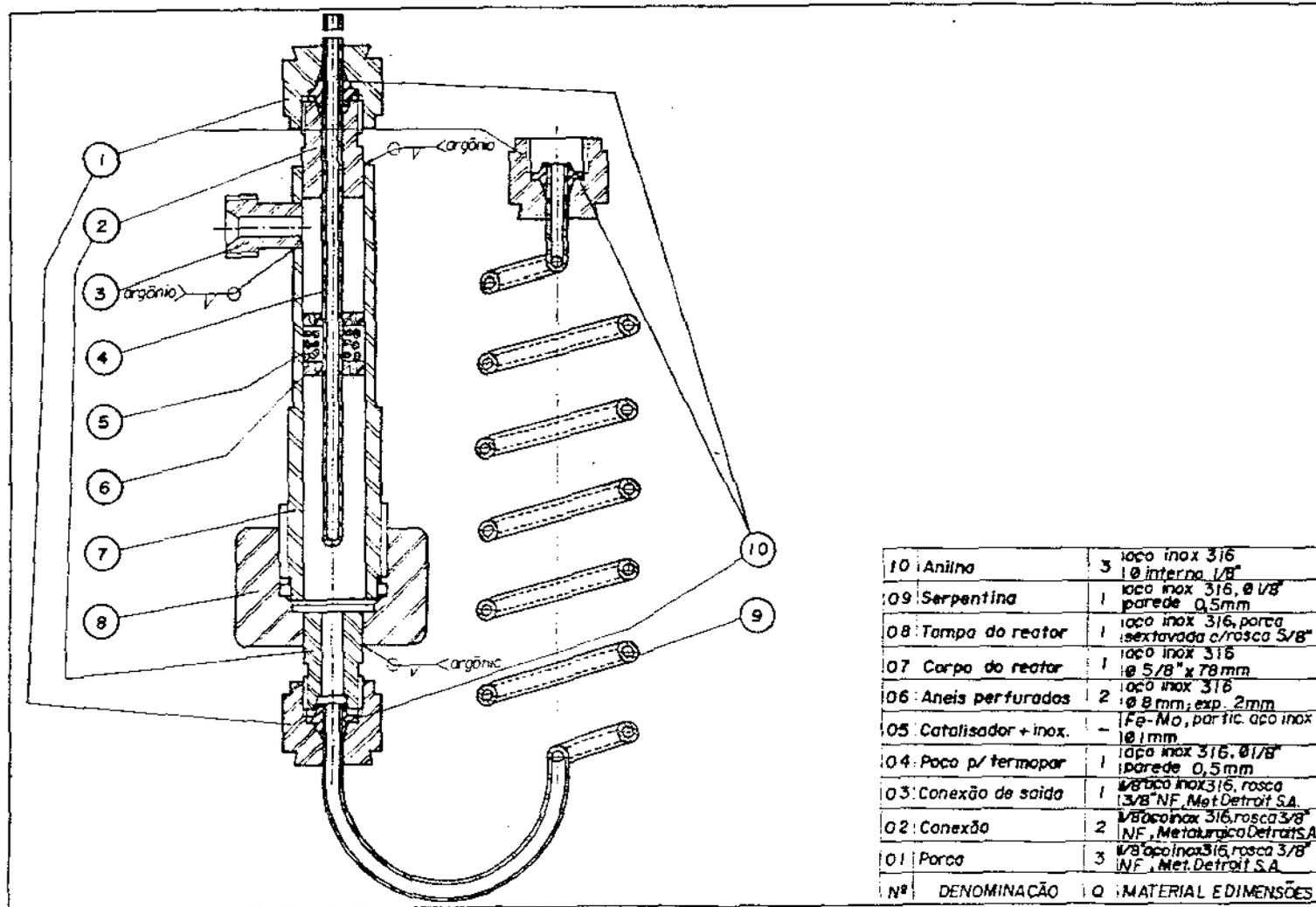


FIGURA 4.5

DESENHO DO REATOR TUBULAR EM AÇO INOXIDÁVEL

IV.5.3 - Controle e leitura de temperatura

A temperatura do reator é controlada pelo banho termostático do reator (BTO), (Figura 4.3). Lê-se a temperatura do leito catalítico em várias posições, mediante o deslocamento do sensor de temperatura dentro do poço do termopar. Utiliza-se um termopar de Fe-constantan de 1 mm de diâmetro como sensor de temperatura. Este termopar é ligado a um ponto frio de gelo e água e a um milivoltímetro digital de $4^{1/2}$ dígitos, Mod. 045, fabricado pela firma E.C.B - Equipamentos Científicos do Brasil.

IV.6 - Sistema de análise

O sistema de análise é fundamental na coleta de dados cinéticos, devendo apresentar reprodutibilidade, precisão e rapidez.

O sistema de análise é composto por um cromatógrafo de condutividade térmica (CCT), modelo CG-35375, equipado com coluna de Porapak Q, válvula aquecida para amostragem, registrador (RG) e um integrador eletrônico (IT). Todos os componentes desse sistema de análise foram fornecidos pela firma Instrumentos Científicos CG Ltda. Nas Figuras 4.2 e 4.3 está representado o sistema de análise.

Um cromatograma típico, mostrado na Figura 4.6, representa uma análise da mistura efluente do reator.

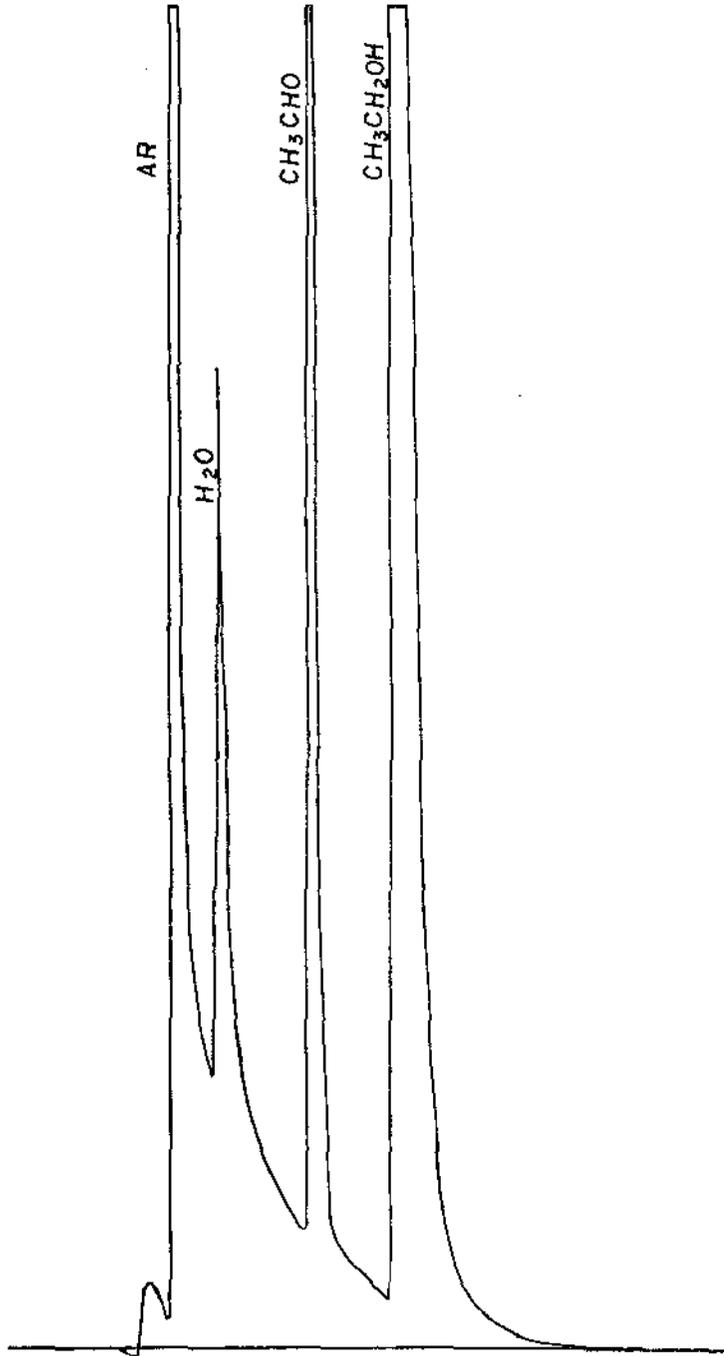


FIGURA 4.6

REPRESENTAÇÃO DE UM CROMATOGRAMA TÍPICO

Velocidade do papel = 0,25 pol / min ; Fundo de

escala no registrador = 2 mV

IV.6.1 - Descrição do sistema de análise

O estabilizador de tensão, com potência de 3 kW a 110 V, fabricado pela Italvolt, fornece energia elétrica ao cromatógrafo.

Hidrogênio ultra puro, fornecido pelo Laboratório Hidrogênio (UNICAMP), foi utilizado como gás de arraste.

O cromatógrafo é equipado com uma coluna de aço inoxidável de 3,65 m de comprimento e diâmetro de 1/8", recheada com Porapak Q. Uma peneira molecular 5 A com 2 m de comprimento e diâmetro de 1/8" é utilizada como coluna de referência.

A injeção da amostra gasosa a ser analisada no cromatógrafo é feita pela válvula de amostragem de 6 vias, aquecida eletricamente. Esta forma de operação permite a coleta da amostra em linha, de modo sequencial. O "loop" da válvula de amostragem é feito em tubo de aço inoxidável de 1/8", formando um volume de 2 cm³.

Os cromatogramas são obtidos através de registrador potenciométrico de um canal, modelo SRG-GC. Um integrador eletrônico programável, marca MINIGRATOR, modelo 23000-11, é utilizado para a determinação das áreas sob os picos e das percentagens dos componentes da mistura analisada.

CAPÍTULO V

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

V.1 - Geral

Nos testes preliminares, verificou-se a produção de dióxido de carbono; entretanto, a coleta dos dados cinéticos foi feita obedecendo à uma programação que evitou o aparecimento de reações secundárias e minimizou os efeitos de transferência de massa.

Utilizou-se um reator tubular integral com leito fixo de catalisador de Fe-Mo, para a coleta de dados cinéticos em condições isotérmicas na pressão atmosférica.

A mistura reagente foi formada por ar sintético e etanol.

Durante a coleta dos dados cinéticos explorou-se a faixa de temperatura de 180 a 240°C com tempo de contato entre 2 e 11 ($\frac{\text{g catalisador} \cdot \text{minuto}}{\text{Nl de mistura reagente}}$) e relação molar ar/etanol entre 3 e 21,6.

V.2 - Operações básicas

A instalação experimental permite ativar o catalisador, ajustar a concentração da mistura reagente e coletar os dados cinéticos. Cada uma dessas operações será descrita a seguir .

V.2.1 - Ativação do catalisador

O catalisador foi ativado dentro do próprio reator, não sofrendo contato manual depois de ativado.

Realizou-se a ativação à temperatura de 300°C, passando-se primeiramente ar sintético, em seguida hidrogênio, purga com nitrogênio e finalmente ar sintético.

Efetuuou-se a passagem de ar sintético mediante a abertura das válvulas VR1, VRP1, VRV2, V7, V11, V16 e V18, (Figura 4.3), mantendo-se as demais fechadas. Nesta operação, o ar sintético proveniente do cilindro C1 passa diretamente pelo reator e é descarregado na atmosfera.

Passou-se hidrogênio pelo reator abrindo-se apenas as válvulas VR3, VRP3, V4, V9, V11, V16 e V18, (Figura 4.3).

Fez-se passar nitrogênio pelo reator, utilizando-se o mesmo circuito do ar sintético, à exceção da válvula VR1 que foi fechada e da abertura da válvula VR2.

Manteve-se a temperatura desejada no reator pelo acionamento do controlador de temperatura do banho termostático do reator (CTBTO), (Figura 4.2).

V.2.2 - Ajuste da concentração da mistura reagente

Fez-se o acerto da concentração de etanol na mistura reagente variando-se a temperatura do banho termostático do saturador (BTA), (Figura 4.3), de modo que a pressão de vapor de etanol fosse compatível com a concentração desejada.

A mistura ar/etanol foi analisada através do cromatôgrafo (CCT), (Figura 4.2), sem ter passado pelo reator, ope-

ração obtida usando-se o "by-pass" do reator.

A instalação experimental possibilitou o ajuste da concentração mediante a abertura das válvulas VR1, VRP1, VRV1, V5, V10, V12 e V15, (Figura 4.3). O "by-pass" do reator foi feito abrindo-se a válvula V12 e fechando-se a V11.

Em algumas situações, condições com altas relações molares ar/etanol (R) e baixos tempos de contato (W/F), fez-se a diluição da corrente efluente do saturador através da adição de ar sintético, abrindo-se também as válvulas VRV2 e V7, (Figura 4.3).

V.2.3 - Coleta de dados cinéticos

Uma vez obtida a mistura reagente na concentração desejada, o fluxo foi direcionado para o reator e a análise da conversão alcançada, feita através do cromatógrafo. Para esta etapa, acompanhando-se a descrição do ítem anterior (V.2.2), fecharam-se as válvulas V12 e V15, e abriram-se as válvulas V11, V16 e V17 ou V18, (Figura 4.3). Para analisar o efluente do reator, abriu-se a válvula V19 e foram fechadas as válvulas V17 e V18.

Paralisações na etapa de coleta de dados foram precedidas da passagem de ar sintético através do leito catalítico, usando-se a corrente de diluição, porém, interrompendo-se o fluxo efluente do saturador.

V.3 - Medidas de vazão, pressão e temperatura

A vazão dos gases foi controlada pelo rotâmetro R1

quando tratava-se do hidrogênio e pelos rotâmetros R'2 e R'3 quando utilizava-se ar sintético ou nitrogênio.

A vazão de ar sintético foi medida através do rotâmetro de bolha RB, (Figura 4.3), sendo feita a correção à pressão de 760 mm Hg, temperatura de 0°C e para ar seco^(57,58).

A medida de pressão foi realizada com manômetro diferencial vertical, utilizando-se água destilada como fluido manométrico. Tomava-se a pressão nos saturadores na tubulação após o reator, abrindo-se a válvula V18 e conectando-se nela o manômetro (MA), Figura 4.3.

O acompanhamento de temperatura foi feito para o banho termostático do saturador, através de um termômetro com haste de mercúrio, colocado entre os saturadores e para o banho termostático do reator, por meio de um painel gráfico, usando-se um termopar de Fe-Constantan (TC1) como sensor, (Figura 4.3). A temperatura no leito catalítico foi lida com o auxílio de um milivoltímetro digital, deslocando-se um termopar idêntico ao anterior (T1) pelo poço do reator, (Figura 4.5).

V.4 - Leito catalítico

O leito catalítico foi composto do catalisador (14,64% em massa) e de partículas de aço inoxidável (85,36% em massa) como diluente, num total de 3,4143 g, formando um leito fixo. O comprimento aproximado do leito foi de 2,23 cm com empacotamento normal. Fez-se a sua montagem fixando-se as partículas entre duas placas circulares de aço inoxidável, perfuradas e ajustáveis, usando-se o poço do termopar, (Figura 4.5), como guia para o posicionamento dessas placas. A placa que su-

porta a parte final do leito foi apoiada por secção de tubo de aço inoxidável, enquanto que, aquela à entrada foi mantida firme por enchimento com lã de vidro silanizada.

A densidade aparente do leito catalítico foi de 2314 Kg/m^3 , obtida experimentalmente, enquanto a porosidade do leito (ϵ), foi determinada pela expressão (3.43).

V.4.1 - Catalisador

O catalisador utilizado neste trabalho foi fornecido pela Perstorp do Brasil Ind. e Comércio Ltda. É comercialmente denominado de Catalisador de Oxidação a base de Ferro-Molibdênio. Os compostos ativos desse catalisador são MoO_3 e o $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3^{(59)}$.

O catalisador foi quebrado com tamanho médio de 1 mm (análise granulométrica).

Outras características do catalisador são :

forma : partícula de forma irregular com esfericidade

$$\phi \cong 0,54^{(60)}$$

densidade da partícula do catalisador = $0,93 \text{ g/cm}^3$

densidade aparente do catalisador = $0,654 \text{ g/cm}^3$

volume total de poros = $0,547 \text{ cm}^3/\text{g}$

área superficial pelo método de B.E.T = $21,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

V.4.1.1 - Ativação do catalisador

A ativação do catalisador foi feita com o leito catalítico montado no próprio reator. Ela foi realizada a temperatura de 300°C , passando-se primeiramente ar sintético a

30 ml/min por 15 horas (etapa de oxidação), nitrogênio a 100 ml/min por 15 minutos, em seguida 100 ml/min de hidrogênio durante 2 horas (etapa de redução) e finalmente 30 ml/min de ar sintético por 22 horas (etapa de oxidação).

V.4.1.2 - Acompanhamento da conversão e reprodutibilidade

Durante a coleta dos dados cinéticos de cada ponto, foi feito o acompanhamento da conversão, considerando-se a reação em regime permanente quando os valores da conversão apresentavam desvios em torno de $\pm 1\%$, sem tendências crescentes ou decrescentes. A média aritmética de três conversões, designava o valor da conversão para esta corrida.

Depois de coletado um conjunto de dados cinéticos, alguns pontos escolhidos aleatoriamente foram repetidos para a confirmação dos valores da conversão.

V.4.1.3 - Testes da atividade do catalisador

Foram realizados testes para a verificação da atividade do catalisador, quanto às variações da relação molar ar/etanol (R) e da temperatura.

