

Projeto de reator multifuncional no acoplamento das reações de desidratação de etanol e hidrodealquilação do tolueno**Multifunctional reactor design for coupling ethanol dehydration and toluene hydrodealkylation reactions**

DOI:10.34117/bjdv5n8-082

Recebimento dos originais: 14/07/2019

Aceitação para publicação: 22/08/2019

Luís Fernando Novazzi

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas

Instituição: Centro Universitário da FEI

Endereço: Avenida Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972, Bairro Assunção, São Bernardo do Campo, SP, Brasil

e-mail: lnovazzi@fei.edu.br

Fernando Augusto Romero dos Santos

Mestre em Engenharia Química pelo Centro Universitário da FEI

Instituição: Centro Universitário da FEI

Endereço: Avenida Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972, Bairro Assunção, São Bernardo do Campo, SP, Brasil

e-mail: f.augusto94@hotmail.com

RESUMO

Reatores multifuncionais possibilitam o acoplamento de um meio reacional exotérmico com um endotérmico, de modo que a energia cedida pelo primeiro supre o segundo. Isso pode levar a projetos de equipamentos com menor custo de capital e também promover uma redução no consumo de utilidades da planta. Neste trabalho, a reação de desidratação do etanol foi acoplada termicamente com a hidrodealquilação do tolueno, em um reator multifuncional, através de simulação do sistema reacional. Fez-se a modelagem matemática desse sistema escrevendo-se os balanços molares para os diversos componentes, os balanços de energia e de perda de carga, enquanto que as leis cinéticas foram tomadas da literatura. Como hipóteses simplificadoras, considerou-se o meio pseudo-homogêneo, em regime permanente e sem variações radiais. O sistema de equações diferenciais ordinárias resultantes, oriundas de um problema de valor inicial, foi resolvido em Matlab. Simulou-se um caso base no qual foi admitida uma configuração de trocador duplo tubo para o reator, com as reações exotérmicas sendo conduzidas no tubo e as endotérmicas na região anular. Esse caso base foi posteriormente otimizado, por meio de análise das condições de operação do equipamento. No projeto final do reator, a conversão tanto do meio endotérmico como do exotérmico foram altas, atingindo mais de 94% e 83%, respectivamente, com boa seletividade. Além disso, os perfis de temperatura indicaram que a associação dessas duas reações é factível.

Palavras-chave: acoplamento, reator químico, desidratação de etanol, hidrodealquilação de tolueno

ABSTRACT

Multifunctional reactors enable the coupling of an exothermic reaction medium with an endothermic, so that the energy provided by the former supplies the latter. This can lead to equipment projects with lower capital cost and also promote a reduction in plant utility consumption. In this work, the ethanol dehydration reaction was thermally coupled with the toluene hydrodealkylation in a multifunctional reactor through simulation of the reaction system. The mathematical modeling of this system was made by writing the molar balances for the various components, the energy and pressure loss balances, while the kinetic laws were taken from the literature. As simplifying hypotheses, we considered the pseudo-homogeneous medium, in permanent regime and without radial variations. The system of resulting ordinary differential equations from an initial value problem was solved in Matlab. A base case was simulated in which a double tube exchanger configuration was assumed for the reactor, with exothermic reactions being conducted in the tube and endothermic reactions in the annular region. This base case was later optimized by analyzing the operating conditions of the equipment. In the final reactor design, the conversion of both endothermic and exothermic media was high, reaching over 94% and 83%, respectively, with good selectivity. In addition, temperature profiles indicated that the association of these two reactions is feasible.

Keyword: coupling, chemical reactor, ethanol dehydration, toluene hydrodealkylation

1. INTRODUÇÃO

Em termos de pesquisa, há muitos esforços sendo feitos ultimamente com o objetivo de transformar a estrutura das plantas químicas, tornando-as mais compactas, seguras, de maior eficiência energética e menor impacto ambiental. Essa busca aumentou a aplicação do conceito de intensificação de processo nos últimos anos, que tem como ideia principal a integração de operações unitárias, visando a redução no número de equipamentos e também o reaproveitamento material e energético.

