

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ISAIAS DA SILVA ROSA

**Modelagem e simulação de reator catalítico de leito fixo para a produção de anidrido
ftálico a partir da oxidação controlada de *o*-xileno: estratégias de diluição do
catalisador e sensibilidade paramétrica**

Lorena - SP
2007

ISAIAS DA SILVA ROSA

**Modelagem e simulação de reator catalítico de leito fixo para a produção de anidrido
ftálico a partir da oxidação controlada de *o*-xileno: estratégias de diluição do
catalisador e sensibilidade paramétrica**

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Área de Concentração: Catálise e Biocatálise
Orientador: Prof. Dr. Samuel Conceição de
Oliveira

Lorena-SP
2007

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Rosa, Isaias da Silva

Modelagem e simulação de reator catalítico de leito fixo para a produção de anidrido ftálico a partir da oxidação controlada de *o*-xileno: estratégias de diluição do catalisador e sensibilidade paramétrica / Isaias da Silva Rosa ; orientador Samuel Conceição de Oliveira.-- 2007

93 f: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Catálise e Biocatálise) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Modelagem e simulação 2. Reator catalítico de leito fixo 3. Oxidação de *o*-xileno. I. Título.

66.011 - CDU

DEDICATÓRIA

À Juciane, minha esposa, à minha filha Isabela e ao meu filho Salomão, com amor admiração e gratidão, pela compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela oportunidade de estar tornando sonhos em realidade.

Ao Professor e amigo Dr. Samuel, pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Ao Professor Dr. Reinaldo Giucidi por ter me dado à honra de ter participado da banca examinadora e pelos comentários e sugestões que propiciaram o enriquecimento deste trabalho.

À Professora e amiga Dr^a. Marivone pelos comentários e sugestões que contribuíram para o refinamento deste trabalho.

À Professora Dr^a. Heizir pela compreensão e total apoio quanto a adequação às normas e exigências.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena-USP.

A todos meus amigos e amigas da Biblioteca pela atenção e atendimento.

A Fátima, Regina Horta e a Dora pelo inestimável auxílio e colaboração.

Ao meu pai Pastor Antonio Rosa e ao meu sogro Pastor João Barbosa que sempre foram os meus maiores incentivadores.

RESUMO

ROSA, I. S. **Modelagem e simulação de reator catalítico de leito fixo para a produção de anidrido ftálico a partir da oxidação controlada de *o*-xileno: estratégias de diluição do catalisador e sensibilidade paramétrica.** 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2007.

Neste trabalho foram estudados aspectos relacionados à modelagem matemática e simulação de reator catalítico de leito fixo para a oxidação controlada ao ar de *o*-xileno sobre catalisadores de V_2O_5 . Devido aos efeitos térmicos da reação, estudos de estratégias de diluição do catalisador e de sensibilidade paramétrica foram realizados visando evitar a combustão completa do reagente e a ocorrência de pontos quentes no leito catalítico, os quais são indesejáveis por causar diminuição da seletividade e elevação abrupta de temperatura no reator. Os estudos foram realizados adotando-se o modelo pseudo-homogêneo unidimensional para o reator catalítico. Através da resolução simultânea das equações diferenciais de balanço de massa e energia e de queda de pressão no leito foi possível simular o comportamento do reator para diferentes condições de operação. Os estudos de simulação do reator de oxidação de *o*-xileno mostraram que estratégias de diluição do catalisador podem aumentar significativamente a faixa de operabilidade do reator, diminuindo a sensibilidade paramétrica às condições operacionais. Entretanto, sensibilidade paramétrica reversa em leitos catalíticos diluídos pode ocorrer sob certas circunstâncias. Sensibilidade reversa significa que o reator torna-se mais sensível ao descontrole de temperatura quando as perturbações ocorrem, ao invés de menos sensível como seria o esperado.

Palavras-chave: Modelagem e simulação. Reator catalítico de leito fixo. Oxidação de *o*-xileno.

ABSTRACT

ROSA, I. S. **Modeling and simulation of fixed-bed catalytic reactor to phthalic anhydride production from the *o*-xylene controlled oxidation: catalyst dilution strategies and parametric sensitivity.** 2007. 93 f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo Lorena, São Paulo, 2007.

In this work has been studied aspects concerning to mathematical modeling and simulation of fixed-bed catalytic reactor for the controlled oxidation in air of *o*-xylene over V_2O_5 catalysts. Due thermal effects of the reaction, studies of the catalyst dilution strategies and parametric sensitivity that were performed aiming to avoid both complete combustion of reactant and occurrence of hot spots, which are undesirable for causing selectivity reduction and abrupt elevation of temperature in the reactor. The studies were performed by adopting the one-dimensional pseudohomogeneous model for the catalytic reactor. By means of simultaneous resolution of the differential equations material and energetic balance and also pressure drop in the bed was possible to simulate the reactor behavior for different operational conditions. Simulation studies on the *o*-xylene oxidation reactor showed that catalytic dilution strategies may extend significantly the reactor operability range by reducing the parametric sensitivity. However, reversal parametric sensitivity can occur in diluted catalytic beds under certain circumstances. Sensitivity reversal means that the reactor becomes more sensitive to temperature runaway when the upsets occurs, rather than less sensitive as might be expected.

Keywords: Modeling and simulation. Fixed-bed catalytic reactor. *o*-Xylene oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Etapas envolvidas em uma reação catalítica heterogênea (FOGLER, 2000).....	23
Figura 2.2	Esquema de um reator catalítico de leito fixo (MORAIS, 2004).....	24
Figura 2.3	Perfis de temperatura em um reator catalítico de leito fixo para uma reação exotérmica e transportes de calor e massa associados (Reproduzido de MORAIS, 2004)	25
Figura 2.4	Esquema simplificado de um reator multitubular industrial (McGREAVY; MACIEL FILHO, 1988).....	25
Figura 2.5	Reator multitubular para a síntese de anidrido ftálico a partir da oxidação do <i>o</i> -xileno (SUTER, 1972).....	26
Figura 2.6	Mecanismo proposto por Calderbrank <i>et al.</i> (1977) para a reação de oxidação do <i>o</i> -xileno a anidrido ftálico.....	32
Figura 2.7	Esquema reacional da oxidação catalítica do <i>o</i> -xileno.....	35
Figura 2.8	Esquema de oxidação do <i>o</i> -tolualdeído.....	36
Figura 2.9	Esquema de oxidação do <i>o</i> -xileno.....	37
Figura 2.10	Esquema triangular simplificado para a oxidação catalítica do <i>o</i> -xileno a anidrido ftálico (LIMA; LUPORINI, 2006).....	38
Figura 2.11	Equipamento para remoção do calor de reação através da ebulição de um líquido (SHREVE; BRINK, 1977).....	43
Figura 2.12	Obtenção do anidrido ftálico através da oxidação em leito fixo (SHREVE; BRINK, 1977).....	43
Figura 3.1	Esquema do reator catalítico para fins de balanço de massa e energia.....	49
Figura 4.1	Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito sem inertes, $G = 3000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	59
Figura 4.2	Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito sem inertes, $G = 4000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	60
Figura 4.3	Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito sem inertes, $G = 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	61

Figura 4.4	Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito com inertes até 1/4 do comprimento, $G = 3000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	62
Figura 4.5	Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito com inertes até 1/4 do comprimento, $G = 4000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	63
Figura 4.6	Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito com inertes até 1/4 do comprimento, $G = 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	64
Figura 4.7	Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para o reator sem e com inertes (mesmas condições das Tabelas 4.1 a 4.3).....	65
Figura 4.8	Influência dos parâmetros a_1 e z_1 sobre o comportamento do leito catalítico.....	67
Figura 4.9	Conversão total (X_A) e seletividade (S_B) em função da atividade das partículas catalíticas na segunda seção do leito ($z_1 = 0,75\text{m}$; $a_2 = 1$; $T_0 = 342 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{A0} = 0,0093$; $(y_{O2})_0 = 0,208$).....	69
Figura 4.10	Influência da temperatura de entrada e da fração molar de oxigênio na alimentação sobre o comportamento do reator para o leito com atividade catalítica uniforme.....	70
Figura 4.11	Influência da temperatura de entrada e da fração molar de oxigênio na alimentação sobre o comportamento do reator para o leito com atividade catalítica variável ($a_1=0,75$; $a_2=1$; $z_1=0,75 \text{ m}$; $y_{A0} = 0,0093$).....	71
Figura 4.12	Conversão total e seletividade em função da temperatura de entrada e da fração molar de oxigênio na alimentação para leito com atividade catalítica uniforme e variável (mesmas condições das Tabelas 4.7 e 4.8).....	72
Figura 4.13	Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para um único patamar de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.9).....	74
Figura 4.14	Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para dois patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.10).....	75
Figura 4.15	Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para três patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.11).....	76
Figura 4.16	Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para quatro patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.12).....	77

Figura 4.17	Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para cinco patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.13).....	78
Figura 4.18	Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para dez patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições das Tabela 4.14).....	79
Figura 4.19	Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para quinze patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições das Tabela 4.15).....	80
Figura 4.20	Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 1$; $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$; $G = 3000, 4000 \text{ e } 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	83
Figura 4.21	Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 2$; $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$; $G = 3000, 4000 \text{ e } 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	83
Figura 4.22	Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 3$; $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$; $G = 3000, 4000 \text{ e } 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	83
Figura 4.23	Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 4$; $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$; $G = 3000, 4000 \text{ e } 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	84
Figura 4.24	Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 5$; $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$; $G = 3000, 4000 \text{ e } 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	84
Figura 4.25	Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 10$; $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$; $G = 3000, 4000 \text{ e } 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	84
Figura 4.26	Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 15$; $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$; $G = 3000, 4000 \text{ e } 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).....	85
Figura 4.27	Influência do número de patamares de atividade catalítica no leito sobre a conversão total para diferentes fluxos mássicos de reagentes e $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$	85
Figura 4.28	Influência do número de patamares de atividade catalítica no leito sobre os perfis de temperatura para diferentes fluxos mássicos de reagentes e $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tipos de reações e respectivos catalisadores empregados.....	22
Tabela 2.2 - Etapas de uma reação catalítica.....	23
Tabela 2.3 - Aspectos a serem tratados na modelagem de reatores de leito fixo.....	31
Tabela 2.4 - Classificação dos modelos matemáticos para um reator catalítico de leito fixo..	31
Tabela 3.1 - Conjunto base de parâmetros usados nas simulações.....	55
Tabela 4.1 - Condições de operação do reator para produção de anidrido ftálico ($G = 3000 \text{ kg/ (m}^2 \cdot \text{h)}$).....	58
Tabela 4.2 - Condições de operação do reator para produção de anidrido ftálico ($G = 4000 \text{ kg/ (m}^2 \cdot \text{h)}$).....	58
Tabela 4.3 - Condições de operação do reator para produção de anidrido ftálico ($G = 5000 \text{ kg/ (m}^2 \cdot \text{h)}$).....	58
Tabela 4.4 - Influência da atividade a_1 da primeira seção de leito para $G = 3000 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$; $z_1 = 0,75\text{m}$; $a_2 = 1$; $T_0 = 342 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{A0} = 0,0093$; $(y_{O2})_0 = 0,208$	67
Tabela 4.5 - Influência da posição z_1 da primeira seção de leito para $G=3000 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$; $a_1 = 0,75$; $a_2 = 1$; $T_0 = 342 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{A0} = 0,0093$; $(y_{O2})_0 = 0,208$	67
Tabela 4.6 -Influência do fluxo mássico sobre o comportamento do reator para diferentes atividades das partículas catalíticas na segunda seção de leito ($z_1 = 0,75\text{m}$; $a_2 = 1$; $T_0 = 342 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{A0} = 0,0093$; $(y_{O2})_0 = 0,208$).....	68
Tabela 4.7- Influência da temperatura de entrada e da fração molar de oxigênio na alimentação sobre o desempenho do reator para o leito com atividade catalítica uniforme.....	70
Tabela 4.8- Influência da temperatura de alimentação e da fração molar de oxigênio na alimentação sobre o desempenho do reator para o leito com atividade catalítica variável ($a_1=0,75$; $a_2=1$; $z_1=0,75 \text{ m}$; $y_{A0} = 0,0093$).....	71
Tabela 4.9 - Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para um único patamar de atividade catalítica no leito....	74
Tabela 4.10- Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para dois patamares de atividade catalítica no leito.....	75
Tabela 4.11- Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para três patamares de atividade catalítica no leito.....	76
Tabela 4.12- Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para quatro patamares de atividade catalítica no leito..	77

Tabela 4.13- Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para cinco patamares de atividade catalítica no leito...	78
Tabela 4.14- Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para dez patamares de atividade catalítica no leito.....	79
Tabela 4.15- Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para quinze patamares de atividade catalítica no leito..	80
Tabela 4.16- Influência do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para diferentes números de patamares de atividade catalítica no leito e $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$...	82
Tabela 4.17- Influência do número de patamares de atividade catalítica no leito sobre o desempenho do reator para diferentes fluxos mássicos de reagentes e $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$	86

NOTAÇÃO

a	atividade do leito catalítico (-)
b	constante presente na equação de cálculo de U (-)
B_i	fração de inertes (-)
C_i	concentração das espécies i (kmol/ m ³)
C_p	capacidade calorífica do fluido (kcal/ (kg.°C))
D	diâmetro dos tubos (m)
D_p	diâmetro de partícula (m)
F_B	vazão molar de anidrido ftálico (mol/ h)
F_{A0}	vazão molar de alimentação (mol/ h)
F_T	vazão molar total (mol/ h)
G	fluxo mássico de reagentes (kg/ (m ² . h))
h_w^0	coeficiente de transferência de calor parede-leito na estagnação (kcal/ (m ² .h.°C))
h_w	coeficiente de transferência de calor parede-leito (kcal/ (m ² .h.°C))
ΔH_B	calor de reação de formação de B (kcal/ mol)
ΔH_C	calor de reação de formação de C (kcal/ mol)
k_i	constante de velocidade para a reação i (kmol/ (kg-catalisador. h. atm ²))
λ_r	condutividade térmica efetiva radial (kcal/ (m. h.°C))
λ_r^0	condutividade térmica efetiva radial na estagnação (kcal/ (m. h.°C))
L	comprimento do reator (m)
m_{cat}	massa do catalisador (kg)
m_T	massa total do leito incluindo inertes (kg)
m_{in}	massa de inertes (kg)
M_F	massa molar média da mistura (g/ mol)
$\dot{m}$	vazão mássica (kg/ h)
P	pressão total (atm)
P_i	pressão parcial do componente i (atm)
R	constante dos gases ideais (atm.L/ (mol. K))
S_w	área da seção transversal do tubo (m ²)
S_B	seletividade a anidrido ftálico (-)
T_0	temperatura do gás na entrada do reator (°C)

T	temperatura do reator (°C)
T_j	temperatura do fluido refrigerante (°C)
T_{HS}	temperatura do ponto quente (°C)
U	coeficiente global de transferência de calor (kcal/ (m ² . h.°C))
X_A	conversão total de <i>o</i> -xileno (-)
X_B	conversão a anidrido ftálico (-)
X_C	conversão a CO ₂ + H ₂ O (-)
y_i	fração molar do componente i (-)
z	posição axial (m)
z_1	posição da primeira seção do leito (m)
z_{HS}	posição do ponto quente (m)
z^*	posição axial adimensional (-)
ε	porosidade média do leito (-)
ρ_b	massa específica do leito catalítico (kg/ m ³ de leito)
μ	viscosidade do fluido (kg/ (m. h))

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 CATALISADORES	17
2.1.1 Definição de catalisador	18
2.1.2 Tipos de catalisadores	18
2.1.3 Classificação das reações e respectivos catalisadores empregados	20
2.1.4 Etapas de uma reação catalítica	22
2.2 REATORES CATALÍTICOS DE LEITO FIXO	24
2.2.1 Fenômenos de transferência de calor e massa	26
2.2.2 Processos de transferência de massa no interior de sólidos porosos	27
2.2.3 Processos externos de transferência de massa	27
2.2.4 Fenômenos de dispersão	28
2.2.5 Transferência de calor em reatores catalíticos de leito fixo	28
2.3 ASPECTOS RELATIVOS À MODELAGEM DE REATORES DE LEITO FIXO	30
2.3.1 Cinética da oxidação do <i>o</i> -xileno a anidrido ftálico sobre catalisadores de V_2O_5/TiO_2	31
2.4 ESTRATÉGIAS DE DILUIÇÃO DO LEITO CATALÍTICO	39
2.5 IMPORTÂNCIA INDUSTRIAL DO ANIDRIDO FTÁLICO	41
2.5.1 Aplicações	41
2.5.2 Descrição do processo de produção do anidrido ftálico	42
3 METODOLOGIA	46
3.1 MODELAGEM CINÉTICA	46
3.2 MODELAGEM DO REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO	48

3.2.1	Balanços diferenciais de massa e energia	48
3.3	PERDA DE CARGA NO REATOR	52
3.4	ESTRATÉGIAS DE DILUIÇÃO DO LEITO CATALÍTICO	53
3.4.1	Estratégia 1: Leito constituído por uma seção inicial contendo uma mistura homogênea de partículas ativas e inertes, e uma seção final contendo apenas partículas ativas	53
3.4.2	Estratégia 2: Leito constituído por uma seção inicial contendo partículas com atividade a_1, e uma seção final contendo partículas com atividade a_2	53
3.4.3	Estratégia 3: Leito constituído por N seções consecutivas, cada uma contendo partículas com determinada atividade a_i	53
3.5	RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS	54
3.6	DADOS USADOS NAS SIMULAÇÕES	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	ESTRATÉGIA 1	56
4.1.1	Leito constituído por uma seção inicial contendo uma mistura homogênea de partículas ativas e inertes, e uma seção final contendo apenas partículas ativas	56
4.2	ESTRATÉGIA 2	66
4.2.1	Leito constituído por uma seção inicial contendo partículas com atividade a_1, e uma seção final contendo partículas com atividade a_2	66
4.3	ESTRATÉGIA 3	73
4.3.1	Leito constituído por N seções consecutivas, cada uma contendo partículas com determinada atividade a_i	73
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES	88
5.1	CONCLUSÕES	88
5.2	SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES	89
	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

Um dos ramos industriais mais importantes é o da transformação de matérias-primas em produtos de maior valor agregado mediante reações químicas. O número de produtos comerciais obtidos por síntese química aumenta anualmente. A obtenção de borracha sintética a partir do petróleo é um exemplo marcante, mas é apenas um caso entre os muitos baseados nos hidrocarbonetos como fonte de materiais. Outros produtos, também obtidos em grandes quantidades são, o polietileno, a amônia, o metanol, o isopropanol e o etilenoglicol. O mesmo desenvolvimento de produtos químicos ocorre em indústrias baseadas em matérias-primas diversas do petróleo. São exemplos o fenol e o anidrido ftálico, obtidos de produtos da destilação do alcatrão da hulha por meio de reações químicas controlada (SMITH; VAN NESS, 1980).

O anidrido ftálico é produzido a partir do *o*-xileno por uma reação de combustão parcial na presença de pentóxido de vanádio (V_2O_5), que atua como catalisador em reator de leito fixo. Os principais problemas operacionais estão relacionados à possibilidade de ocorrência de pontos quentes no leito catalítico, os quais são indesejáveis por causar diminuição de seletividade, desativação do catalisador e, especialmente, por levar ao perigo do descontrole (“disparo”) da temperatura do reator. Este é um exemplo clássico de oxidação rápida, a qual se não devidamente controlada, produz CO_2 e CO antes do produto desejado ser obtido. Como a reação de oxidação é altamente exotérmica, faz-se necessário o uso de estratégias de diluição da atividade catalítica do leito, para evitar que haja combustão completa do reagente, mediante um controle rigoroso da temperatura através da limitação da taxa de reação.

A diluição do leito catalítico pode ser feita na prática de duas maneiras: misturando-se partículas catalíticas com diferentes atividades ou misturando-se partículas ativas e inertes, distribuindo-se, em ambos os casos, as partículas ao longo do tubo conforme uma estratégia pré-estabelecida. Estratégias de diluição mais simples são as mais recomendadas tendo em vista a facilidade de implantação prática em reatores industriais multitubulares que elas devem apresentar.

O projeto de um reator de leito fixo para a produção de anidrido ftálico baseado em um modelo unidimensional envolve somente a integração de um conjunto de equações diferenciais ordinárias. No caso geral de reações múltiplas, a seletividade da reação irá depender de várias variáveis de processo. Uma cuidadosa análise de projeto irá requerer uma investigação dos efeitos de variações nas variáveis temperatura de entrada e de resfriamento, diâmetro dos tubos e da partícula catalítica, número de tubos e velocidade superficial mássica

através destes, pressão do sistema e composição da alimentação sobre a composição e a temperatura ao longo do leito (sensibilidade paramétrica). Também deve ser investigada a sensibilidade à certas incertezas no coeficiente de transferência de calor parede-leito, energias de ativação das reações, etc. Para esta reação altamente exotérmica, a utilização de um modelo bidimensional que leve em consideração perfis radiais de temperatura e concentração pode ser necessária quando uma descrição mais precisa do reator sob condições mais severas de operação for desejada.

Assim fica justificada a necessidade do estudo da influência de variáveis operacionais bem como de estratégias de diluição do leito catalítico sobre os perfis de temperatura, conversão e seletividade ao longo do reator visando melhorar o desempenho do processo de produção de anidrido ftálico a partir do *o*-xileno.

O processo de produção de anidrido ftálico foi escolhido por ser um exemplo típico de reação de oxidação industrial realizado em reator multitubular catalítico de leito fixo, onde o problema de ocorrência de pontos quentes é crítico. Além disso, o processo tem relevância industrial pois produz um importante intermediário da indústria química.

1.1 OBJETIVO

Esta dissertação tem como objetivo principal realizar estudos de sensibilidade paramétrica e de estratégias de diluição do catalisador para o processo de produção de anidrido ftálico a partir da oxidação controlada do *o*-xileno em reator tubular de leito fixo visando prevenir a ocorrência de pontos quentes e aumentar a conversão e a seletividade da reação através de modelagem e simulação.

Para cumprir este objetivo principal, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- realizar a modelagem matemática do reator catalítico através da realização de balanços diferenciais de massa e energia;
- analisar a influência da temperatura de entrada, fluxo mássico de reagentes e fração molar de oxigênio na alimentação sobre o desempenho do reator através da realização de simulações adotando diferentes valores para estas variáveis operacionais;
- estudar, através de simulações, estratégias de diluição do catalisador visando atenuar os efeitos térmicos adversos da oxidação sobre a conversão e a seletividade do processo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção apresenta-se uma revisão da literatura sobre os principais tópicos que serão abordados neste trabalho: catalisadores, modelagem de reatores catalíticos de leito fixo, estratégias de diluição do catalisador, processo de produção e aplicações do anidrido ftálico.

2.1 CATALISADORES

Catalisadores têm sido usados pela humanidade por mais de 2000 anos. Os primeiros usos observados de catalisadores foram na fabricação de vinho, queijo e pão. Descobriu-se que era sempre necessário adicionar pequenas quantidades da batelada anterior para produzir uma nova batelada. Portanto, foi somente em 1835 que Berzelius começou a reunir informações de antigos químicos sugerindo que pequenas quantidades de uma origem externa poderiam afetar grandemente o curso da reação química. Esta força misteriosa atribuída a uma substância foi denominada de catalisador. Em 1894, Oswald expandiu os conceitos de Berzelius ao afirmar que catalisadores eram substâncias que aceleravam a velocidade de reações químicas sem serem consumidas. Em mais de 150 anos desde o trabalho de Berzelius, catalisadores têm desempenhado um importante papel econômico no mercado mundial.

O primeiro processo catalítico industrial surgiu no fim do século passado, com a produção de cloro por oxidação do gás clorídrico em 1870, usando como catalisador uma argila impregnada com sulfato de cobre. Paulatinamente, diversas outras reações catalíticas foram desenvolvidas e levadas à escala industrial como foi o caso da fabricação do ácido sulfúrico por oxidação do gás sulfuroso sobre catalisador de platina, desenvolvido pela BASF, da amônia em 1914 e a síntese carboquímica de álcoois e hidrocarbonetos, em 1923. Entretanto, até meados de 1930, relativamente poucas publicações de relevância científica para a catálise foram realizadas, pois do ponto de vista da indústria química da época, o catalisador era considerado um material estratégico e, portanto, o seu conhecimento, embora empírico, era mantido em segredo. Somente após o término da segunda guerra mundial é que surgiu, em 1948, a primeira revista científica de catálise o *Journal of Catalysis*, atualmente a principal revista da área. A partir de então, começaram a ser realizados os primeiros congressos nacionais e internacionais sobre catálise bem como a edição de novas revistas. Hoje o sucesso da indústria química é baseado largamente na tecnologia catalítica. A descoberta de novos catalisadores e sua aplicação em escala industrial permitiram importantes inovações no campo do processamento químico.

Os processos catalíticos são atualmente empregados nos mais diversos setores tais como: refino, petroquímica, química fina e mais recentemente na área de controle ambiental.

A catálise é assim fator determinante no que se refere à pesquisa industrial, ao projeto e operação de plantas químicas. Nos dias de hoje, em uma economia globalizada, é forte a concorrência nos preços dos produtos da indústria química e é intensa a busca de novos catalisadores e processos catalíticos que permitam aumentar a seletividade e a atividade da reação desejada, com a conseqüente redução nos custos.

2.1.1 Definição de catalisador

Um catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, mas emerge do processo inalterado. Um catalisador normalmente muda a velocidade de uma reação, promovendo um novo caminho molecular (“mecanismo”) para a reação. Catalisadores químicos comerciais são extremamente importantes. O desenvolvimento e o uso de catalisadores são requisitos importantes na busca constante por novas formas de aumentar o rendimento e a seletividade de produtos a partir das reações químicas. Como um catalisador torna possível obter um produto final por um caminho diferente (i.e. uma barreira de energia mais baixa), ele pode afetar tanto o rendimento quanto a seletividade (FOGLER, 2000).

Normalmente quando se comenta sobre a ação de um catalisador, imagina-se que ele sempre aumenta a velocidade de reação, embora, estritamente falando, um catalisador pode tanto acelerar como desacelerar a formação de uma espécie de produto em particular. Um catalisador muda somente a velocidade de uma reação, ele não afeta o equilíbrio. A catálise homogênea diz respeito a processos em que um catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes. A catálise heterogênea envolve mais de uma fase; normalmente o catalisador é um sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa (FOGLER, 2000).

2.1.2 Tipos de catalisadores

Em reações catalíticas heterogêneas gás-sólido, devido ao fato de a reação ocorrer na interface fluido-sólido, uma grande área interfacial pode ser útil ou mesmo essencial para a obtenção de uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, esta área é fornecida por uma estrutura porosa; o sólido contém muitos poros de pequeno diâmetro e a superfície desses poros fornece a área necessária à alta velocidade de reação. A área de alguns materiais porosos é surpreendentemente grande. Um catalisador que tem uma grande área resultante de poros é chamado de *catalisador poroso*. Exemplos destes incluem o níquel Raney, utilizado na hidrogenação de óleos vegetais e animais, a platina sobre a alumina utilizada na reforma de naftas de petróleo para obter altas octanagens e o catalisador de ferro

promovido, utilizado na síntese da amônia. Alguns poros são tão pequenos que admitem moléculas pequenas, mas evitam que grandes moléculas entrem. Materiais com este tipo de poro são chamados *peneiras moleculares*, e podem ser derivados de substâncias naturais, tais como certas argilas e zeólitas, ou podem ser totalmente sintéticos, tais como alguns alumínio-silicatos cristalinos. Estas peneiras moleculares podem formar a base de catalisadores muito seletivos; os poros podem controlar o tempo de residência de várias moléculas próximo à superfície cataliticamente ativa, até um grau que essencialmente permita que apenas moléculas desejadas reajam. Nem todos os catalisadores precisam de grande superfície fornecida por uma estrutura porosa, alguns são suficientemente ativos de forma que o esforço requerido para desenvolver um catalisador poroso seria um desperdício. Para tais situações, um tipo de catalisador a ser considerado é o *catalisador monolítico*. Catalisadores monolíticos são encontrados normalmente em processos nos quais a queda de pressão e a remoção de calor são preocupações importantes (FOGLER, 2000).