Algumas corridas foram feitas com baixos valores de R e temperatura, e foram repetidas depois que o catalisador foi utilizado com altos valores dessas variáveis operacionais.

V.4.2 - Transferência de massa interfase

Foram realizados testes com o comprimento do leito

catalítico dobrado, mantendo-se o tempo de contato (W/F) constante. Pretendeu-se verificar quais as condições de operação que permitissem eliminar o efeito de transferência de massa interfase e efetuar a coleta dos dados sob controle da reação química.

A transferência de massa intrafase pode ser superada pela escolha do tamanho das partículas e das condições de operação⁽⁶¹⁾.

As condições mais desfavoráveis para a coleta de dados no regime cinético são as que possuem menor vazão total e altas temperaturas. Nestas situações, foram realizados os testes com o comprimento do leito catalítico aumentado, repetindo-se os valores da conversão obtidos com o leito original.

V.4.3 - Transferência de calor interfase

Para que a isothermicidade do leito catalítico possa ser obtida, há necessidade de que o calor liberado pela reação química seja transferido da forma mais eficiente possível.

A transferência de calor da parede do reator para o banho termostático não foi a etapa determinante da transferência de calor devido à boa condutividade térmica do aço inoxidável, boas propriedades de transferência do fluido térmico e vigorosa agitação.

A transferência de calor do leito catalítico para a parede do reator é função das propriedades físicas dos gases, da velocidade de escoamento destes, da geometria das partículas e do tubo e da relação entre o diâmetro do tubo e das partículas.

A diluição do leito catalítico foi um fator importante para a diminuição da geração de calor por unidade de área, evitando a operação em condições térmicas inaceitáveis para a coleta de dados cinéticos isotérmicos.

O coeficiente de transferência de calor é maximizado quando a relação diâmetro das partículas/diâmetro do reator está em torno de 0.15⁽⁵³⁾.

O acompanhamento da temperatura no leito foi feito em todas as corridas experimentais, e a diferença de temperatura entre o início e o final do leito foi sempre menor do que 2% da temperatura de trabalho do reator.

V.5 - Partida e mudança de condição

Uma vez acertadas as condições de tempo de contato (W/F) e relação molar ar/etanol (R) a mistura reagente era enviada ao reator. Esta passagem foi efetuada sempre com cuidado, principalmente nos baixos valores de R, para evitar o aumento brusco de temperatura e o "burn-out" no reator. Nesta etapa foi fundamental o acompanhamento rigoroso da temperatura no início do leito catalítico e o manuseio cauteloso das válvulas para efetuar a passagem progressiva da mistura reagente pelo reator.

A mudança de condição foi feita desviando-se a mistura reagente do reator utilizando-se o "by-pass" deste. Novas vazões foram, então, acertadas, assim como a temperatura do saturador, se fosse necessário, para a obtenção de outras concentrações de etanol em ar.

Adotou-se o procedimento de fixar-se uma temperatura, variando-se a relação molar ar/etanol e o tempo de contato, sempre no sentido crescente de temperatura.

V.6 - Mistura reagente

A mistura reagente foi formada por ar sintético fornecido pela Oxigênio do Brasil, em cilindros com $5,5 \text{ m}^3$ de ar a 120 Kgf/cm^2 e etanol fornecido pela Merk, com 98,4% molar de etanol e 1,6% molar de água.

V.7 - Condições de operação do cromatógrafo

Operou-se o cromatógrafo nas seguintes condições:

- temperatura da válvula aquecida para amostragem: 105°C
- nível de ruído : < 10
- vazão de gás de arraste (hidrogênio) : 30 ml/min
- temperatura do vaporizador : 130°C
- temperatura da coluna : 140°C
- temperatura do detector : 218°C
- corrente do detector : 150 mA.

V.8 - Variante da montagem experimental para verificação da reação de desidrogenação

Para verificar o comportamento do catalisador de Fe-Mo quanto à reação de desidrogenação do etanol, a montagem experimental apresentada na Figura 4.3, recebeu uma bomba de

infusão, modelo BI 900, fabricada por Imbracrios Ind. Com. ,
previamente calibrada, que alimentava os saturadores, mantidos
à 85°C.

O etanol na fase vapor foi enviado para o reator ,
operado na faixa de temperatura de 180°C a 300°C. Fez-se tam-
bém testes nas mesmas temperaturas, diluindo-se o vapor de eta-
nol com nitrogênio.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os dados cinéticos experimentais, os resultados calculados a partir do mecanismo proposto para a reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído e os resultados oriundos da aplicação do modelo de escoamento unidimensional, para o reator tubular catalítico e isotérmico. Discute-se, também, os resultados obtidos.

VI.1 - Resultados experimentais

VI.1.1 - Introdução

A programação para a coleta dos dados cinéticos procura evitar o aparecimento de reações secundárias e o efeito de transferência de massa entre partículas.

Além disso, os dados experimentais foram obtidos em condições consideradas isotérmicas e com sucessivos testes de reprodutibilidade.

VI.1.2 - Programação da coleta de dados experimentais

Os dados cinéticos foram coletados nas seguintes faixas de temperatura, relação molar ar/etanol e tempo de contato W/F:

Temperatura °C (T) : 180 ; 200; 225 ; 240

Relação molar ar/etanol (R) : 3; 6; 9; 21,6

$$\frac{W}{F} \left[\frac{\text{g catalisador} \cdot \text{minuto}}{\text{Nl. de mistura reagente}} \right] : 2; 4; 6; 8; 11$$

VI.1.3 - Isotermicidade do reator

Para cada situação programada de coleta de dados cinéticos, foi determinado o perfil de temperatura ao longo do leito catalítico. Verificou-se que a diferença entre a maior temperatura do leito e a menor não ultrapassou 3,4°C, nas condições mais severas, que correspondem à temperatura de 240°C, com altos valores de Rebaixos valores de W/F. Na situação mais branda, essa diferença de temperatura foi de 0,9°C e ocorreu à temperatura de 180°C.

Esses valores mostram que os dados cinéticos foram coletados em condições praticamente isotérmicas.

VI.1.4 - Reprodutibilidade dos valores coletados

Após completada uma programação de coleta de dados, preparava-se o equipamento nas condições operacionais de um dos pontos já determinados, escolhido aleatoriamente. Obteve-se reprodução do valor do ponto medido anteriormente com desvio em torno de 1%.

Após o catalisador ter apresentado atividade constante, fez-se três medidas das conversões na saída do reator, verificando-se um desvio em torno de 1% nos valores obtidos.

Estes resultados evidenciam a boa reprodutibilidade dos resultados experimentais obtidos.

VI.1.5 - Atividade do catalisador

A Figura 6.1 mostra que a atividade do catalisador de Fe-Mo ficava estável após um período de 5,5 horas de uso contínuo.

As relações molares ar/etanol e as temperaturas utilizadas neste trabalho, não provocaram alteração da atividade catalítica durante a coleta dos dados cinéticos.

Testes mostraram uma redução de aproximadamente 7% na atividade do catalisador, depois da ocorrência de pontos quentes.

VI.1.6 - Seletividade do catalisador

A programação obedecida para a coleta dos dados cinéticos visava evitar reações laterais, tais como, combustão do etanol ou do acetaldeído e oxidação do etanol a formaldeído.

Operando-se a 250°C, com relação molar ar/etanol de 9, detectou-se a formação de dióxido de carbono.

Nas condições em que foram obtidos os dados experimentais, o catalisador de Fe-Mo favoreceu apenas a reação de oxidação do etanol a acetaldeído.

Não foi observada a produção de acetaldeído em níveis significativos, pela reação de desidrogenação do etanol sobre catalisador de Fe-Mo, nas condições descritas no item V.8.

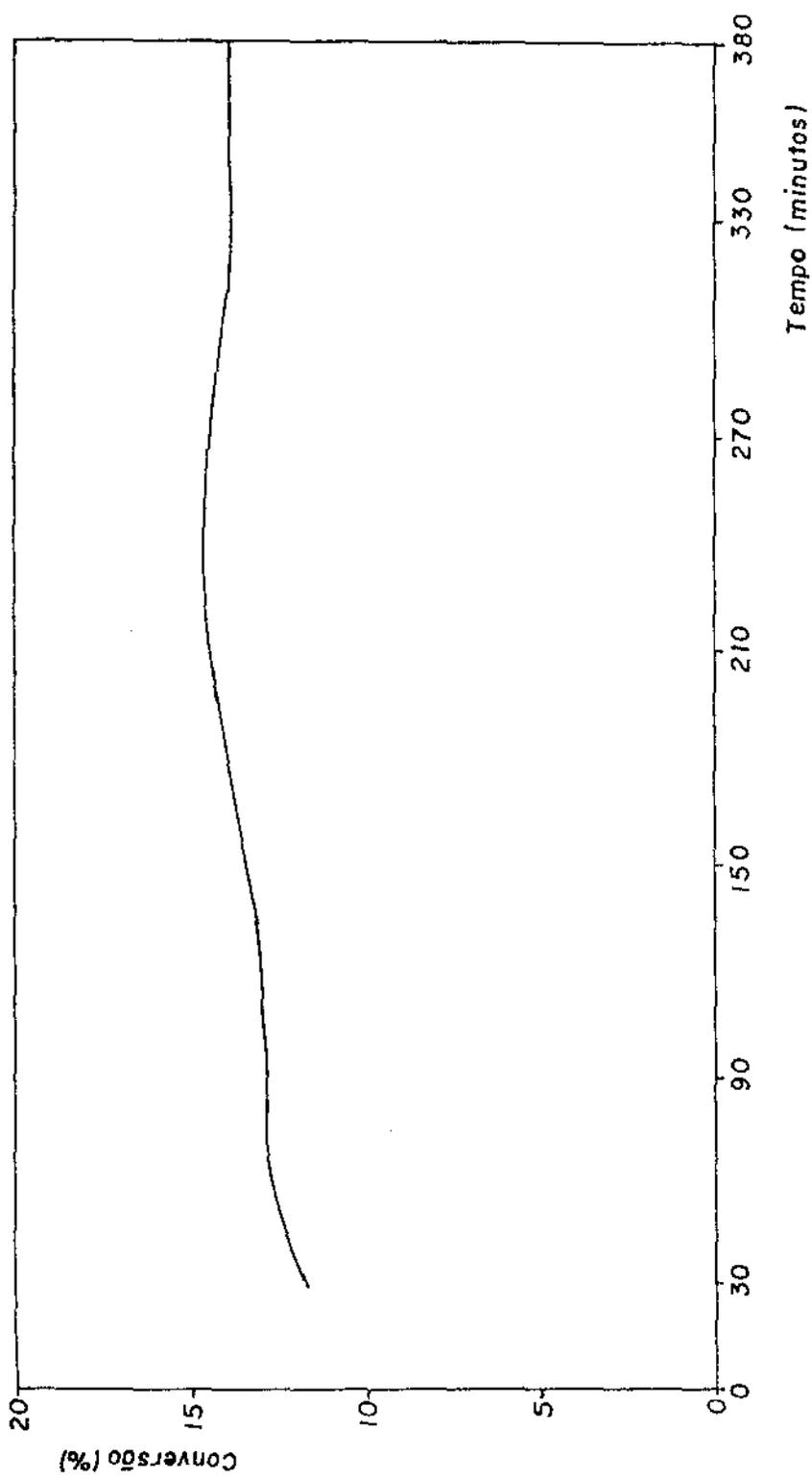


FIGURA 6.1

TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO DA ATIVIDADE DO CATALISADOR

R = 6,1 ; W/F = 3,85 ; Temperatura = 200 °C

VI.1.7- Dados experimentais coletados

Os resultados da coleta experimental de dados cinéticos são apresentados nas Tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4. Em cada Tabela são mostrados os valores da conversão de etanol a acetaldeído (\hat{X}), do tempo de contato (\hat{W}/F) e da média da relação molar ar/etanol (\hat{R}). Esses valores foram obtidos experimentalmente, o que é representado pelo símbolo $\hat{}$.

A pressão de $0,940 \pm 0,01$ atm é a pressão considerada no reator, e foi calculada como a média das pressões medidas. Cada tabela mostra os valores dos resultados experimentais obtidos para cada temperatura com a massa de catalisador e diluente utilizados nas montagem do leito catalítico.

VI.2 - Resultados calculados pelo mecanismo proposto

Os dados cinéticos de conversão de etanol a acetaldeído (\hat{X}) e o tempo de contato (\hat{W}/F) foram interpretados pelo método integral de análise, utilizando-se a equação (3.35). Os valores dos parâmetros cinéticos foram obtidos a partir do emprego do método dos mínimos quadrados com a minimização da função S_1 , mostrada na equação (3.31), aplicado aos dados experimentais.

Os valores ajustados das constantes k_1, k_2, K_3 e k_4 para cada temperatura, as equações $k_i = k_{i0} \exp(-E_i/RT)$ do tipo Arrhenius, para as etapas 1, 2 e 4 e a equação de adsorção $K_3 \propto \exp(Q/RT)$, para a constante de equilíbrio de adsorção K_3 , da etapa 3, da Tabela 3.1, são apresentados no Anexo B.

As Figuras 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5, representam as cur

TABELA 6.1

Dados experimentais obtidos à 180°C

Massa de catalisador 0,5000 g

Massa de diluente 2,9143 g

Pressão 0,940 ± 0,01 atm

\bar{R}	\hat{W}/F	$\hat{X}/\%$
3,30	2,32	1,88
	4,11	3,00
	6,21	4,65
	8,00	5,31
6,1	2,12	3,05
	4,00	5,53
	6,19	8,34
	8,02	9,43
	11,07	15,40
8,9	2,00	3,57
	4,11	6,89
	5,95	9,15
	7,60	12,10
	10,83	15,98
21,6	2,00	7,10
	4,01	11,71
	5,99	18,35
	8,01	23,01
	11,01	29,75

TABELA 6.2

Dados experimentais obtidos a 200°C

Massa de catalisador 0,5000 g

Massa de diluente 2,9143 g

Pressão 0,940 ± 0,01 atm

\hat{R}	\hat{W}/F	$\hat{X}/\%$
3,1	1,95	4,93
	3,72	7,98
	6,22	13,01
	8,13	15,15
	11,01	18,41
6,1	2,02	6,43
	3,85	13,84
	6,00	19,32
	7,96	23,52
	11,08	29,71
8,9	2,00	10,39
	4,01	18,47
	5,60	23,43
	8,03	29,29
	10,84	33,88
21,6	2,01	16,40
	4,02	31,15
	6,00	40,72
	8,01	46,76
	11,02	56,29

TABELA 6.3

Dados experimentais obtidos a 225°C

Massa de catalisador 0,5000 g

Massa de diluente 2,9143 g

Pressão 0,940 ± 0,01 atm

\bar{R}	\bar{W}/F	$\bar{X}/\%$
3,2	2,01	11,77
	4,16	21,97
	6,14	25,95
	8,08	31,69
	11,25	37,25
6,1	2,01	18,59
	3,78	30,57
	6,04	39,78
	8,08	46,97
	10,64	52,74
8,8	2,02	21,09
	4,01	40,34
	5,80	47,92
	7,92	54,82
	10,97	61,72
21,6	1,99	34,75
	4,01	61,68
	6,02	72,11
	8,01	78,74
	10,99	86,27

TABELA 6.4

Dados experimentais obtidos a 240°C

Massa de catalisador 0,5000 g

Massa de diluente 2,9143 g

Pressão 0,940 ± 0,01 atm

R	\tilde{W}/F	$\tilde{X}/\%$
3,2	1,98	18,49
	4,06	31,09
	6,74	38,90
	8,2	43,66
	11,11	48,20
6,1	2,01	30,73
	3,84	44,64
	6,01	53,56
	7,95	57,56
	10,70	62,78
9,0	2,0	36,48
	4,08	53,33
	5,99	64,51
	8,02	72,42
	11,03	79,69
21,6	2,02	61,06
	4,03	78,19
	5,99	89,11
	8,01	93,26
	11,04	96,23

vas calculadas (X vs. W/F) pela equação (3.35), para cada temperatura, e os pontos experimentais obtidos encontrados nas Tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4.

Na Figura 6.6 são mostrados os pontos $\ln k_i$ e $\ln K_3$ vs. $1/T$ obtidos. As curvas contínuas representam as retas que melhor se ajustaram a esses pontos.