Uma das possibilidades dentro de intensificação de processos envolve a utilização de reatores multifuncionais, de modo a se promover o acoplamento de reações exotérmicas com reações endotérmicas. Na Figura 1 se apresenta um esquema que define um acoplamento recuperativo, sem membrana, no qual cada reação ocorre em um meio reacional próprio, separado por uma parede metálica e com troca de calor indireta, através dessa parede (Rahimpour *et al.*, 2012).

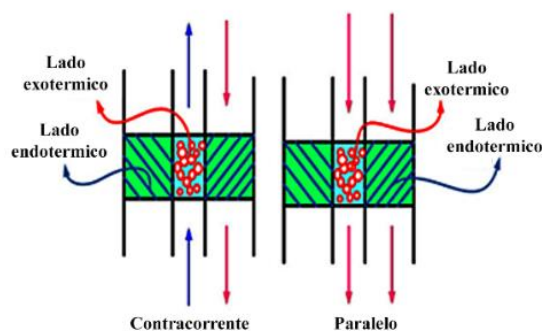
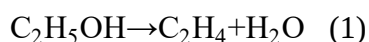


Figura 1 – Acoplamento recuperativo num reator multifuncional.

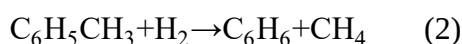
O acoplamento térmico de reações consiste na utilização da energia gerada pela reação exotérmica para sustentar a reação endotérmica. Para que isso seja possível, é imprescindível que a reação exotérmica ocorra em um patamar de temperatura superior ao da endotérmica, de modo a garantir a existência de um gradiente de temperatura. Na literatura, são encontrados diversos estudos envolvendo o acoplamento de reações em reatores multifuncionais. Rahimpour *et al.* (2012) fazem uma revisão bastante completa desses diferentes sistemas, englobando o acoplamento direto, o regenerativo e o recuperativo. Tendo-se em mente esse cenário, nesse trabalho estudou-se o projeto de um reator multifuncional para o acoplamento da hidrodealkilação do tolueno, gerando benzeno, com a desidratação do etanol, obtendo-se etileno.

A maioria dos reatores utilizados para acoplamento térmico possuem construção semelhante à de um trocador casco e tubos. Isso gera diversas vantagens em sua operação, como operar em altas pressões e temperatura e apresentar perda de pressão relativamente baixa, principalmente no interior dos tubos. Pode-se construir reatores semelhante a trocadores de calor do tipo placas. Porém, esta configuração, apesar de mais compacta e flexível, possui uma construção mais frágil, não permitindo atingir pressões e temperaturas elevadas, o que torna o uso do tipo casco e tubos ainda preferencial. Nesse trabalho estudou-se uma configuração do tipo trocador bitubular, com características similares às do casco e tubo.

O etileno é uma matéria-prima importante em petroquímicas e sua produção se dá a partir da nafta ou gás natural, dois insumos não renováveis. Uma possibilidade mais sustentável para a produção de etileno é a partir da desidratação de etanol (Equação 1), numa reação catalisada por alumina, de caráter endotérmico e que ocorre em temperaturas altas, normalmente na casa de 600 K, tendo como principais subprodutos o éter dietílico e butilenos (Kagyrmanova *et al.*, 2011).



O elevado nível de temperatura da reação endotérmica restringe as possibilidades de acoplamento com reações exotérmicas. Além disso, é importante que os produtos obtidos nos dois sistemas reacionais tenham importância industrial. Por esses motivos, escolheu-se a hidrodealquilação do tolueno (Equação 2) como reação exotérmica para estudo nesse trabalho. Ela não necessita de catálise heterogênea, ocorrendo em temperaturas próximas a 900 K (Meidanshahi *et al.*, 2011) e gerando benzeno, um composto aromático versátil, juntamente com metano. O principal subproduto desse sistema é o bifenil.



2. METODOLOGIA

Foram levadas em conta as seguintes hipóteses para a modelagem matemática realizada nesse trabalho:

- regime permanente;
- modelo pseudo-homogêneo e transporte unidimensional;
- coeficiente global de transferência de calor constante ao longo do comprimento do reator;
- acoplamento recuperativo e sem membrana, num sistema bitubular.