Em alguns casos, um catalisador consiste em minúsculas partículas de um material ativo disperso sobre uma substância menos ativa chamada suporte. O material ativo é freqüentemente um material puro ou uma liga metálica. Tais catalisadores são chamados *catalisadores suportados*, para distingui-los dos *catalisadores não-suportados*, cujos ingredientes ativos são usados em grande proporção além de outras substâncias chamadas de promotores, usadas em pequena quantidade que aumentam a atividade. Exemplos de catalisadores suportados são os catalisadores de escapamento de automóveis, o catalisador de platina sobre alumina utilizado na reforma de petróleo, e o pentóxido de vanádio sobre sílica utilizado para oxidar dióxido de enxofre na fabricação de ácido sulfúrico e também *o*-xileno na produção de anidrido ftálico.

A maioria dos catalisadores não mantém suas atividades nos mesmos níveis por períodos indefinidos. Eles estão sujeitos à desativação que consiste no declínio da atividade do catalisador à medida que o tempo passa. A desativação catalítica pode ser causada por um fenômeno de envelhecimento, tal como uma mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, ou pelo depósito de um material estranho sobre as porções ativas da superfície do catalisador. Este último processo poderá ser por *envenenamento* ou *entupimento* do catalisador. A desativação pode ocorrer muito rapidamente, como no craqueamento catalítico de naftas de petróleo, onde o depósito de material carbônico (*formação de coque*) no catalisador requer que o catalisador seja removido depois de alguns minutos na zona de reação (FOGLER, 2000).

2.1.3 Classificação das reações e respectivos catalisadores empregados

Fogler (2000) apresenta várias classes de reações e os respectivos catalisadores utilizados em cada classe:

- **Reações de Alquilação e de Desalquilação**

Alquilação é a adição de um grupo alquila a um composto orgânico. Este tipo de reação é comumente conduzido na presença de catalisadores Friedel-Crafts, AlCl_3 juntamente com traços de HCl . O craqueamento de produtos de petróleo é provavelmente a reação de desalquilação mais comum. Sílica-alumina, sílica-magnésio e argila são os catalisadores de desalquilação mais comuns (FOGLER, 2000).

- **Reações de Isomerização**

Na produção de derivados de petróleo, a conversão de cadeias normais de hidrocarbonetos para cadeias ramificadas é importante, porque estas últimas têm um índice de octanagem maior. Al_2O_3 promovida por ácido é um dos catalisadores utilizados em tais reações de isomerização (FOGLER, 2000).

- **Reações de Hidrogenação e de Desidrogenação**

A força de ligação entre o hidrogênio e a superfície metálica aumenta com o aumento da vacância dos orbitais d . A atividade catalítica máxima não será alcançada se a ligação for muito forte e os produtos não puderem ser facilmente liberados (dessorvidos). Conseqüentemente, este máximo na atividade catalítica ocorre quando existe aproximadamente um orbital d vazio por átomo. Os metais mais ativos para reações envolvendo hidrogênio são geralmente Co, Ni, Rh, Ru, Os, Pd, Ir e Pt. Por outro lado, V, Cr, Nb, Mo, Ta e W, cada um dos quais possuindo um grande número de orbitais d vazios, são relativamente inativos devido a uma forte adsorção com os reagentes ou produtos, ou ambos. Contudo, os óxidos de Mo (MoO_2) e Cr (Cr_2O_3) são bastante ativos para maioria das reações envolvendo hidrogênio. Reações de desidrogenação são favorecidas a altas temperaturas (pelo menos 600°C), e as reações de hidrogenação são favorecidas a temperaturas menores (FOGLER, 2000).

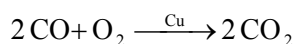
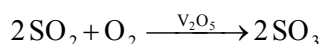
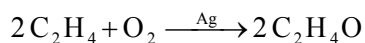
- **Reações de Oxidação**

A importância da oxidação catalítica é tão antiga quanto a própria catálise industrial. Os elementos do grupo de transição (grupo VIII) e subgrupo I são usados extensivamente nas reações de oxidação. Ag, Cu, Pt, Fe, Ni, e seus óxidos são em geral bons catalisadores de

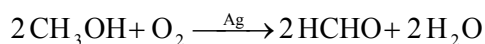
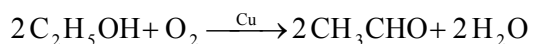
oxidação. Adicionalmente V_2O_5 e MnO_2 são freqüentemente utilizados para reações de oxidação. Platina e níquel podem ser utilizados tanto para reações de oxidação quanto para reações de hidrogenação.

Alguns dos principais tipos de reações de *oxidação* catalítica são:

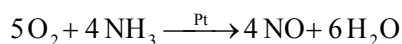
a) Adição de oxigênio:



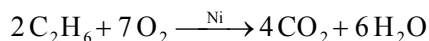
b) Oxigenólise de ligações carbono-hidrogênio:



c) Oxigenação das ligações nitrogênio-hidrogênio:



d) Combustão completa:



- **Reações de Hidratação e Desidratação**

Catalisadores de hidratação e desidratação possuem uma grande afinidade por água. Um desses catalisadores é Al_2O_3 , que é utilizado para desidratação de álcoois para formar olefinas. Além da alumina, géis de sílica-alumina, argilas, ácido fosfórico, e sais de ácido fosfórico sobre suportes inertes também têm sido utilizados para reações de hidratação-desidratação. Um exemplo de uma reação de hidratação catalítica industrial é a síntese de etanol a partir de etileno:



- **Reações de Halogenação e Desalogenação**

Usualmente, reações deste tipo ocorrem prontamente sem a utilização de catalisadores. Contudo quando a seletividade do produto desejado é baixa ou é necessário conduzir a reação a uma temperatura mais baixa, o uso de um catalisador é desejado. Haletos de cobre e prata

podem ser utilizados para a halogenação de hidrocarbonetos. Reações de hidrocloreção podem ser conduzidas com haletos de mercúrio-cobre ou de zinco (FOGLER, 2000).

Na Tabela 2.1 está apresentado um sumário dos tipos de reações mais importantes industrialmente e os respectivos catalisadores empregados nessas reações.

Tabela 2.1 - Tipos de reações e respectivos catalisadores empregados

Reações	Catalisadores
Halogenação-desalogenação	CuCl ₂ , AgCl, Pd
Hidratação-desidratação	Al ₂ O ₃ , MgO
Alquilação-desalquilação	AlCl ₃ , Pd
Hidrogenação-desidrogenação	Co, Pt, Cr ₂ O ₃ , Ni
Oxidação	Cu, Ag, Ni, V ₂ O ₅ , MnO ₂
Isomerização	AlCl ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Zeólitas

2.1.4 Etapas de uma reação catalítica

O processo global pelo quais as reações catalíticas heterogêneas são conduzidas pode ser dividido na sequência de etapas individuais mostradas na Figura 2.1 para uma reação de isomerização.

A velocidade global de reação é igual à velocidade da etapa mais lenta do mecanismo. Quando as etapas de difusão (etapas 1, 2, 6 e 7 na Figura 2.1) forem muito rápidas comparadas com as etapas de reação (etapas 3, 4 e 5 na Figura 2.1) as concentrações na vizinhança imediata dos sítios ativos são indistinguíveis daquelas do interior da fase fluida. Nesta situação, as etapas de transporte ou difusão não afetam a velocidade global da reação. Em outras situações, se as etapas de reação forem muito rápidas, comparadas às etapas de difusão, a transferência de massa afeta a velocidade de reação. Em sistemas onde a difusão da fase gasosa ou líquida para a superfície do catalisador ou a difusão na entrada dos poros do catalisador afeta a velocidade de reação, mudando-se as condições de escoamento em torno do catalisador altera-se a velocidade global do processo. Em catalisadores porosos, por outro lado, a difusão no interior dos poros do catalisador pode limitar a velocidade de reação. Sob essas condições, a velocidade global não será afetada pelas condições externas de escoamento mesmo que a difusão afete a velocidade global de reação.

Existem muitas variações da situação descrita na Figura 2.1. Algumas vezes, naturalmente, são necessários dois reagentes para uma reação ocorrer e ambos podem passar pelas etapas listadas na Tabela 2.2. Outras reações entre duas substâncias têm apenas um de seus componentes adsorvidos.

Na Tabela 2.2 estão enumeradas as 7 etapas envolvidas em uma reação catalítica heterogênea (FOGLER, 2000):

Tabela 2.2 - Etapas de uma reação catalítica

1. Transferência de massa (difusão) do(s) reagente(s) (por exemplo, espécie A) do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador.
2. Difusão do reagente da entrada do poro, através dos poros do catalisador, até as proximidades da superfície catalítica interna.
3. Adsorção do reagente A sobre a superfície catalítica.
4. Reação na superfície do catalisador (por exemplo, $A \rightarrow B$).
5. Dessorção dos produtos (por exemplo, B) da superfície.
6. Difusão dos produtos do interior da partícula até a entrada do poro na superfície externa.
7. Transferência de massa dos produtos, da superfície externa da partícula até o interior da fase fluida.

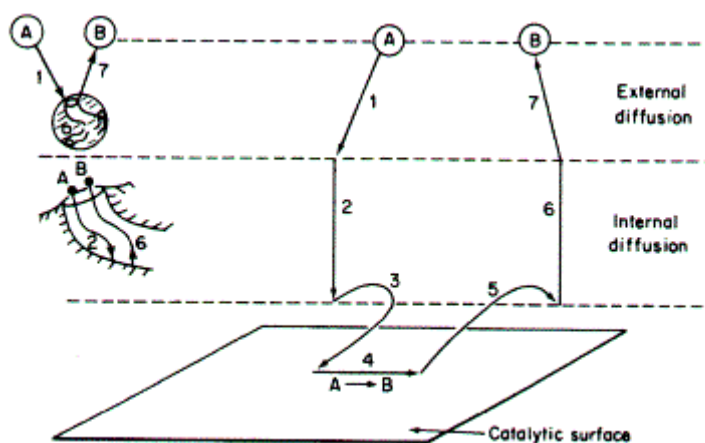


Figura 2.1 Etapas envolvidas em uma reação catalítica heterogênea (FOGLER, 2000)

2.2 REATORES CATALÍTICOS DE LEITO FIXO

A partir da descoberta e aplicação dos catalisadores sólidos aos processos químicos no começo do século XX, a indústria química cresceu e se diversificou. A maior parte destes processos catalíticos envolvendo reagentes gasosos emprega reatores de leito fixo (FROMENT; BISCHOFF, 1990). Na sua forma mais simples, um reator de leito fixo consiste em um tubo cilíndrico preenchido de forma compacta e imóvel por partículas de catalisador e o reagente em fase gasosa escoia através deste meio poroso, como mostrado na Figura 2.2. Esse reator pode ser considerado como um dos mais importantes equipamentos da indústria química, devido ao número de reatores deste tipo nela empregado e ao alto valor econômico dos materiais por ele produzidos (MORAIS, 2004).

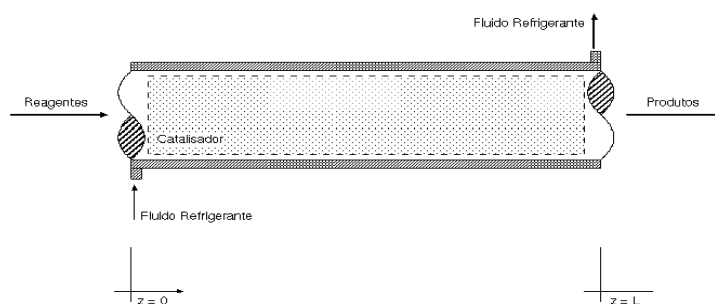


Figura 2.2 Esquema de um reator catalítico de leito fixo (MORAIS, 2004)

As dificuldades encontradas no emprego de reatores de leito fixo referem-se principalmente à transferência de calor. Isto se deve ao fato de que a taxa de geração de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator. Em reações exotérmicas a taxa de reação pode ser relativamente maior na entrada do reator devido a maior concentração de reagentes nesta região, logo a temperatura do reator tende a elevar-se rapidamente a um valor máximo, sendo o ponto do leito onde isto acontece é denominado de ponto quente (“hot spot”). Em reatores não adiabáticos, com reações exotérmicas, a temperatura no eixo do leito pode ser muito diferente da que ocorre na parede, o que tende a aumentar a taxa de reação local e intensificar cada vez mais esta diferença até o esgotamento local dos reagentes (MORAIS, 2004). A Figura 2.3 apresenta para uma reação exotérmica, os tipos de transporte térmico e mássico que ocorrem quando o reator é resfriado pelas paredes.

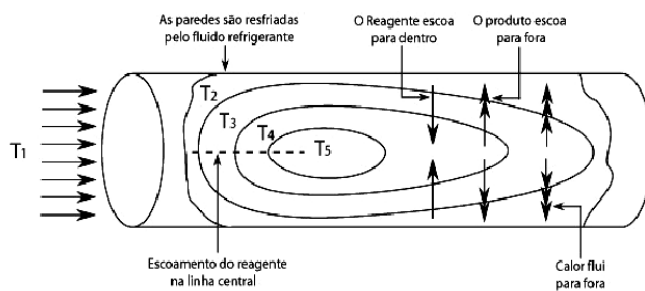


Figura 2.3 Perfis de temperatura em um reator catalítico de leito fixo para uma reação exotérmica e transportes de calor e massa associados (Reproduzida de MORAIS, 2004)

Alguns artifícios para superar estas dificuldades são conhecidos, um deles é o emprego de reatores multitubulares tal como aquele mostrado na Figura 2.4, sendo apenas uma das formas de modificar apropriadamente a configuração do leito. Também o uso de diluentes inertes na alimentação, assim como a diluição do catalisador com material sólido inerte, permite reduzir os efeitos térmicos da reação. O controle da temperatura do refrigerante externo e a divisão do leito em seções independentes permitem também controlar finamente a temperatura interna do reator (DOMINGUES, 1992; MACIEL FILHO; DOMINGUES, 1992).

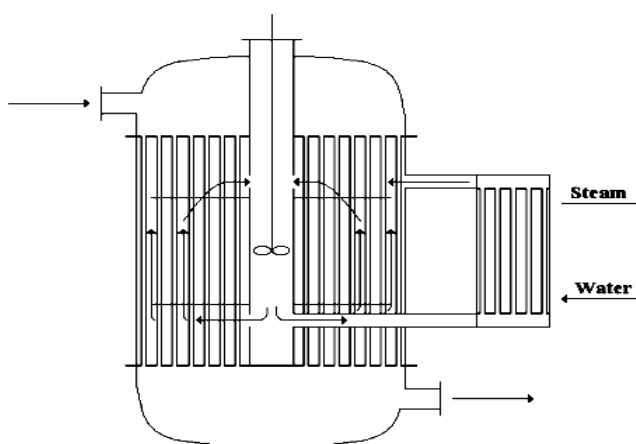


Figura 2.4 Esquema simplificado de um reator multitubular industrial (McGREAVY; MACIEL FILHO, 1988)

Segundo Hill (1977), como as reações envolvidas na produção de anidrido ftálico são altamente exotérmicas e muito rápidas, a prática convencional para o projeto de reatores de leito fixo para este processo tem sido baseada no uso de reatores multitubulares para assegurar uma boa transferência de calor e um bom controle de temperatura, sendo indispensáveis para se garantir uma boa seletividade no processo. A Figura 2.5 mostra um reator multitubular para a síntese do anidrido ftálico a partir da oxidação do *o*-xileno (SUTER, 1972).

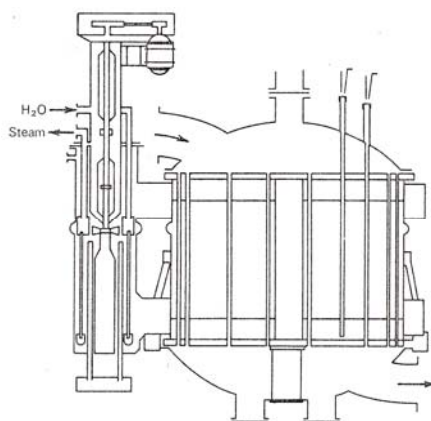


Figura 2.5 Reator multitubular para a síntese de anidrido ftálico a partir da oxidação do *o*-xileno (SUTER, 1972)

2.2.1 Fenômenos de transferência de calor e massa

O estudo dos fenômenos de transferência de calor e massa em reatores de leito fixo envolve processos relativos às interações fluido-partícula. Uma reação química catalisada por um sólido ocorre através da interação entre um substrato sólido e moléculas de reagente em uma fase fluida e, para uma utilização efetiva do catalisador, deve-se garantir que moléculas de reagente sejam fornecidas e moléculas de produtos sejam removidas continuamente da superfície externa da partícula catalítica. Além do mais, deve ser estabelecido o equilíbrio químico no fluido adjacente à superfície do sólido assim como devem ser praticadas condições operacionais de forma a priorizar a reação desejada. O transporte de reagentes através do fluido até a superfície externa do catalisador requer uma força-motriz, ou seja, uma diferença de concentração. Esta diferença de concentração depende fundamentalmente das características do escoamento próximo da superfície, das propriedades físicas do fluido e da taxa intrínseca da reação química no catalisador. Assim sendo, esta diferença de concentração é função do coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a superfície e da constante da taxa para a reação catalítica. A concentração do reagente é menor na superfície do que na fase fluida e, assim, a taxa observada é menor do que a taxa intrínseca avaliada na concentração do reagente na fase fluida. As mesmas razões sugerem que haverá uma diferença de temperatura entre o fluido e a superfície do catalisador. Sua magnitude depende essencialmente do coeficiente de transferência de calor entre o fluido e a superfície do catalisador, da constante da taxa e do calor de reação. Se a reação é endotérmica, a temperatura da superfície do catalisador será menor do que na fase fluida, e a taxa observada será menor do que a correspondente na temperatura da fase fluida. Por outro lado, se a reação for exotérmica, a temperatura da superfície do catalisador será maior do que na fase fluida. A

taxa global poderá ser maior ou menor do que a correspondente às condições na fase fluida, sendo aumentada como resultado da elevação da temperatura e reduzida devido à diminuição na concentração dos reagentes (SMITH, 1981).

2.2.2 Processos de transferência de massa no interior de sólidos porosos

Catalisadores sólidos porosos, usados para reações catalíticas gasosas, possuem áreas superficiais de dezenas a centenas de metros quadrados por grama. Esta enorme área superficial resulta principalmente da fina interconexão porosa na partícula de catalisador. Se uma reação química é muito rápida, ela procede apenas na superfície externa da partícula. Se, entretanto, a reação é muito lenta, o gás reagente pode difundir-se profundamente nos poros da partícula, mesmo até ao seu centro, e a reação química ocorre uniformemente em qualquer local da partícula de catalisador (WAKAO; KAGUEI, 1982).

Hill (1977) enfatiza que, devido à natureza extremamente complexa da geometria dos poros e à existência de diferentes fenômenos moleculares, é usual caracterizar os processos de transferência de massa em termos de uma "difusividade efetiva", a qual pode ser calculada assumindo-se algum tipo de modelo realístico para a geometria dos poros. A indicação de quanto da área superficial interna do catalisador está sendo utilizada em uma dada reação, é feita através de um fator de efetividade. Segundo Wakao e Kaguei (1982), o fator de efetividade não depende apenas da taxa intrínseca da reação química, mas também das taxas dos processos difusivos. Quando a reação ocorre apenas na superfície externa, o fator de efetividade do catalisador é baixo, enquanto que, se os poros internos são utilizados, a efetividade para a reação química é elevada (FOGLER, 2000).

2.2.3 Processos externos de transferência de massa

Um dos parâmetros importantes necessários no projeto de reatores de leito fixo é o coeficiente de transferência de massa entre a partícula e o fluido. Segundo Wakao e Kaguei (1982), quando ocorre transferência de massa entre um fluido escoando em um leito fixo e a superfície de uma partícula sobre a qual a concentração das espécies é constante, a resistência à transferência de massa é considerada estar no lado do fluido. Também, conforme apontado por Smith (1981), nas regiões próximas à superfície externa da partícula, e em particular próximo aos pontos de contato entre as partículas, a velocidade do fluido é pequena e, nestas regiões, a transferência de massa e de calor entre o fluido e a superfície do catalisador ocorrerá primeiramente por difusão, ao passo que, fora destas regiões, um mecanismo convectivo será dominante.

Devido à complexidade das características do escoamento ao redor de uma partícula de catalisador individual suspensa na corrente fluida, com a presença de interações entre as partículas e entre elementos de fluido, com variações nas propriedades físicas do fluido, as taxas de transporte são normalmente definidas em termos de coeficientes de transferência de massa e de calor médios. De acordo com Hill (1977) e Smith (1981), os erros decorrentes da utilização de coeficientes médios não são tão sérios quanto se espera, uma vez que as correlações para estes coeficientes são baseadas em dados experimentais de leitos de partículas, ou seja, os resultados experimentais são, em geral para valores médios desses coeficientes.

2.2.4 Fenômenos de dispersão

Os processos de transferência de calor e massa podem ainda ser tratados levando-se em consideração os fenômenos de dispersão axial e radial. De acordo com Wakao e Kaguei (1982 apud MORAIS, 2004), a dispersão propriamente dita é um fenômeno hidrodinâmico que ocorre quando o fluido está escoando no espaço intersticial do leito, e deverá ser independente daquilo que está ocorrendo no interior da partícula (no caso de válida a hipótese de simetria radial de concentração intra-partícula). Do ponto de vista da modelagem de reatores de leito fixo, a dispersão axial somente tem sido considerada em modelos unidimensionais, porém, pode se ressaltar que o efeito da dispersão axial é considerado desprezível para a maioria dos reatores encontrados na prática industrial (FROMENT; BISCHOFF, 1990; HILL, 1977).

Segundo Hill (1977 apud MORAIS, 2004), em reatores de leito fixo, a dispersão radial resulta não apenas de uma difusão molecular ordinária e da turbulência, as quais também existem em leitos sem empacotamento, mas também devido à mistura e a deflexões laterais, que surgem como efeito da presença das partículas de catalisador, e que estes efeitos constituem as contribuições predominantes ao transporte radial, com números de Reynolds normalmente empregados em reatores comerciais.

2.2.5 Transferência de calor em reatores catalíticos de leito fixo

De uma maneira geral, conforme reportado por Dixon (1985a), os principais efeitos de transferência de calor em reatores de leito fixo podem ser representados por coeficientes de condução e de convecção. Segundo o autor, o leito pode essencialmente ser dividido em uma fase de mistura (fluido escoando) e uma fase de condução (sólido mais fluido estagnado). Desta forma, são discriminados dois coeficientes axiais e dois radiais de condutividade

térmica, um para cada fase. A transferência de calor entre as fases pode ser representada por um único coeficiente convectivo e, nas proximidades da parede do reator, são definidos dois coeficientes convectivos, uma para cada fase. Os reatores catalíticos de leito fixo são freqüentemente representados por modelos contínuos, os quais podem ser unidimensionais ou bidimensionais, dependendo se os perfis radiais de temperatura são importantes, e podem explicitamente incluir ambas as fases (heterogêneo) ou apenas uma única fase pseudo-homogênea. Os processos de transporte de calor são incluídos nos modelos bidimensionais sob a forma da condutividade térmica axial e radial além de um coeficiente de transferência de calor na parede. O modelo unidimensional agrega todas as resistências radiais em um único coeficiente global de transferência de calor. Conforme aumenta o nível de complexidade dos modelos, o número de parâmetros de transferência de calor necessários para descrever o sistema também aumenta (MORAIS, 2004).

2.3 ASPECTOS RELATIVOS À MODELAGEM DE REATORES DE LEITO FIXO

O desenvolvimento nos recentes anos da “Engenharia das Reações Químicas” como disciplina reconhecida e o aumento das possibilidades dos computadores, tem levado a uma extensiva exploração do desempenho e projeto do reator tanto no estado estacionário quanto no estado não estacionário. Os modelos atuais variam desde modelos muito simples, manuseados antes mesmo de 1960, até alguns modelos muito sofisticados desenvolvidos nos últimos anos.

A modelagem de reatores de leito fixo depende em primeiro lugar do processo, isto é, do esquema de reação e sua sensibilidade à perturbações nas condições operacionais. De igual importância, entretanto, é o grau de precisão com o qual os parâmetros cinéticos e de transporte são conhecidos. A Tabela 2.3 (FROMENT; BISCHOFF, 1990) apresenta os diversos aspectos a serem tratados no projeto e modelagem de reatores de leito fixo. Ela relaciona os aspectos em microescala àqueles em macroescala. A modelagem da macroescala, a qual corresponde à modelagem do reator, é principalmente determinada pela hidrodinâmica.

Para estabelecer um melhor aprofundamento nos modelos, uma classificação é apresentada na Tabela 2.4 (FROMENT; BISCHOFF, 1990) na qual os modelos foram agrupados em duas grandes categorias: pseudo-homogêneos e heterogêneos. Os modelos pseudo-homogêneos não levam em conta explicitamente a presença do catalisador, em contraste com os modelos heterogêneos, os quais consideram equações de conservação separadas para o fluido e o catalisador. Dentro de cada categoria, os modelos são classificados em uma ordem crescente de complexidade. O modelo básico, usado em muitos estudos, é o modelo pseudo-homogêneo unidimensional, o qual somente considera transporte por fluxo pistonado na direção axial. Algum tipo de mistura na direção axial deve ser superposta ao fluxo pistonado de modo a se levar em conta condições de fluxo não ideal. Se gradientes radiais tiverem que ser considerados, o modelo torna-se bidimensional. O modelo básico de categoria heterogênea considera também apenas o transporte por fluxo pistonado, mas faz distinção entre as condições no seio do fluido e aquelas na superfície do sólido. O próximo passo concernente à complexidade é levar em conta os gradientes dentro do catalisador.

Tabela 2.3 - Aspectos a serem tratados na modelagem de reatores de leito fixo

Microescala	Sítio Catalítico
	Partícula Catalítica
Macroescala	Reator
Cinética da Reação	
Interfacial $\Delta C, \Delta T ?$	Intraparticular $\Delta C, \Delta T ?$
Tipo de transferência de calor e massa convectiva	
• Fluxo pistonado (“Plug flow”)? • + dispersão axial ou radial? • Velocidade não uniforme + dispersão radial?	

Tabela 2.4 - Classificação dos modelos matemáticos para um reator catalítico de leito fixo

	Modelos Pseudo-homogêneos $T=T_s, C=C_s$	Modelos Heterogêneos $T \neq T_s, C \neq C_s$
Unidimensional	• básico, ideal • + mistura axial	• + gradientes interfaciais • + gradientes intraparticular
Bidimensional	• + mistura radial	• + mistura radial

2.3.1 Cinética da oxidação do *o*-xileno a anidrido ftálico sobre catalisadores de V_2O_5/TiO_2

A cinética da oxidação de *o*-xileno a anidrido ftálico tem sido estudada por vários autores e modelos de diferentes complexidades têm sido propostos. A modelagem tem sido feita primariamente com base no mecanismo de Mars e van Krevelen e no modelo de adsorção em estado estacionário (SSAM-*Stade State Adsorption Model*) (DIAS et al., 1996b).