A Figura 6.7 apresenta os valores da conversão de etanol a acetaldeído calculado (X) e os valores da conversão medidos experimentalmente (\hat{X}). As linhas contínuas são retas que delimitam a região correspondente a erros de $\pm 10\%$, calculados pela equação :

$$e = \frac{\hat{X} - X}{\hat{X}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

onde :

e = erro percentual

VI.2.1 - Discussão dos resultados do mecanismo proposto

As Figuras 6.2 a 6.5 mostram que a equação (3.35) representa satisfatoriamente os dados experimentais coletados. A validade do modelo apresentado na Tabela 3.1 e das equações da taxa de reação resultantes, para interpretar os dados cinéticos coletados é confirmada pela Figura 6.7, pois, mais de 95% dos pontos determinados experimentalmente situam-se dentro de uma margem de erro inferior a $\pm 10\%$ em relação aos valores calculados. No entanto, o mecanismo proposto e os valores dos parâmetros cinéticos obtidos, são restritos às condi-

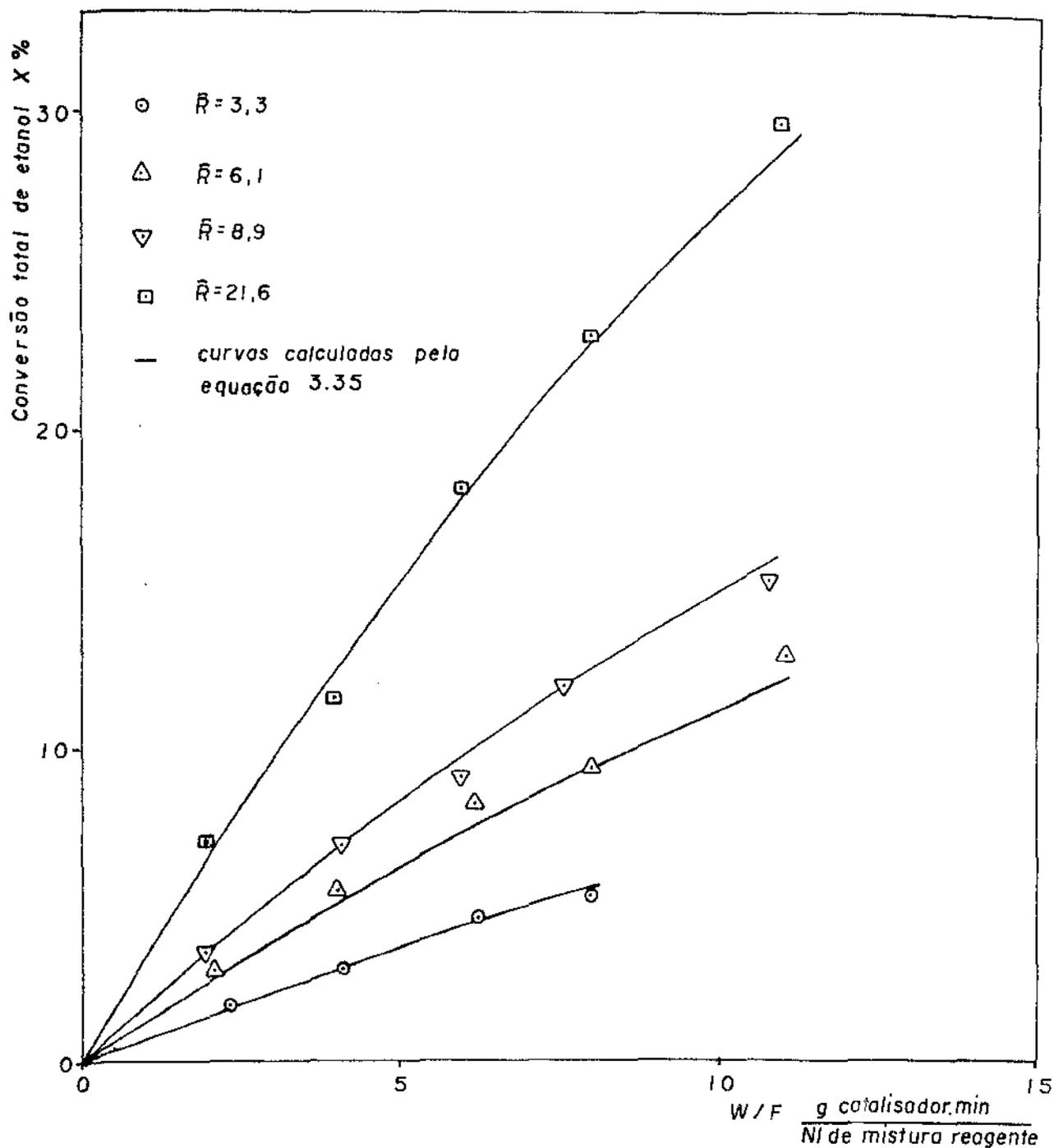


FIGURA 6.2

CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 180 °C
 PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R}=3,3 ; 6,1 ; 8,9 ; 21,6$

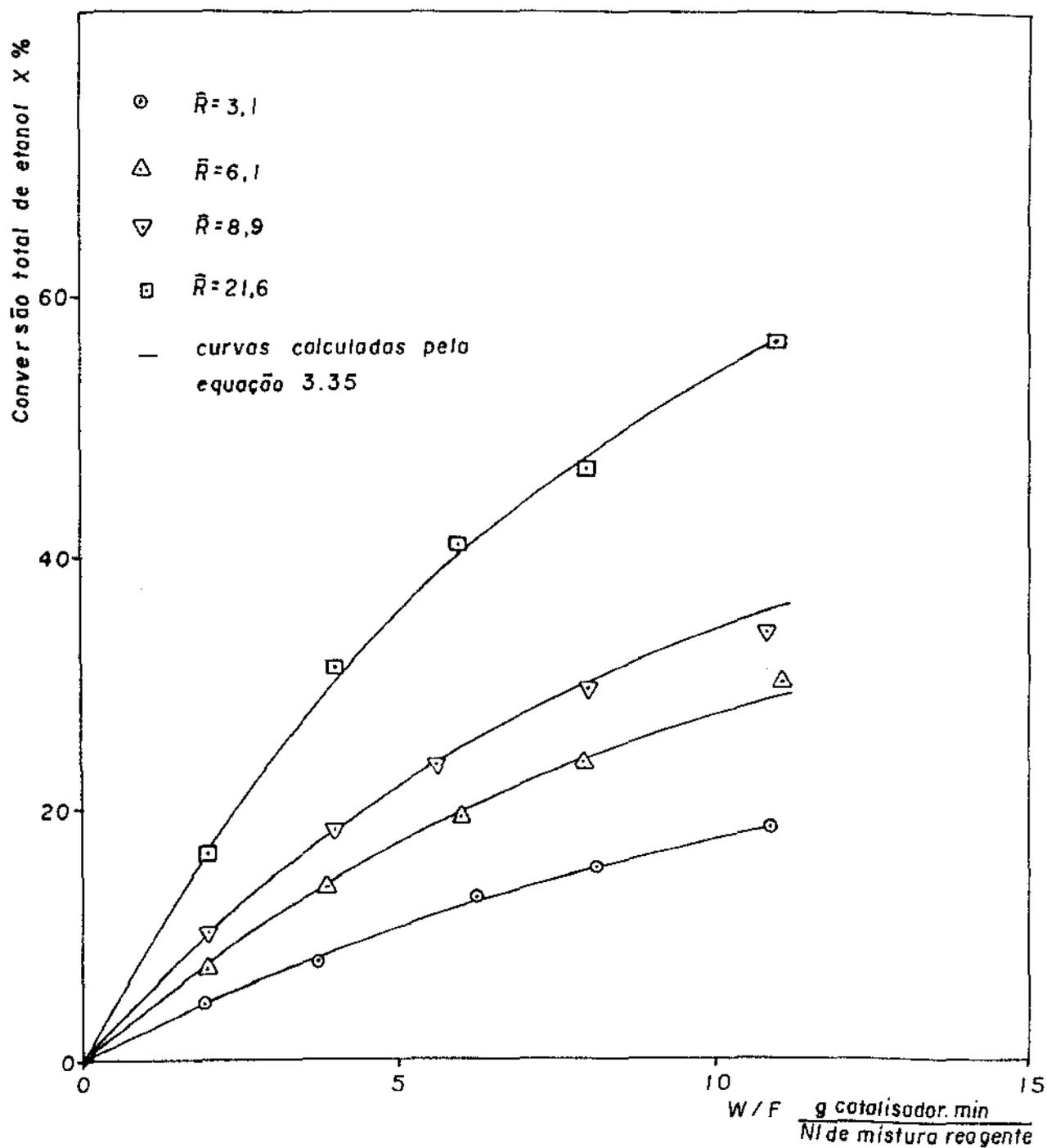


FIGURA 6.3
 CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 200 °C
 PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R}=3,1, 6,1, 8,9, 21,6$

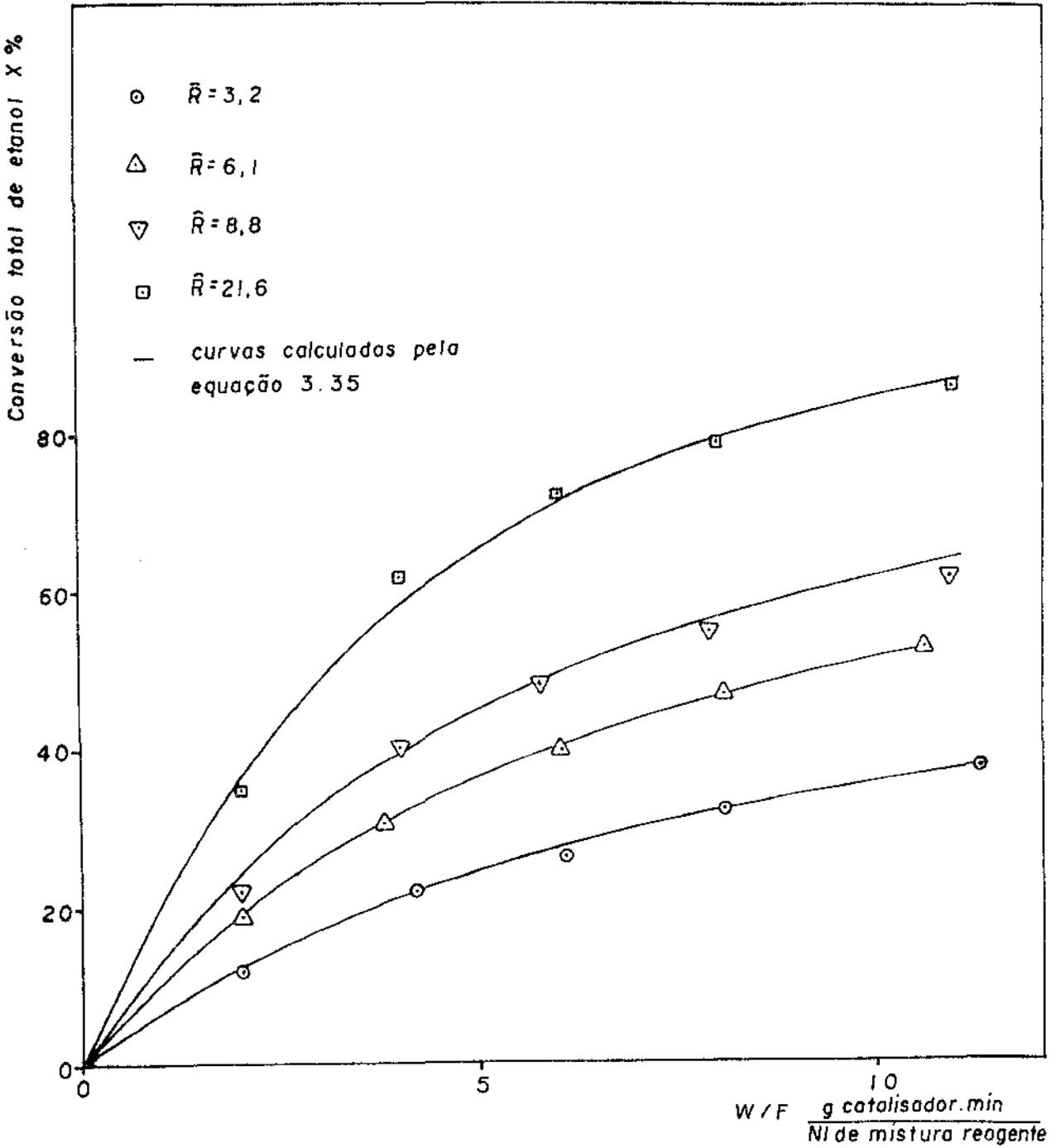


FIGURA 6.4

CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 225 °C
 PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R}=3,2, 6,1, 8,8, 21,6$

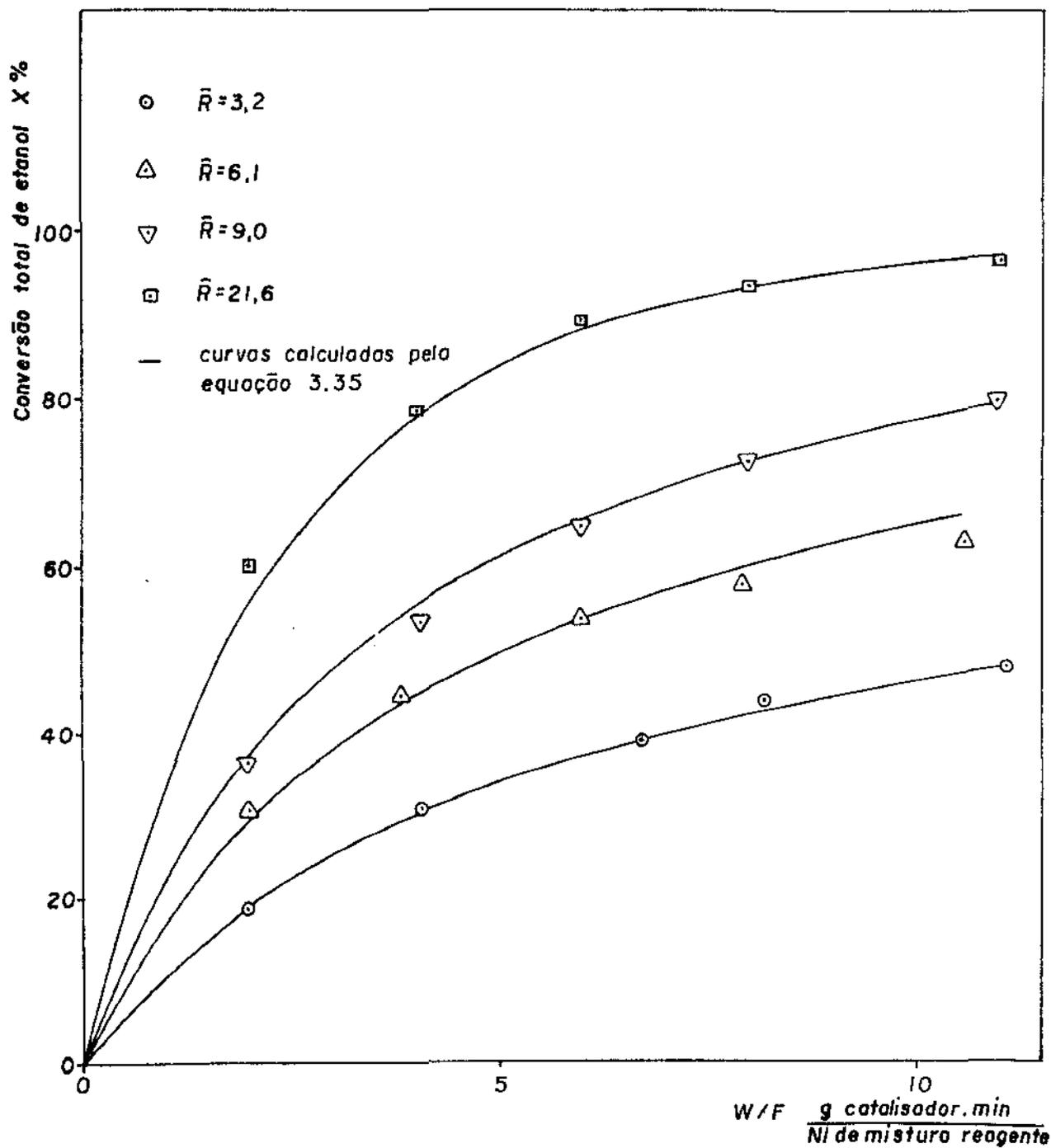


FIGURA 6.5

CONVERSÃO TOTAL DE ETANOL x W/F a 240 °C
 PARA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL $\bar{R}=3,2; 6,1; 9,0; 21,6$

