



SÍNTESE DE SISTEMAS DE REATORES PARA OBTENÇÃO DE NITROBENZENO

Diego Bernardo da Silva Serique

Monografia em Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Caetano Moraes, Ph.D.

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Agosto de 2012

SÍNTESE DE SISTEMAS DE REATORES PARA OBTENÇÃO DE NITROBENZENO

Diego Bernardo da Silva Serique

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Prof. Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc.

Gean Felipe Almeida Rocha, Eng.

José Manuel G. Tubio Perez, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Caetano Moraes, Ph.D.

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2012

Serique, Diego Bernardo da Silva.

Síntese de sistemas de reatores para obtenção de nitrobenzeno/ Diego Bernardo da Silva Serique. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

xi, 61 p.; Il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012

Orientadores: Caetano Moraes e Carlos Augusto G. Perlingeiro.

1. Síntese de reatores. 2. Rede de reatores. 3. Metodologia Heurística Evolutiva. 4. Nitrobenzeno. 5. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Caetano Moraes, Carlos Augusto G. Perlingeiro. I. Síntese de sistemas de reatores para obtenção de Nitrobenzeno

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

Primeiramente a Deus, que me guiou até aqui.

A minha mãe **Olivana Solange da Silva Serique**

Minha irmã **Ruana Serique Beija**

Meus avós **Olivar Sousa Serique** e **Maria Taciana da Silva Serique**.

Por todo apoio e amor durante essa jornada.

CITAÇÃO

"Triste época! É mais fácil desintegrar um átomo do que um preconceito."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo a Deus, por ter me dado todas as possibilidades de chegar até onde cheguei e que continuará me guiando até o final.

À minha família: minha mãe, minha irmã e aos meus avós, que estiveram sempre presentes e deram total amor e suporte.

Ao Prof. Caetano Moraes, orientador, por toda dedicação, tempo disponibilizado, e ensinamentos.

Ao Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, orientador, pela colaboração nos procedimentos experimentais, apoio e ensinamentos oferecidos.

A todos que contribuíram direta e indiretamente na realização deste trabalho.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

SÍNTESE DE SISTEMAS DE REATORES PARA OBTENÇÃO DE NITROBENZENO

Diego Bernardo da Silva Serique

Agosto, 2012

Orientadores: Prof. Caetano Moraes, Ph.D.

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Resumo:

O processo de nitração é definido como a introdução irreversível de um ou mais grupos (-NO₂) em uma molécula orgânica, sendo o processo mais empregado para obtenção de compostos nitroaromáticos, podendo ser efetuado sob uma grande variedade de condições.

O nitrobenzeno é obtido industrialmente pela nitração direta do benzeno e, dependendo das condições reacionais, outros produtos, como o dinitrobenzeno, também são obtidos. Trata-se de uma reação em série onde o produto intermediário é o produto de interesse.

Esta monografia aborda, de forma metodológica, os conceitos estudados pela Engenharia de Processos, área da Engenharia Química que trata de projetos de processos integrados, e tem como objetivo obter e avaliar a melhor configuração de um sistema de reatores para a reação de nitração do benzeno, maximizando a formação do produto de interesse, o nitrobenzeno.

Os sistemas de reatores estudados contemplaram as combinações de reatores ideais (reatores de mistura e tubulares), para uma reação em série, homogênea e isotérmica. Foram utilizadas regras heurísticas formuladas a partir de algumas características predominantes dos reatores, bem como, das reações consideradas.

Foi também utilizado o método evolutivo para se encontrar a solução ótima do problema, através da aplicação do critério de maximização do lucro para as configurações estudadas.