Segundo Mongkhonsi e Kershenbaum (1998), o mecanismo de reação mais largamente aceito é o mecanismo redox, proposto por Mars e van Krevelen no qual o hidrocarboneto reduz o catalisador e este é re-oxidado pelo oxigênio na alimentação. O

modelo redox prediz uma taxa de reação de ordem zero com respeito ao hidrocarboneto para concentrações de hidrocarboneto altas (i.e. >1 mol%).

Herten e Froment (1968), estudando a oxidação de *o*-xileno sobre um catalisador de V_2O_5 , mostraram que a taxa de conversão de xileno é igualmente bem descrita por uma equação do tipo lei de potência e pela equação de Mars e van Krevelen.

Calderbank et al. (1977) estudaram a cinética da oxidação ao ar do *o*-xileno a anidrido ftálico sobre vários catalisadores comerciais de V_2O_5/TiO_2 e verificaram que em menores concentrações dos reagentes, a taxa de conversão do *o*-xileno foi proporcional a sua concentração e que no intervalo 613-713 K, as taxas foram praticamente independentes da pressão parcial de oxigênio mas tornaram-se crescentes com o aumento da temperatura. Em mais altas temperaturas e mais altas concentrações de xileno, a reação tendeu a ordem zero com respeito ao xileno e a primeira ordem com respeito ao oxigênio. Eles também usaram o modelo cinético redox em um estudo de um reator tubular, considerando uma rede de reações onde o *o*-xileno e o anidrido ftálico foram as únicas fontes de CO_2 , e o anidrido ftálico poderia resultar diretamente do *o*-xileno ou da sequência *o*-xileno $\rightarrow$ *o*-tolualdeído $\rightarrow$ ftalido $\rightarrow$ anidrido ftálico. Uma rede de reações similar, onde a oxidação total do anidrido ftálico foi suprimida, foi subsequentemente desenvolvida e os perfis de temperatura e concentração ao longo do reator foram calculados e comparados com dados experimentais (CHANDRASEKHARAN; CALDERBRANK, 1979).

Uma característica essencial da cinética proposta por Calderbank et al. (1977) é o reconhecimento do papel do ftalido (PH), um importante produto indesejado, o qual sempre acompanha a oxidação de *o*-xileno (*o*-XL) e determina a qualidade do anidrido ftálico (PA) puro. A rede de reações sugerida por Calderbank et al. (1977) é mostrada na Figura 2.6.

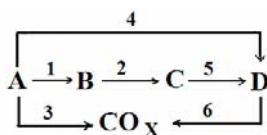


Figura 2.6 Mecanismo proposto por Calderbank et al. (1977) para a reação de oxidação do *o*-xileno a anidrido ftálico

onde A, B, C e D são *o*-XL, *o*-tolualdeído (*o*-TA), PH e PA, respectivamente. Os autores afirmam que a oxidação de PA a CO_x é insignificante e pode ser negligenciada. As equações cinéticas por estágios expressas em pressões parciais após negligenciar o estágio 6 são as seguintes:

$$r_{p,1} = K_1 \cdot \alpha \cdot P_A$$

$$r_{p,2} = K_2 \cdot \alpha \cdot P_B$$

$$r_{p,3} = K_3 \cdot \alpha \cdot P_A$$

$$r_{p,4} = K_4 \cdot \alpha \cdot P_A$$

$$r_{p,5} = K_5 \cdot \alpha \cdot P_C$$

$$\alpha = \frac{K_C \cdot P_{ox}}{K_C \cdot P_{ox} + (K_1 + 6,5 \cdot K_3 + 3 \cdot K_4) \cdot P_A + K_2 \cdot P_B + K_5 \cdot P_C}$$

onde o valor de $K_C P_{ox}$ com ar em pressão atmosférica é $0,722 \times 10^{-5}$ kmol/(kg.s).

Uma rede de reações série-paralelo mais complexa foi depois proposta por Skrzypek et al. (1985), mas, o modelo redox não foi considerado adequado para uma completa descrição do sistema. Foi preferido o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, no qual a reação na superfície entre *o*-xileno e oxigênio, quimicamente adsorvidos em centros ativos separados, foi o passo limitante com as equações de velocidade obtidas estando em boa concordância com os resultados experimentais.

O modelo de adsorção em estado estacionário (SSAM), matematicamente equivalente a aquele proposto por Mars e van Krevelen, tem também sido reportado fornecer uma boa descrição da cinética de oxidação de *o*-xileno sobre catalisadores suportado em sílica (DIAS et al., 1996).

Métodos estatísticos têm sido usados no estudo da rede de reações. Boag et al. (1978) descreveram a aplicação de um método estatístico multiresposta para a oxidação de *o*-xileno catalisada por V_2O_5 em um reator com recirculação. Uma rede de reações série-paralelo foi proposta, sendo identificado seus passos significantes. Um tratamento matemático similar foi realizado por McLean et al. (1980), os quais para melhorar a precisão das constantes de velocidade associadas com os passos secundário e terciário da rede de reações, também usaram alimentações do reator mistas, consistindo de misturas de *o*-xileno, *o*-tolualdeído e oxigênio.

Pant e Chanda (1976) estudaram a cinética da reação sobre catalisador de V_2O_5 no intervalo 723-790 K, usando um reator contínuo de tanque agitado. O padrão de distribuição de produto sugeriu um esquema de reações paralelas no qual, anidrido ftálico, anidrido maleico e dióxido de carbono foram formados a partir de *o*-xileno por rotas paralelas. A reação foi bem representada assumindo ela ser de primeira ordem em relação a *o*-xileno e oxigênio, e aplicando o modelo redox.

Estudos publicados por Wainwright e Hoffman (1977a, 1977b) foram também baseados no modelo redox. A análise da cinética de reação foi feita usando-se o mecanismo redox e foi testado uma rede de reações onde *o*-tolualdeído, ftalido e anidrido ftálico foram sequencialmente obtidos a partir de *o*-xileno, e os produtos da oxidação total foram obtidos somente a partir do *o*-xileno e *o*-tolualdeído. Entretanto, resultados têm mostrado que tal modelo não foi adequado para descrever todas as reações consideradas.

A modelagem matemática de resultados cinéticos em catálise heterogênea tem sido cuidadosamente analisada por Froment (1975). Para a oxidação de *o*-xileno, considerando a rede de reações proposta por Vanhove e Blanchard (1971), onde *o*-xileno é a única fonte de CO e CO₂, ele tem proposto várias equações de velocidade dependentes da pressão parcial do reagente e dos intermediários. Tais equações podem ser usadas no tratamento quantitativo de resultados cinéticos por meio dos métodos integral ou diferencial.

Papageorgiou et al. (1994) apresentaram um modelo cinético detalhado (modelo ORES) para a síntese de anidrido ftálico a partir de *o*-xileno catalisada por V₂O₅/TiO₂. O catalisador foi considerado ter sítios oxidado e reduzido. A rede de reações do modelo ORES foi depois estendida com a formação de produtos da oxidação total a partir do tolualdeído em adição àquela a partir do *o*-xileno (Figura 2.7). As taxas de consumo de *o*-xileno e produção dos produtos individuais são descritas pelas seguintes equações:

$$r_X = \frac{(k_1 + k_3) \cdot P_X \cdot P_{O_2}}{DEN}$$

$$r_T = \frac{k_1 \cdot P_X \cdot P_{O_2} - P_T \cdot (k_2 \sqrt{P_{O_2}} + (k_3 + k_6) \cdot P_{O_2})}{DEN}$$

$$r_P = \frac{(k_2 \cdot P_T - k_3 \cdot P_P) \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{DEN}$$

$$r_{PA} = \frac{k_3 \cdot P_T \cdot P_{O_2} + k_4 \cdot P_P \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{DEN}$$

$$r_C = \frac{(k_3 \cdot P_X + k_6 \cdot P_T) \cdot P_{O_2}}{DEN}$$

onde: $DEN = \left[1 - K_0 \cdot \sqrt{P_{O_2}} + K_A \cdot (P_X + P_T) \cdot \sqrt{P_{O_2}} + K_B \cdot (P_T + P_P + P_{PA}) \right]^2$

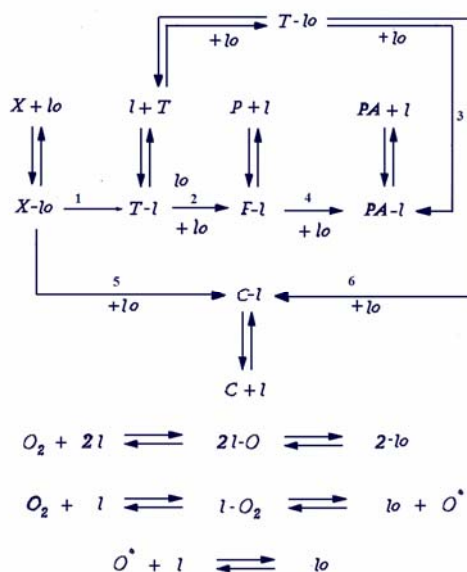


Figura 2.7 Esquema reacional da oxidação catalítica do *o*-xileno

A partir das equações de taxa do modelo ORES verificou-se que a conversão de *o*-xileno aumenta com a pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}), mas, a seletividade a anidrido ftálico (igual a r_{PA}/r_X) decresce com P_{O_2} . A adição da combustão do tolualdeído (passo 6) na rede de reações melhorou a validade do modelo ORES e melhor explicou o aumento da seletividade a produtos de combustão com a conversão e com P_{O_2} .

A oxidação de intermediários da reação tem sido também realizada. Lyubarskii et al. (1973) estudaram a cinética da oxidação do *o*-tolualdeído e anidrido ftálico sobre catalisadores de V_2O_5 nos intervalos de temperatura 713-773 K e 663-733 K, respectivamente. A oxidação de anidrido ftálico produziu somente anidrido maleico e produtos de oxidação total, sendo proposto um esquema série-paralelo enquanto que para o *o*-tolualdeído, um esquema paralelo foi considerado.

Dias et al. (1996) fizeram um estudo detalhado da oxidação do *o*-xileno que incluiu experimentos realizados em menores temperaturas e tempos de contato mais curtos, permitindo a análise da formação de resíduo, freqüentemente mencionado mas nunca considerado na modelagem matemática da reação. Para a oxidação do *o*-xileno, a modelagem matemática dos resultados foi facilitada através da informação obtida a partir de prévio estudo quantitativo da oxidação do *o*-tolualdeído (um intermediário na oxidação de *o*-xileno). Redes “rake” completas, levando a um conhecimento adicional da importância relativa dos diferentes passos de reação, foram propostas para ambas as reações: oxidação do *o*-tolualdeído e oxidação do *o*-xileno. A rede de reações para a oxidação do *o*-tolualdeído é menos complicada, com menos espécies e menos passos de reação envolvidos. Portanto, sua

modelagem matemática foi realizada primeiro, esperando que a informação obtida pudesse ser usada na análise da oxidação de *o*-xileno de modo a facilitar a estimativa dos parâmetros cinéticos. O esquema de reação proposto para a oxidação do *o*-tolualdeído é mostrado na Figura 2.8. Ele consiste de um mecanismo “rake” compreendendo uma série de espécies adsorvidas intermediárias (T' , P' , PA' e R') que produzem os produtos observados (anidrido ftálico (PA), ftalido (P), CO_2 e resíduo (R)). O resíduo não atua como precursor de produtos da oxidação seletiva, podendo residir na superfície do catalisador ou dessorver e condensar nas partes resfriadas do sistema. Várias rotas para a formação de CO_2 têm sido consideradas. Com base no esquema mostrado na Figura 2.8, as seguintes equações de velocidade podem ser escritas:

$$r_p = K_d \cdot \Theta_{P'} - K_c \cdot P_p$$

$$r_{PA} = K_f \cdot \Theta_{PA'} - K_e \cdot P_{PA}$$

$$r_R = K_h \cdot \Theta_{R'} - k_g \cdot P_R$$

$$r_{CO_2} = k_5 \cdot \Theta_{T'} + k_8 \cdot \Theta_{P'} + k_9 \cdot \Theta_{PA'} + k_{10} \cdot \Theta_{R'}$$

$$(-r_T) = K_a \cdot P_T - K_b \cdot \Theta_{T'}$$

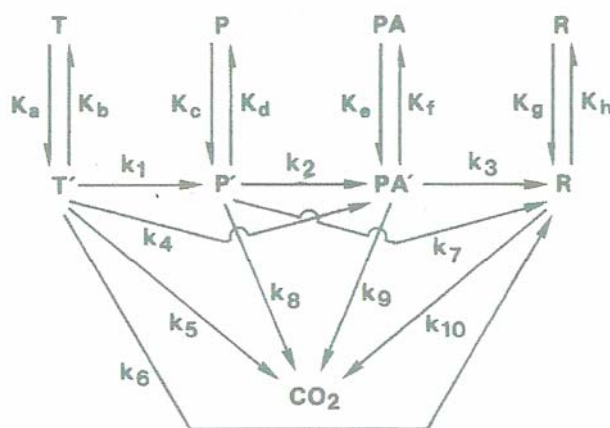


Figura 2.8 Esquema de oxidação do *o*-tolualdeído

Equações de balanço de massa para cada espécie adsorvida levam as expressões que relacionam $\Theta_{T'}$, $\Theta_{P'}$, $\Theta_{PA'}$ e $\Theta_{R'}$ a P_T , P_P , P_{PA} e P_R .

O esquema de reação considerado para oxidação do *o*-xileno é mostrado na Figura 2.9. Neste caso, *o*-tolualdeído, ftalido, anidrido ftálico, CO_2 e o resíduo foram obtidos como produtos da reação. A partir dos resultados obtidos para a oxidação do *o*-tolualdeído, passos 3, 4 e 7 foram suprimidos e as seguintes equações de velocidade podem ser escritas:

$$r_T = K_b \cdot \Theta_{T'} - K_a \cdot P_T$$

$$r_P = K_d \cdot \Theta_{P'} - K_c \cdot P_P$$

$$r_{PA} = K_f \cdot \Theta_{PA'} - K_e \cdot P_{PA}$$

$$r_R = K_h \cdot \Theta_{R'} - K_g \cdot P_R$$

$$r_{CO_2} = k_{14} \cdot \Theta_{X'} + k_5 \cdot \Theta_{T'} + k_8 \cdot \Theta_{P'} + k_9 \cdot \Theta_{PA'} + k_{10} \cdot \Theta_{R'}$$

$$(-r_T) = K_i \cdot P_X - k_j \cdot \Theta_{X'}$$

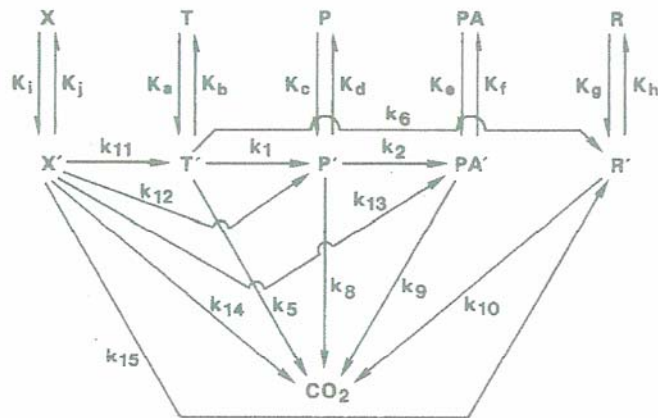
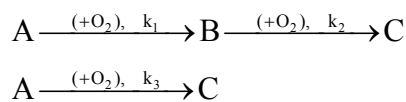


Figura 2.9 Esquema de oxidação do *o*-xileno

Usando um procedimento similar àquele empregado para a oxidação do *o*-tolualdeído, obtêm-se expressões relacionando $\Theta_{T'}$, $\Theta_{P'}$, $\Theta_{PA'}$, $\Theta_{R'}$ e $\Theta_{X'}$ a P_T , P_P , P_{PA} , P_R e P_X .

Froment e Bischoff (1990) simulando um reator multi-tubular para a oxidação catalítica de *o*-xileno considerou o seguinte esquema para a reação:



onde A representa o *o*-xileno, B o anidrido ftálico e C a mistura $CO_2 + CO$.

Segundo Froment e Bischoff (1990) este modelo de reação é bastante representativo da oxidação ao ar de *o*-xileno a anidrido ftálico sobre catalisadores de V_2O_5 . Devido ao excesso de oxigênio, as equações de velocidade foram consideradas serem de pseudo-primeira ordem, de modo que à pressão atmosférica as seguintes equações foram apresentadas:

$$r_A = (k_1 + k_3) \cdot y_{A0} \cdot y_{O2} \cdot (1 - X_A)$$

$$r_B = y_{A0} \cdot y_{O2} \cdot [k_1 \cdot (1 - X_A) - k_2 \cdot X_B]$$

$$r_C = y_{A0} \cdot y_{O2} \cdot [k_2 \cdot X_B + k_3 \cdot (1 - X_A)]$$

onde y_0 representa a fração molar do oxigênio, X_A é a conversão total de *o*-xileno, X_B é a conversão de *o*-xileno em anidrido ftálico e X_C é a conversão em CO e CO₂.

Pirkle e Wachs (1987), estudando uma estratégia de diluição da atividade do leito catalítico para evitar o aumento abrupto de temperatura no reator na oxidação do *o*-xileno a anidrido ftálico, utilizaram o esquema de reações proposto por Froment e Bischoff (1990), sendo as taxas das reações individuais dadas por:

$$r_1 = k_1 \cdot P_A \cdot P_O$$

$$r_2 = k_2 \cdot P_B \cdot P_O$$

$$r_3 = k_3 \cdot P_A \cdot P_O$$

Pirkle e Wachs (1987) justificaram a adoção do citado mecanismo devido ao fato de ele ter sido usado em vários outros estudos de diluição de leitos catalíticos.

Lima e Luporini (2006), simulando a dinâmica de um reator de leito fixo para a produção de anidrido ftálico, adotaram o esquema triangular simplificado de Froment e Bischoff (1990) para as reações em série-paralelo conforme mostrado na Figura 2.10.

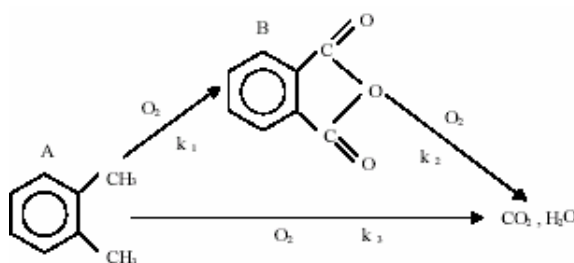


Figura 2.10 Esquema triangular simplificado para a oxidação catalítica do *o*-xileno a anidrido ftálico (LIMA; LUPORINI, 2006)

Observa-se que no esquema de reações apresentado por Lima e Luporini (2006), um dos produtos da oxidação total do *o*-xileno é o vapor d'água, o qual tem sido reportado na literatura como sendo inibidor de várias reações catalíticas heterogêneas (PEREIRA, 1996). Entretanto, para a reação de oxidação do *o*-xileno a anidrido ftálico, não foram encontrados relatos na literatura de ocorrência dessa inibição.

2.4 ESTRATÉGIAS DE DILUIÇÃO DO LEITO CATALÍTICO

Em reatores de leito fixo com reações exotérmicas, uma das maiores preocupações na operação é o descontrole da temperatura, podendo surgir pontos quentes acentuados. Para prevenir este problema, alguns autores têm proposto algumas estratégias de diluição do leito catalítico visando atenuar os efeitos térmicos das reações.

Calderbank et al. (1968, 1969), estudando a reação de oxidação de *o*-xileno a anidrido ftálico, em um reator de leito fixo, propuseram uma estratégia de diluição do leito catalítico baseada em um modelo de arranjos tetraédricos de partículas inertes e ativas. Posteriormente surgiram outros trabalhos como o de Adler et al. (1972) e Narsinham (1976) que utilizaram a diluição do leito como um meio de estabilizar um perfil ótimo de temperatura.

Pirkle e Wachs (1987) utilizando um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo com dispersão axial, estudaram os efeitos da temperatura de entrada e do fluido refrigerante, e concentração dos reagentes sobre o desempenho do reator com leito de atividade catalítica uniforme e com perfis de atividade. Concluíram, a partir das simulações, que o reator com perfis de atividade, comparado ao reator com atividade catalítica uniforme, apresentou menor sensibilidade ao descontrole da temperatura, porém, na operação com perfis de atividade pode ocorrer a sensibilidade reversa, isto é, valores elevados de atividade na primeira seção podem conduzir a uma elevação de temperatura no início do reator enquanto que valores excessivamente baixos de atividade na primeira seção podem provocar uma pequena conversão na primeira parte do leito, porém um pico de temperatura na segunda seção.

Irani, Kulkarni e Doralswamy (1979) analisaram os efeitos da diluição do catalisador sobre o desempenho de um reator catalítico de leito fluidizado para um esquema de reações complexas de primeira ordem, baseado no modelo cinético de Kunii-Levenspiel, associado a um modelo de fluxo pistonado (“plug-flow”) para o reator.

Froment e Bischoff (1990) utilizaram um modelo bidimensional para estudar os efeitos da diluição do leito com material inerte em um reator de leito fixo e obtiveram resultados satisfatórios tais como aumento da seletividade, conversão e faixa de operabilidade do reator em comparação ao leito com atividade uniforme.

Na modelagem e simulação de reator de oxidação de etileno, Giudici (1990) concluiu que estratégias de diluição do catalisador parecem ser uma alternativa bastante promissora na ampliação da faixa de operabilidade do reator, possibilitando diminuir a sensibilidade paramétrica do mesmo. Dependendo da estratégia proposta é possível ocorrer sensibilidade reversa quanto a algumas variáveis, o que pode ser previsto através de simulação. É possível estudar a otimização da estratégia de diluição a fim de testá-la na prática.

Domingues (1992), modelando e simulando o processo de oxidação do etanol a acetaldeído, concluiu que o uso de diluentes inertes na alimentação, assim como a diluição do catalisador com material sólido inerte, permite reduzir os efeitos térmicos da reação. Relatou ainda que a diluição do leito poderia ser implantada, em princípio, variando-se a quantidade de sítios ativos dentro da partícula de catalisador.

Dias, Portela e Bond (1995, 1996) estudaram a influência da composição do catalisador, método de preparação, condições de operação na conversão e seletividade na oxidação do *o*-xileno a anidrido ftálico sobre catalisador de V_2O_5/TiO_2 , diluindo o leito catalítico com partículas inertes para evitar os efeitos térmicos adversos.

Papageorgiu e Froment (1996) usando um reator multitubular de leito fixo com catalisador de V_2O_5/TiO_2 , demonstraram como aumentar a seletividade a anidrido ftálico na oxidação do *o*-xileno explorando a dependência do desempenho do catalisador com as condições operacionais (temperatura e pressão parcial do oxigênio). No estudo, *o*-xileno é misturado com ar e alimentado aos tubos do reator, os quais possuem 3,0 m de comprimento e duas camadas de catalisador com diferentes atividades. A camada superior de catalisador apresenta uma baixa atividade de modo a evitar excessivos pontos quentes. A alta atividade da camada inferior de catalisador assegura conversões de 99 a 100%. Os autores colocaram ainda que a otimização do processo para um catalisador com certa atividade e seletividade tem sido focada no controle de temperatura ao longo do leito catalítico. Elevadas temperaturas favorecem a oxidação total e podem causar desativação permanente (NIKOLOV et al., 1987, 1991). Papageorgiu et al. (1994) reportaram que devido às propriedades redox do catalisador, a composição da fase gasosa e sua variação ao longo do leito são também de importância significativa na seletividade a anidrido ftálico.

2.5 IMPORTÂNCIA INDUSTRIAL DO ANIDRIDO FTÁLICO

De acordo com Shreve e Brink (1977), o anidrido ftálico tornou-se um dos mais importantes intermediários na indústria química. Possibilitou a instalação da indústria de corantes sendo usado para fabricar diretamente diversos corantes como a eosina, as rodaminas, a eritrosina, a quinolina amarela, a ftalocianina de cobre e a fenolftaleína, além de participar de uma das etapas da fabricação da antroquinona e dos derivados desta por um procedimento de condensação do tipo Friedel-Crafts. Entretanto, seu emprego expandiu-se muito além da produção de corantes sendo cerca de três quartos do seu consumo destinados à fabricação de plásticos e de plastificantes.

2.5.1 Aplicações

Dentre as aplicações apresentadas por Shreve e Brink (1977) as mais importantes são:

- Plastificantes - Os ésteres do anidrido ftálico, graças às suas excelentes características e desempenho, aliados ao baixo custo de produção, dominam o mercado dos plastificantes, principalmente na plastificação do cloreto de polivinila;

- Resinas poliésteres insaturadas - Estas resinas ocupam um lugar proeminente na fabricação de plásticos reforçados, vernizes para madeira, botões, etc. Obtêm-se geralmente pela condensação de ácidos dibásicos saturados e insaturados com glicóis; pela sucessiva copolimerização com agentes de reticulação transformam-se em produtos duros, não fundíveis e dotados de ótimas características gerais. O anidrido ftálico, devido ao seu baixo custo e às boas características de processabilidade que confere às resinas, é o ácido saturado mais empregado. Pode ser ainda utilizado sob a forma de éster etílico como agente de reticulação em substituição ao estireno, com as seguintes vantagens: menor volatilidade; maior tempo de conservação das resinas catalisadas e não catalisadas; menor contração durante a polimerização das resinas.

As resinas poliésteres insaturadas misturadas com dialil ftalato encontram aplicação na preparação de plásticos reforçados com fibra de vidro.

- Resinas alquídicas puras e modificadas - As resinas alquídicas, também empregadas na preparação de vernizes, são obtidas da condensação do anidrido ftálico com poliálcoois e com ácidos graxos superiores saturados ou insaturados (soja, rícino, coco, etc.). Estas resinas são solúveis em solventes comuns e dão filmes resistentes e flexíveis.

- Outras aplicações importantes - O anidrido ftálico é também usado na obtenção da antraquinona e seus derivados, ftalocianinas, fenolftaleína, fluorescina e outros corantes.

2.5.2 Descrição do processo de produção do anidrido ftálico

O processo de fabricação do anidrido ftálico é a oxidação catalítica controlada ao ar do *o*-xileno ou do naftaleno em reator de leito fixo. O processo utilizando o naftaleno e um catalisador conveniente foi desenvolvido por Gibbs e Conover. Neste processo também é necessário ter um equipamento eficiente para remover a grande quantidade de calor desprendida e manter a temperatura dentro de limites estreitos. Um dos dispositivos mais eficazes foi o patenteado por Downs, o qual está representado esquematicamente na Figura 2.11. É constituído por tubos de seção quadrada (para ser maior a razão entre a superfície e o volume), com o catalisador de V_2O_5 sobre um portador, imersos em mercúrio. A ebulição do mercúrio remove o calor da reação, e os vapores de mercúrio quentes pré-aquecem o vapor de naftaleno afluyente e passam para o condensador. No reator Downs a temperatura é controlada pela elevação ou abaixamento do ponto de ebulição do mercúrio mediante a elevação ou abaixamento da pressão de um gás inerte (nitrogênio) sobre o mercúrio fervente e sobre o sistema de condensação. Foram propostos também outros fluidos para a transferência de calor tais como água, enxofre, difenila, óxido de difenila, amálgamas de mercúrio e misturas de nitrato e nitrito. Os produtos da reação são rapidamente resfriados até cerca de 125°C (o ponto de orvalho aproximado do anidrido ftálico) e depois sublimados ou destilados.