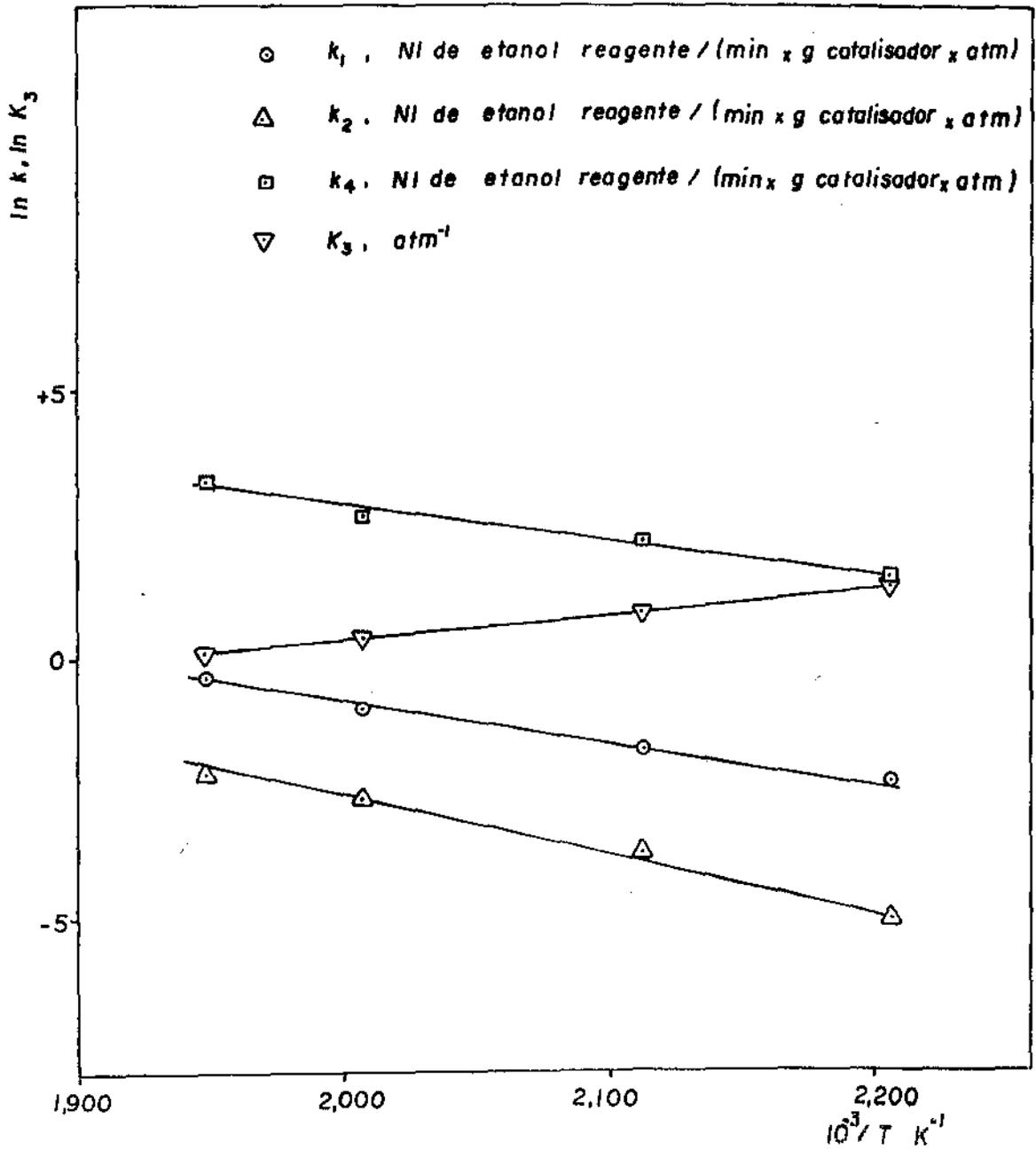


FIGURA 6.6
 CONSTANTES DA TAXA DE REAÇÃO E ADSORÇÃO

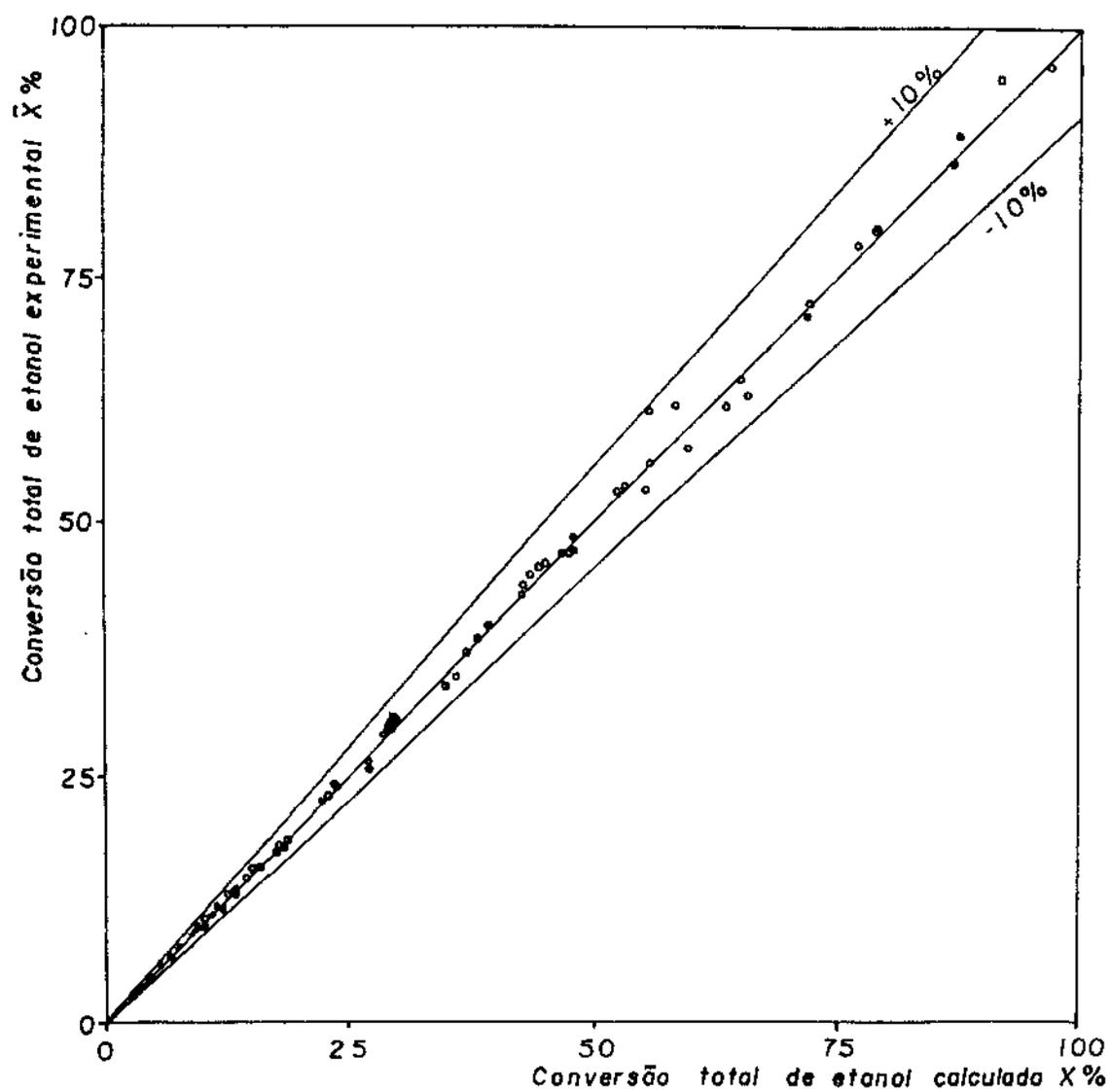


FIGURA 6.7

CONVERSÕES MEDIDAS EXPERIMENTALMENTE VS CONVERSÕES
CALCULADAS PELO MODELO $T=180, 200, 225, 240^{\circ}\text{C}$

ções de temperatura, relação molar ar/etanol, diluição e tamanho da partícula do catalisador em que foram coletados os dados cinéticos.

O modelo não prevê formação de dióxido de carbono, o que pode ocorrer à temperaturas mais altas do que a máxima utilizada na coleta dos dados .

A variação dos parâmetros k_1 , k_2 e k_4 em relação ao inverso da temperatura absoluta, representada na Figura 6.6 , mostra a coerência com a equação de Arrhenius . Este fato sugere também que o catalisador não sofre mudanças de comportamento e de estrutura devido à efeitos térmicos ou à variação da relação molar ar/etanol, na faixa de operação considerada. A compatibilidade com a teoria de Arrhenius indica , ainda, que os dados cinéticos foram coletados no regime cinético.

A etapa 2 é a que apresenta maior energia de ativação, enquanto as etapas 1 e 4 possuem energias de ativação próximas, como indica o paralelismo das curvas representativas das constantes k_1 e k_4 , mostradas na Figura 6.6.

A variação do parâmetro K_3 com a temperatura satisfaz a proporcionalidade $K_3 \propto \exp(Q/RT)$, para as constantes de equilíbrio de adsorção, onde Q é o calor de adsorção. O comportamento da curva que representa a constante K_3 na Figura 6.6 , indica que o processo de adsorção referente ao mecanismo proposto na Tabela 3.1 é exotérmico.

A Figura 6.5 mostra que pode-se atingir alto grau de conversão de etanol a acetaldeído, aumentando-se a relação molar ar/etanol, com rendimento total em acetaldeído.

VI.3 - Resultados do modelo de escoamento unidimensional do reator não isotérmico tubular

A simulação do comportamento de um reator tubular não isotérmico, não adiabático com escoamento empistonado foi feita através da solução do sistema constituído pelas equações (3.37), (3.38) e (3.39), pelo método de Runge-Kutta de 4^a ordem, utilizando a equação da taxa da reação obtida dos dados experimentais. O programa utilizado para executar a simulação foi feito em linguagem Fortran e o utilizado para variação da temperatura de alimentação é apresentado no Anexo C.

O coeficiente global e o coeficiente interno de transferência de calor foram calculados pelas equações (3.40) e (3.41), respectivamente. A porosidade do leito catalítico foi estimado pela equação (3.43). As propriedades físicas dos materiais e compostos envolvidos na simulação foram determinadas através de correlações apresentadas no Anexo A.

Avaliou-se o comportamento do reator com relação à sensibilidade paramétrica estudando-se os efeitos das variações da temperatura de alimentação (t_b), da relação molar ar/etanol (R), da vazão mássica superficial (G) e do diâmetro interno do tubo (D). As faixas de variação foram:

$$t_b = 200 \text{ a } 240^\circ\text{C}$$

$$R = 5 \text{ a } 25 \text{ moles de ar/moles de etanol}$$

$$G = 3000 \text{ a } 7000 \text{ kg de mistura reagente/h m}^2$$

$$D = 9,3 \text{ e } 17 \text{ mm}$$

As Figuras 6.8 e 6.9 mostram o efeito de "turn-out" nos reatores com tubos de diâmetro interno de 9,3 e 17 mm res

pectivamente, mantendo-se a vazão mássica superficial e a relação molar ar/etanol fixos e variando-se a temperatura de alimentação e a 6.10 mostra a influência da variação do diâmetro interno do reator no deslocamento da máxima temperatura.

A influência da variação da relação molar ar/etanol sobre a temperatura no reator, para tubos de diâmetro interno de 9,3 e 17 mm, com vazão mássica superficial e temperatura de alimentação fixas, é mostrada nas Figuras 6.11 e 6.12.

As Figuras 6.13 e 6.14 apresentam o efeito da variação da vazão mássica superficial no fenômeno de "burn-out" no reator para relação molar ar/etanol e temperatura de alimentação constantes, com tubos de diâmetro interno de 9,3 e 17 mm.

VI.3.1 - Limites de inflamabilidade

Para evitar a ocorrência de pontos quentes em reatores industriais, onde é difícil a extinção dos pontos de ignição responsáveis pela combustão dos produtos presentes, deve-se operar em regiões fora dos limites de inflamabilidade das misturas formadas. Para a reação de oxidação do etanol a acetaldeído as misturas ar/etanol e ar/acetaldeído devem, então, ser estudadas.

Os limites de inflamabilidade inferior e superior para a mistura ar/etanol são 4,3 e 22,3 respectivamente⁽⁶²⁾ e para a mistura ar/acetaldeído o limite inferior é de 0,75 e o superior é de 24⁽³⁾, em termos de relação molar.

A Figura 6.15 mostra a variação da relação molar

ar/etanol (R), e ar/acetaldéido (RF) com a conversão de etanol em acetaldéido para as condições iniciais $G = 4000 \text{ kg/h m}^2$ e $R = 10$. Nas Figuras 6.16 e 6.17 o mesmo se procede, porém com a mistura reagente, possuindo relação molar ar/etanol de 20 e 25 respectivamente. Usa-se um balanço estequiométrico para os cálculos.

VI.3.2 - Discussão dos resultados obtidos na simulação

O comportamento do reator quanto à sensibilidade paramétrica é verificado pelas condições operatórias escolhidas. Bom desempenho do reator, altas conversões, estabilidade e situações operacionais críticas, podem ser previstas pela simulação. Ela indica, ainda, as variáveis de operação que são mais eficientes no controle de temperatura do reator.

Apesar de sua simplicidade, o modelo unidimensional permite prever o comportamento do reator quanto à sensiti-vidade paramétrica. Modelos mais complexos, como os bidimensionais, fazem uso de coeficientes de difusão de calor e massa que são de estimativa difícil. A baixa precisão na previsão desses coeficientes pode comprometer o desempenho do modelo.

No entanto, resultados definitivos do comportamen-to do reator sob determinadas condições de operação devem ser obtidos por estudos em escala piloto. A razão disso é que aspectos associados ao transporte de calor e massa, envenenamto do catalisador e influência de detalhes construtivos, sõ po-dem ser avaliados em condições próximas das indústrias. Entretanto, a simulação fornece informações que são úteis no direcionamento dos estudos em planta piloto.

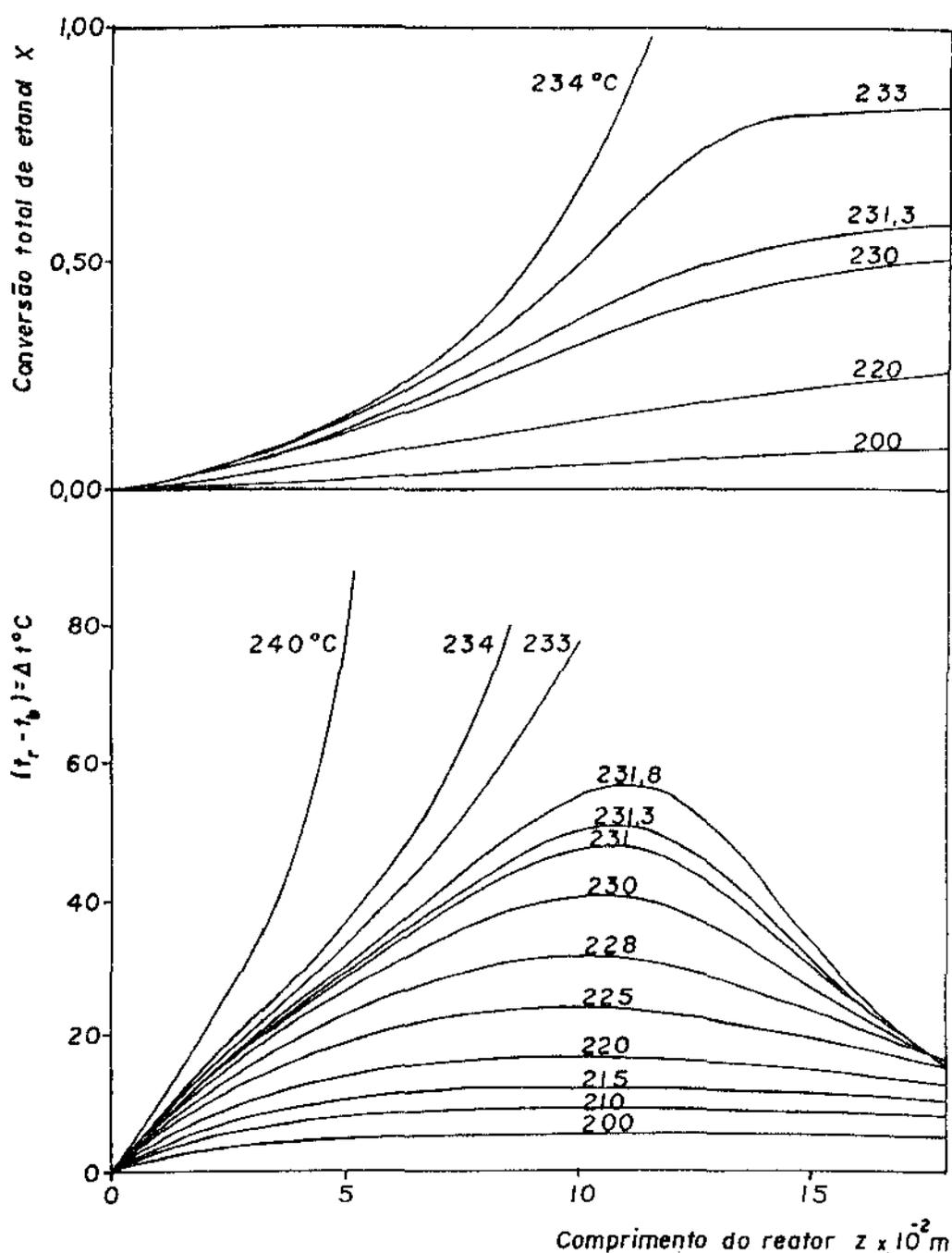


FIGURA 6.8

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EXTERNA (t_b)
 SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR
 $D = 9,3 \text{ mm}$; $D_o = 13,7 \text{ mm}$; $D_c = 1,0 \text{ mm}$; $R = 10 \text{ moles de ar /}$
 mol de etanol ; $G = 4000 \text{ kg/hm}^2$; $\rho_b = 2314 \text{ kg/m}^3$

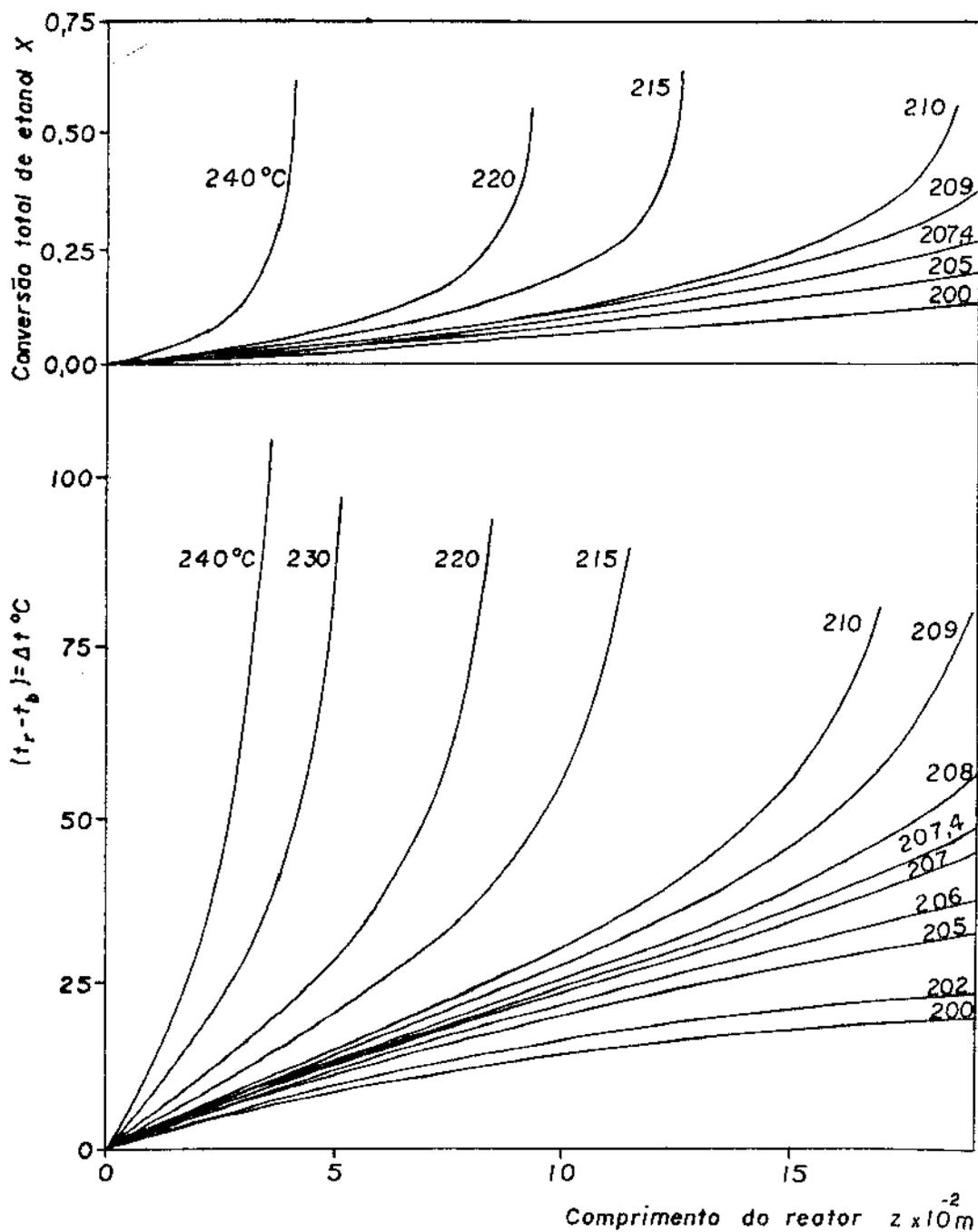


FIGURA 6.9

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EXTERNA (t_b)
 SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR.