O sistema foi modelado utilizando o balanço material para cada um dos j componentes, como descrito nas Equações 3 e 4. Esses balanços foram separados, pois a reação exotérmica acontece num meio homogêneo, enquanto a endotérmica tem lugar num leito catalítico. Nessas equações, os subscritos *exo* e *endo* se referem aos meios exotérmico e endotérmico, respectivamente, F_j é a vazão molar do componente j , z é a posição axial no reator, A_c é a área de seção transversal, ρ_b a densidade aparente do leito e n é o número total de reações. As variáveis r_{ij} e r'_{ij} representam a velocidade de reação do componente j na i -ésima reação, com catálise homogênea e heterogênea, respectivamente.

$$\frac{dF_{j,exo}}{dz} = A_{c,exo} \sum_{i=1}^{n_{exo}} r_{ij} \quad (3)$$

$$\frac{dF_{j,endo}}{dz} = A_{c,endo} \rho_b \sum_{i=1}^{n_{endo}} r'_{ij} \quad (4)$$

Foram também escritos os balanços de energia para os meios exotérmico (Equação 5) e endotérmico (Equação 6). Nessas equações, T é a temperatura, U é o coeficiente global de transferência de calor, ρ_b é a densidade aparente do leito catalítico, D é o diâmetro do tubo,

$\Delta H_{r,i}$ é a entalpia da i -ésima reação e $C_{p,j}$ é o calor específico do j -ésimo componente, de um total de m substâncias. A perda de carga para o leito de catalisador foi avaliada pela equação de Ergun e para o escoamento homogêneo utilizou-se a equação de Darcy-Weisbach.

$$\frac{dT_{exo}}{dz} = \frac{A_{c,exo} \left[\frac{4U}{D} (T_{endo} - T_{exo}) + \sum_{i=1}^{n_{exo}} r_{ij} \Delta H_{r,i} \right]}{\sum_{j=1}^{m_{exo}} F_j C_{p,j}} \quad (5)$$

$$\frac{dT_{endo}}{dz} = \frac{A_{c,endo} \left[\frac{4U}{D} (T_{exo} - T_{endo}) + \rho_b \sum_{i=1}^{n_{endo}} r'_{ij} \Delta H_{r,i} \right]}{\sum_{j=1}^{m_{endo}} F_j C_{p,j}} \quad (6)$$

As propriedades dos componentes foram estimadas através de correlações dependentes da temperatura (Perry, 2008). A cinética do sistema endotérmico foi obtida de Kagyrmanova *et al.* (2011) e a do exotérmico foi tomada de Meidanshahi *et al.* (2011). O sistema de equações diferenciais (Equações 3 a 6) foi resolvido em Matlab, usando-se a rotina *ode15s*.

Supôs-se que o reator seria representado por um trocador de calor bitubular, com as reações exotérmicas sendo conduzidas no tubo e as endotérmicas na região anular, com o intuito de se minimizar a troca de calor com o ambiente. Além disso, admitiu-se que essas correntes escoam em paralelo no reator. As principais características geométricas do reator simulado são indicadas na Tabela 1, na qual D_i é o diâmetro interno dos tubos e e sua espessura. A desidratação do etanol é realizada com um catalisador constituído por Al_2O_3 e a hidrodealquilação do tolueno se dá por via térmica, sem necessidade de catálise heterogênea.

Tabela 1 – Características geométricas do reator multifuncional

Parâmetro	Desidratação do etanol	Hidrodealquilação do tolueno
seção de escoamento	anular	tubo
catálise	Al_2O_3	homogênea
D_i / mm	52,5	24,3
e / mm	3,9	4,5

Algumas condições de operação na entrada do reator são apresentadas na Tabela 2. Elas foram escolhidas tendo-se como base os trabalhos de literatura nos quais as reações foram estudadas de maneira independente, sem acoplamento. A razão molar entre o hidrogênio e o tolueno na entrada do reator foi de 5 para 1. O coeficiente global de transferência de calor foi calculado com base nos coeficientes convectivos interno (equação de Dittus-Boelter) e externo, considerando o leito de catalisador (Nietert, 1983).