Segundo Shreve e Brink (1977), modificações fundamentais foram feitas na fabricação do anidrido ftálico. A primeira foi a modificação da fonte de naftaleno devido a diminuição do suprimento originário do alcatrão do carvão foi suplementada pelo desenvolvimento de fontes mais puras de derivados do petróleo ou originárias da desmetilação de metilnaftalenos. A segunda modificação foi a utilização do catalisador V_2O_5 em leito fluidizado, em lugar do leito fixo usado há muito com sucesso. A terceira modificação foi o uso do *o*-xileno como matéria-prima. Uma quarta modificação foi o desenvolvimento de outros catalisadores, além do V_2O_5 capazes de atuar favoravelmente sobre o naftaleno e sobre o *o*-xileno. A quinta modificação foi adotada mais cedo, e envolve a remoção do grande calor de reação mediante um outro processo que não se baseia no calor latente de vaporização do mercúrio. Esta última modificação tornou possível o emprego de parte do calor de reação para gerar vapor d'água. Na Figura 2.12 estão ilustradas algumas destas modificações para o processo em leito fixo.

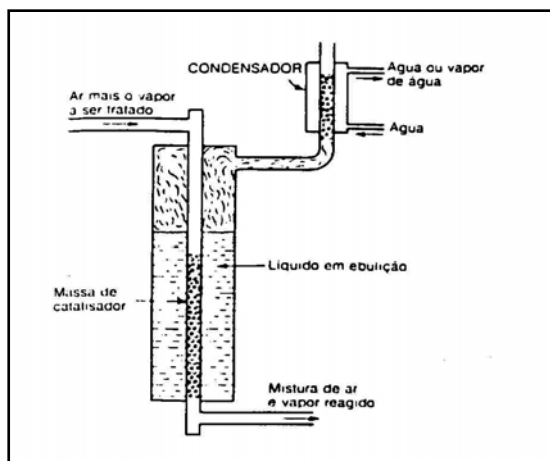


Figura 2.11 Equipamento para remoção do calor de reação através da ebulição de um líquido (SHREVE; BRINK, 1977).

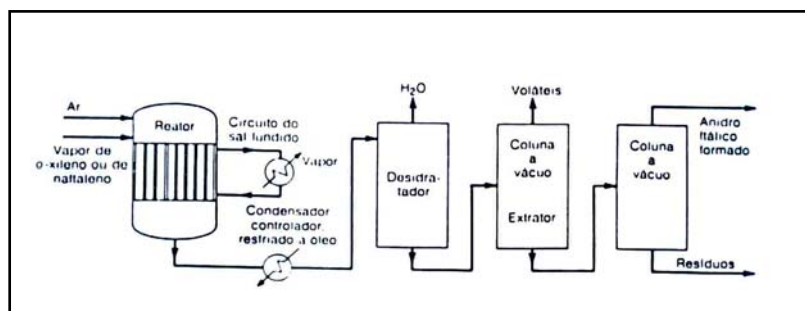


Figura 2.12 Obtenção do anidrido ftálico através da oxidação em leito fixo (SHREVE; BRINK, 1977).

O anidrido ftálico é produzido a partir da oxidação do *o*-xileno por uma reação de combustão parcial na presença de catalisador em reator de leito fixo. Em processos alemães o catalisador é o V_2O_5 (pentóxido de vanádio) suportado em SiO_2 (sílica gel), e a temperatura de operação está entre 335 - 415°C. Em processos americanos o catalisador utilizado é o V_2O_5 suportado em TiO_2 (dióxido de titânio) e a reação é conduzida à pressão próxima da atmosférica e no intervalo de temperatura entre 360 - 400°C, resultando em uma quase completa conversão do *o*-xileno e seletividade a anidrido ftálico de 70 - 75%. O controle ótimo da temperatura no processo é conseguido por meio de circulação de salmoura na carcaça do reator e através de estratégias de diluição da atividade catalítica.

A oxidação do *o*-xileno, além de produzir o anidrido ftálico produz *o*-tolualdeído, ácido *o*-toluico, ftálico, anidrido maleico e óxidos carbônicos como subprodutos. Estudos publicados mostram que o anidrido ftálico é formado por um complexo esquema de reações série-paralelo incluindo *o*-tolualdeído e ftálico como intermediários. Dias et al. (1995), utilizando técnicas cromatográficas, detectaram que em baixas temperaturas (faixa de 317 a

337°C) parte do reagente alimentado ao sistema não é convertido em produto desejado sendo isto atribuído à formação de alcatrão e polímeros de baixa volatilidade.

Diversos estudos têm procurado estabelecer uma carga ótima de V_2O_5 sobre catalisadores de V_2O_5/TiO_2 . Entretanto, há até agora algumas discrepâncias entre os resultados destas pesquisas. Bond e Brückman (1981) prepararam catalisadores fixando quimicamente a fase V_2O_5 à TiO_2 hidroxilada por meio de $VOCl_3$ em benzeno. O melhor desempenho foi obtido com cargas de V_2O_5 no intervalo de 0,9 a 1,4 p/p de V_2O_5 . A atividade e a seletividade à anidrido ftálico melhoraram bastante com o aumento da quantidade de V_2O_5 até um limite de 1,4 p/p de V_2O_5 . Catalisadores preparados pela reação entre grupos hidroxila sobre a superfície do TiO_2 e vapor de $VOCl_3$, contendo 1,7 p/p de V_2O_5 , também atuou bem na oxidação do *o*-xileno.

Gasior et al. (1984) preparam catalisadores de V_2O_5/TiO_2 pela deposição sobre titânio de diferentes quantidades de V_2O_5 , usando $(NH_4)_2V_6O_{16}$ como precursor. Eles concluíram que para baixas temperaturas de reação (310°C), a seletividade a produtos C_8 diminui no intervalo de concentração de 0,8 a 2,5 mol% de V_2O_5 e permanece praticamente constante para cargas de V_2O_5 acima deste intervalo. Na temperatura de 350°C, para um conteúdo de V_2O_5 de 1,2 mol%, após um aumento inicial, um alto valor constante de conversão foi atingido. A seletividade a produtos da oxidação parcial não mudou significativamente para conteúdos de V_2O_5 na faixa de 1,2 a 20 mol %, mas diminuiu para quantidades acima deste valor.

De acordo com Wachs et al. (1985), duas diferentes espécies de vanádio estão presentes em catalisadores de V_2O_5/TiO_2 ; estes são uma superfície da espécie VO_x coordenado ao suporte de TiO_2 e cristal de V_2O_5 . O VO_x é o sítio ativo para a oxidação do *o*-xileno a anidrido ftálico e mostra mais elevada atividade e seletividade que V_2O_5 cristalino. Portanto, moderadas quantidades de V_2O_5 cristalino, que apresentam baixa área superficial efetiva e pobre atividade catalítica, não afetam significativamente a performance catalítica de catalisadores V_2O_5/TiO_2 .

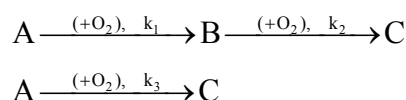
Nobbenhuis et al. (1992) preparam V_2O_5/TiO_2 evaporando uma suspensão de V_2O_5/TiO_2 /água/formamida e investigaram seu comportamento para oxidação do *o*-xileno usando um reator com recirculação externa de produto. Eles verificaram em baixas temperaturas, intervalo de 300 a 390°C, uma diminuição na atividade e seletividade a anidrido ftálico quando do aumento da carga de V_2O_5 . Nesta faixa de temperatura, a seletividade a produto da oxidação total aumentou com a quantidade de V_2O_5 , mas em altas temperaturas, os catalisadores apresentaram comportamento oposto.

Como as reações envolvidas na produção de anidrido ftálico são altamente exotérmicas e muito rápidas, a prática convencional para o projeto de reatores de leito fixo para este processo tem sido baseada no uso de reatores multitubulares para assegurar uma boa transferência de calor e um bom controle de temperatura (HILL, 1977). Estes requisitos são indispensáveis para se garantir uma boa seletividade no processo. Frequentemente mil ou mais tubos de diâmetro pequeno podem ser imersos em um meio líquido para efetuar a troca de calor visando alcançar os resultados desejados. Uma análise completa irá requerer um estudo dos efeitos do diâmetro do tubo sobre o desempenho do sistema, mas, preliminarmente cálculos de projeto são realizados considerando um diâmetro de duas polegadas. Início de significativas reações de craqueamento ocorre a partir de uma temperatura de aproximadamente 673K e assim, o sistema não deverá apresentar algum ponto quente que exceda esta temperatura. A necessidade de evitar a potencialidade de condições explosivas requer que a porcentagem molar de *o*-xileno na alimentação seja mantida abaixo de 1%. Sugere-se que cálculos preliminares de projeto sejam baseados em uma composição de alimentação de 0,75 mol % de *o*-xileno e o restante de ar (HILL, 1977). A maioria dos reatores multitubulares comerciais são equipados com a necessária capacidade de resfriamento, através do uso de sais fundidos que circula em torno dos tubos e então para o trocador externo que pode ser usado para geração de vapor a alta pressão. Assume-se que o equipamento de transferência de calor seja tal que não haja incremento substancial na temperatura do fluido refrigerante ao longo do sistema, e que altas velocidades mássicas devem ser empregadas dentro dos tubos do reator para minimizar limitações de transferência de calor e massa sobre as taxas de reação catalítica (HILL, 1977).

3 METODOLOGIA

3.1 MODELAGEM CINÉTICA

Para a modelagem do sistema reacional foi necessário considerar a competição entre a oxidação parcial, que leva à produção de anidrido ftálico, e a oxidação total, que causa efeitos de calor extremamente acentuados, conforme o seguinte esquema de reação série-paralelo (FROMENT; BISCHOFF, 1990; PIRKLE; WACHS, 1987; LIMA; LUPORINI, 2006):



onde A representa o *o*-xileno, B o anidrido ftálico e C a mistura CO₂ + CO.

As expressões de velocidade correspondentes a esse mecanismo são as seguintes (PIRKLE; WACHS, 1987; FROMENT; BISCHOFF, 1990):

$$r_1 = k_1 \cdot P_A \cdot P_O \quad ; \quad \ln k_1 = -\frac{27.000}{R \cdot (T + 273)} + 19,837 \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 \cdot P_B \cdot P_O \quad ; \quad \ln k_2 = -\frac{31.000}{R \cdot (T + 273)} + 20,860 \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 \cdot P_A \cdot P_O \quad ; \quad \ln k_3 = -\frac{28.600}{R \cdot (T + 273)} + 18,970 \quad (3)$$

onde P_A, P_B e P_O representam respectivamente a pressão parcial de *o*-xileno, anidrido ftálico e oxigênio, T é a temperatura em graus Celsius e r_i é a taxa da reação “i” em mol/(g-catalisador.h).

As expressões de velocidade também foram representadas em termos de conversão conforme procedimento apresentado a seguir.

Considerando válida a equação dos gases ideais, tem-se que:

$$P_A = C_A \cdot R \cdot (T + 273)$$

Definindo X_B = X₁ como sendo a conversão de *o*-xileno a anidrido ftálico pela reação 1 e X_C = X₂ + X₃ como sendo a conversão de *o*-xileno a CO₂ + CO pelas reações 2 e 3, obtém-se que:

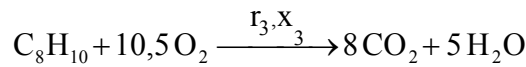
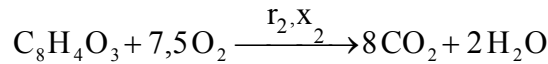
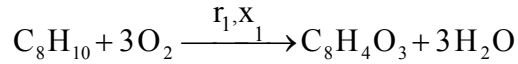
$$C_A = C_{A0} \cdot [1 - (X_B + X_C)]$$

$$\text{Assim: } P_A = C_{A0} [1 - (X_B + X_C)] \cdot R \cdot (T + 273).$$

Por outro lado, $P_{A0} = C_{A0} \cdot R \cdot (T+273) = P y_{A0}$, o que resulta em:

$$P_A = P \cdot y_{A0} \cdot [1 - (X_B + X_C)] \quad (4)$$

Como o oxigênio é consumido, a sua pressão parcial foi calculada ao longo do reator. Isto somente foi possível, considerando que não há formação de monóxido de carbono no processo, a fim de se obter uma estequiometria definida para o conjunto de reações:



Assumindo comportamento de gás ideal, tem-se que:

$$P_O = C_O \cdot R \cdot (T+273) = (C_{O0} - C_{O\text{reag.}}) \cdot R \cdot (T+273)$$

Como:

$$C_{O\text{reag.}} = 3 \cdot C_{A0} \cdot X_1 + 10,5 \cdot C_{A0} \cdot X_2 + 10,5 \cdot C_{A0} \cdot X_3$$

$$C_{O\text{reag.}} = 3 \cdot C_{A0} \cdot X_1 + 10,5 \cdot C_{A0} \cdot (X_2 + X_3)$$

Portanto:

$$P_O = P \cdot y_{O0} - P \cdot y_{A0} \cdot (3 \cdot X_B + 10,5 \cdot X_C) \quad (5)$$

Substituindo-se as Equações (4) e (5) na Equação (1), obtém-se:

$$r_1 = k_1 \cdot P \cdot y_{A0} \cdot [1 - (X_B + X_C)] \cdot [P \cdot y_{O0} - P \cdot y_{A0} \cdot (3 \cdot X_B + 10,5 \cdot X_C)] \quad (6)$$

Tem-se que: $P_B = C_B \cdot R \cdot (T + 273)$

Como: $C_B = C_{A0} \cdot X_B$ e $P_{A0} = P \cdot y_{A0}$, obtém-se:

$$P_B = P \cdot y_{A0} \cdot X_B \quad (7)$$

Substituindo-se as Equações (5) e (7) na Equação (2) resulta em:

$$r_2 = k_2 \cdot P \cdot y_{A0} \cdot X_B \cdot [P \cdot y_{O0} - P \cdot y_{A0} \cdot (3 \cdot X_B + 10,5 \cdot X_C)] \quad (8)$$

Considerando que $r_B = r_1 - r_2$ e $r_C = r_2 + r_3$, chega-se a:

$$r_B = P^2 \cdot y_{A0} \cdot y_{O0} \cdot [k_1 \cdot (1 - X_B - X_C) - k_2 \cdot X_B] \cdot \left(1 - \frac{y_{A0}}{y_{O0}} \cdot (3 \cdot X_B + 10,5 \cdot X_C)\right) \quad (9)$$

$$r_C = P^2 \cdot y_{A0} \cdot y_{O0} \cdot [k_3 \cdot (1 - X_B - X_C) + k_2 \cdot X_B] \cdot \left(1 - \frac{y_{A0}}{y_{O0}} \cdot (3 \cdot X_B + 10,5 \cdot X_C)\right) \quad (10)$$

3.2 MODELAGEM DO REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO

As principais hipóteses adotadas na elaboração do modelo para o reator catalítico foram as seguintes (GIUDICI, 1990):

- modelo unidimensional: considera que as variações de propriedades ocorrem somente na direção axial desprezando-se as variações radiais no reator (esta hipótese é parcialmente justificada pelo fato de os tubos serem relativamente estreitos);
- modelo pseudo-homogêneo: não faz distinção entre as fases sólida e gasosa, utilizando-se parâmetros cinéticos e térmicos efetivos;
- modelo estático: considera que a operação do reator é estacionária;
- modelo de escoamento pistonado ideal (“plug-flow”): considera perfil plano de velocidades do fluido e não ocorrência de dispersão axial de calor e massa por serem estes fenômenos desprezíveis frente aos fenômenos convectivos para condições industriais típicas de operação ($L/D_p > 500$);
- todos os tubos do reator estão sujeitos às mesmas condições de resfriamento pelo fluido da carcaça;
- temperatura do fluido refrigerante e da parede dos tubos constante: dados reportados na literatura mostram que a variação na temperatura do fluido refrigerante é pequena nos reatores industriais, mesmo quando refrigerados por fluido monofásico. Entretanto, tal hipótese deve ser vista com cuidado, pois há situações em que a consideração da variação da temperatura do fluido refrigerante pode ser determinante para o bom ajuste do modelo aos dados experimentais (GIUDICI, 2006)¹.

3.2.1 Balanços diferenciais de massa e energia

Balanços diferenciais descrevendo a temperatura, a conversão de *o*-xileno em anidrido ftálico ($X_B = X_1$) e em $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ($X_C = X_2 + X_3$) foram elaborados considerando-se o meio reacional pseudo-homogêneo e apenas os gradientes axiais destas variáveis, desprezando-se os gradientes radiais. Em tais balanços foram consideradas limitações nas taxas de reação e de geração de calor decorrentes da diluição do leito catalítico com partículas inertes ou partículas menos ativas. Estes balanços diferenciais foram resolvidos simultaneamente através da integração das equações diferenciais ordinárias pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem, obtendo-se os perfis de conversão, seletividade e temperatura ao longo do reator.

¹ GIUDICI, R. Comunicação pessoal feita no Exame de Qualificação, PPG-EQ/EEL/USP, 2006

- **Balanco diferencial de massa para o anidrido ftálico**

Considerando o esquema mostrado na Figura 3.1 a seguinte equação de balanço de massa foi elaborada para o anidrido ftálico:

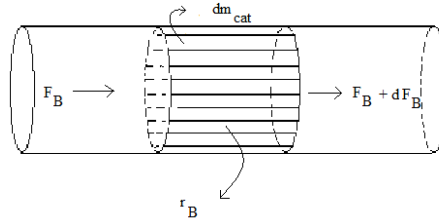


Figura 3.1 Esquema do reator catalítico para fins de balanço de massa e energia

$$F_B + dF_B = F_B + r_B \cdot dm_{cat} \Rightarrow dF_B = r_B \cdot dm_{cat} \quad (11)$$

mas:

$$dF_B = F_{A0} \cdot dX_B \quad (12)$$

$$m_{cat} = S \cdot z \cdot \rho_b \Rightarrow dm_{cat} = S \cdot \rho_b \cdot dz \quad (13)$$

Substituindo-se as Equações (12) e (13) na Equação (11) obtém-se:

$$F_{A0} \cdot dX_B = S \cdot \rho_b \cdot dz \cdot r_B \Rightarrow \frac{dX_B}{dz} = \frac{r_B \cdot S \cdot \rho_b}{F_{A0}} \quad (14)$$

Tem-se que:

$$\frac{F_T}{S} = \frac{G}{M_F} \quad (15)$$

$$F_{A0} = y_{A0} \cdot F_T \quad (16)$$

A substituição da Equação (15) na Equação (16) resulta em:

$$F_{A0} = y_{A0} \cdot \frac{S \cdot G}{M_F} \quad (17)$$

Substituindo-se a Equação (17) na Equação (14), obtém-se:

$$\frac{dX_B}{dz} = \frac{r_B \cdot \rho_b \cdot M_F}{y_{A0} \cdot G} \quad (18)$$

Para evitar locais excessivamente quentes, podem-se empregar partículas inertes homogeneamente distribuídas na porção inicial do leito. Logo:

$$m_T = m_{in} + m_{cat}$$

$$\frac{m_T}{m_{cat}} = \frac{m_{in}}{m_{cat}} + 1 \Rightarrow \frac{m_T}{m_{cat}} = B_1 + 1 \text{ onde } B_1 = \frac{m_{in}}{m_{cat}}$$

$$m_{cat} = \frac{m_T}{(1 + B_1)}$$

Assim, a seguinte relação pode ser estabelecida:

$$(r_B)_{\text{leito diluído com partículas inertes}} = \frac{r_B}{(1 + B_1)} \quad (19.a)$$

Caso fossem empregadas partículas catalíticas com atividade “a” no início do leito, a relação seria:

$$(r_B)_{\text{leito diluído com partículas com atividade "a"}} = a.r_B \quad (19.b)$$

O balanço diferencial de massa fica então dado por:

$$\frac{dX_B}{dz} = \frac{r_B \cdot \rho_b \cdot M_F}{y_{A0} \cdot G \cdot (1 + B_1)} \quad \text{ou} \quad \frac{dX_B}{dz} = \frac{a \cdot r_B \cdot \rho_b \cdot M_F}{y_{A0} \cdot G} \quad (20)$$

Analogamente, obteve-se para a mistura $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ a seguinte equação de balanço diferencial de massa:

$$\frac{dX_C}{dz} = \frac{r_C \cdot \rho_b \cdot M_F}{y_{A0} \cdot G \cdot (1 + B_1)} \quad \text{ou} \quad \frac{dX_C}{dz} = \frac{a \cdot r_C \cdot \rho_b \cdot M_F}{y_{A0} \cdot G} \quad (21)$$

A seletividade a anidrido ftálico foi calculada fazendo-se a razão entre a conversão a anidrido ftálico (X_B) e a conversão total (X_A) (FOGLER, 2000):

$$S_B = \frac{X_B}{X_A} \quad (22)$$

onde: $X_A = X_B + X_C$.

• Balanço diferencial de energia

A equação de balanço diferencial de energia foi elaborada considerando que a variação de entalpia da mistura reacional ao longo do reator é devido ao calor gerado pelas reações e à troca de calor com o fluido refrigerante:

$$\dot{m} \cdot C_p \cdot dT = r_B \cdot (-\Delta H_B) \cdot dm_{\text{cat}} + r_C \cdot (-\Delta H_C) \cdot dm_{\text{cat}} - U \cdot (T - T_j) \cdot dS_w \quad (23)$$

Tem-se que:

$$S_w = \pi \cdot D \cdot z \Rightarrow dS_w = \pi \cdot D \cdot dz \quad (24)$$

$$m_{\text{cat}} = \rho_b \cdot S \cdot z \Rightarrow dm_{\text{cat}} = \rho_b \cdot S \cdot dz \Rightarrow dm_{\text{cat}} = \rho_b \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot dz \quad (25)$$

$$\dot{m} = G \cdot S \Rightarrow \dot{m} = G \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \quad (26)$$

Substituindo-se as Equações (24), (25) e (26) na Equação (23) e considerando o termo relativo à diluição do leito catalítico, obtém-se as seguintes equações:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{r_B \cdot (-\Delta H_B) \cdot \rho_b}{G \cdot C_p \cdot (1 + B_1)} + \frac{r_C \cdot (-\Delta H_C) \cdot \rho_b}{G \cdot C_p \cdot (1 + B_1)} - \frac{4 \cdot U \cdot (T - T_j)}{G \cdot C_p \cdot D} \quad (27.a)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{a \cdot r_B \cdot (-\Delta H_B) \cdot \rho_b}{G \cdot C_p} + \frac{a \cdot r_C \cdot (-\Delta H_C) \cdot \rho_b}{G \cdot C_p} - \frac{4 \cdot U \cdot (T - T_j)}{G \cdot C_p \cdot D} \quad (27.b)$$

Segundo Giudici (1990), o coeficiente global de troca de calor U pode ser obtido através da correlação existente entre os parâmetros pseudo-homogêneos dos modelos uni e bidimensional dada pela seguinte equação:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{D}{b \cdot \lambda_r} \quad (28)$$

Supondo-se um perfil radial de temperatura parabólico, obtém-se $b=8$ (GIUDICI, 1990).

A condutividade térmica efetiva radial (λ_r) e o coeficiente de transferência de calor parede-leito (h_w) foram calculados através de correlações semelhantes àquelas apresentadas por Froment e Bischoff (1990):

$$\lambda_r = \lambda_r^0 + \frac{0,0025}{1 + 46 \cdot \left(\frac{D_p}{D}\right)^2} \cdot \left(\frac{D_p \cdot G}{\mu}\right) \quad (29)$$

$$h_w = h_w^0 + 0,01152 \cdot \left(\frac{D}{D_p}\right) \cdot \left(D_p \cdot \frac{G}{\mu}\right) \quad (30)$$

3.3 PERDA DE CARGA NO REATOR

Para reações em fase gasosa, a concentração das espécies reagentes é proporcional à pressão total e, conseqüentemente, considerar os efeitos da perda de pressão no sistema reacional pode, em muitos casos, determinar o sucesso ou o fracasso da operação de um reator, pois a pressão afeta a velocidade da reação (FOGLER, 2000). A maioria das reações em fase gasosa é catalisada passando-se o reagente através de um leito recheado com partículas de catalisador. A equação mais utilizada para calcular a queda de pressão em um reator de leito de recheio poroso é a Equação de Ergun, dada por (FROMENT; BISCHOFF, 1990; FOGLER, 2000):

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{G^2 \cdot R \cdot (T + 273)}{D_p \cdot P \cdot M_F} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[\frac{150 \cdot (1 - \varepsilon)}{\left(D_p \cdot \frac{G}{\mu} \right)} + 1,75 \right] \quad (31)$$

onde ε é a porosidade do leito catalítico.

3.4 ESTRATÉGIAS DE DILUIÇÃO DO LEITO CATALÍTICO

3.4.1 Estratégia 1: Leito constituído por uma seção inicial contendo uma mistura homogênea de partículas ativas e inertes, e uma seção final contendo apenas partículas ativas

Para esta estratégia foram adotados os seguintes parâmetros:

$$B_1 = \begin{cases} 0,5 & \text{para } 0 < z < 0,75 \text{ m} \\ 0 & \text{para } z > 0,75 \text{ m} \end{cases}$$

A diluição até 1/4 do leito foi também utilizada em exemplo apresentado por Froment e Bischoff (1990).

3.4.2 Estratégia 2: Leito constituído por uma seção inicial contendo partículas com atividade a_1 , e uma seção final contendo partículas com atividade a_2

Esta estratégia possui três parâmetros a_1 , a_2 e z_1 , sendo formalmente expressa por (PIRKLE; WACHS, 1987; GIUDICI, 1990):

$$a = \begin{cases} a_1 & \text{para } 0 < z < z_1 \\ a_2 & \text{para } z > z_1 \end{cases}$$

Para esta estratégia foram realizadas diversas simulações, primeiro, fixando-se a_2 ($a_2 = 1$) e z_1 ($z_1 = 0,75\text{m}$), variando-se a_1 ($a_1 = 0,10; 0,30; 0,50; 0,70; 0,75; 0,80; 0,85; 0,90;$). Segundo, fixando-se a_2 ($a_2 = 1$) e a_1 ($a_1 = 0,75$), variando-se z_1 ($z_1 = 0,45; 1,20; 1,95; 2,40 \text{ m}$).

3.4.3 Estratégia 3: Leito constituído por N seções consecutivas, cada uma contendo partículas com determinada atividade a_i

A utilização desta estratégia possibilitou analisar o efeito do número de patamares de atividade do leito catalítico sobre o desempenho do reator. Nesta estratégia, preserva-se uma atividade média unitária do leito catalítico mesmo com o aumento do nível de atividade em N patamares.

O perfil de atividade em função de N é dado por:

$$a(z^*) = (2i - 1)/N \quad \text{para} \quad (i - 1)/N < z^* < i/N \quad ; \quad z^* = z/L \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N$$

A situação limite para N tendendo a infinito leva a um perfil linear de atividade no leito, isto é, $a(z^*) = 2z^*$ (GIUDICI, 1990).