$D = 17 \text{ mm}$; $D_o = 20 \text{ mm}$; $D_c = 1,0 \text{ mm}$; $R = 10 \text{ moles de ar/mol}$
 de etanol ; $G = 4000 \text{ kg/hm}^2$; $\rho_b = 2314 \text{ kg/m}^3$

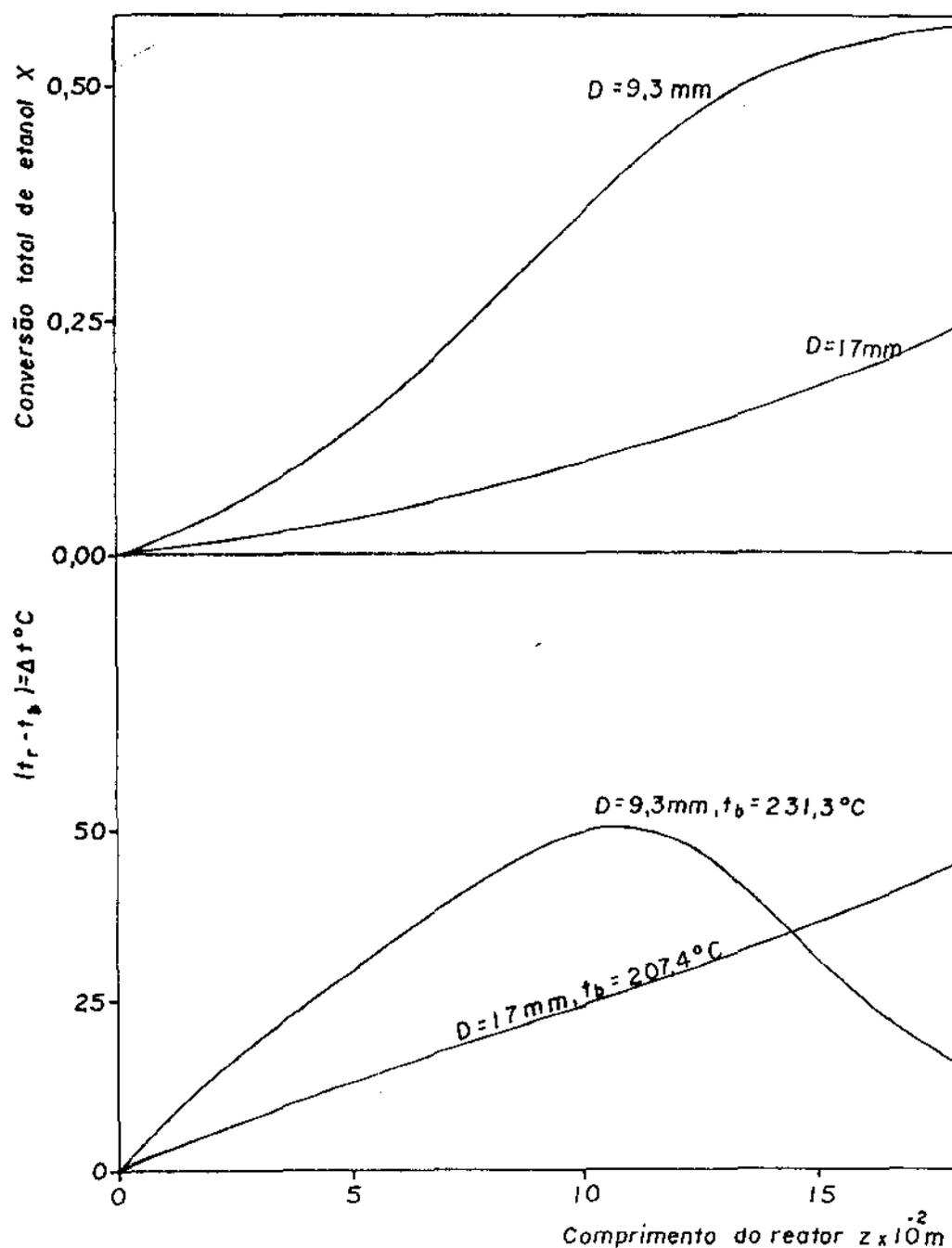


FIGURA 6.10

INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO INTERNO DO TUBO NO DESLOCA-
 MENTO DOS PONTOS DE MÁXIMA TEMPERATURA NO REATOR.

$D_c = 1,0 \text{ mm}$; $G = 4000 \text{ kg/hm}^2$; $R = 10 \text{ moles de ar/mol de eta-}$
 no l ; $\rho_b = 2314 \text{ kg/m}^3$

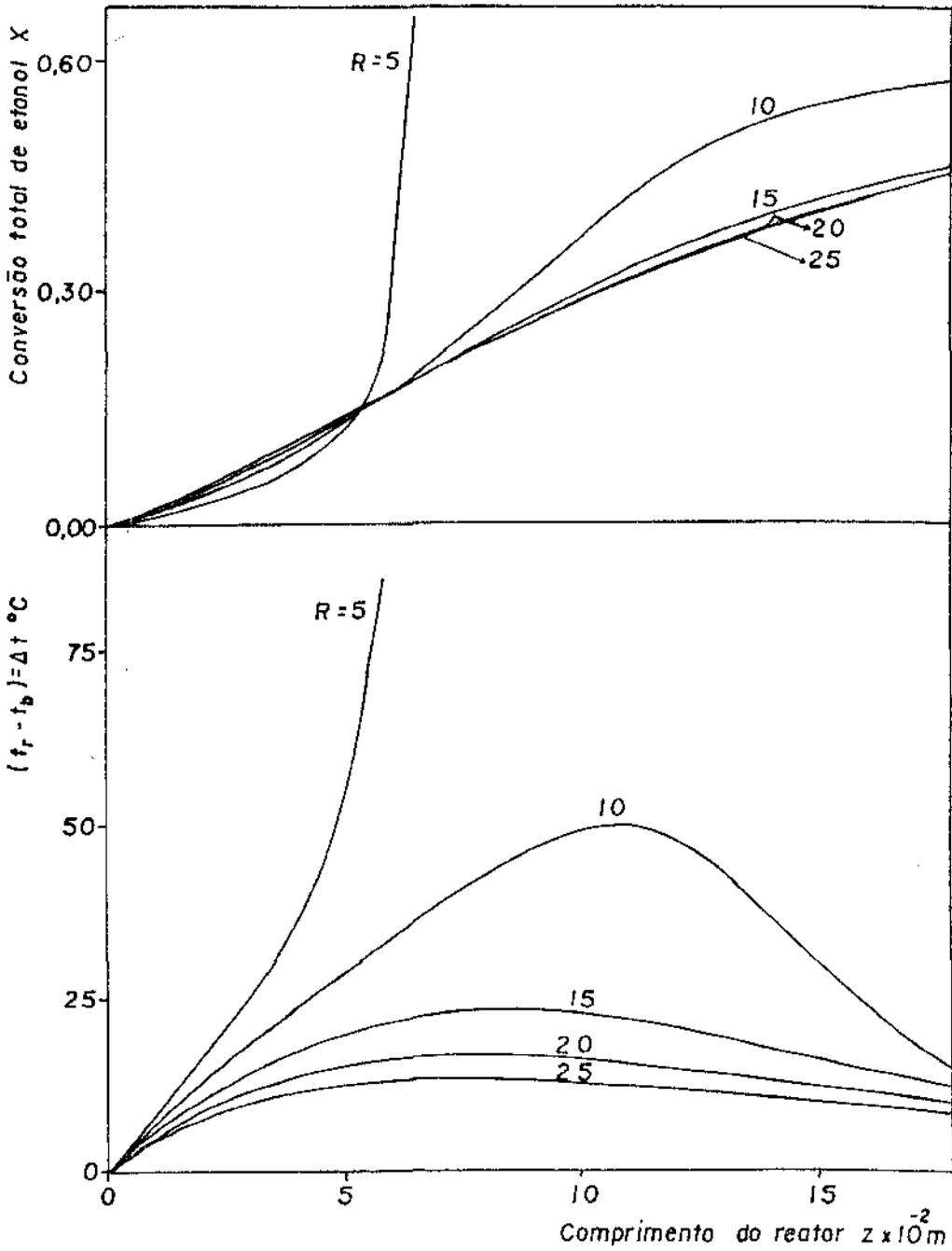


FIGURA 6.11

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL(R) SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR. $D = 9,3 \text{ mm}$; $D_0 = 13,7 \text{ mm}$; $D_c = 1,0 \text{ mm}$; $t_b = 231,3^{\circ}\text{C}$; $G = 4000 \text{ kg/hm}^2$; $\rho_b = 2134 \text{ kg/m}^3$

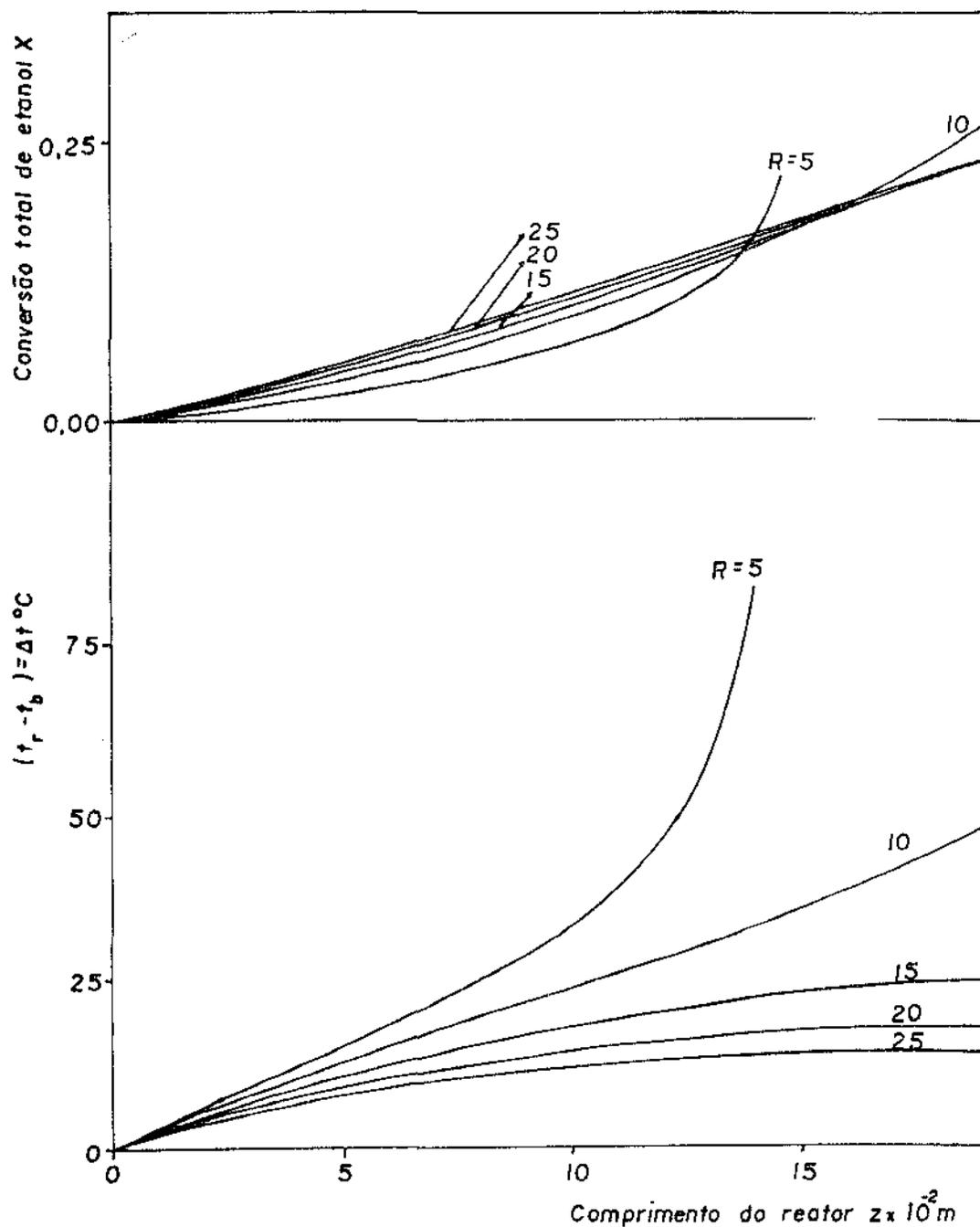


FIGURA 6.12

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL (R) SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR. $D = 17 \text{ mm}$; $D_0 = 20 \text{ mm}$; $D_c = 1,0 \text{ mm}$; $t_b = 207,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $G = 4000 \text{ kg/hm}^2$; $\rho_b = 2314 \text{ kg/m}^3$

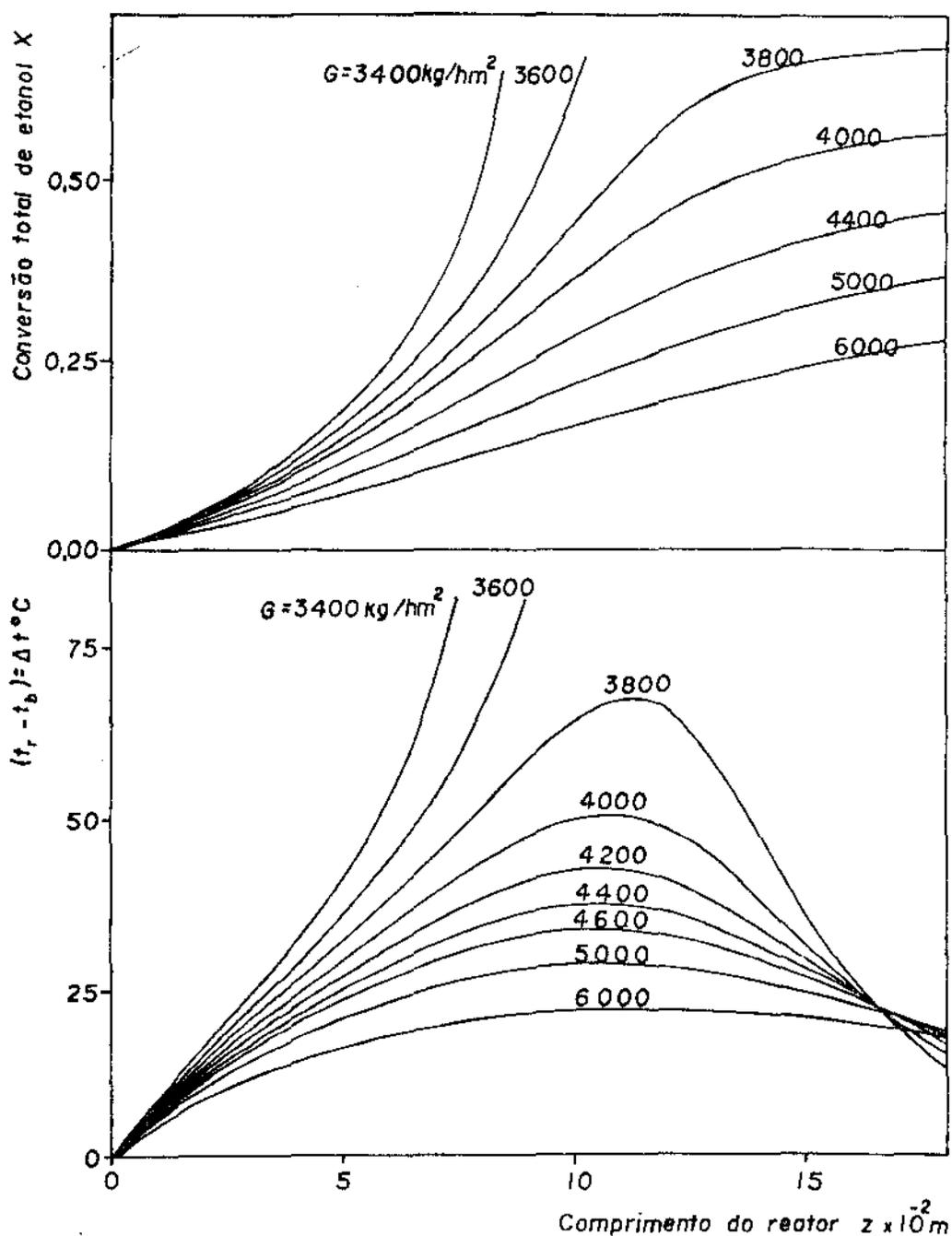


FIGURA 6.13

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA SUPERFICIAL (G) SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR. $D = 9,3 \text{ mm}$; $D_o = 13,7 \text{ mm}$; $D_c = 1,0 \text{ mm}$; $R = 10$ moles de ar/mol de etanol; $t_b = 231,3^{\circ}\text{C}$; $\rho_b = 2314 \text{ kg/m}^3$