Tabela 2 – Condições de operação na entrada do reator (caso base)

Parâmetro	Desidratação do etanol	Hidrodealkilação do tolueno	Unidade
Pressão de alimentação	130	7000	kPa
Temperatura de alimentação	700	970	K
Tempo espacial	4,00	5,00	s

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A simulação foi feita levando-se em conta as condições especificadas no caso base (Tabela 2). Na Figura 2 são apresentados os perfis de temperatura do meio exotérmico, em vermelho, e do endotérmico, em azul. Esses perfis são indicados como uma função de uma posição adimensional no reator, sendo L a posição propriamente e L_o o comprimento total do equipamento.

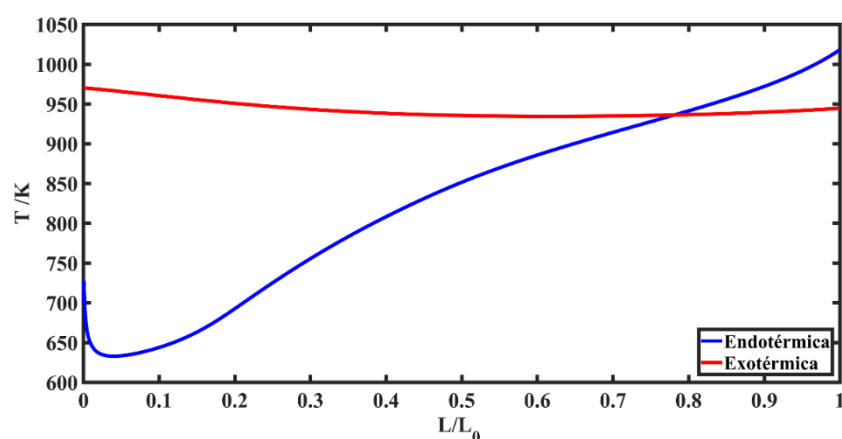


Figura 2 – Perfis de temperatura do caso base

Observa-se que na região próxima à entrada do reator há uma queda significativa da temperatura do meio endotérmico, em virtude do calor absorvido por essas reações. O perfil de temperatura na região de entrada do reator apresenta um comportamento favorável ao acoplamento, pois a temperatura do meio exotérmico pôde ser controlada através da troca térmica realizada com a corrente fria. Nota-se também que estas temperaturas deveriam se estabilizar em um patamar próximo à 950 K. Porém, numa posição próxima a 80% do comprimento do reator, ocorre uma inversão térmica, na qual a temperatura da reação endotérmica ultrapassa a exotérmica. Para se explicar tal fenômeno, é preciso se analisar as reações que acontecem no meio endotérmico. Tem-se cinco reações i em jogo, elencadas na Tabela 3, juntamente com as respectivas entalpias padrão de reação ΔH_r^0 . Na posição próxima

a 80% do comprimento do reator, a velocidade da reação 5 é mais importante que as demais. Além disso, trata-se de uma reação na qual há liberação de calor, o que justifica o aumento de temperatura observado.

Tabela 3 – Calores de reação do meio endotérmico

<i>i</i>	Reação	ΔH_r^0 / (kJ/mol)
1	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	45,29
2	$2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$	-24,46
3	$(C_2H_5)_2O \rightarrow 2C_2H_4 + H_2O$	115,04
4	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	68,49
5	$2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$	-104,71

Com o intuito de se evitar a inversão de temperaturas e também o de melhorar a conversão e seletividade nos dois sistemas reacionais, fez-se uma análise nas condições de operação do reator, verificando-se a influência dos tempos espaciais, pressões e temperaturas de alimentação. As melhores condições de operação encontradas foram especificadas na Tabela 4, sendo elas representadas por uma mudança nos tempos espaciais dos dois meios.

Tabela 4 – Condições de operação otimizadas

Parâmetro	Desidratação do etanol	Hidrodealquilação do tolueno	Unidade
Pressão de alimentação	130	8500	kPa
Temperatura de alimentação	700	970	K
Tempo espacial	3,5	18,0	s

Na Figura 3 são apresentados os perfis de temperatura T e de vazões molares F^* , escritas de modo adimensional, como função da posição axial L^* no reator, também expressa de forma adimensional, para as melhores condições de operação. A vazão F^* representa a vazão do componente em relação à vazão do reagente limitante na entrada do reator e a posição L^* simboliza L/L_0 .