Para esta estratégia foram realizadas simulações com diferentes valores de N ($N = 1, 2, 3, 4, 5, 10$ e 15)

3.5 RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

O programa para a resolução simultânea das equações diferenciais foi desenvolvido para realização das simulações e análise dos resultados, e segue a seqüência de cálculo dada por:

$$\ln k_1 = -\frac{27000}{R \cdot (T + 273)} + 19,837$$

$$\ln k_2 = -\frac{31000}{R \cdot (T + 273)} + 20,860$$

$$\ln k_3 = -\frac{28600}{R \cdot (T + 273)} + 18,970$$

$$r_B = P^2 \cdot y_{A0} \cdot y_{O0} \cdot [k_1 \cdot (1 - X_B - X_C) - k_2 \cdot X_B] \cdot \left(1 - \frac{y_{A0}}{y_{O0}} \cdot (3 \cdot X_B + 10,5 \cdot X_C)\right)$$

$$r_C = P^2 \cdot y_{A0} \cdot y_{O0} \cdot [k_3 \cdot (1 - X_B - X_C) + k_2 \cdot X_B] \cdot \left(1 - \frac{y_{A0}}{y_{O0}} \cdot (3 \cdot X_B + 10,5 \cdot X_C)\right)$$

$$\frac{dX_B}{dz} = \frac{r_B \cdot \rho_b \cdot M_F}{y_{A0} \cdot G \cdot (1 + B_1)} \quad \text{ou} \quad \frac{dX_B}{dz} = \frac{a \cdot r_B \cdot \rho_b \cdot M_F}{y_{A0} \cdot G}$$

$$\frac{dX_C}{dz} = \frac{r_C \cdot \rho_b \cdot M_F}{y_{A0} \cdot G \cdot (1 + B_1)} \quad \text{ou} \quad \frac{dX_C}{dz} = \frac{a \cdot r_C \cdot \rho_b \cdot M_F}{y_{A0} \cdot G}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{r_B \cdot (-\Delta H_B) \cdot \rho_b}{G \cdot C_p \cdot (1 + B_1)} + \frac{r_C \cdot (-\Delta H_C) \cdot \rho_b}{G \cdot C_p \cdot (1 + B_1)} - \frac{4 \cdot U \cdot (T - T_j)}{G \cdot C_p \cdot D} \quad \text{ou}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{a \cdot r_B \cdot (-\Delta H_B) \cdot \rho_b}{G \cdot C_p} + \frac{a \cdot r_C \cdot (-\Delta H_C) \cdot \rho_b}{G \cdot C_p} - \frac{4 \cdot U \cdot (T - T_j)}{G \cdot C_p \cdot D}$$

$$\left. \begin{aligned} \lambda_r &= \lambda_r^0 + \frac{0,0025}{1 + 46 \cdot \left(\frac{D_p}{D}\right)^2} \cdot \frac{D_p \cdot G}{\mu} \\ h_w &= h_r^0 + 0,01152 \cdot \frac{D}{D_p} \cdot \left(D_p \cdot \frac{G}{\mu}\right) \end{aligned} \right\} \quad \frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{D}{8 \cdot \lambda_r}$$

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{G^2 \cdot R \cdot (T + 273)}{D_p \cdot P \cdot M_F} \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \cdot \left[\frac{150 \cdot (1 - \varepsilon)}{\left(D_p \cdot \frac{G}{\mu}\right)} + 1,75 \right]$$

3.6 DADOS USADOS NAS SIMULAÇÕES

Para verificar a influência das variáveis de processo na resposta do reator (sensibilidade paramétrica), foi adotado um conjunto base de parâmetros e depois alguns deles (fluxo mássico de reagentes, temperatura de entrada, fração molar de oxigênio na alimentação, atividade do catalisador e fração mássica de inertes) foram variados, mantendo-se os demais constantes. Esse conjunto base de parâmetros é apresentado na Tabela 3.1 (FROMENT; BISCHOFF, 1990).

Tabela 3.1 - Conjunto base de parâmetros usados nas simulações.

$G = 3000, 4000 \text{ e } 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
$a = 1$
$b = 8$
$B_1 = 0$
$h_w^0 = 138 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$
$\lambda_r^0 = 0,202 \text{ kcal}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$
$\Delta H_B = -307 \text{ kcal/mol}$
$\Delta H_C = -1090 \text{ kcal/mol}$
$y_{A_0} = 0,0093$
$y_{O_0} = 0,208$
$\rho_b = 1300 \text{ kg}/\text{m}^3$
$D_p = 0,004 \text{ m}$
$D = 0,025 \text{ m}$
$^{(*)}C_p = 0,240 + 3,442 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,649 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 1,631 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$
$M_F = 29,48 \text{ g/mol}$
$T_0 = 330^\circ\text{C}$
$P = 1,3 \text{ atm}$
$\varepsilon = 0,4$
$^{(*)}\mu = 1,358 \cdot 10^{-4} \cdot T + 6,445 \cdot 10^{-2} \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m})$

^(*) considerou-se que C_p e μ são muito mais sensíveis à variações de temperatura que os calores de reação ΔH_B e ΔH_C

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados das simulações para as diferentes estratégias de diluição estudadas.

4.1 ESTRATÉGIA 1

4.1.1 Leito constituído por uma seção inicial contendo uma mistura homogênea de partículas ativas e inertes, e uma seção final contendo apenas partículas ativas.

Para essa estratégia considerou-se o primeiro 1/4 do leito como sendo constituído de uma mistura de partículas ativas e inertes e os 3/4 restantes constituídos somente de partículas ativas. Conforme descrito na metodologia, esta estratégia foi implementada fazendo-se:

$$B_1 = \begin{cases} 0,5 & \text{para } 0 < z < 0,75 \text{ m} \\ 0 & \text{para } z > 0,75 \text{ m} \end{cases}$$

onde B_1 é a razão entre a massa de inerte e a massa de catalisador e z é a posição axial.

Nas Figuras 4.1 a 4.6 são mostrados os perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a dióxido de carbono e água (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator para diferentes temperaturas de alimentação e fluxo mássico de reagentes (G) de 3000, 4000 e 5000 kg/(m².h). Nas Figuras 4.1 a 4.3 são mostrados os perfis para os casos em que o leito catalítico não foi diluído com partículas inertes. Estes mesmos perfis são apresentados nas Figuras 4.4 a 4.6 para os casos em que o primeiro 1/4 do leito foi diluído com inertes.

Nas Tabelas 4.1 a 4.3 são apresentados os dados de conversão total (X_A), conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a dióxido de carbono e água (X_C), temperatura no ponto quente (“hot spot”) ou máxima temperatura (T_{HS}), posição axial do ponto quente (z_{HS}) e seletividade da reação a anidrido ftálico (S_B), para diferentes temperaturas de alimentação e fluxos mássicos.

Analisando-se os perfis de temperatura, observa-se que a utilização de inertes possibilita um aumento da temperatura de alimentação a partir da qual ocorre o disparo de temperatura no leito, permitindo uma maior flexibilidade na operação do reator. Observa-se também que a presença de inertes leva, na maioria dos casos, ao aparecimento de duas regiões quentes no reator.

Com relação à pressão no reator observa-se um aumento da perda de carga com o aumento do fluxo mássico. Entretanto, com relação à temperatura de alimentação, esta

exerceu pequena influência sobre a perda de carga. Para fins ilustrativos apresenta-se apenas uma das curvas de pressão para uma dada temperatura de alimentação.

Nota-se nas Tabelas 4.1 a 4.3 e Figura 4.7 que, para uma mesma temperatura de alimentação, ocorre uma diminuição da conversão total e um aumento da seletividade com o aumento do fluxo mássico. Estes resultados já eram esperados uma vez que com o aumento do fluxo mássico, há uma diminuição do tempo de contato, limitando a conversão dos reagentes e desfavorecendo a reação lateral indesejada de formação de dióxido de carbono e água.

Para um mesmo fluxo mássico ocorre um aumento da conversão total e uma diminuição da seletividade a anidrido ftálico com o aumento da temperatura de alimentação.

Estes resultados indicam a necessidade de se fazer um balanço entre o ganho proporcionado por uma maior conversão e a perda ocasionada por uma menor seletividade a fim de se definir quais as melhores condições operacionais para as variáveis: temperatura de alimentação e fluxo mássico de reagentes.

Tabela 4.1 – Condições de operação do reator para produção de anidrido ftálico ($G = 3000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

Distribuição de inertes	$T_0(^{\circ}\text{C})$	$X_A(\%)$	$X_B(\%)$	$X_C(\%)$	$T_{HS}(^{\circ}\text{C})$	$z_{HS}(\text{m})$	$S_B(\%)$
Reator sem inertes	330	66,5	56,3	10,1	349,2	0,4	84,8
	338	83,7	66,7	17,0	387,1	0,5	79,7
	339	disparo					
$B_1 = 0,5$ até a posição 0,75 m do reator	340	77,1	63,3	13,8	359,3	1	82,1
	345	84,0	66,9	17,1	370,1	0,4	79,6
	351	93,7	67,6	26,1	415,8	0,5	72,1
	352	disparo					

Tabela 4.2 – Condições de operação do reator para produção de anidrido ftálico ($G = 4000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

Distribuição de inertes	$T_0(^{\circ}\text{C})$	$X_A(\%)$	$X_B(\%)$	$X_C(\%)$	$T_{HS}(^{\circ}\text{C})$	$z_{HS}(\text{m})$	$S_B(\%)$
Reator sem inertes	330	52,4	45,4	7,0	346,7	0,4	86,6
	341	88,1	63,4	14,7	390,7	0,6	81,2
	342	disparo					
$B_1 = 0,5$ até a posição 0,75 m do reator	345	72,3	59,9	12,4	368,0	1,1	82,8
	350	80,6	64,7	15,9	380,4	0,5	80,0
	354	90,9	67,3	23,6	415,2	0,62	74,0
	355	disparo					

Tabela 4.3 – Condições de operação do reator para produção de anidrido ftálico ($G = 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

Distribuição de inertes	$T_0(^{\circ}\text{C})$	$X_A(\%)$	$X_B(\%)$	$X_C(\%)$	$T_{HS}(^{\circ}\text{C})$	$z_{HS}(\text{m})$	$S_B(\%)$
Reator sem inertes	330	40,0	35,1	4,9	344,2	0,4	87,8
	344	72,0	59,3	12,7	392,9	0,6	82,8
	345	disparo					
$B_1 = 0,5$ até a posição 0,75 m do reator	345	49,7	8,6	49,7	365,1	1,1	85,2
	350	56,6	11,3	56,6	376,6	1,0	83,4
	357	66,1	25,7	66,1	428,2	0,9	72,0
	358	disparo					

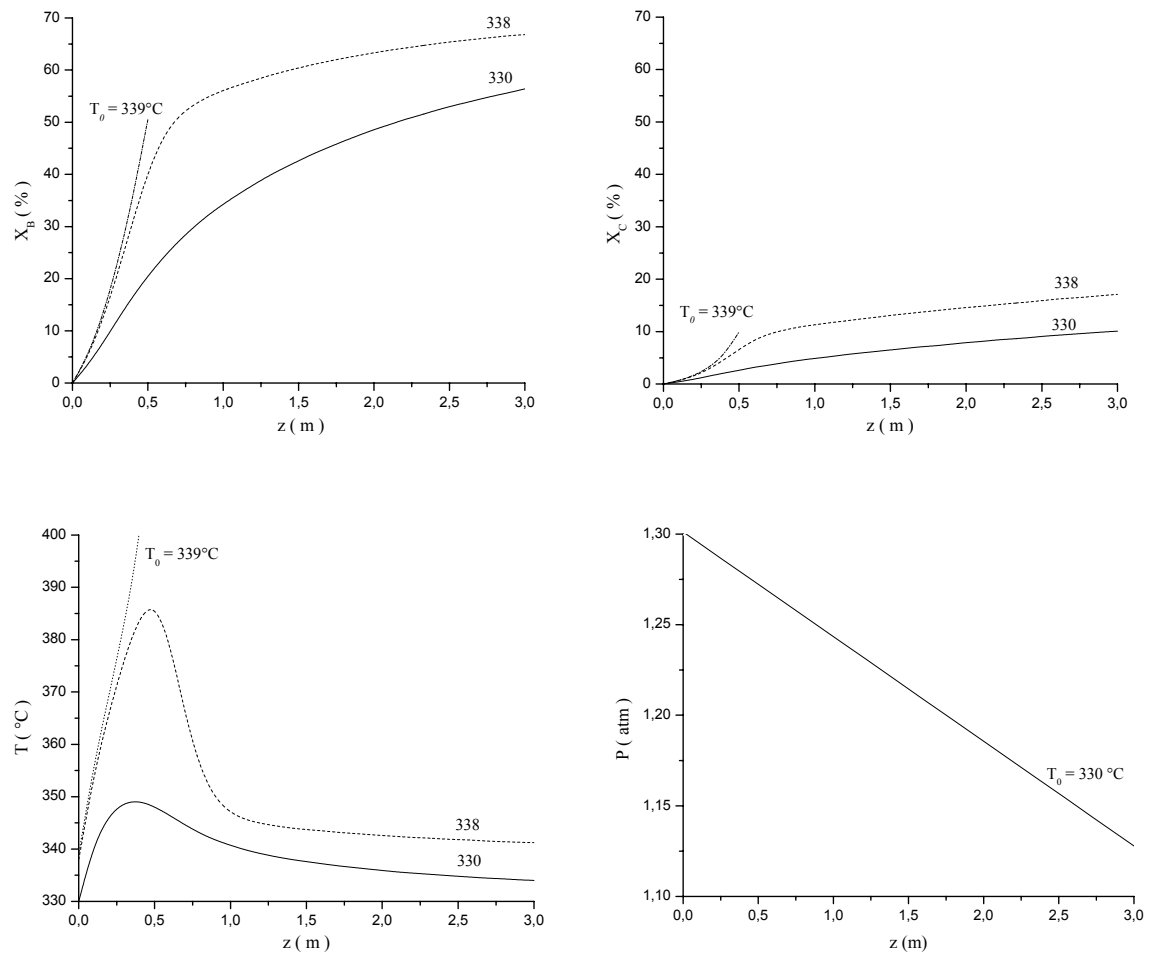


Figura 4.1 Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito sem inertes, $G = 3000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

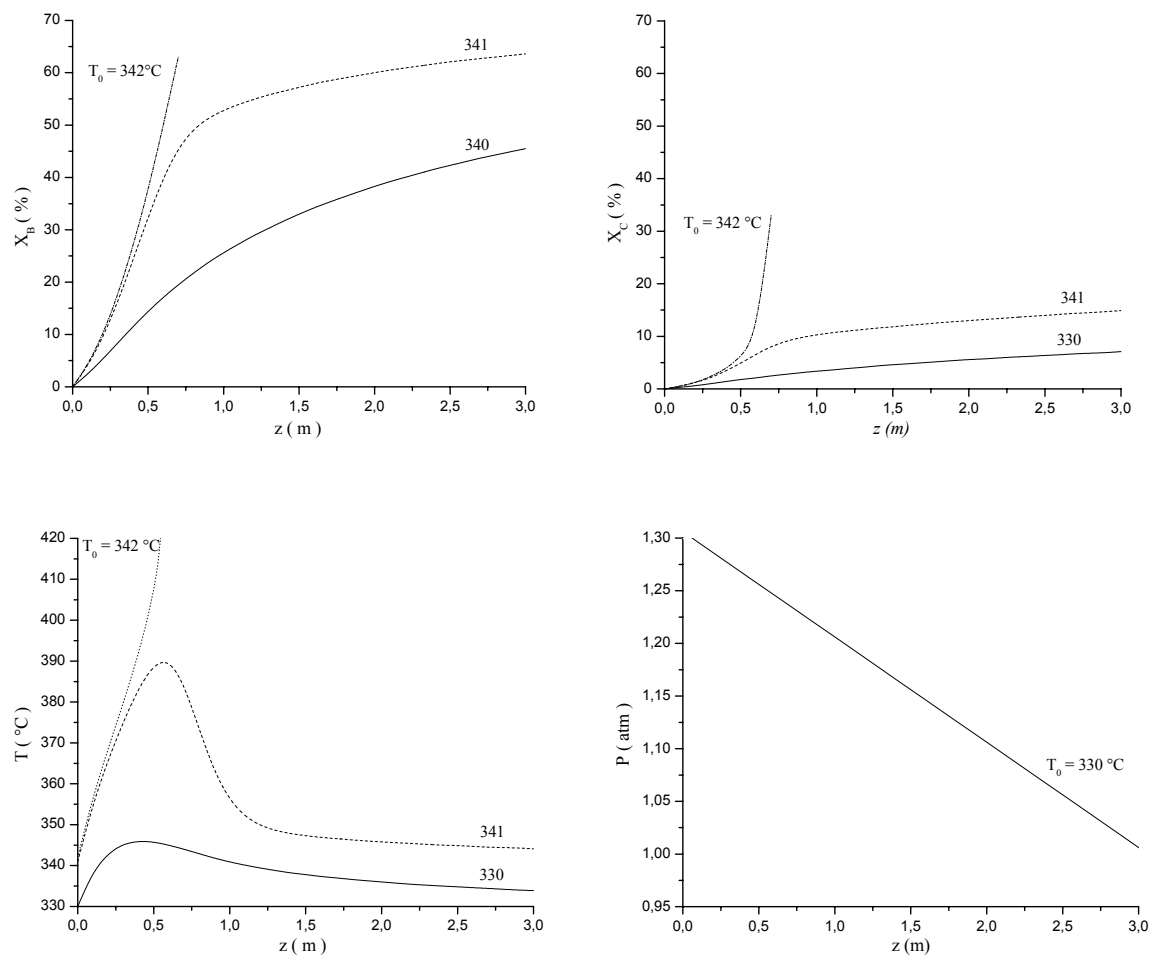


Figura 4.2 Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito sem inertes, $G = 4000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

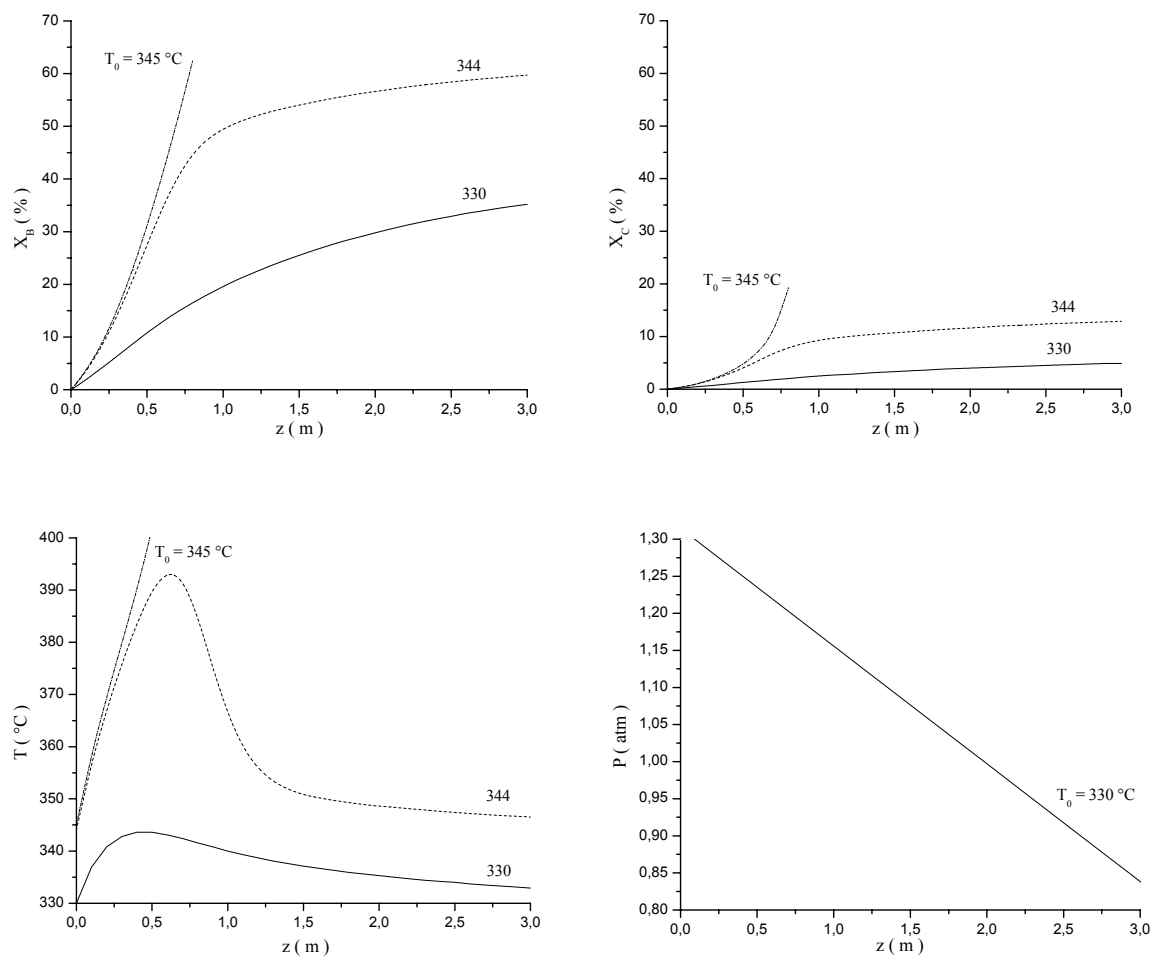


Figura 4.3 Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito sem inertes, $G = 5000\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

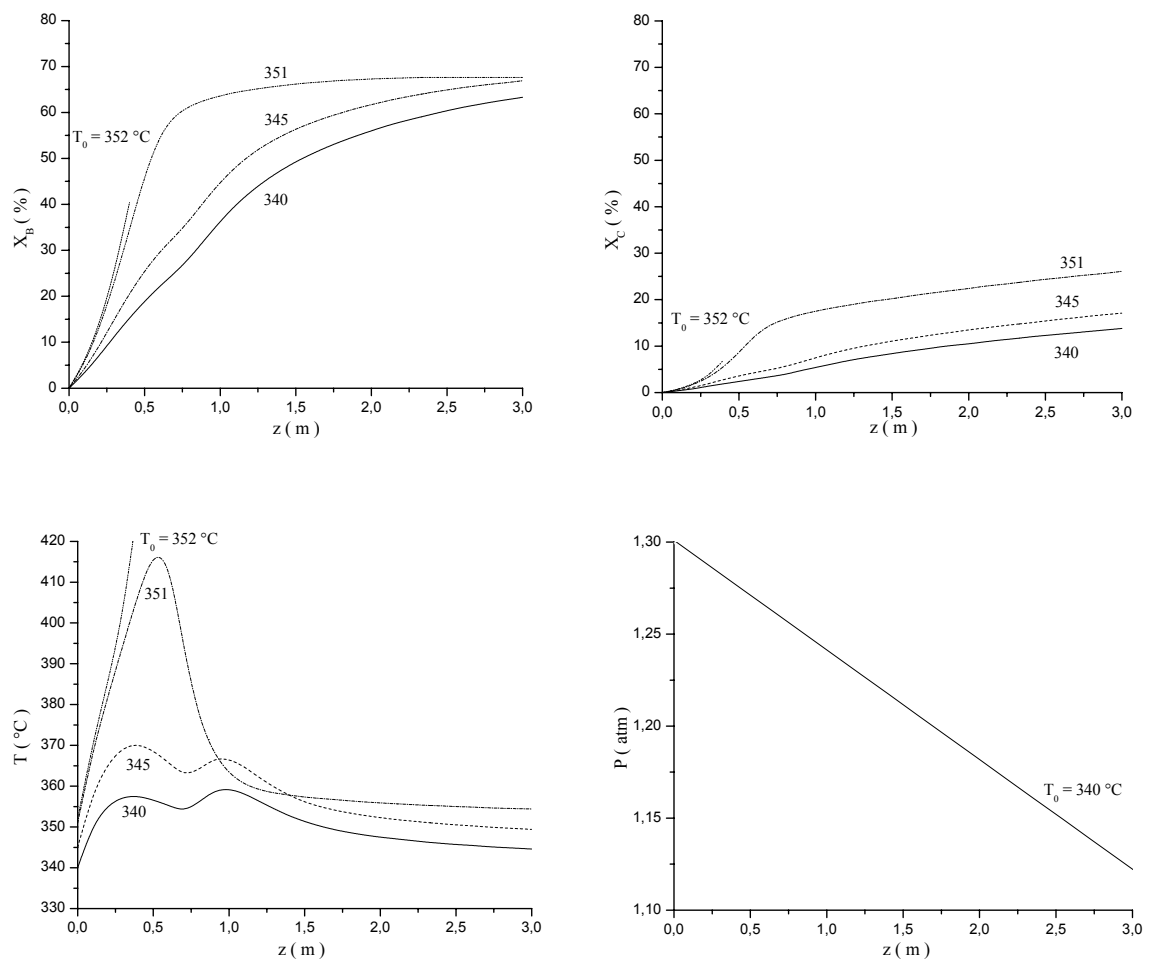


Figura 4.4 Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito com inertes até 1/4 do comprimento, $G = 3000$ kg/(m²·h)).