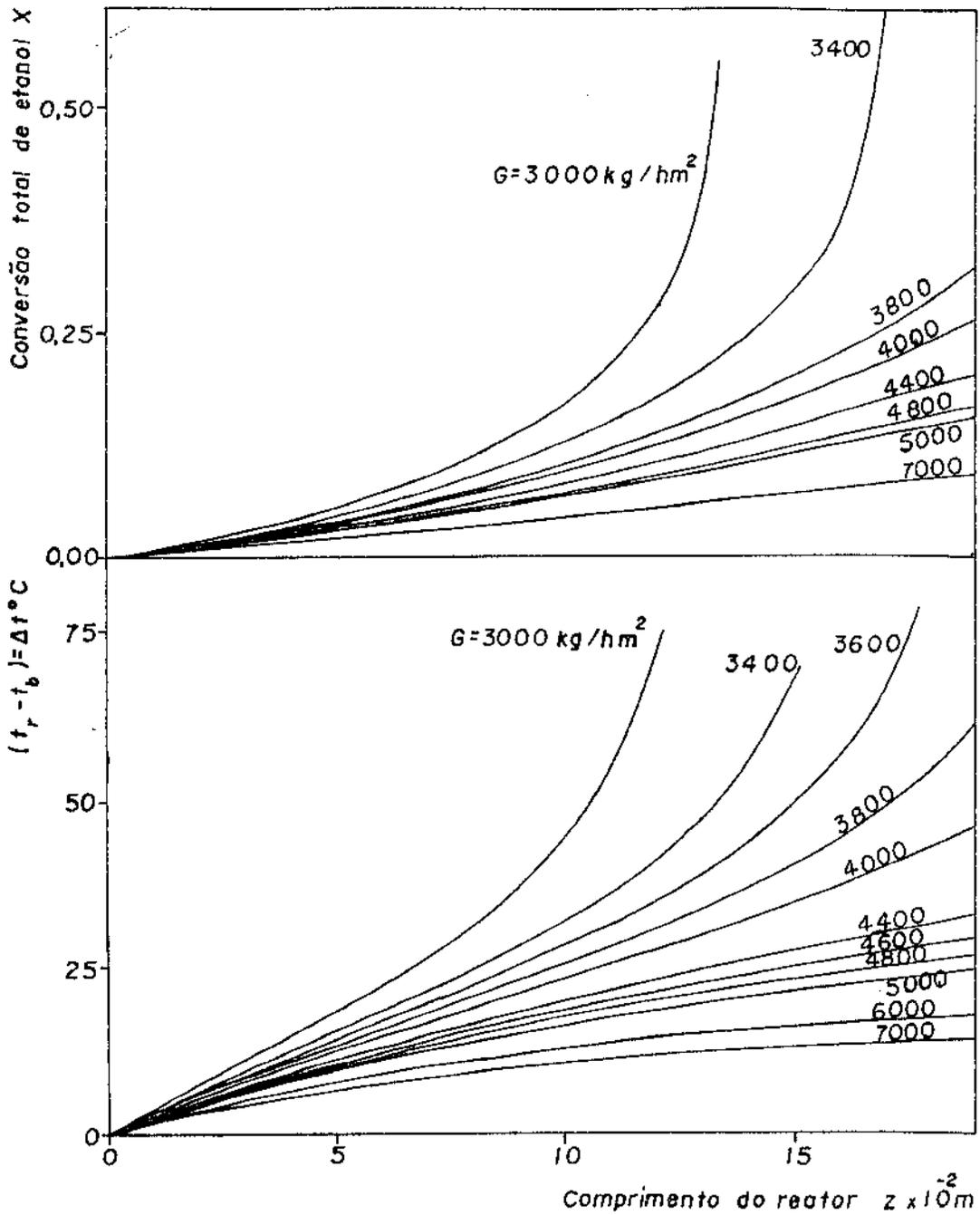


FIGURA 6.14

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA SUPERFICIAL (G) SOBRE O PERFIL LONGITUDINAL DE TEMPERATURA DO REATOR. $D = 17 \text{ mm}$; $D_0 = 20 \text{ mm}$; $D_c = 1,0 \text{ mm}$; $R = 10$ moles de ar/mol de etanol; $t_b = 207,4 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\rho_b = 2314 \text{ kg/m}^3$

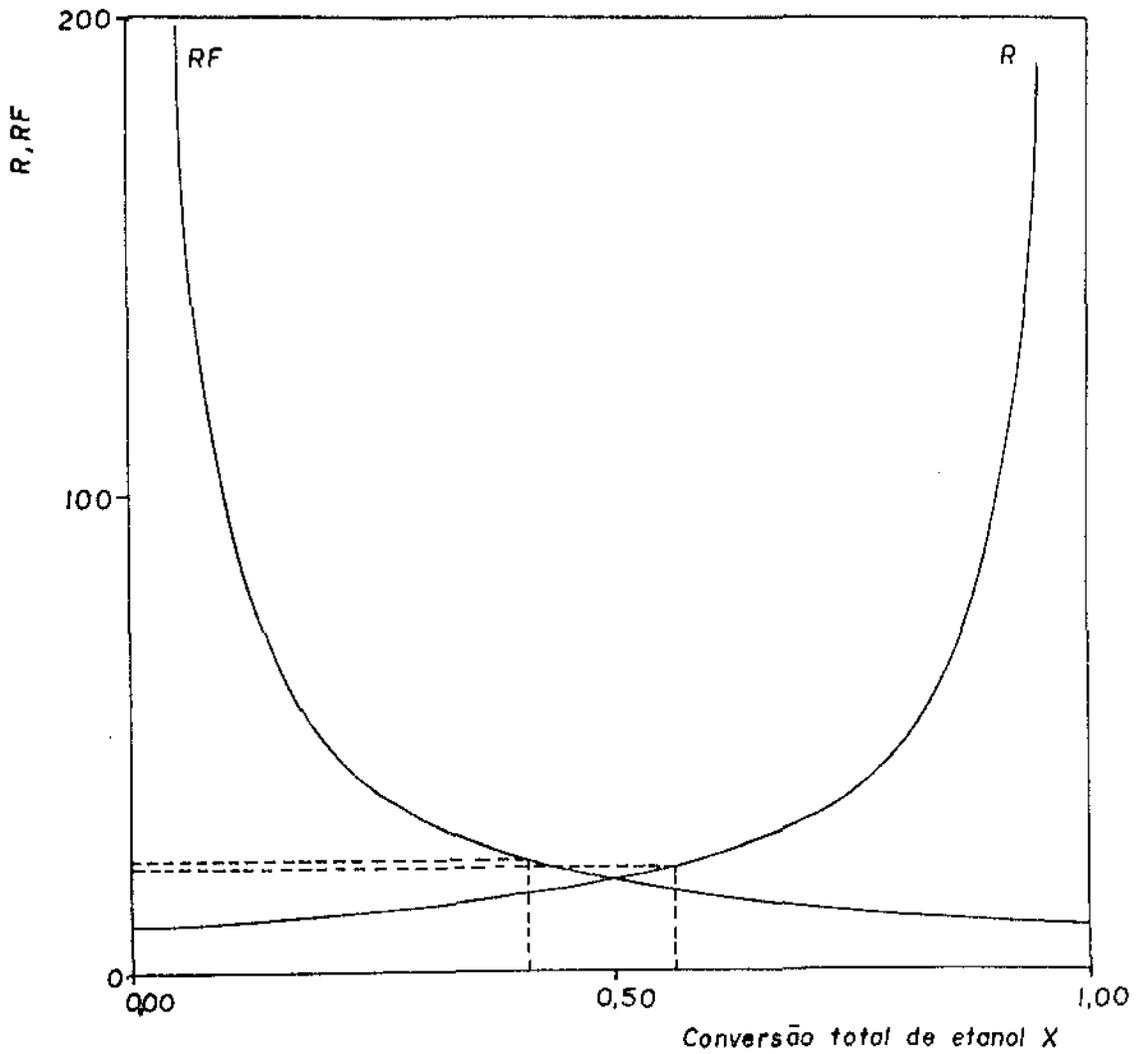


FIGURA 6.15

VARIAÇÃO DA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL(R) E DA RELAÇÃO MOLAR AR/ACETALDEÍDO (RF) COM A CONVERSÃO DE ETANOL EM ACETALDEÍDO. $R=10$ moles de ar/mol de etanol, $G=4000$ kg/hm²

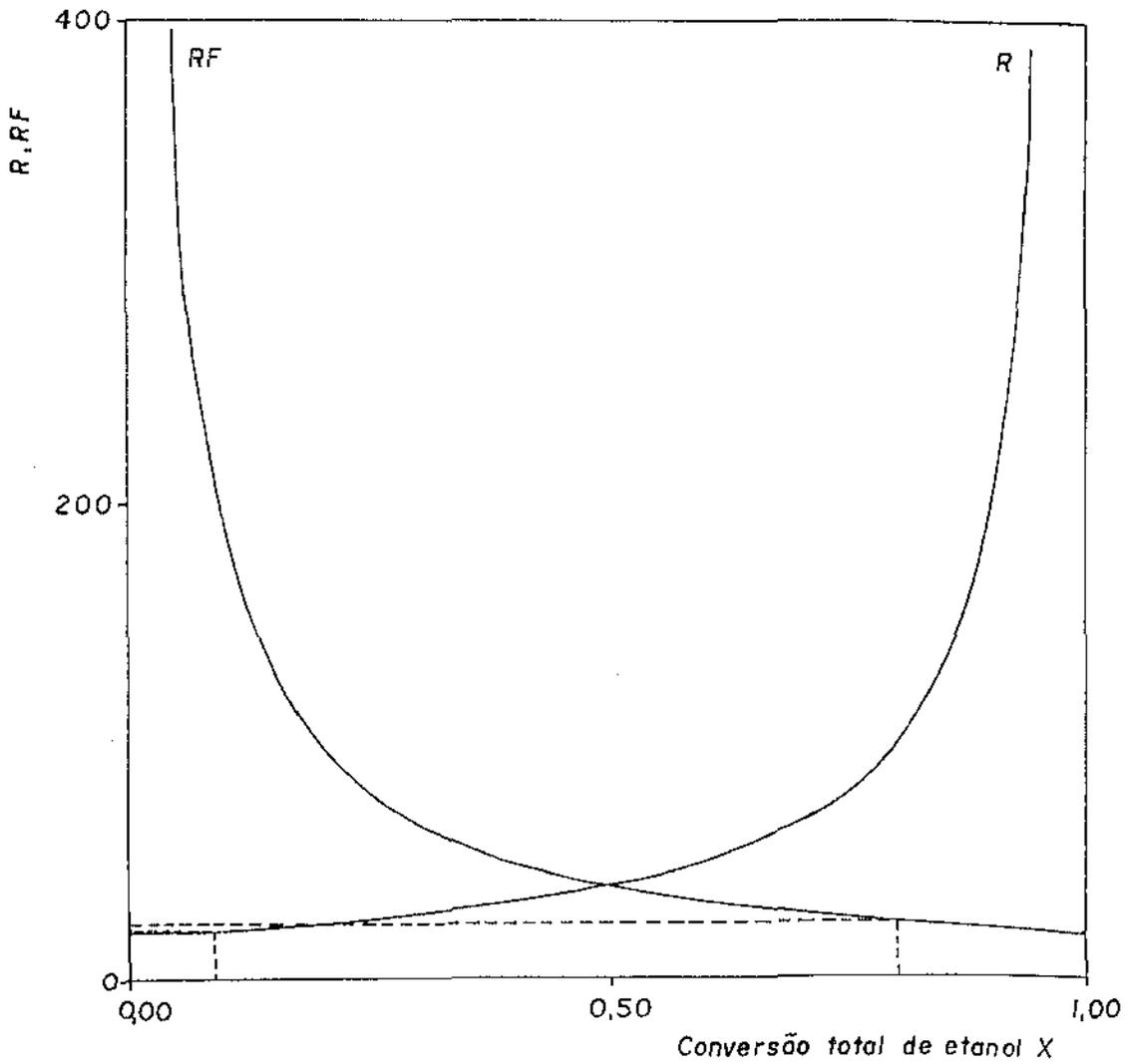


FIGURA 6.16

VARIAÇÃO DA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL(R) E DA RELAÇÃO MOLAR AR/ACETALDEÍDO (RF) COM A CONVERSÃO DE ETANOL EM ACETALDEÍDO. $R=20$ moles de ar/mol de etanol, $G=4000$ kg/hm²

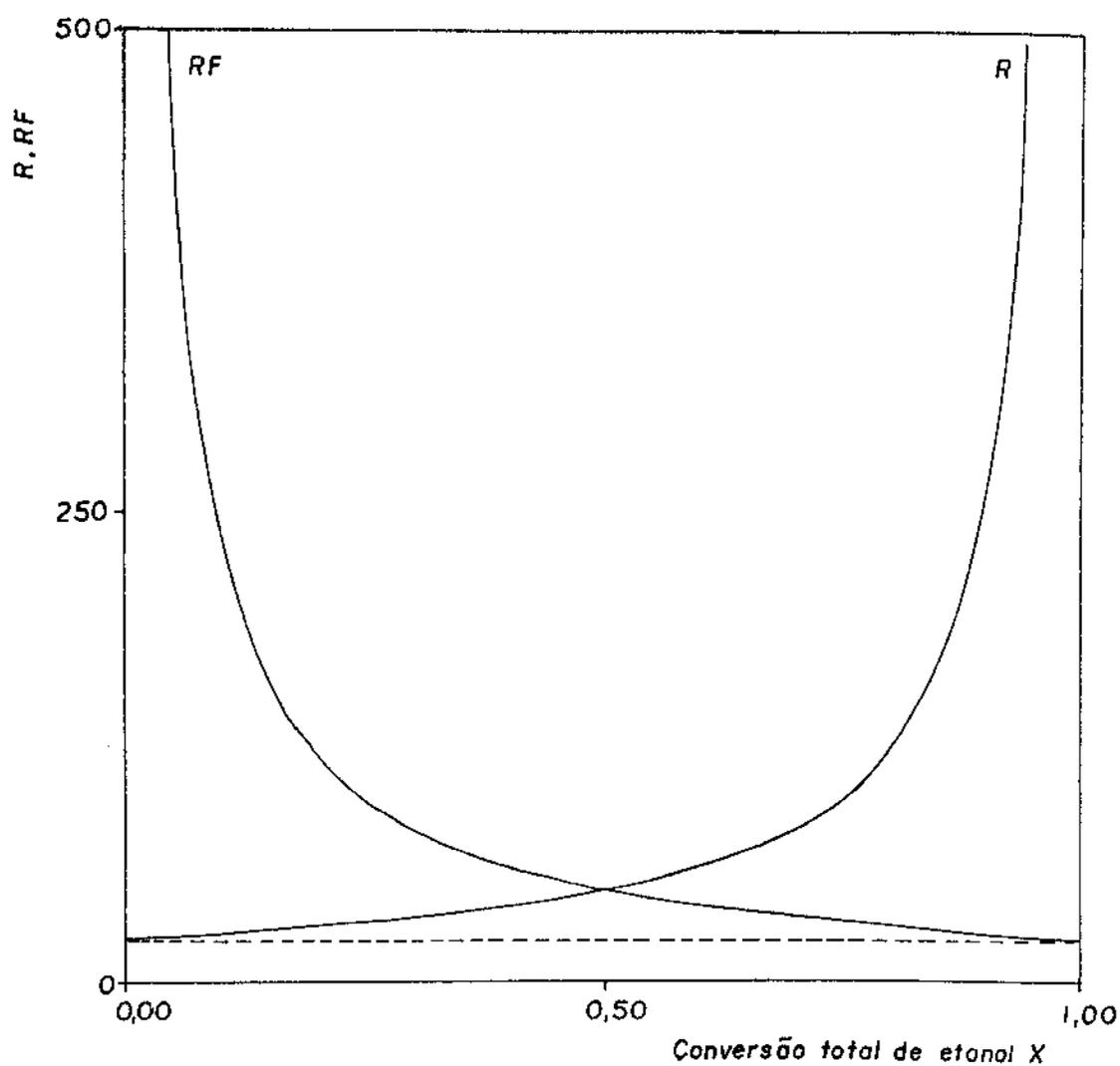


FIGURA 6.17

VARIAÇÃO DA RELAÇÃO MOLAR AR/ETANOL (R) E DA RELAÇÃO MOLAR AR/ACETALDEÍDO (RF) COM A CONVERSÃO DE ETANOL EM ACETALDEÍDO. $R=25$ moles de ar/mol de etanol, $G=4000$ kg/hm²

As Figuras 6.8 e 6.9 mostram o efeito de "burn-out" no reator e os níveis de conversão obtidos para tubos de diâmetro interno de 9,3 e 17 mm, respectivamente. A vazão mássica superficial ($G = 4000 \text{ kg/h m}^2$), a relação molar ar/etanol ($R=10$) e o diâmetro do catalisador ($D_c = 1 \text{ mm}$) são os mesmos para os dois tubos.