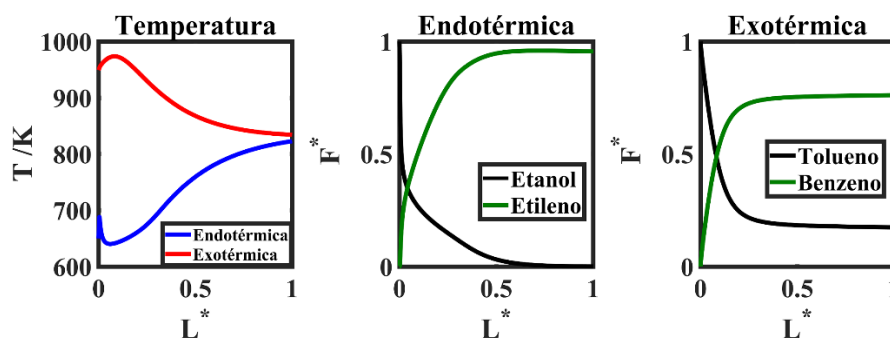


Figura 3 – Perfis de temperatura e conversão.

Avaliando-se os perfis de temperatura, nota-se que a força motriz entre o lado quente e o lado frio do reator é bem significativa na região de entrada do equipamento e decresce ao longo de seu comprimento. Em nenhum ponto há inversão de temperatura e a energia liberada pela reação exotérmica foi suficiente para sustentar a desidratação do etanol. O meio endotérmico, no qual se tem a desidratação de etanol gerando etileno, teve conversão maior do que 94% e seletividade de 22,9 mols de etileno por mol de subprodutos. No meio exotérmico, no qual se hidrotalquila o tolueno, a conversão foi de 83% e seletividade de 23,6 mols de benzeno por mol de subprodutos.

A variação de pressão não foi relevante nem para o meio endotérmico e nem para o exotérmico, sendo inferior a 1% da pressão das correntes de entrada. O perfil de temperatura ilustrado na Figura 3 sugere que a reação exotérmica seja intensa até a posição L^* de 0,3, quando as temperaturas ainda são superiores a 900 K. Depois disso, a produção de benzeno se estabiliza, ou seja, sua velocidade de produção passa a ser quase nula. Para o meio endotérmico, as reações são importantes até um L^* de quase 0,5. A partir desse ponto, a produção de etileno começa a diminuir suavemente. Isso acontece porque o benzeno se converte em buteno, produto indesejado e com impacto negativo sobre a seletividade.

4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho estudou-se o projeto de um reator multifuncional para promover o acoplamento da desidratação de etanol, de natureza endotérmica, com a hidrotalquilação de tolueno, uma reação exotérmica. Os resultados mostraram que o acoplamento é tecnicamente possível, de modo que a reação exotérmica consegue sustentar energeticamente a endotérmica (Figura 3). Na melhor condição de operação encontrada, a conversão tanto do meio endotérmico como do exotérmico foram altas, atingindo mais de 94% e 83%, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer todo o apoio institucional oferecido pelo Centro Universitário da FEI no desenvolvimento desse trabalho.

REFERÊNCIAS

KAGYRMANOVA, AP, CHUMACHENKO, VA, KOROTKIKH, VN, KASHKIN, VN, NOSKOV, AS. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation. *Chem. Eng. Journal*. v. 176-177, p. 188-194, 2011.

MEIDANSHAHI, V, BARHMANPOUR, AM, IRANSHAHI, D, RAHIMPOUR, MR. Theoretical investigation of aromatics production enhancement in thermal coupling of naphtha reforming and hydrodealkylation of toluene. *Chem. Eng. and Proc: Proc. Int.* v. 50, n. 9, p.893-903, set. 2011.

NIETERT, RE *Heat Transfer characteristics of flowing and stationary particle bed type fusion reactor blankets*. Tese (Doutorado). Winsconsin: Universidade de Wisconsin, 1983

PERRY, RH *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Nova Iorque: Editora McGraw-Hill, 2008.

RAHIMPOUR, MR, DEHNAVI, MR, ALLAHGHOLIPOUR, F, IRANSHAHI, D, JOKAR, SM. Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: A review. *Applied Energy*. v. 99, p. 496–512, 2012.