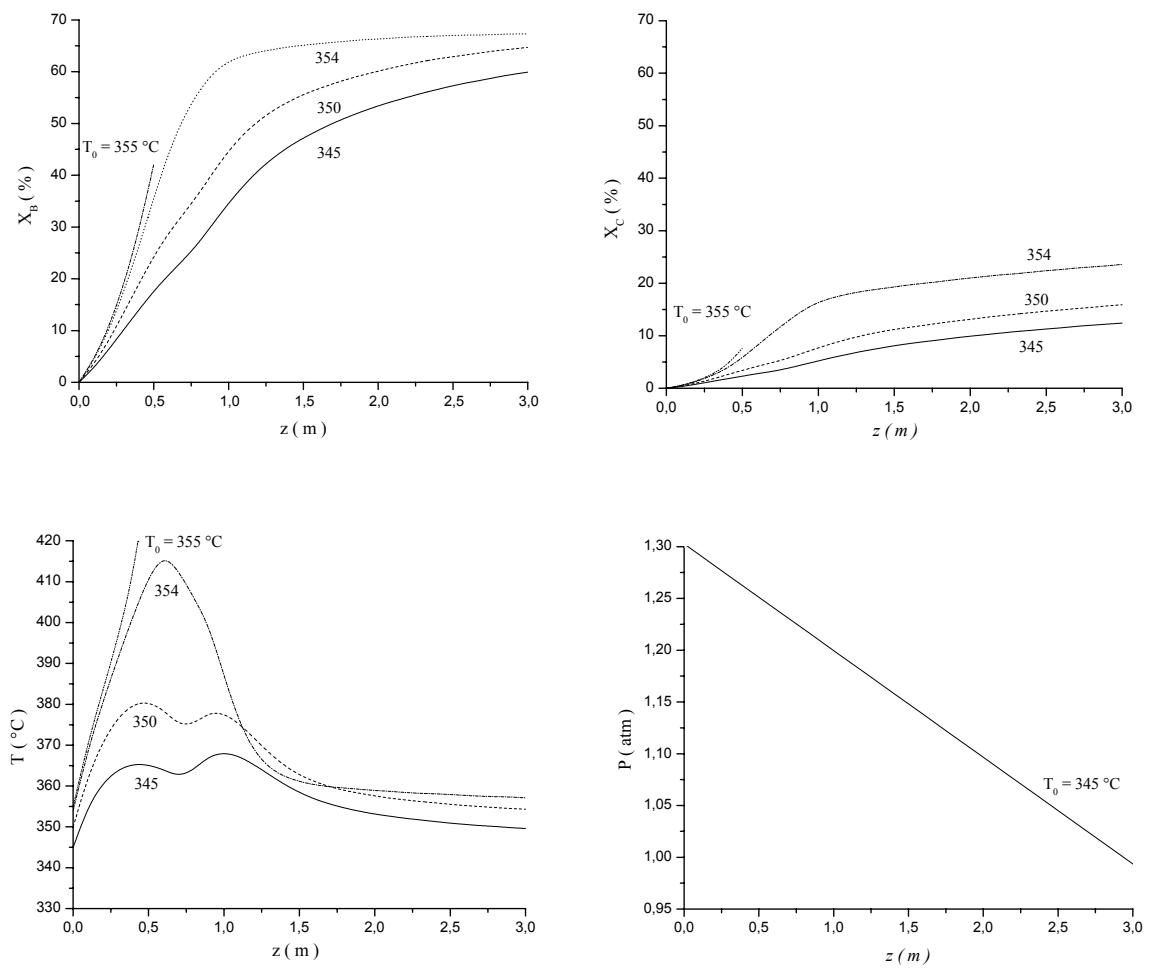


Figura 4.5 Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito com inertes até 1/4 do comprimento, $G = 4000\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

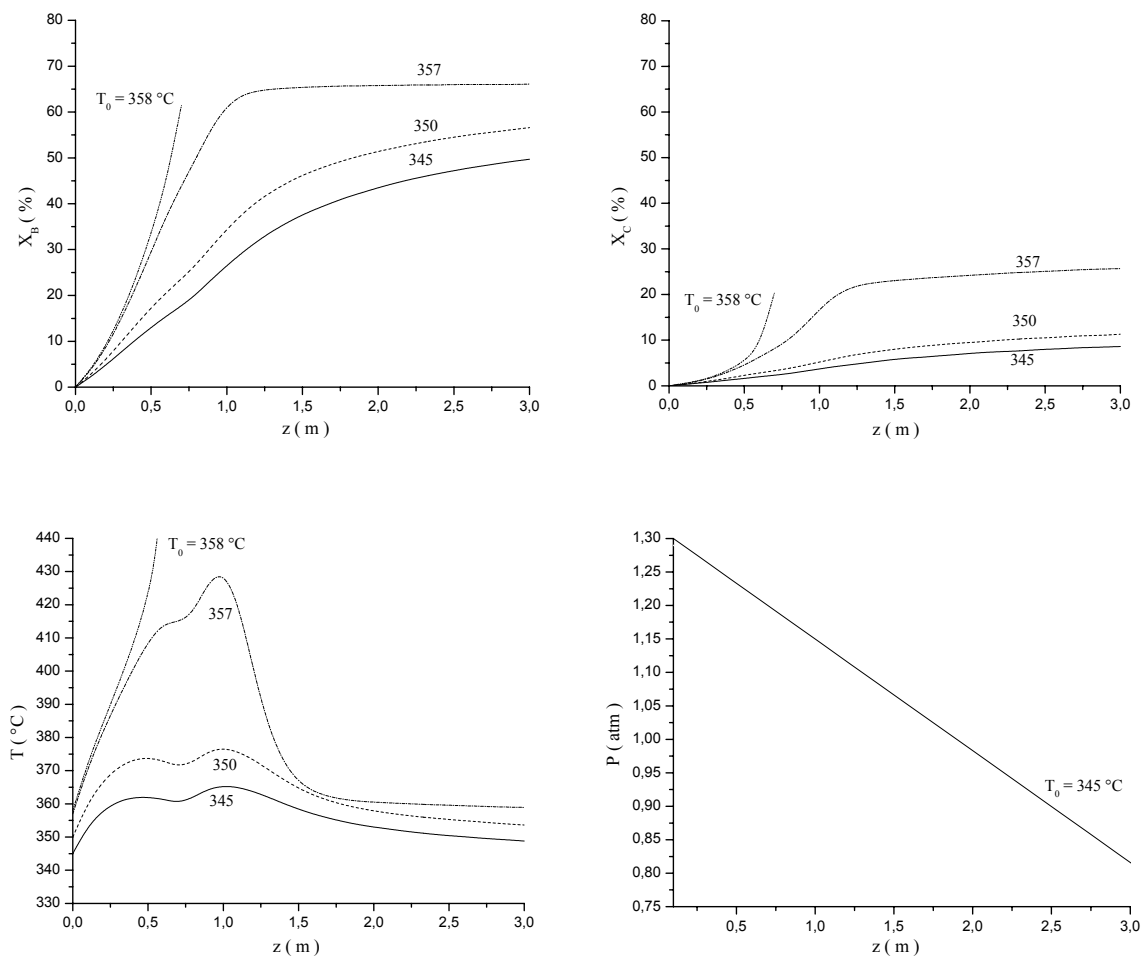


Figura 4.6 Perfis de conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a CO_2 e H_2O (X_C), temperatura (T) e pressão (P) ao longo do reator (Leito com inertes até 1/4 do comprimento, $G = 5000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

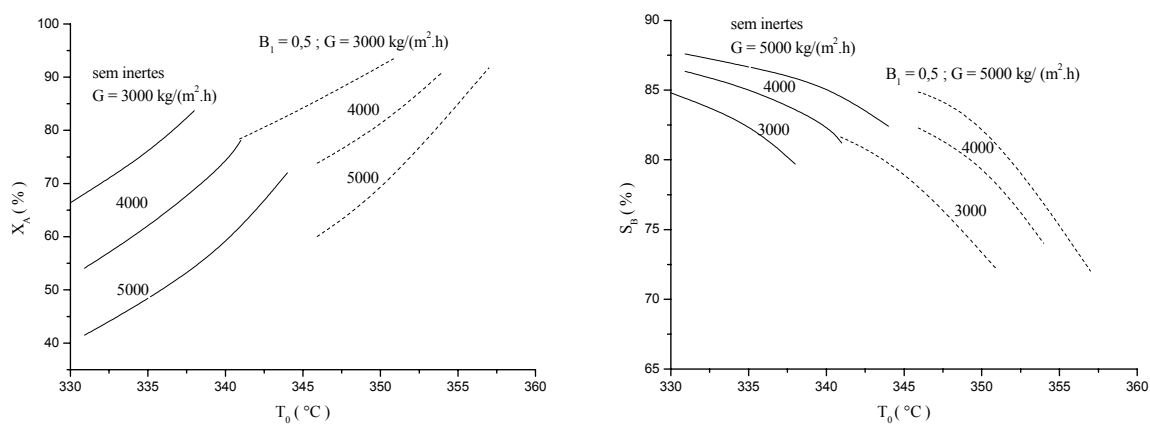


Figura 4.7 Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para o reator sem e com inertes (mesmas condições das Tabelas 4.1 a 4.3).

Com os dados obtidos a partir destas simulações, conclui-se que a diluição do leito catalítico com inertes no primeiro 1/4 do reator permite maior flexibilidade de operação com relação à temperatura de alimentação. Entretanto, ao empregar esta estratégia, deve-se ter sempre em mente a preocupação com relação à possibilidade de ocorrência de pontos quentes localizados no reator caso haja má distribuição de partículas ativas e inertes na zona do leito onde for realizada a diluição.

4.2 ESTRATÉGIA 2

4.2.1 Leito constituído por uma seção inicial contendo partículas com atividade a_1 , e uma seção final contendo partículas com atividade a_2 .

Essa segunda estratégia de diluição do leito, descrita por Pirkle e Wachs (1987), baseia-se na quantidade de sítios ativos existentes no interior das partículas catalíticas, conferindo a elas diferentes atividades. Conforme descrito na metodologia, esta estratégia foi implementada fazendo-se:

$$a = \begin{cases} a_1 & \text{para } 0 < z < z_1 \\ a_2 & \text{para } z > z_1 \end{cases}$$

onde a_1 e a_2 é a atividade das partículas na primeira e segunda seção do leito, respectivamente, z é a posição axial e z_1 é posição da primeira seção do leito.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4.4 e Figura 4.8 (a), fixando-se a_2 ($a_2 = 1$) e z_1 ($z_1 = 0,75$ m), e variando-se a_1 , observa-se que valores elevados de a_1 (p.ex. 0,90) conduzem a uma elevação de temperatura no início do reator. Um valor excessivamente baixo de a_1 (p.ex. 0,10) provoca uma pequena conversão na primeira parte do leito, porém um pico de temperatura na segunda seção, comportamento este denominado de sensibilidade reversa (GIUDICI, 1990; PIRKLE; WACHS, 1987). A baixa conversão na seção inicial do leito para $a_1 = 0,10$ caracteriza-se pelo patamar de temperatura observado nesta seção (Figura 4.8 (a)). Para uma condição intermediária ($a_1 = 0,70$) observa-se a máxima seletividade e o menor pico de temperatura.

A Tabela 4.5 e Figura 4.8 (b) mostram que fixando-se a_1 ($a_1 = 0,75$) e a_2 ($a_2 = 1$), e aumentando-se z_1 , ocorre uma diminuição da temperatura máxima e um aumento da seletividade. Entretanto, como o leito está com uma atividade média menor, devido à quantidade de partículas menos ativas ser maior, a conversão total também diminui.

Tabela 4.4 – Influência da atividade a_1 da primeira seção de leito para $G = 3000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; $z_1 = 0,75 \text{ m}$; $a_2 = 1$; $T_0 = 342 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{A0} = 0,0093$; $(y_{O2})_0 = 0,208$.

a_1	$T_{HS} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$z_{HS} \text{ (m)}$	$X_A \text{ (}\%)$	$S_B \text{ (}\%)$
0,10	dispar o			
0,30	377,9	1,1	79,4	81,1
0,50	367,9	1,1	78,8	81,1
0,70	364,3	0,4	80,3	81,5
0,75	368,3	0,4	81,1	80,9
0,80	373,8	0,4	82,2	80,4
0,85	382,4	0,4	84,2	79,6
0,90	dispar o			

Tabela 4.5 – Influência da posição z_1 da primeira seção de leito para $G=3000 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; $a_1 = 0,75$; $a_2 = 1$; $T_0 = 342 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{A0} = 0,0093$; $(y_{O2})_0 = 0,208$.

$z_1 \text{ (m)}$	$T_{HS} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$z_{HS} \text{ (m)}$	$X_A \text{ (}\%)$	$S_B \text{ (}\%)$
0,45	375,6	0,7	83,9	79,7
1,20	368,3	0,4	79,2	81,4
1,95	368,3	0,4	76,6	82,1
2,40	368,3	0,4	75,2	82,4

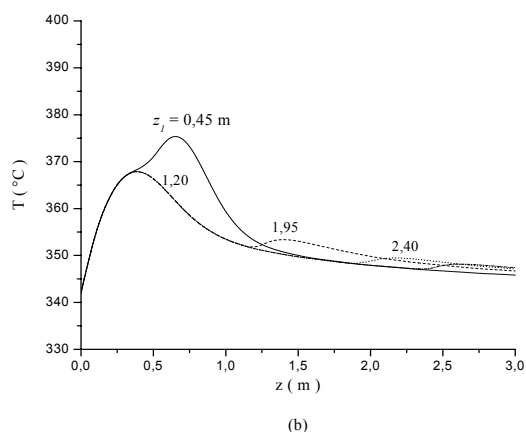
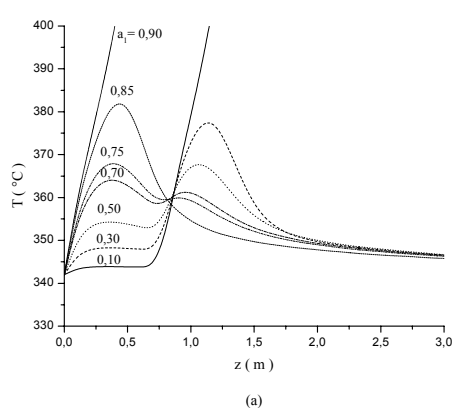


Figura 4.8 Influência dos parâmetros a_1 e z_1 sobre o comportamento do leito catalítico

Nota-se na Tabela 4.6 que à medida que aumenta o fluxo mássico elimina-se a sensibilidade reversa, diminuindo o ponto de máxima temperatura. Porém, ocorre uma diminuição na conversão total e um pequeno aumento na seletividade a anidrido ftálico conforme mostrado na Figura 4.9.

Tabela 4.6 - Influência do fluxo mássico sobre o comportamento do reator para diferentes atividades das partículas catalíticas na segunda seção de leito ($z_1 = 0,75\text{m}$; $a_2 = 1$; $T_0 = 342\text{ }^\circ\text{C}$; $y_{A0} = 0,0093$; $(y_{O2})_0 = 0,208$).

a	X_A (%)	X_B (%)	X_C (%)	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	S_B (%)
G = 3000 kg/(m ² .h)						
0,10						disparo
0,30	79,4	64,4	15,0	377,9	1,1	81,1
0,50	78,8	64,2	14,6	367,9	1,1	81,2
0,70	80,3	65,1	15,2	364,3	0,4	81,5
0,75	81,1	65,6	15,5	368,3	0,4	80,9
0,80	82,2	66,1	16,1	373,8	0,4	80,4
0,85	84,2	66,9	17,3	382,4	0,4	79,6
0,90						disparo
G = 4000 kg/(m ² .h)						
0,10	63,7	53,8	9,9	371,2	1,2	84,6
0,30	64,0	54,1	9,9	364,5	1,1	84,5
0,50	65,2	55,0	10,2	362,0	1,1	84,4
0,70	67,5	56,7	10,8	361,0	0,8	84,0
0,75	68,5	57,4	11,1	361,9	0,5	83,8
0,80	69,6	58,2	11,4	363,4	0,5	83,6
0,85	71,1	59,2	11,9	369,8	0,6	83,3
0,90	73,1	60,5	12,6	372,5	0,6	82,8
G = 5000 kg/(m ² .h)						
0,10	46,3	40,1	6,2	361,2	1,3	86,6
0,30	48,0	41,5	6,5	361,0	1,2	86,5
0,50	50,3	43,4	6,9	360,1	1,1	86,3
0,70	53,5	46,0	7,5	359,2	1,0	85,9
0,75	54,5	46,8	7,7	361,5	1,0	85,9
0,80	55,7	47,7	8,0	359,8	0,5	85,6
0,85	57,1	48,8	8,3	361,8	0,6	85,5
0,90	58,7	50,0	8,7	363,1	0,6	85,2

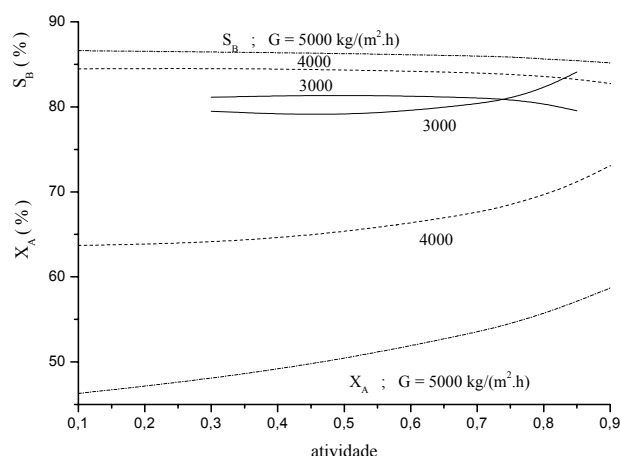


Figura 4.9 Conversão total (X_A) e seletividade (S_B) em função da atividade das partículas catalíticas na segunda seção do leito ($z_1 = 0,75\text{m}$; $a_2 = 1$; $T_0 = 342^\circ\text{C}$; $y_{A0} = 0,0093$; $(y_{O_2})_0 = 0,208$).

As vantagens de se aplicar a diluição do leito catalítico ficam evidenciadas através dos resultados das simulações apresentados a seguir. A Tabela 4.7 e Figura 4.10 mostram a influência da temperatura de entrada e da fração molar de oxigênio na alimentação sobre o desempenho e os perfis de temperatura em um reator de leito catalítico constituído de partículas com atividade uniforme. Os mesmos tipos de resultados são apresentados na Tabela 4.8 e Figura 4.11 para um reator de leito catalítico diluído conforme a segunda estratégia de diluição com parâmetros $a_1=0,75$; $a_2=1$ e $z_1=0,75$ m.

Para o leito com atividade uniforme e fração molar de oxigênio na alimentação $(y_{O_2})_0$ de 0,208, o limite máximo da temperatura de entrada para que não ocorra disparo de temperatura é 338°C . Com o leito diluído e mesma fração molar de oxigênio na alimentação, a temperatura de entrada pode atingir até 347°C sem que ocorra a situação indesejada, ampliando-se, assim, a faixa de operação segura do reator.

Quanto à fração molar de oxigênio na alimentação, observa-se um aumento no limite superior desta variável que passa de 0,260 (leito com atividade uniforme) a 0,365 (leito com atividade variável) para uma temperatura de entrada de 330°C . Portanto, para um reator de leito catalítico com atividade uniforme, observa-se que os limites de operação das condições de entrada são muito estreitos para que não ocorra disparo de temperatura no reator, ampliando-se esses limites quando se usa um leito com atividade variável.

Com relação ao desempenho do reator, observa-se na Figura 4.12 que, tanto para o leito com atividade uniforme quanto para o leito com atividade variável, o aumento da temperatura ou da fração molar de oxigênio na alimentação, dentro da faixa de operação segura do reator, conduz a um aumento da conversão total e a uma diminuição da

seletividade, necessitando-se fazer uma otimização dessas variáveis operacionais a fim de maximizar a produção de anidrido ftálico. Para o leito com diluição, observa-se que os efeitos do aumento da fração molar de oxigênio na alimentação são mais intensos que os efeitos do aumento da temperatura de entrada. Assim, ao se utilizar leitos com diluição, especial atenção deve ser dada ao suprimento de oxigênio no reator visando um desempenho otimizado do processo catalítico.

Tabela 4.7 - Influência da temperatura de entrada e da fração molar de oxigênio na alimentação sobre o desempenho do reator para o leito com atividade catalítica uniforme.

T_0 (°C)	$(y_{O_2})_0$	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	X_A (%)	S_B (%)
330	0,208	349,2	0,4	66,5	84,8
338	0,208	387,1	0,5	88,9	79,6
339	0,208	disparo			
330	0,208	349,2	0,4	66,5	84,8
330	0,220	351,7	0,4	69,4	84,3
330	0,240	357,3	0,4	74,3	83,3
330	0,260	366,3	0,4	79,7	81,8
330	0,280	disparo			

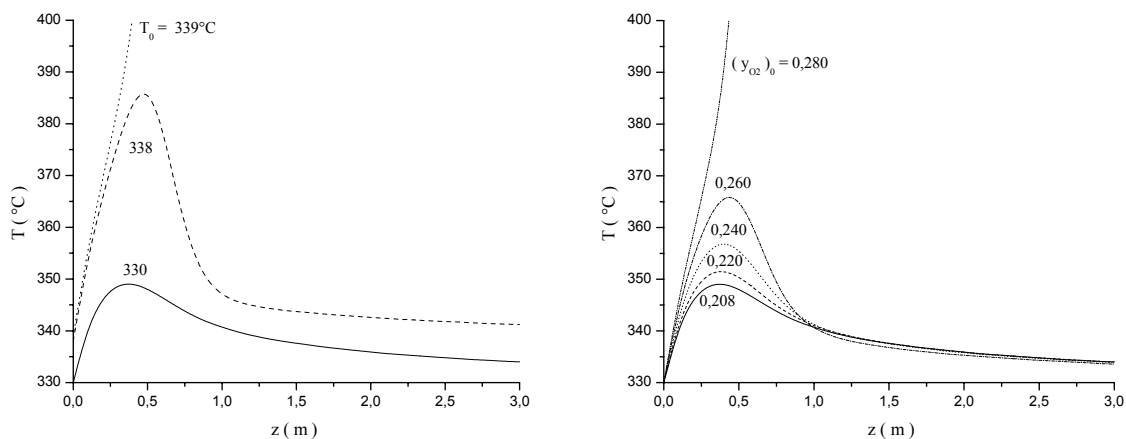


Figura 4.10 Influência da temperatura de entrada e da fração molar de oxigênio na alimentação sobre o comportamento do reator para o leito com atividade catalítica uniforme.

Tabela 4.8 - Influência da temperatura de alimentação e da fração molar de oxigênio na alimentação sobre o desempenho do reator para o leito com atividade catalítica variável ($a_1=0,75$; $a_2=1$; $z_1=0,75$ m; $y_{A0} = 0,0093$).

T_0 (°C)	$(y_{O_2})_0$	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	X_A (%)	S_B (%)
340	0,208	362,3	0,4	78,2	81,8
345	0,208	381,5	0,4	85,6	78,8
347	0,208	402,9	0,5	90,0	75,9
348	0,208	disparo			
330	0,208	342,4	1,0	62,4	85,4
330	0,240	344,8	0,4	69,2	84,4
330	0,280	349,8	0,4	76,6	82,8
330	0,340	365,2	0,4	85,7	79,8
330	0,365	398,4	0,6	93,8	73,6
330	0,367	disparo			

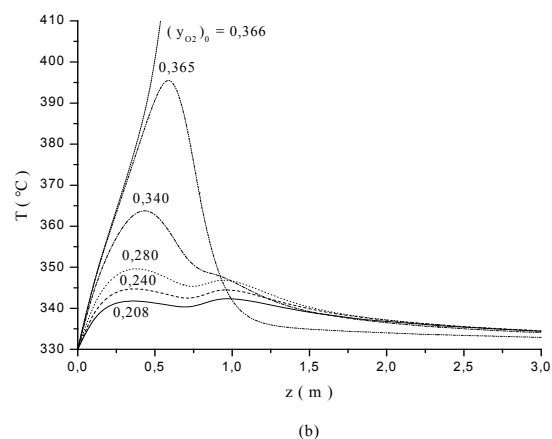
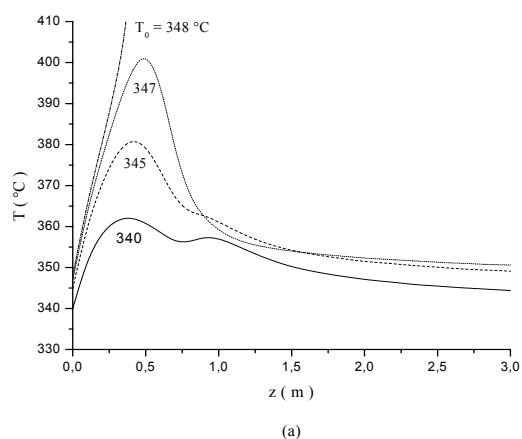


Figura 4.11 Influência da temperatura de entrada e da fração molar de oxigênio na alimentação sobre o comportamento do reator para o leito com atividade catalítica variável ($a_1=0,75$; $a_2=1$; $z_1=0,75$ m; $y_{A0} = 0,0093$).

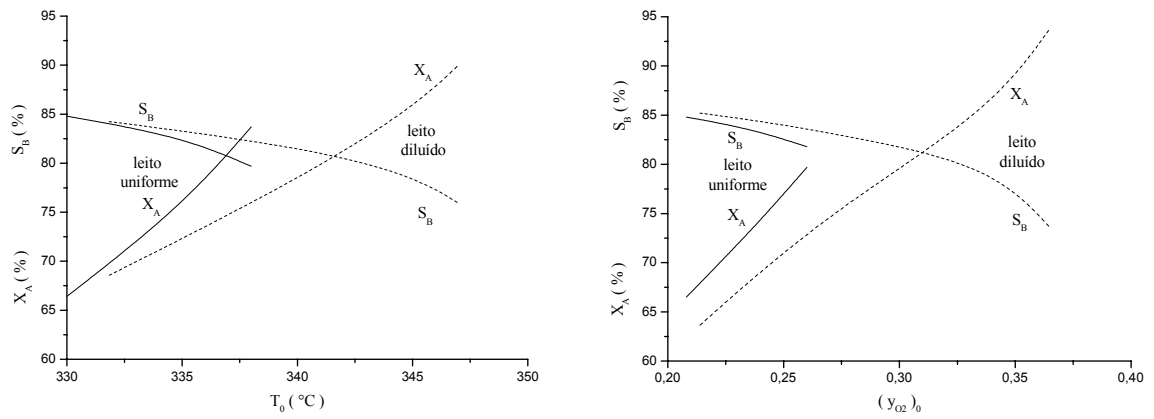


Figura 4.12 Conversão total e seletividade em função da temperatura de entrada e da fração molar de oxigênio na alimentação para leito com atividade catalítica uniforme e variável (mesmas condições das Tabelas 4.7 e 4.8).

4.3 ESTRATÉGIA 3

4.3.1 Leito constituído por N seções consecutivas, cada uma contendo partículas com determinada atividade a_i .

Esta estratégia consistiu em dividir o leito catalítico em N patamares de atividade crescente, preservando uma atividade média unitária no reator. A utilização desta estratégia permitiu analisar o efeito do número de patamares de atividade do leito catalítico sobre o desempenho do reator. Conforme descrito na metodologia, esta estratégia foi implementada fazendo-se:

$$a(z^*) = (2i - 1)/N \quad \text{para} \quad (i - 1)/N < z^* < i/N \quad ; \quad z^* = z/L \quad ; \quad i = 1, \dots, N$$

Para esta estratégia foram realizadas simulações com diferentes valores de N. A situação limite para N tendendo ao infinito leva a um aumento linear da atividade ao longo do leito, isto é, $a(z^*) = 2z^*$ (GIUDICI, 1990).

Nas Tabelas 4.9 a 4.15 são apresentados os dados de conversão total (X_A), conversão a anidrido ftálico (X_B), conversão a dióxido de carbono e água (X_C), temperatura do ponto quente (“hot spot”) ou máxima temperatura (T_{HS}), posição axial do ponto quente (z_{HS}) e seletividade da reação a anidrido ftálico (S_B) para diferentes números de patamares de atividade no leito, fluxos mássicos de reagentes e temperaturas de alimentação. Nas Figuras 4.13 a 4.19 são apresentados os perfis de conversão total (X_A) e seletividade a anidrido ftálico (S_B) em função da temperatura de alimentação (T_0) para diferentes números de patamares de atividade no leito e fluxos mássicos de reagentes. Nota-se que para os diversos números de patamares de atividade adotados, foi possível uma maior flexibilidade na operação do reator com um aumento na faixa de temperatura de alimentação, a partir da qual ocorre o disparo. Além disso, o aumento na temperatura de alimentação resultou em um aumento na conversão total, porém, numa diminuição na seletividade a anidrido ftálico, favorecendo a formação do dióxido de carbono e água, análogo ao observado para as demais estratégias de diluição.

Tabela 4.9 - Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para um único patamar de atividade catalítica no leito.