Variou-se a temperatura de alimentação t_b na faixa de 200 a 240°C, obtendo-se os perfis de temperatura mostrados na Figura 6.8. Observa-se que até o valor $t_b = 231,8^\circ\text{C}$ os perfis de temperatura ao longo do eixo do reator passam por um valor máximo retornando, na saída, a valores baixos. No entanto, a partir de $t_b = 233^\circ\text{C}$, os perfis de temperatura tomam valores muito elevados, indicando a ocorrência do efeito de "burn-out" no reator.

Na Figura 6.9, observa-se que o "burn-out" no reator ocorre em temperaturas mais baixas do que as previstas na simulação com tubo de menor diâmetro interno. Isto porque o coeficiente global de transferência de calor (U) diminui com o aumento de diâmetro interno do tubo. Além do mais, a simulação com os tubos de diâmetro interno de 17 mm foi feita com a relação D_p/D menor do que 0,15, o que diminui o coeficiente interno de transferência de calor, como mostra a equação (3.42) obtida a partir de (3.41). Nota-se, ainda, que para os reatores de maior diâmetro, os pontos de máxima temperatura situam-se mais afastados da entrada do reator. Isto é explicado pela pouca liberação de calor, devido às pequenas conversões obtidas no início do reator, com baixas temperaturas de alimentação. À medida que o calor é liberado pela reação química, a temperatura no

reator sobe, propiciando maiores conversões e, portanto, liberando mais calor. A Figura 6.10 ilustra este fato para os tubos de diâmetro interno de 9,3 mm e 17 mm. O tubo de menor diâmetro apresenta a máxima diferença de temperatura, em torno de 50°C , a 0,105 m do início do tubo, enquanto que, no tubo de maior diâmetro esta diferença é de 45°C a 0,18 m.

A simulação indica que o reator está em situação próxima de instabilidade nas temperaturas de $231,3^{\circ}\text{C}$ e $207,4^{\circ}\text{C}$ para as condições de operação adotadas, com $D = 9,3$ e 17mm.

As Figuras 6.11 e 6.12 mostram a influência da variação da relação molar ar/etanol (R), no perfil de temperatura do reator, para um valor fixo da vazão mássica superficial ($G = 4000 \text{ kg/h m}^2$) e da temperatura de entrada (t_b) para os tubos de diâmetro interno de 9,3 mm e 17 mm respectivamente.

Na Figura 6.11, observa-se que uma variação de R de 10 para 15 propiciou o abaixamento de 27°C na máxima temperatura do reator e uma redução de 19% na conversão, para $t_b = 231,3^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, esta mesma variação de R pode levar à uma redução de 5% na vazão mássica superficial. A Figura 6.12 mostra que para $t_b = 207,4^{\circ}\text{C}$, obteve-se uma diminuição de 23°C na máxima temperatura do reator a 0,19 m de comprimento, quando variou-se a relação molar ar/etanol de 10 para 15. A conversão sofreu uma redução de 10%.

Na Figura 6.13, pode-se notar a influência da variação da vazão mássica superficial (G) na temperatura interna do reator, para um valor fixo de t_b ($231,3^{\circ}\text{C}$) e de G (4000 kg/h m^2), para tubo de diâmetro interno de 9,3 mm. Já a Figura 6.14 apresenta o mesmo estudo para $t_b = 207,4^{\circ}\text{C}$ e diâmetro in-

terno de 17 mm.

Como mostra a Figura 6.13, obtêm-se uma redução na máxima temperatura do reator de 21°C e uma queda de 34,5% na conversão, quando aumenta-se a vazão mássica superficial de 4000 para 5000 kg/h m^2 . Na Figura 6.14, observa-se uma diminuição de 22°C na maior diferença de temperatura entre a do reator e a de alimentação e um decréscimo de 42,3% na conversão, para uma mesma variação na vazão mássica superficial. Este acréscimo de 25% em G , visando um melhor controle de temperatura no reator, pode trazer complicação na operação das outras unidades ligadas ao reator.

Por sua vez, a variação de R acarreta pouca variação na vazão mássica superficial, sendo um parâmetro operacional conveniente para o controle da temperatura no reator. Além do mais, variações de R levam à uma queda menor na conversão, quando comparada com as causadas pelas variações na vazão mássica. Em condições mais estáveis de operação do reator, isto é mais evidente. A Figura 6.12 mostra que uma alteração no R de 15 para 25 não modificou significativamente a conversão. Para produzir-se o mesmo efeito provocado por essa variação do R no perfil de temperatura do reator, atuando-se em G , corresponderia à uma mudança na vazão mássica superficial de 5000 para 7000 kg/h m^2 . Como mostra a Figura 6.14, isto implica numa redução de 40% na conversão.

As Figuras 6.15, 6.16 e 6.17 apresentam a variação das relações molares ar/etanol (R) e ar/acetaldéido (RF) com vazão mássica superficial de 4000 kg/h m^2 , em relação à conversão, para R de 10, 20 e 25 respectivamente. Observa-se que pa

ra a relação molar ar/etanol de entrada no reator de 10, nenhuma faixa de conversão permite que os componentes presentes no reator estejam em relações molares fora do limite de inflamabilidade. Por outro lado, com $R = 20$ na entrada do reator, nota-se que, se a conversão de etanol em acetaldeído estiver entre 9% e 80,5 %, as relações molares entre os componentes presentes no reator estão fora dos limites de inflamabilidade. Para $R = 25$, todas as conversões permitem esta situação.

Os resultados apresentados indicam a conveniência da utilização de altos valores de R e confirmam a validade desse parâmetro operacional no controle de temperatura do reator.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VII.1 - Conclusões

A montagem experimental utilizada, a metodologia de trabalho empregada e a programação obedecida na coleta dos dados cinéticos propiciaram a obtenção de dados de boa qualidade, que representam satisfatoriamente a reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo.

A coleta dos dados cinéticos foi efetuada em condições praticamente isotérmicas, sob efeitos difusivos desprezíveis. Nas faixas de temperatura e de relação molar ar/etanol estudadas, não foi observada nenhuma reação secundária importante.

O mecanismo, tipo Temkin, proposto para a reação, permitiu a dedução da equação da taxa. A tendência dos parâmetros cinéticos extraídos deste mecanismo é compatível com a teoria de Arrhenius, enquanto que, a constante de equilíbrio de adsorção segue o comportamento de adsorção exotérmica. Além disso, o erro percentual menor do que $\pm 10\%$ dos dados experimentais em relação aos calculados pelo mecanismo, mostra que a reação de oxidação de etanol a acetaldeído é bem representada pelo modelo de reação proposto.

O catalisador de Fe-Mo é seletivo e estável, podendo converter praticamente todo etanol com rendimento total em acetaldeído. Este resultado é muito superior aos obtidos com outros catalisadores, como os a base de cobre e prata, inclusi

ve os utilizados industrialmente.

Em vista dos resultados altamente positivos, o catalisador de Fe-Mo permite avançar no sentido de um real aperfeiçoamento do processo oxidativo de produção de acetaldeído.

O comportamento do reator tubular de leito fixo pode ser estudado em relação à sensibilidade paramétrica, através de simulação, com utilização da equação da taxa. O estudo da influência da variação da temperatura externa do reator, da relação molar ar/etanol e da vazão mássica superficial na temperatura interna do reator, mostrou as situações operacionais inconvenientes, pelo aparecimento do efeito de "burn out" no reator. A variável operacional mais sensível para a ocorrência de "burn-out" foi a temperatura de alimentação do reator.

A análise dos resultados obtidos da simulação mostrou que a vazão do etanol é uma variável operacional adequada para o controle de temperatura do reator. A escolha está associada ao fato de que a variação desta vazão leva à uma sensível alteração na relação molar ar/etanol, exercendo pequena influência na vazão mássica, o que é interessante para a operação de outros equipamentos ligados ao reator.

O estudo dos limites de inflamabilidade das misturas ar/etanol e ar/acetaldeído mostrou ser conveniente a utilização de altos valores da relação molar ar/etanol na mistura reagente, para que as misturas dos componentes presentes no reator permaneçam fora desses limites.

VII.2 - Sugestões

Para dar continuidade às investigações a respeito

da utilização do catalisador de Fe-Mo, para a reação de oxidação do etanol a acetaldeído, devem ser explorados o efeito da área específica deste catalisador na conversão, do grau de diluição e de novos diluentes para o leito catalítico e da diluição da mistura reagente com água, além da realização de estudos em escala piloto do desempenho deste catalisador.

A área específica dos catalisadores de Fe-Mo depende do método de preparação, sendo necessário, portanto, estudar a influência da área específica na seletividade e no rendimento do catalisador, na produção oxidativa do acetaldeído a partir do etanol.

O efeito de diferentes graus de diluição, assim como o uso de outros diluentes, como o carbonato de cálcio, que possui massa específica próxima à dos catalisadores de Fe-Mo, deve ser estudado.

Este trabalho foi realizado com etanol possuindo pequena quantidade de água. A diluição da mistura reagente com água merece estudo detalhado, pois espera-se melhorar as condições de transferência de calor. A água, entretanto, pode competir com outras espécies reagentes, sendo adsorvida pelo catalisador, ou competir com o etanol da fase gasosa no choque com produtos na superfície do catalisador.

A realização de trabalho em escala piloto, utilizando o catalisador de Fe-Mo, permite reduzir os riscos de "scale-up" para um reator industrial. Neste trabalho, devem ser estudados os efeitos de transferência de calor e massa, que são significativos, por não poderem ser eliminados em reatores de grande porte.

A programação dos testes em escala piloto deve ser feita pela simulação por computador de vários tipos de reator, para selecionar os que merecem ser testados. Este procedimento permite reduzir os investimentos na montagem experimental, necessária para a coleta de dados, testando apenas os reatores realmente promissores. Sugere-se ainda, a associação de processos com a finalidade de aproveitar o calor liberado pela reação de oxidação do etanol a acetaldeído, para obter o processo autotérmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - RIBEIRO FILHO, F.A., A indústria alccolquímica no Brasil. Petro & Química, 8 (4): 24-49, Abril, 1979.
- 2 - WINNACKER, K. & WEINGAERTNER, E.. Tecnologia Química-Química Industrial Orgânica. Bilbao, Editorial Gustavo Gili S.A, 1958, 658 p.
- 3 - HAYES, E.R. Acetaldehyde In: KIRK, R.E. & OTHMER, D.F.. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 2 rev. ed. New York, Interscience, Wiley, 1963. V.1, p.77-93.
- 4 - MOURA, J.C.. Oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. Tese de Doutorado. UNICAMP-FEC/DEQ. Abr. 1984.
- 5 - HESTER, A.S. & HIMMLER, K.. Chemicals from acetaldehyde. Ind. Eng. Chem., 51 (12): p. 1424-1430, Dec. 1959.
- 6 - MAYER, L.. "Etileno". In: Métodos de la industria química -Orgânica. Barcelona, Editorial Reverté S.A, 1975, pt. 2, p. 63-83.
- 7 - APARICIO, R.. Competividade de rotas alternativas alccolquímicas e petroquímicas. In: 1º Congresso Brasileiro de Alccolquímica, 6 São Paulo, I.B.P., 1981, V.2, p. 343-411.
- 8 - LOWENHEIM, F.A.; MORAN, M.K.. "Acetaldehyde". In: Industrial chemicals. New York, Wiley, 1975, p.1-7.
- 9 - PELOSO, A. et alii. Kinetics of the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on unsupported catalysts. Can. J. Chem. Eng., 57 : 159-64, Apr. 1979.

- 10 - FRANÇA. M.I.. n.2003475. Procédé de préparation d'acétaldéhyde.BADISCHE ANILIN & SODA FRABRIK AKTIENGESELLSCHAFT RÉPUBLIQUE Française, Paris, 7 nov. 1969.
- 11 - d'ÁVILA,S.G., MOURA, J.C.; MENDES, M.J.. Equilíbrio termo dinâmico no processo de produção de acetaldeído a partir de etanol. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 3 Rio de Janeiro, ABEQ, 1978, V.1 p.I. 10/1 - I. 10/11.
- 12 - VAN HEERDEN,C.. Autothermic processes, properties and reactor design. Ind. Eng. Chem.,45(6) : 1242-47, Jun. 1953.
- 13 - DAY, H. Trans. Roy Soc.London, 97, 45, 1817.
- 14 - DAY, A.R.. Catalytic oxidation of ethil-alcohol. Journal of Physical Chemistry. 35 : 3272-9, 1931.
- 15 - LOWDERMILK, F.R. & DAY,A.R.. A study of vapor phase oxidation of organic compounds, using sare earth oxides as catalysts: methy and ethyl alcohols. J.Am. Chem. Soc.,52: 3535, 1930.
- 16 - SIMINGTON,R.M. & ADKINS,H.. The catalytic oxidation with air of ethyl, isopropyl and n-butyl alcohols. J. Am. Chem. Soc.,50 : 1449-459, 1928.
- 17 - FAITH, W.L.; PETERS,P.E.; KEYES,D.B.. Catalytic partial oxidation of alcohls in the vapor phase - 4. Ind. Eng. Chem.,24(8) : 924-26. Aug. 1932.

- 18 - YUNG. FANG, Y.Y..Catalytic oxidation of ethanol at low concentrations Ind. Eng. Chem. Process.Des. Dev.23(1): 60-67, 1984.
- 19 - PATTERSON,J.A. & DAY, A.R.. Catalytic oxidation of ethyl alcohol. Ind. and Engineering Chemistry. 26(12): 1276-9, Dec., 1934.
- 20 - MICHELS,C.R. & KEYES, D.B.. Vapor-phase partial oxidation of ethyl-alcohol - Variables influencing catalyst behavior . Ind. Eng. Chem., 34(2): 138-46, febr.1942.
- 21 - ESTADOS UNIDOS.MI. n. 2.384.066. Production at acetaldehyde from ethyl alcohol by partial oxidation. BALCAR, R.F.. USA,New York , 4 Set. 1945.
- 22 - DENTE,M.; POPPI,R.; PASPASQUON, I.. Cinética dell'ossidazione del metanolo a formaldeide com catalizzatore a base de ossid di Fe e Mo. La Chimica e L'industria. 46 (11): 1326-36, Nov. 1964.
- 23 - CALDERBANK,P.H.; CADWELL,A.; ROSS,G.. The "diluted-catalyst" fixed-bed reactor for exothermic catalytic reactions. Chimie et Industrie - Gémie Chimique.101(2): 215-30, Jan. 1969.
- 24 - ADKINS,H.; PETERSON,R.W.. The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum and iron-molybdenum oxides. J. Am. Chem. Soc. 53 : 1512-1520, Apr., 1931.
- 25 - SATTERFIELD, C.N.. "Oxidation Catalytic" In: Heterogeneous Calysis in Pratiche.New York, Mc Graw Hill Book Company, 1981, Cap.8, 180-231.

- 26 - INGLATERRA, M.I. n. 1309715. Process for manufaturim iron molibdate catalysts and the use of the resulting catalysts in the catalic oxidation of alcohols to aldehydes . COURTY,P.-INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE,DES DESCARBURANTS ET LUBRIFIANTS. ENGLAND, London, 14 Mar. 1973.
- 27 - BRASIL. N.D. n. 182210. Processo. MORGAN,C.. SZE & GESSNER; A.W. - THE LUMMUS COMPANY. BRASIL, 20 Ag. 1965.
- 28 - CARBUCICCHIO,M.; TRIFIRO,F.; VACCARI,A.. Effects of the support in Fe_2O_3 MoO_3/Al_2O_3 catalysts. J. of Catalysis, 75 : 207-218, 1982.
- 29 - INGLATERRA.M.I. n. 1358719. Production of Formaldehyde: BADISCHE ANILIN- & SODA - FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT - GERMAN JOINT STOCK COMPANY-GERMANY. ENGLAND, London , 3 July 1974.
- 30 - FORZATTI, P.; VILLA, P.L.; FELAZZO, N.; JONES,D.. Multicomponent catalysts for the oxidation of propylene to acrolein: $Fe_2(MoO_4)_3$ doped with Bi ou Te. J. of Catalysis. 76: 188-207, 1982.
- 31 - BRASIL, N.D.n. 38402871. Processo para produção de acetaldeído. d'Ávila,S.G.; MOURA,J.C.; GABELLINI,E.B.E.. BRASIL, Rio de Janeiro, 13 Jun. 1984.
- 32 - HILL,Jr., C.G.. An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design. New York, Willey, 1977. 594 p..