	T_0 (°C)	X_A (%)	X_B (%)	X_C (%)	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	S_B (%)
N=1 ; G=3000	330	66,4	56,3	10,1	349,0	0,4	84,8
	335	75,6	62,5	13,1	364,0	0,4	82,7
	338	83,7	66,7	17,0	383,7	0,4	79,7
	339				disparo		
N=1 ; G=4000	330	52,4	45,4	7,0	346,0	0,4	86,6
	335	61,6	52,5	9,1	357,7	0,5	85,2
	340	73,6	60,8	12,8	379,4	0,5	82,6
	341	78,1	63,4	14,7	390,0	0,6	81,2
	342				disparo		
N=1 ; G=5000	330	40,0	35,1	4,9	343,6	0,5	87,8
	335	48,1	41,7	6,4	353,6	0,5	86,7
	340	58,1	49,6	8,5	367,7	0,5	85,4
	344	72,0	59,3	12,7	392,7	0,6	82,4
	345				disparo		

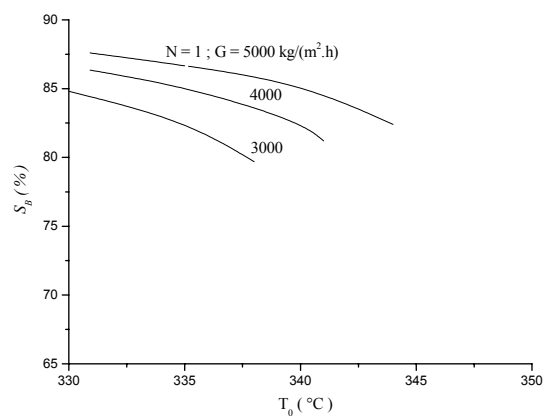
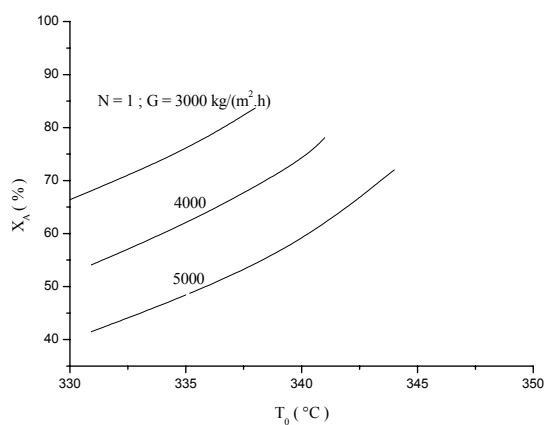


Figura 4.13 Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para um único patamar de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.9).

Tabela 4.10 - Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para dois patamares de atividade catalítica no leito.

	T_0 (°C)	X_A (%)	X_B (%)	X_C (%)	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	S_B (%)
N = 2 ; G=3000	339	81,6	65,8	15,8	369,7	1,8	80,6
	340	83,1	66,5	16,6	372,3	1,8	80,0
	345	89,9	68,5	21,4	387,0	1,9	76,2
	350	94,4	67,5	26,9	399,5	1,9	71,5
	355	96,0	66,3	29,7	396,8	1,8	69,1
	360	97,2	64,4	32,8	424,4	0,5	66,2
	361				disparo		
N = 2 ; G=4000	342	72,3	59,9	12,4	371,5	1,9	82,8
	345	77,8	63,2	14,6	379,9	1,9	81,2
	350	86,7	67,0	19,7	396,2	1,9	77,3
	355	92,7	67,1	25,6	410,3	2,0	72,4
	360	93,2	67,2	26,0	400,3	1,9	72,1
	363	94,0	66,8	27,2	422,1	0,6	71,1
	364				disparo		
N = 2 ; G=5000	345	59,1	50,3	8,8	368,4	1,9	85,1
	350	68,1	56,7	11,4	379,6	1,9	83,2
	355	76,8	62,1	14,7	391,1	1,9	80,9
	360	83,4	65,3	18,1	398,4	1,9	78,3
	366	88,2	66,6	21,6	420,7	0,6	75,5
	367				disparo		

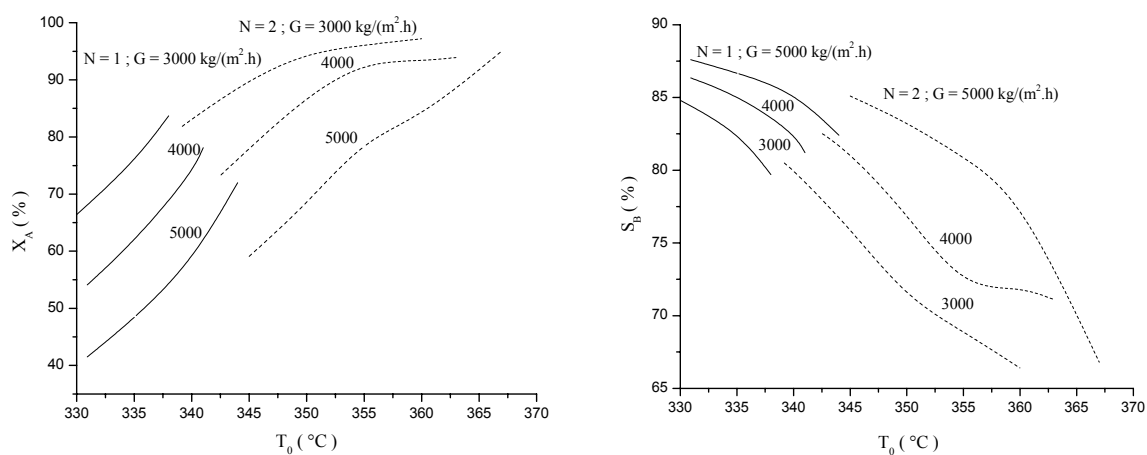


Figura 4.14 Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para dois patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.10).

Tabela 4.11 - Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para três patamares de atividade catalítica no leito.

	T_0 (°C)	X_A (%)	X_B (%)	X_C (%)	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	S_B (%)
N = 3 ; G=3000	339	79,8	64,9	14,9	361,4	1,3	81,3
	340	81,1	65,6	15,5	363,8	1,3	80,9
	345	87,4	68,1	19,3	379,3	1,4	77,9
	349	93,4	67,9	25,5	406,1	1,4	72,7
	350				disparo		
N = 3; G=4000	342	70,2	58,5	11,7	363,4	1,4	83,3
	345	75,0	61,6	13,4	371,0	1,4	82,1
	350	83,0	65,8	17,2	388,8	1,4	79,3
	353	91,2	67,2	24,0	419,1	1,6	73,7
	354				disparo		
N = 3 ; G=5000	345	57,5	49,0	8,5	364,1	1,4	85,2
	350	66,1	55,3	10,8	375,7	1,4	83,7
	355	75,4	61,3	14,1	392,7	1,5	81,3
	359	90,8	66,0	24,8	436,0	1,7	72,7
	360				disparo		

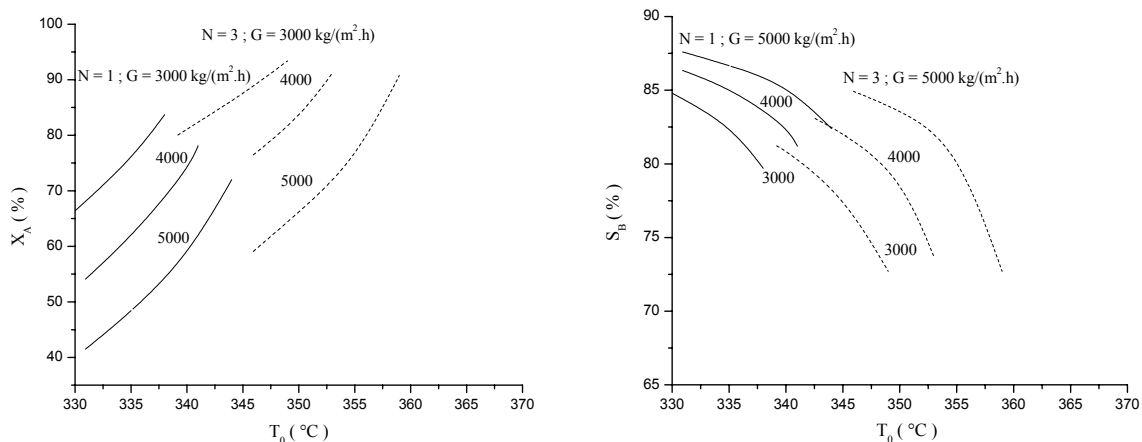


Figura 4.15 Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para três patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.11).

Tabela 4.12 - Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para quatro patamares de atividade catalítica no leito.

	T_0 (°C)	X_A (%)	X_B (%)	X_C (%)	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	S_B (%)
N = 4 ; G=3000	339	79,6	64,8	14,8	359,3	1,8	81,4
	340	80,9	65,5	15,4	360,9	1,8	81,0
	345	86,8	68,0	18,8	368,3	1,7	78,3
	350	91,4	68,7	22,7	382,2	1,1	75,2
	355	97,2	63,5	33,7	434,0	1,3	65,3
	356				disparo		
N = 4; G=4000	342	70,0	58,4	11,6	362,7	1,8	83,4
	345	74,7	61,4	13,3	368,3	1,8	82,2
	350	81,8	65,3	16,5	377,1	1,8	79,8
	355	87,8	67,4	20,4	392,0	1,2	76,8
	358	92,3	67,2	25,1	417,7	1,3	72,8
	359				disparo		
N = 4; G=5000	345	57,1	48,7	8,4	363,4	1,8	85,3
	350	65,5	54,9	10,6	372,7	1,8	83,8
	355	73,9	60,4	13,5	382,5	1,8	81,7
	360	82,1	64,7	17,4	398,4	1,2	78,8
	363	90,5	66,4	24,1	425,9	1,3	73,4
	364				disparo		

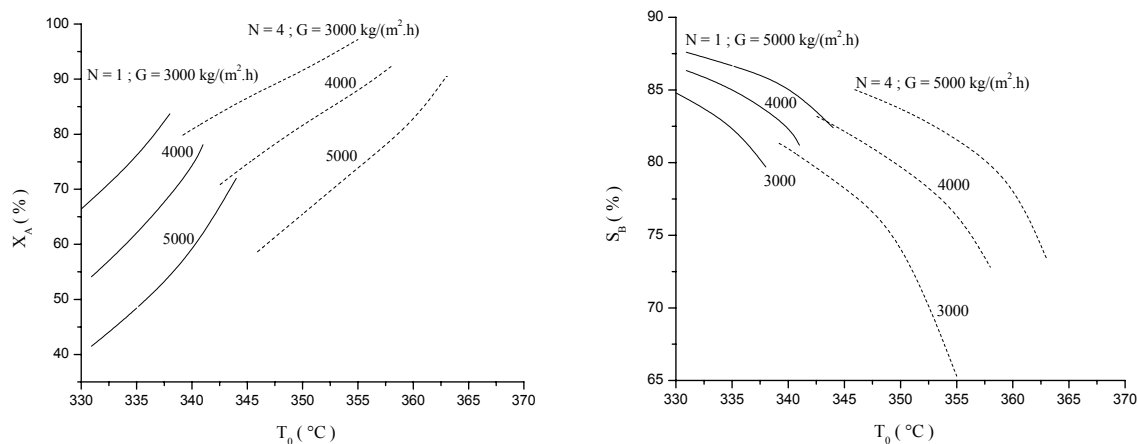


Figura 4.16 Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para quatro patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.12).

Tabela 4.13 - Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para cinco patamares de atividade catalítica no leito.

	T_0 (°C)	X_A (%)	X_B (%)	X_C (%)	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	S_B (%)
$N = 5 ; G = 3000$	339	79,6	64,8	14,8	358,0	1,5	81,4
	340	80,9	65,5	15,4	359,9	1,5	81,0
	345	86,8	68,0	18,8	370,1	1,5	78,3
	350	91,4	68,6	22,8	380,8	1,5	75,0
	355	94,7	67,5	27,2	389,4	1,4	71,3
	360	98,0	62,0	36,0	429,3	1,1	63,3
	361				disparo		
$N = 5 ; G = 4000$	342	69,9	58,3	11,6	360,9	2,0	83,4
	345	74,7	61,4	13,3	367,0	1,5	82,2
	350	81,8	65,3	16,5	379,0	1,5	79,8
	355	88,2	67,5	20,7	394,4	1,5	76,5
	360	94,2	66,5	27,7	417,6	1,5	70,6
	361	95,8	64,9	30,9	426,7	1,5	67,7
	362				disparo		
$N = 5 ; G = 5000$	345	57,0	48,7	8,3	362,0	2,1	85,4
	350	65,5	54,9	10,6	372,0	1,5	83,8
	355	74,0	60,5	13,5	384,5	1,5	81,7
	360	82,6	64,9	17,7	401,9	1,5	78,6
	364	95,1	64,1	31,0	444,6	1,7	67,4
	365				disparo		

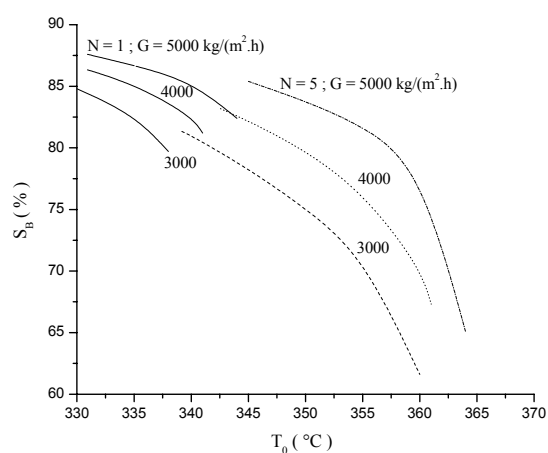
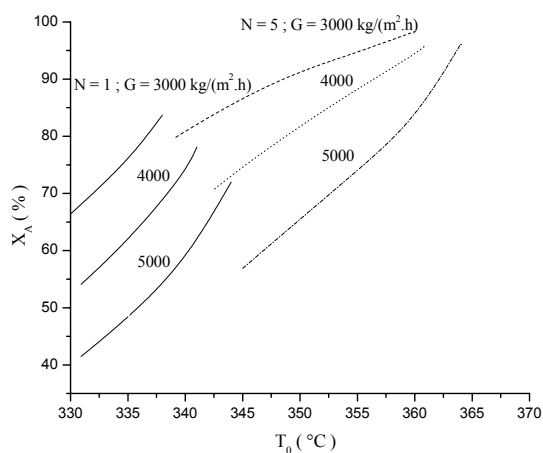


Figura 4.17 Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para cinco patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições da Tabela 4.13).

Tabela 4.14 - Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para dez patamares de atividade catalítica no leito.

	T_0 (°C)	X_A (%)	X_B (%)	X_C (%)	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	S_B (%)
N = 10 ; G=3000	339	76,6	64,8	14,8	356,9	1,7	81,4
	340	80,9	65,5	15,4	358,7	1,7	81,0
	345	86,8	68,0	18,8	367,4	1,6	78,3
	350	91,4	68,6	22,8	378,5	1,4	75,0
	355	95,0	67,4	27,6	393,2	1,3	70,9
	359	97,9	62,4	35,5	420,9	1,3	63,4
	360				disparo		
N = 10 ; G=4000	342	69,9	58,3	11,6	360,5	1,9	83,4
	345	74,7	61,4	13,3	366,2	1,7	82,2
	350	81,8	65,3	16,5	376,8	1,6	79,8
	355	88,3	67,5	20,8	391,0	1,4	76,4
	359	94,8	66,0	28,6	418,3	1,6	69,8
	360				disparo		
N = 10 ; G=5000	345	56,9	48,6	8,3	361,8	1,7	85,4
	350	65,4	54,8	10,6	371,3	1,7	83,8
	355	74,0	60,5	13,5	382,8	1,6	81,7
	360	82,9	65,0	17,9	400,3	1,6	78,4
	363	92,9	65,7	27,2	433,1	1,7	70,7
	364				disparo		

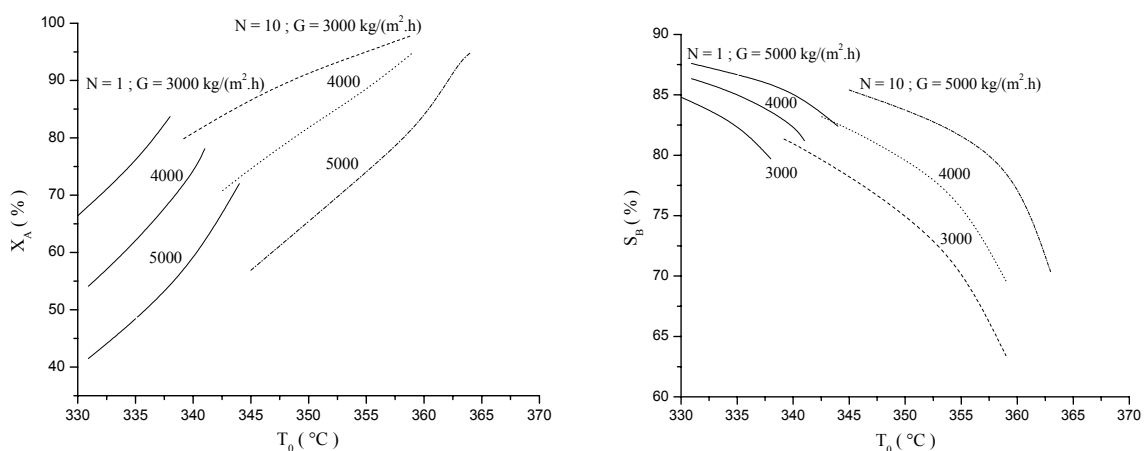


Figura 4.18 Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para dez patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições das Tabela 4.14).

Tabela 4.15- Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para quinze patamares de atividade catalítica no leito.

	T_0 (°C)	X_A (%)	X_B (%)	X_C (%)	T_{HS} (°C)	z_{HS} (m)	S_B (%)
N = 15 ; G=3000	339	79,6	64,8	14,8	356,9	1,7	81,4
	340	80,9	65,5	15,4	358,5	1,7	81,0
	345	86,8	68,0	18,8	367,6	1,5	78,3
	350	91,4	68,6	22,8	377,8	1,3	75,0
	355	95,0	67,4	27,6	393,5	1,3	70,9
	359	98,1	61,4	36,7	424,7	1,3	62,6
	360				disparo		
N = 15 ; G=4000	342	69,9	58,3	11,6	360,4	1,9	83,4
	345	74,7	61,4	13,3	366,1	1,7	82,2
	350	82,0	65,4	16,6	376,5	1,5	79,7
	355	88,3	67,5	20,8	391,9	1,5	76,4
	359	95,0	65,7	29,3	421,6	1,5	69,1
	360				disparo		
N = 15 ; G=5000	345	56,9	48,6	8,3	361,7	1,9	85,4
	350	65,4	54,8	10,6	371,2	1,7	83,8
	355	74,0	60,5	13,5	382,5	1,7	81,7
	360	83,1	65,1	18,0	400,5	1,5	78,3
	363	94,0	65,0	29,0	437,7	1,7	69,1
	364				disparo		

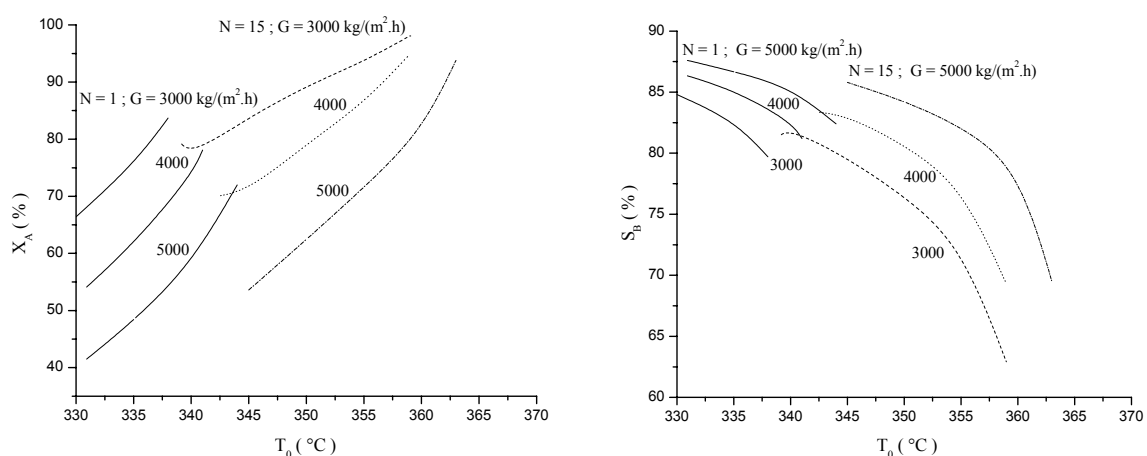


Figura 4.19 Influência da temperatura de alimentação e do fluxo mássico de reagentes sobre a conversão total e a seletividade a anidrido ftálico para quinze patamares de atividade catalítica no leito (mesmas condições das Tabela 4.15).

Conforme a Tabela 4.16, para todos os números de patamares de atividade simulados, observa-se que para uma mesma temperatura de alimentação (p.ex. $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$), à medida que aumenta o fluxo mássico aumenta a seletividade, porém, ocorre uma diminuição na conversão total, bem como na temperatura do ponto quente.

Com relação ao comportamento dos perfis de temperatura no leito, observa-se que a partir de $N=4$, ocorre uma suavização e uma tendência de sobreposição destes perfis para os diferentes fluxos mássicos de reagentes utilizados (Figuras 4.20 a 4.26). A suavização deve-se provavelmente ao fato de a atividade catalítica tornar-se cada vez menor nas diversas seções consecutivas do leito resultando em menores taxas de conversão local e atenuando os efeitos térmicos associados às reações químicas. Entretanto, como para todos os números de patamares simulados o leito possui uma atividade média unitária, a conversão total é praticamente a mesma na saída do reator, não dependendo de N mas sim do fluxo mássico de reagentes (Figura 4.27).

Tabela 4.16 - Influência do fluxo mássico de reagentes sobre o desempenho do reator para diferentes números de patamares de atividade catalítica no leito e $T_0 = 345^\circ\text{C}$.

$G \text{ (kg/(m}^2\text{.h))}$	$T_{\text{HS}} (^\circ\text{C) }$	$z_{\text{HS}} \text{ (m)}$	$X_A(\%)$	$S_B (\%)$
N=1				
3000	disparo	0,2	23,5	80,1
4000	disparo	0,4	58,8	83,0
5000	disparo	0,8	81,7	76,4
N = 2				
3000	387,0	1,9	89,9	76,2
4000	379,9	1,9	77,8	81,2
5000	368,4	1,9	59,1	85,1
N = 3				
3000	379,3	1,4	87,4	77,9
4000	371,0	1,4	75,0	82,1
5000	364,1	1,4	57,5	85,2
N = 4				
3000	368,3	1,7	86,8	78,3
4000	368,3	1,8	74,7	82,2
5000	363,4	1,8	57,1	85,3
N = 5				
3000	370,1	1,5	86,8	78,3
4000	367,0	1,5	74,7	82,2
5000	362,0	2,1	57,0	85,4
N = 10				
3000	367,4	1,6	86,8	78,3
4000	366,2	1,7	74,7	82,2
5000	361,8	1,7	56,9	85,4
N = 15				
3000	367,6	1,5	86,8	78,3
4000	366,1	1,7	74,7	82,2
5000	361,7	1,9	56,9	85,4

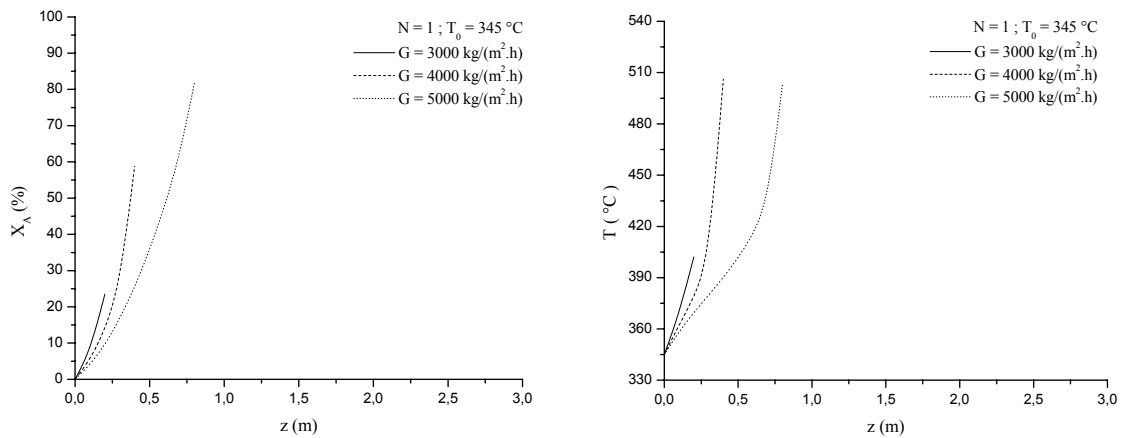


Figura 4.20 Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 1$; $T_0 = 345$ °C; $G = 3000, 4000$ e 5000 kg/(m². h)).

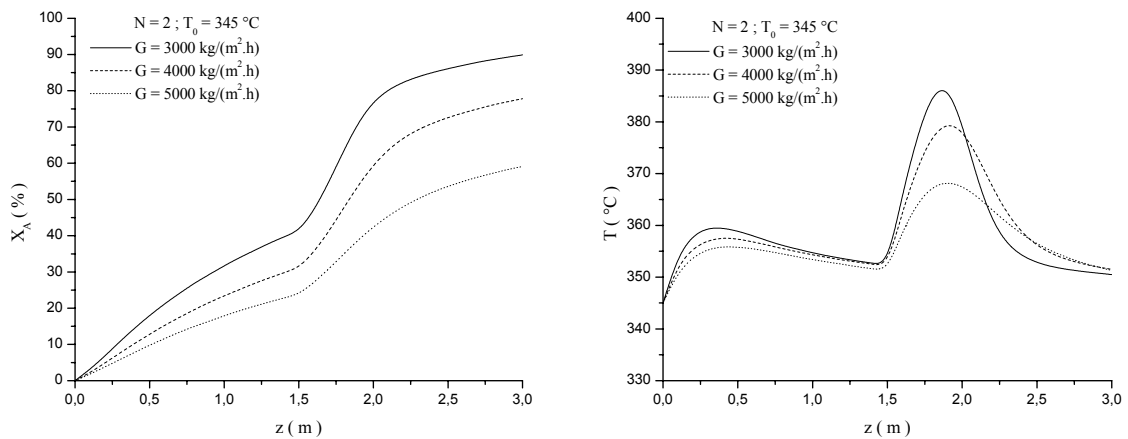


Figura 4.21 Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 2$; $T_0 = 345$ °C; $G = 3000, 4000$ e 5000 kg/(m². h)).

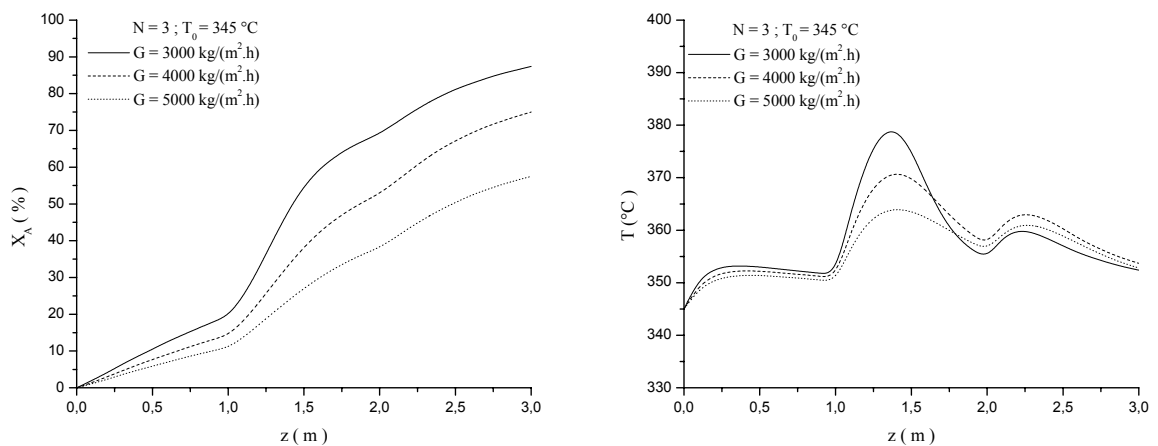


Figura 4.22 Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 3$; $T_0 = 345$ °C; $G = 3000, 4000$ e 5000 kg/(m². h)).

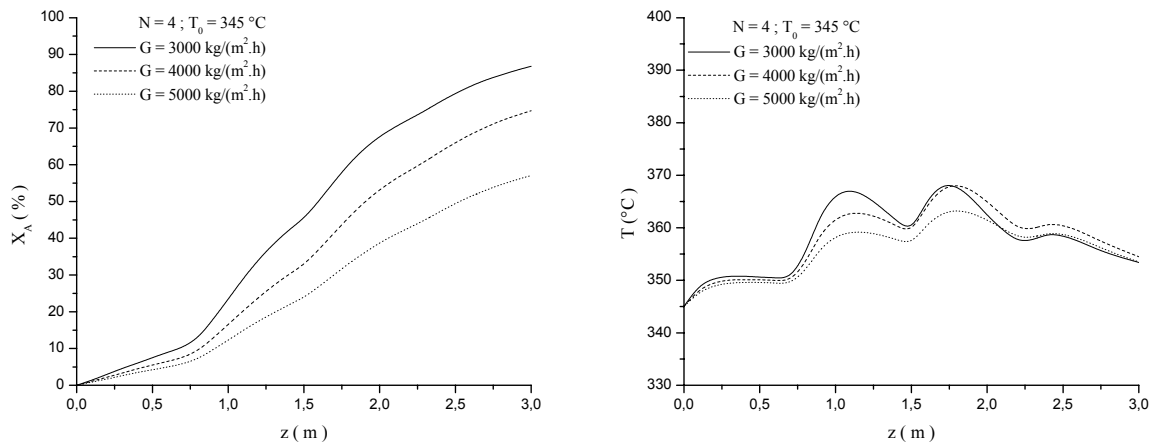


Figura 4.23 Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 4$; $T_0 = 345^\circ\text{C}$; $G = 3000, 4000$ e $5000 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$).

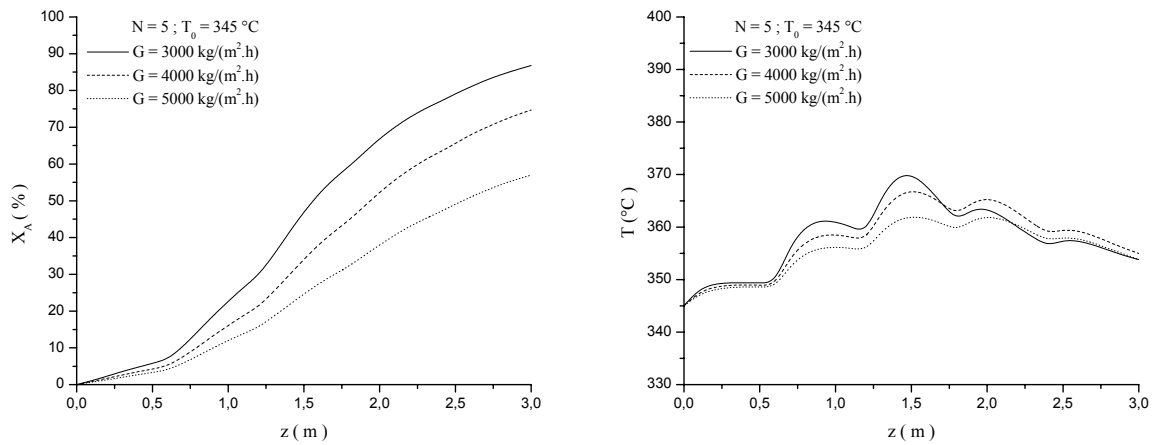


Figura 4.24 Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 5$; $T_0 = 345^\circ\text{C}$; $G = 3000, 4000$ e $5000 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$).

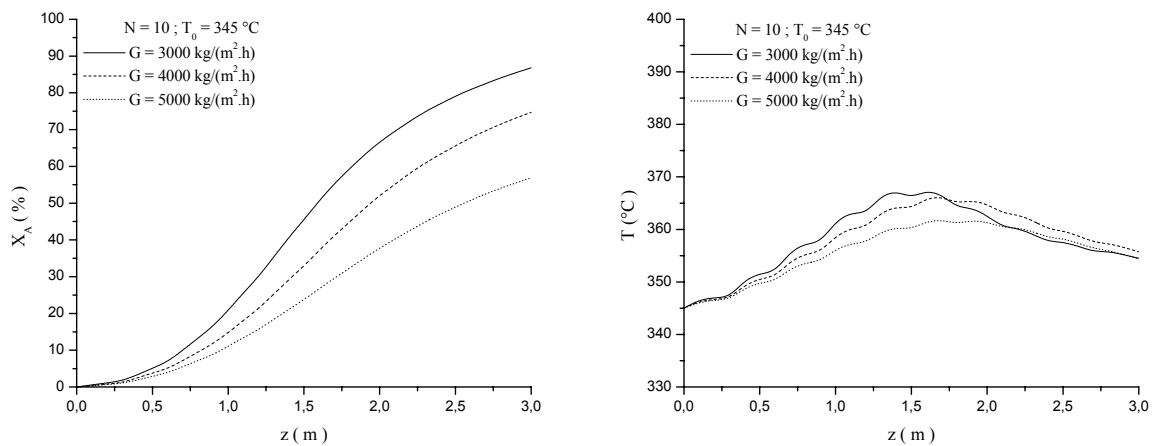


Figura 4.25 Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 10$; $T_0 = 345^\circ\text{C}$; $G = 3000, 4000$ e $5000 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$).

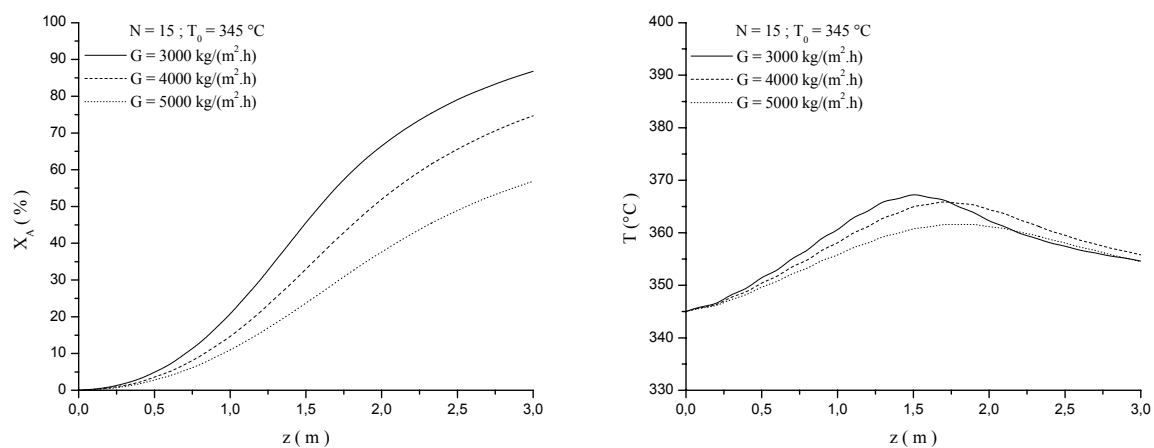


Figura 4.26 Perfis de conversão total e temperatura ao longo do leito ($N = 15$; $T_0 = 345^\circ\text{C}$; $G = 3000, 4000$ e $5000 \text{ kg/(m}^2\cdot\text{h)}$).

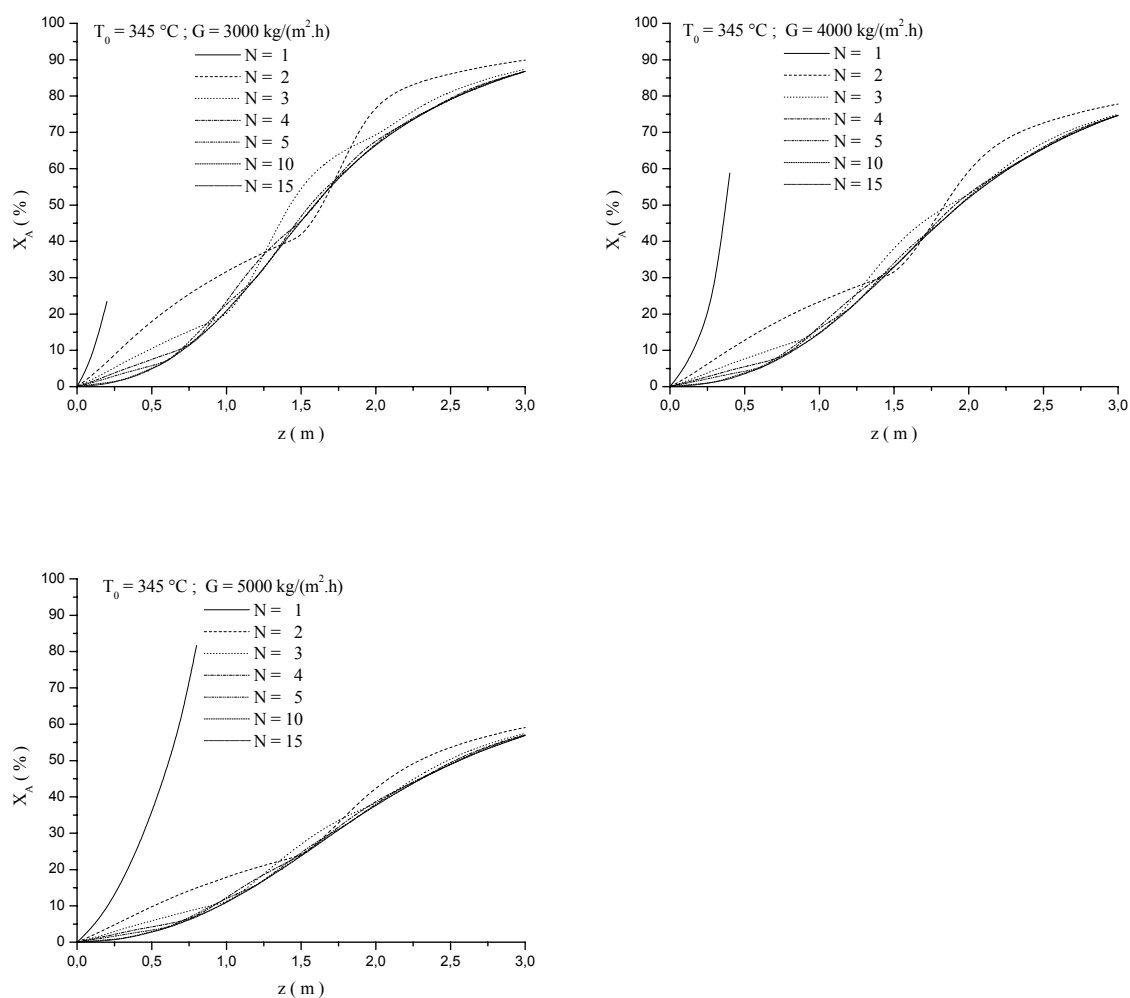


Figura 4.27 Influência do número de patamares de atividade catalítica no leito sobre a conversão total para diferentes fluxos mássicos de reagentes e $T_0 = 345^\circ\text{C}$.

Conforme ilustrado na Tabela 4.17 e Figura 4.28, o aumento do número de patamares de atividade catalítica no leito conduz a uma diminuição na máxima temperatura que pode ser atingida no reator. Isto a princípio poderia sugerir a operação do reator com um leito finamente dividido em múltiplas seções catalíticas com distintas atividades. Entretanto, pode não ser prático implementar tal estratégia de diluição devido às dificuldades inerentes.

Tabela 4.17 - Influência do número de patamares de atividade catalítica no leito sobre o desempenho do reator para diferentes fluxos mássicos de reagentes e $T_0 = 345^\circ\text{C}$.

	N	$z_{\text{HS}} \text{ (m)}$	$T_{\text{HS}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$X_A \text{ (\%)}$	$S_B \text{ (\%)}$
G=3000 kg/(m ² .h)	1	0,2	disparo	23,5	80,1
	2	1,9	387,0	89,9	76,2
	3	1,4	379,3	87,4	77,9
	4	1,7	368,3	86,9	78,3
	5	1,5	370,1	86,8	78,3
	10	1,6	367,4	86,8	78,3
	15	1,5	367,6	86,8	78,3
G=4000 kg/(m ² .h)	1	0,4	disparo	58,8	83,0
	2	1,9	379,9	77,8	81,2
	3	1,4	371,0	75,0	82,1
	4	1,8	368,3	74,7	82,2
	5	1,5	367,0	74,7	82,2
	10	1,7	366,2	74,7	82,2
	15	1,7	366,1	74,7	82,2
G=5000 kg/(m ² .h)	1	0,8	disparo	81,7	76,4
	2	1,9	368,4	59,1	85,1
	3	1,4	364,1	57,5	85,2
	4	1,8	363,4	57,1	85,3
	5	2,1	362,0	57,0	85,4
	10	1,7	361,8	56,9	85,4
	15	1,9	361,7	56,9	85,4

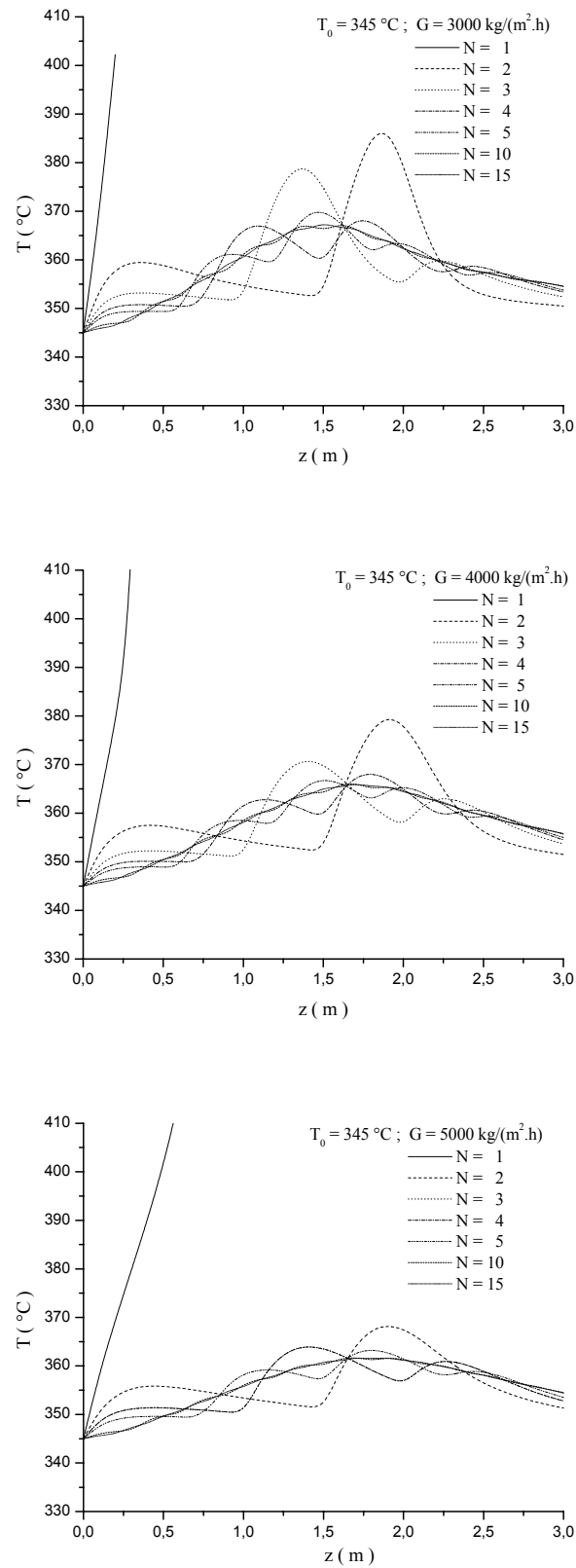


Figura 4.28 Influência do número de patamares de atividade catalítica no leito sobre os perfis de temperatura para diferentes fluxos mássicos de reagentes e $T_0 = 345^{\circ}\text{C}$.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

5.1 CONCLUSÕES

Estratégias de diluição do catalisador parecem ser uma alternativa para a ampliação da faixa operacional do reator, possibilitando diminuir a sensibilidade paramétrica do mesmo.

A diluição baseada em mistura de partículas inertes com partículas catalíticas ativas pode levar a formação de pontos quentes localizados se houver má distribuição das partículas ativas ao longo do leito.

Dependendo da estratégia proposta é possível ocorrer sensibilidade reversa quanto a algumas variáveis, o que pode ser previsto através de simulação. Em se observando sensibilidade reversa, há a necessidade de estudos minuciosos para implementação prática de uma determinada estratégia de diluição do leito catalítico, para que se delimite bem sua faixa adequada de operação.

Quanto ao efeito do número de patamares de atividade do leito catalítico no desempenho do reator, nota-se que um aumento do número de patamares permite diminuir a máxima temperatura do reator. Entretanto, uma otimização deste número de patamares levando em consideração a temperatura, conversão e seletividade deve ser efetuada visando estabelecer as melhores condições para o processo catalítico.

Estratégias de diluição mais elaboradas do que as utilizadas neste trabalho podem ser propostas e testadas visando obter perfis de temperatura mais suavizados ou então permitir utilizar condições mais severas de operação do reator que proporcionem maiores conversões e seletividade a anidrido ftálico. Entretanto, deve-se ter em mente que estratégias de diluição mais simples devem ser as preferidas tendo em vista a facilidade de aplicação prática em reatores industriais multitubulares que estratégias devem oferecer.

Para otimizar a estratégia de diluição do leito catalítico devem ser levados em consideração parâmetros econômicos, parâmetros ligados à própria estratégia de diluição, as temperaturas de entrada e do fluido refrigerante, a fração molar e o fluxo mássico de reagentes, além de aspectos relacionados a outras unidades que compõem a planta industrial.

Embora menos conservativo que o modelo bidimensional, o modelo unidimensional aqui adotado proporcionou um conhecimento aproximado da sensibilidade paramétrica do reator frente a diferentes estratégias de diluição do catalisador e condições operacionais, permitindo estabelecer faixas seguras para a operação do reator. Entretanto, no caso de se utilizar uma mistura de partículas inertes e ativas para constituir o leito, podem ocorrer aglomerados de partículas ativas que se comportariam como uma pequena porção do leito

com maior atividade, ocasionando pontos quentes localizados no reator, os quais não poderiam ser previstos com o modelo unidimensional. Para estudar esta micro-heterogeneidade espacial de atividade catalítica do leito, é necessário um modelo bidimensional incorporando uma distribuição estocástica de atividades locais, correspondentes às partículas ativas e inertes aleatoriamente distribuídas, de modo discreto, ao longo do raio e do comprimento do reator.

5.2 SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

Para continuação de pesquisas abordando a temática da presente dissertação, sugere-se o seguinte:

- estudar estratégias de diluição da atividade catalítica que permitam otimizar as vantagens observadas no presente trabalho;
- estudar experimentalmente estratégias de diluição da atividade catalítica em reator de bancada e piloto sob condições do processo industrial;
- realizar os estudos de estratégias de diluição e de sensibilidade paramétrica adotando-se o modelo pseudo-homogêneo bidimensional para descrever os perfis axiais e radiais de temperatura e conversão no reator catalítico.

REFERÊNCIAS *

- ADLER, R.; NAGEL, G.; HERTWIG, K.; HENKEL, D. K. **Chem Technol.**, v.24, p.600, 1972.
- BOAG, I. F.; BACON, D. W.; DOWNIE, J. **Can. J. Chem. Eng.**, v.56, p.389, 1978.
- BOND, G. C.; BRÜCKEMAN, K. **Faraday Discuss. Chem. Soc.**, v.72, p. 235, 1981.
- CALDERBANK, P. H.; CALDWELL, A.; ROSS, G. The 'diluted-catalyst' fixed-bed reactor for exothermic catalytic reactions. In: EUROPEAN SYMPOSIUM ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING, 4. , 1968, Brussels. **Proceedings...** p. 93 - 106.
- CALDERBANK, P. H.; CALDWELL, A.; ROSS, G. The 'diluted-Catalyst' fixed-bed reactor for exothermic catalytic reactions. **Chem. Ind.- Gén. Chim.**, v.101, p. 215 – 230, 1969
- CALDERBANK, P. H.; CHANDRASEKHARAN, K.; FUMAGALLI, C. The prediction of the performance of packed-bed catalytic reactor in the air-oxidation of *o*-xylene. **Chem. Eng. Sci.**, v. 32, p.1435-1443, 1977.
- CHANDRASEKHARAN, K.; CALDERBANK, P. H. Kinetics of the catalytic air-oxidation of *o*-xylene measured in a tube-wall-catalytic reactor. **Chem. Eng. Sci.**, v. 35, p.1523-1535, 1979.
- DIAS, C. R.; PORTELA, M. F.; BOND, G. Oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride over V₂O₅/TiO₂ catalysts. I Influence of Catalyst Composition, Preparation Method and Operating Conditions on Conversion and Product Selectivities. **Jornal of Catalysis**, v.157, p.344 – 352, 1995.
- DIAS, C.R.; PORTELA, M.F.; BOND, G.C. Oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride over V₂O₅/TiO₂ catalysts. Part 4. Mathematical modeling study and analysis of the reaction network. **Jornal of Catalysis**, v. 164, p. 276 – 287, 1996b.
- DIXON, A. G. Thermal resistance models of packed-bed effective heat transfer parameters. **A.I. Ch.E. Journal**, v. 31, n. 5, p. 826 – 834, 1985a.
- DOMINGUES, A. **Modelagem e Simulação de Processo de Oxidação do Etanol a Acetaldeído**, 1992. Dissertação (Mestrado) - FEQ/UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1992.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd ed New Jersey: Prentice-Hall, 2000.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K.B. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 2nd ed New York: John Wiley, 1990.

FROMENT, G. F. **A.I.Ch.E. Journal**, v.21, p.1041, 1975.

GASIOR, M.; GASIOR, I.; GRZYBOWSKA, B. **Appl. Catal.**, v.10, p.87, 1984

GIUDICI, R. **Modelagem de Reator de Oxidação de Etileno: Estudo de Parâmetros Térmicos e Estratégia de Diluição de Catalisador**, 1990., 183 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

GIUDICI, R. Comunicação pessoal feita no Exame de Qualificação, PPG-EQ/EEL/USP, 2006.

HERTEN, J; FROMENT, G. F. **Ind. Eng. Chem.**, Process. Des. Dev., v.7, p.516, 1968.

HILL, C.G. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics e Reactor Design**. New York: John Wiley, 1977.

IRANI, R. K.; KULKARNI, B. D.; DORALSWAMY', L. K. Effect of Catalyst Dilution on the Performance of a Fluid Bed Reactor for Complex First-Order Reactions. **Ind. Eng. Chem.**, National Chemical Laboratory, v.18, n.4, 1979.

LIMA, M. B.; LUPORINI, S. Simulação dinâmica e análise de um reator de leito fixo para a produção de anidrido ftálico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16., 2006, Santos.

LYUBARSKII, A. G.; GORELIK, A.G.; PETOYAN, V.P.; LYANPIN, E.V.; BESKOV, V.S. **Kinet Katal**, v.14, 410, 1973.

MACIEL FILHO, R.; DOMINGUES, A. A Multitubular Reactor for Obtention of Acetaldehyde by Oxidation of Ethyl Alcohol. In: INT. SYMP. CHEM. REACT. ENG., 12., ISCRE, 1992, Turim, Itália.

McGREAVY, C.; MACIEL FILHO, R. Influence of flow distribution on heat transfer in multitubular catalytic reactor. LATIN AMERICAN CONF.HEAT AND MASS TRANSFER., 3 México, 1988.

MORAIS, E. R. **Modelagem e Simulação de Reatores Catalíticos de Leito Fixo: Avaliação de Diferentes Configurações para o Fluido Refrigerante**. 2004. 180f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Campinas, São Paulo, 2004.

MONGKHONSI, T.; KERSHENBAUM, L. The effect of deactivation of a V_2O_5/TiO_2 (anatase) industrial catalyst on reactor behaviour during the partial oxidation of o-xilene to phthalic anhydride. **Applied Catalysis A: General**, v.170, p. 33 – 48, 1998.

NARSINHAN, G. Catalyst Dilution as a Means to Establish an Optimum Temperature Profile Department of Chemical Engineering, Indian institute of Science. **Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.**, v.15, n. 2, p.302, 1976.

NIKOLOV, V.A.; KRISSURSKI, D. G.; HADJIIVANOV, K.I. Deactivation of V_2O_5/TiO_2 catalysts for the oxidation of o-xilene to phthalic anhydride, in (B. Delmon and G.F. Froment Eds) Catalyst Deactivation. In: INTERN. SYMPOSIUM, 4., Elsevier, Antwerp, 1987, 173 p.

NIKOLOV, V.A.; KLISSURSKI, D.; ANASTASOV, A.I. Phthalic anhydride from o-xilene catalysis Science and Engineering, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 33, n. 3/4, p. 319 – 374, 1991

PAPAGEORGIOU, J. N.; FROMENT, G. F. Phthalic Anhydride Synthesis. Reactor optimization Aspects. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 2091 – 2098, 1996.

PAPAGEORGIOU, J. N.; ABELLO, M.C.; FROMENT, G. F. Kinetic modeling of the catalytic oxidation of o-xilene over an industrial $V_2O_5-TiO_2$ (anatase) catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 120, p. 17 – 43, 1994.

PANT, G. S.; CHANDA, M. **Can. J. Chem. Eng.**, v.4, n.305, 1976.

PEREIRA, M. A. C. **Influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as propriedades de catalisador**, 1996. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Engenharia de Materiais, FAENQUIL, Lorena, São Paulo, 1996.

PIRKLE, J.C.; WACHS, I.E. Activity profiling in catalytic reactors. **Chem. Eng. Progress**, v. 83, n° 8, Aug.1987, p. 29 - 34.

SMITH, J.M. **Chemical Engineering Kinetics**. 3nd ed. New York: McGraw Hill, 1981. 676p.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

SHREVE, R. N.; BRINK, J.A. **Indústrias de processos químicos**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara koogan, 1977.

SUTER, H. **Phthalsäureanhydrid**. Darmstadt: Steinkopf Verlag, 1972.

SKRZYPEK, J; GRZESIK, M.; GALANTOWICZ, M; SOLINSKI. **J. Chem. Eng.Sci**, v.40, n.611, 1985.

WAKAO, N.; KAGUEI, S. **Heat and Mass Transfer in Packed Beds**. London: Gordon and Breach, 1982.

WAINWRIGHT, M. S. ; HOFFMAN, T. W. **Can. J. Chem. Eng.**, v.55, n.552, 1977a.

WAINWRIGHT, M. S. ; HOFFMAN, T. W. **Can. J. Chem. Eng.**, v.55, n.557, 1977b.

WACHS, I. E.; SALEH, R. Y.; CHAN, S. S.; CHERSICH, C.C. **Appl. catal.**, v.15, n. 339, 1985.

VANHOVE, D.; BLANCHARD, M. **Bull Soc. Chim. Fr.**, p.3291, 1971.

* De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração, 2002.