- 33 - FROMENT, G.F & BISCHOFF, K.B.. Chemical reactor analysis and design. New York, Willey, 1979, 765 p..
- 34 - SMITH, J.M.. Chemical engineering kinetics. New York, McGraw-Hill, 1981, 676 p..
- 35 - HOUGEN, O.A. & Watson, K.M., "Catalytic reactions". In: Chemical process principles. New York, Willey, 1964. pt. 3, cap. 19, 902-72.
- 36 - TEMKIN, M.I.. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions. Advances in catalysis. 28 : 173-291, 1979.
- 37 - DOMMESTEANU, R.G.. Least squares estimation of parameters in overall reaction rate models consisting of sets of non linear equations. Chem. Eng. Science . 37(3): 482-3, 1982.
- 38 - LAPIDUS, L.; PETERSON, T.I.. Nonlinear estimation analysis of the kinetics of catalytic ethanol dehydrogenation. Chem. Eng. Science. 21 : 655-64, 1966.
- 39 - QUIROGA, O.D. et alii. Estimacion de parametros cineticos. Rev. Latinoam. Ing. Quím. Quím. Apl.. 7:89-101, 1977.
- 40 - JONES, E.. Flammable inhibitors can prevent explosions in chemical plants. Chem. Eng.. 185-88, Jun. 1952.
- 41 - HLAVACEK, V.. Packed catalytic reactors. Ind. Eng. Chem.. 62(7) : 8-26, Jul. 1970.
- 42 - CARBERRY, J.J.. Designing laboratory catalytic reactors. Ind. Eng. Chem.. 56(11): 39-46. Nov. 1964 .

- 43 - GÉLAIN, C.. Les réacteurs de laboratoire. Chimie et Industrie - Génie Chimique. 102(7):984-97, Oct. 1969.
- 44 - WEEKMAN JR., V.W. & NACE, D.M. Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving and fluid bed reactors. AIChE Journal. 16 : 397- , 1970.
- 45 - WEEKMAN, JR., V.W.. Laboratory reactors and their limitations. AIChE Journal. 20(5) : 833-40, Sept. 1974.
- 46 - DENBIGH, K.G. & TURNER, J.C.R.. Chemical reactor theory. Cambridge, University Press, 1971, 224 p..
- 47 - LEVENSPIEL, O.. "Reações catalisadas por sólidos". In: Engenharia das reações químicas. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1974, pt.2, cap. 14, p. 381-405.
- 48 - FROMENT, G.F.. Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis. AIChE Journal. 21(6) : 1041-1057, Nov. 1975.
- 49 - LANGMUIR, I.. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 40: 1361-1403, 1918.
- 50 - RODRIGUES, M.T.M.. "Cinética da síntese da amônia!". Tese de Mestrado. UNICAMP/DEQ/FEC. Out. 1984.
- 51 - ARIS, R.. Elementary chemical reactor analysis. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1969. 352 p. (Prentice-Hall international series in the physical and chemical sciences).
- 52 - PERRY, J.H.; CHILTON, C.H.. Manual de engenharia química. 5. ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980.

- 53 - LEVA, M. et alii. Coaling of gases through packed tubes. Ind. Eng. Chem. 40(4): 747-52, Apr. 1948.
- 54 - JAKOB, M.. "Steady-state heat transfer in packed columns". In: Heat transfer. New York, Wiley, 1957, pt.2, ch.42, p.530-560.
- 55 - PRAUSNITZ, J.M.; REID, R.C.; SHERWOOD, T.K.. The properties of Gases and liquids. New York, Mc Graw-Hill, 1977. 688p..
- 56 - MOBIL. Informação do produto, Mobiltherm 594, 605. Mobil OIL do BRASIL IND. E COM. LTDA.
- 57 - CIOLA, R.. Fundamentos da Catálise. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1981. 377 p..
- 58 - CIOLA, R.. Introdução à cromatografia em fase gasosa. São Paulo, Blucher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973. 231p..
- 59 - PERSTORP. Informação da composição do catalisador de óxidos de Ferro e Molibdênio. PERSTORP DO BRASIL IND. E COM. LTDA.
- 60 - KUNII, D. & LEVENSPIEL, O.. Fluidization engineering. New York, Wiley, 1968. 534 p..
- 61 - WEISZ, P.B. & PRATER, C.D. Interpretation of measurements in experimental catalysis. Advances in Catalysis. 6 : 143-96, 1954.
- 62 - GLASSMAN, I.. Combustion. New York, Academic Press, 1977. 269p..

ANEXO - A

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$D = \text{diâmetro do tubo, ft}$$

A N E X O - B

TABELA B1

Valores das constantes k_1, k_2, K_3 e k_4 correspondentes às temperaturas de 180, 200, 225 e 240° ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

Temperatura °C	180	200	225	240
Temperatura K	453,15	473,15	498,15	513,15
$1/T \times 10^3 \text{ K}^{-1}$	2,2068	2,1135	2,0074	1,9487
$k_1 \frac{\text{Nl de etanol}}{\text{min x g catalisador (atm)}}$	0,0899542	0,1769756	0,3896185	0,7200444
$k_2 \frac{\text{Nl de etanol}}{\text{min x g catalisador (atm)}}$	0,0064668	0,0235220	0,0675534	0,1114646
$k_4 \frac{\text{Nl de etanol}}{\text{min x g catalisador (atm)}}$	4,5095593	9,1439229	15,4076843	29,3500328
$K_3 \text{ atm}$	3,9139153	2,4221660	1,4957687	1,1593741

$$k_1 = 3,41492 \times 10^6 \exp \left(- \frac{15746}{RT} \right) \frac{\text{Nl etanol}}{\text{min x g catalisador (atm)}}$$

$$k_2 = 2,34757 \times 10^8 \exp \left(- \frac{21793}{RT} \right) \frac{\text{Nl etanol}}{\text{min x g catalisador (atm)}}$$

$$k_4 = 1,78585 \times 10^7 \exp \left(- \frac{13674}{RT} \right) \frac{\text{Nl etanol}}{\text{min x g catalisador (atm)}}$$

$$K_3 = 1,19281 \times 10^{-4} \exp \left(- \frac{9347}{RT} \right) \text{ atm}^{-1}$$

Com $R = 1,987 \frac{\text{calorias}}{\text{mol K}}$

A N E X O - C

Programa em linguagem Fortran para simulação em reator tubular
(variação da temperatura de alimentação)

```

C     ESTE PROGRAMA CHAMA A SUBROTINA RKQJTA E A FUNCAO FUNC, PARA
C     RESOLVER SISTEMA DE EQUACOES DIFERENCIAIS ORDINARIAS DE
C     PRIMEIRA ORDEM COM VARIAVEL INDEPENDENTE Z
C     DX1=R0B*PEM0*RS1/GE      X1=0.,Z=0.
C     DX3=-DELH1#DX1/(((PEM0*CP*(RM+1.)))-
C     -4.*U*(1-TB)/(GE*DT*CP)      X3=TB,Z=0.
C     DX4=-7.7615E-13*XF*GE**2./(XRO*XDP)
C     XF=(1.75+150.)*(1.-XE)/XNRE)*X(1.-XE)/(XE**3.)
C     X1=CONVERSAO DE ETANOL A ACETALDEIDO
C     X3=VALOR DA TEMPERATURA DO REATOR EM QUALQUER POSICAO Z NO
C     SENTIDO AXIAL
C     X4=PRESSAO NO REATOR EM QUALQUER POSICAO Z NO SENTIDO AXIAL
C     F(1), F(3) E F(4) SAO OS VALORES DAS DERIVADAS DX1,
C     DX3 E DX4
C     Z=POSICAO NO SENTIDO AXIAL DO REATOR
C     R0B=DENSIDADE APARENTE DO LEITO CATALITICO KG CATAL.+INOX/M**3
C     PEM0=MASSA MOLECULAR MEDIA DA MISTURA REAGENTE KG/KMOL
C     PEM0=(RM*20.85+46.08)/(RM+1.)
C     RM=RELACAO MOLAR AR/ALCOOL ADMENSIONAL
C     GE=VELOCIDADE MASSICA SUPERFICIAL KG/(H*M**2)
C     DELH1=CALOR DE REACAO DA OXIDACAO DE ETANOL A ACETALDEIDO
C     DELH1=-41.44E3 KCAL/KMOL DE ETANOL
C     CP=CALOR ESPECIFICO DA MISTURA REAGENTE
C     CP=CPAR KCAL/KGOC
C     RS1=TAXA DA REACAO DE FORMACAO DE ACETALDEIDO
C     KMOL DE MISTURA REAGENTE/M**2*H
C     U=COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSPERENCIA DE CALOR KCAL/H*M**2*OC

```

```

DIMENSION C(4,10),F(10),Y(10),X(10)
COMMON/OASOOS/ DT,DO,GE,R,PT,TR,ROB,DC,RENDC,U,ATB
CALL IFIBL(21,'ZE')
READ(21,10) PASSO,NPASS
READ(21,10) DT,DO,GE,R,PT,TR,ROB,DC,ZF
WRITE(5,20) DT,DO,GE,R,PT,ROB,DC
FORMAT (9G)

```

```

DEFINICAO DOS VALORES INICIAIS

```

```

TYPE 1000,PASSO

```

```

1000 FORMAT(/25X,'PASSO DE INTEGRACAO',F5.5,/)

```

```

DO 1 ITB=1,NTB

```

```

READ(21,2) TB

```

```

2 FORMAT (G)

```

```

WRITE (5,3) TB

```

```

3 FORMAT (/5X,'TB = ',F5.1,/)

```

```

N=4

```

```

T0=0.

```

```

X(1)=0.

```

```

X(3)=TR+273.16

```

```

X(4)=PT

```

```

XDP=1.35*DC

```

```

XTR=1.6*X(3)

```

```

XDTE=3.2008*DT

```

```

XKGE=EXP(-9.6240+.8641*ALOG(XTR))

```

```

XKA=2.6700*EXP(-.7618+.3695*ALOG(XTR))

```

```

XV=-.0382+.0061*X(3)**.5

```

```

XNRE=XDP*GE/XV

```

```

XFNRE=XNRE**.7

```

```

XHC=4.8825*3.50*XKGE*EXP(-4.6*XDP/DT)*XFNRE/XDTE

```

```

XHS=DO*ALOG(DO/DT)/(2.*XKA)

```

```

XHO=2500

```

```

XUI=1./XHC+XHS+1./XHO

```

```

U=1./XUI

```

```

20 FORMAT(2X,'DT(M) = ',F5.4,3X,'DO(M) = ',F5.4,3X,'G(KG/II**2)

```

```

1 = ',F6.0,3X,'R = ',F4.1,//

```

```

2,2X,'PT(ATM) = ',F5.3,3X,'ROB(KG/M**3) =

```

```

3',F5.0,3X,'DC(M) = ',F6.5)

```

```

WRITE(5,30)

```

```

30 FORMAT (4X,'Z',3X,'1.-XA',5X,'XA',5X,'X1',5X,'

```

```

IRENDC',4X,'U',4X,'DELT',4X,'T',5X,'P',/)

```

```

XA=X(1)

```

```

XANC=1.-XA

```

```

RENDC=1.

```

```

DELT=0.

```

```

WRITE(5,00)T0,XANC,XA,X(1),RENDC,U,DELT,T0,X(4)

```

```

40 ICDUNT=0

```

```

50 CALL RKUTTA (T0,PASSO,N,X,F)

```

```

ICDUNT=ICDUNT+1

```

```

IF(ICDUNT-NPASS) 50,70,70

```

```

60 GO TO 50

```

```

70 XA=X(1)

```

```

XANC=1.-XA
ATZ=X(3)-273.16
DELT=XTZ-T8
*WRITE(5,80)TO,XANC,KA,X(1),RENDG,U,DELT,XTZ,X(4)
FORMAT(1X,F6.4,1X,F6.6,1X,F6.4,1X,F6.4,1X,F6.4,1X,F6.1
1,1X,F6.1,1X,F6.1,1X,F6.4)
IF(TO.GE.ZF) GO TO 1
GO TO 43
CONTINUE
STOP
END

```

```

SUBROUTINA FUNC PARA CALCULAR O VALOR DAS DERIVADAS DX(I)/DTO
IE,F(I) PEDIDAS EM RESULTA

```

```

XK1=KMOL DE MISTURA REAGENTE/KGDE CATAL.+INOX*H*ATM PARA
I=1,2,4,5
XK3=ATM*+-1.
XK1,0=CAL/MOL
F=NM*3. DE MISTURA REAGENTE/H
RS=DXA/D(S/F)

```

```

SUBROUTINE FUNC(X,T0,F)
DIMENSION X(10),F(10)
COMMON/DADOS/ DT,DD,GE,R,PT,TR,MOB,DC,RENDG,U

```

```

CALCULO DE XK1,XK2,XK3,XK4,XK5

```

```

XA=X(1)
XK01=1.3395E6
XK02=9.2605E7
XK03=1.1928E-4
XK04=7.0051E6
XE1=15745
XE2=21793
XG=4347
XG4=13074
XRC=1.987
XK1=XK01*EXP(-XF1/(XRC*X(3)))
XK2=XK02*EXP(-XF2/(XRC*X(3)))
XK3=XK03*EXP(XG/(XRC*X(3)))
XK4=XK04*EXP(-XG4/(XRC*X(3)))

```

```

CALCULO DE RS,RS1,RENDI

```

```

AUX1=(R+1.)
AUX1=2.*XK1*XK2*(-21*R-.5*XA)*(1.-XA)
AUX2=XK1*(1.-XA)*(1.+R+1.9E-2+.5*KA)/X(4)
AUX3=2.*XK2*(-21*R-.5*XA)*(1.+R+1.9E-2+.5*KA)/X(4)
AUX4=XK4*XK3*XA*(XA+1.9E-2)
AUX5=XK1*XK3*XA*(1.-XA)
RS=AUX1*AUX/(AUX2+AUX3+AUX4+AUX5)

```

```

REN01
IF(XR.EQ.0.) REN00=1.
RS1=RS

```

```

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

```

```

XDP=1.35*DC
XTR=1.8*X(3)
XDP0=3.2808*DP
XDP0=3.2808*DT
XGE=0.2048*GE
XCPJ=28.94+.4147E-2*XTZ+.3191E-5*XTP2**2.-1.965E-9*XTZ**3.
XKGE=EXP(-9.6240+.8641*ALOG(XTR))
XCP=1.0683*XCPJ
XKAE=EXP(-.7618+.3695*ALOG(XTP))
XKCE=EXP(5.675-.075*ALOG(XTR))
XKA=2.6788*XKAE
XV=-.0302+.0061*X(3)**.5
XVE=.6720*XV
XVKF=XDP*GE/XV
XFNRE=XHRE**.7
XHC=3.58*XKGE*EXP(-4.6*XDP/DT)*XFNRE/XDTE
XHC=4.6325*XHC
XHS=HC*ALOG(DO/DT)/(2.*XKA)
XHC=2500
XU1=1./XHC+XHS+1./XHO
U=1./XU1

```

```

CALCULO DE F(1), F(3), F(4)

```

```

XDELH1=-41.44F3
XPEMD=(R*28.85+40.00)/(R+1.)
F(1)=ROU*XPEMD*RS1/GE
F(3)=-XDELH1*F(1)/(XPEMD*XCP*(R+1.))-
1-4.*U*(X(3)-27).16-TB/(GE*XCP*DT)
XE=.61
AR=.68205
XF=(1.75+150.*(1.-XE)/XNRE)*(1.-XE)/(XE**.3.)
XRU=XPEMD*X(4)/(XR*X(3))
F(4)=-7.615E-13*XF*GE**2./(XRO*XDP)
RETURN
END

```

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

SUBROTINA QUE PROGRAMA O METODO DE RUNGE-KUTTA PARA RESOLVER SISTEMA DE EQUACOES DIFERENCIAIS ORDINARIAS DE PRIMEIRA ORDEM

PARAMETROS: T0=VARIÁVEL INDEPENDENTE
 PASSO=PASSO DE INTEGRAÇÃO
 N=NUMERO DE EQUACOES DIFERENCIAIS
 X(I)=VARIÁVELS DEPENDENTES
 F(I)=VALORES DAS FUNCOES: $DX(I)/DT$

ESTA SUBROTINA DEVE SER CHAMADA A CADA INCREMENTO POIS CLA RETORNA AO PROGRAMA PRINCIPAL A CADA PASSO DE INTEGRAÇÃO COM OS NOVOS VALORES DE T0 E X(I) NO PASSO SEGUINTE.

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

DO 10 I=1,4

Y(I)=X(I)

CONTINUE

T1=T0

CALL FUNC(X,T0,F)

DO 20 I=1,4

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

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

CONTINUE

T0=T0+PASSO/2.

CALL FUNC(X,T0,F)

DO 30 I=1,4

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

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

CONTINUE

CALL FUNC(X,T0,F)

DO 40 I=1,4

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

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

CONTINUE

DEFINICAO DA VARIÁVEL INDEPENDENTE PARA O PROXIMO PASSO

T = T + DELTAT

T0=T1+PASSO

CALL FUNC(X,T0,F)

DO 50 I=1,4

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

DEFINICAO DAS VARIÁVELS DEPENDENTES X(I) PARA O PROXIMO PASSO

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

CONTINUE

RETURN

END