Os resultados obtidos demonstraram a eficiência e aplicabilidade dos métodos utilizados, quando comparados a resultados obtidos na literatura.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Objetivo.....	1
1.2 - Organização do Texto.....	2
1.3 - Definições Básicas.....	2
1.3.1 - Sistemas de Reatores.....	2
1.3.2 - Estrutura.....	3
1.3.3 - Projeto.....	4
1.3.4 - Síntese.....	4
1.3.5 - Análise.....	4
1.3.6 - Otimização.....	5
1.3.7 - Inteligência Artificial na Síntese de Processos.....	5
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 - Representação.....	6
2.1.1 - Representação por Árvores de Estados.....	6
2.1.2 - Representação por Superestruturas.....	7
2.2 - Resolução.....	7
2.2.1 - Método Heurístico.....	8
2.2.2 - Método Evolutivo.....	9
2.2.3 - Busca Orientada por Árvores de Estado.....	9
2.2.4 - Método da Superestrutura.....	10
2.2.5 - Método da Região Atingível (<i>AR</i>).....	11
2.3 - Representação e Classificação das Reações.....	12

2.4 - Reatores.....	15
2.5 - Características Comportamentais.....	15
2.6 - Tipos de Reatores.....	18
CAPÍTULO 3 – A REAÇÃO DE NITRAÇÃO.....	29
3.1 - Agentes de Nitração.....	29
3.2 - Nitração Aromática.....	30
3.3 - Características da Nitração.....	31
3.4 - Principais Processos Industriais Empregados no Brasil.....	32
3.5 - Principais Características das Plantas Industriais.....	32
3.6 - Nitração em Ácido Nítrico Concentrado.....	36
3.7 - Reação Global.....	36
3.8 - Nitração do Benzeno.....	37
3.9 - Cinética da Nitração Benzeno.....	37
3.10 - Nitrobenzeno.....	40
3.11 - Nitração do Nitrobenzeno.....	40
3.12 - Cinética da Nitração do Nitrobenzeno.....	41
CAPÍTULO 4 –RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 - Procedimentos Baseados nas Características de Reações e Sistemas.....	46
4.1.1 - Procedimento Heurístico.....	48
4.1.2 - Procedimento Evolutivo	50
4.2 – Síntese de Resultados.....	53
4.3 - Comparação Econômica dos Reatores Tubular e de Mistura.....	54
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
ANEXO	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura acíclica.....	3
Figura 2: Estrutura cíclica.....	3
Figura 3: Representação do fluxograma por árvore de estado.....	6
Figura 4: Representação do fluxograma por uma superestrutura.....	7
Figura 5: Reator de mistura.....	19
Figura 6: Reator tubular.....	20
Figura 7: Reator tubular com reciclo.....	22
Figura 8: 2 reatores de mistura com alimentação de B no primeiro.....	23
Figura 9: 3 reatores de mistura com alimentação de B no primeiro.....	24
Figura 10: 2 reatores de mistura em série com esquema de contato.....	25
Figura 11: 3 reatores de mistura em série com esquema de contato.....	26
Figura 12: Reator tubular seguido de reator de mistura.....	27
Figura 13: Reator de mistura seguido de reator tubular.....	28
Figura 14: Tipos de nitradores, processo batelada.....	34
Figura 15: Processo contínuo – Nitradores independentes.....	34
Figura 16: Processo contínuo – Nitradores dependentes.....	35
Figura 17: Produção de nitrobenzeno - processo contínuo.....	35
Figura 18: Nitração do benzeno.....	37
Figura 19: Curvas cinéticas do consumo de benzeno.....	39
Figura 20: Nitração do nitrobenzeno.....	40
Figura 21: Nitração em ácido nítrico - Forma cinética geral.....	42
Figura 22: Curva de concentração x tempo para a reação de Nitração.....	44
Figura 23: Representação dos sistemas de reatores na árvore de estados.....	45
Figura 24: Representação dos sistemas de reatores por superestrutura.....	46
Figura 25: Curva de conversão versus Lucro, para o reator de Mistura e Tubular.....	55
Figura A1: Layout do programa HeurísticoEvolutivo.xls.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Universo de configurações.....	18
Tabela 2: Matriz do Sistema M.....	20
Tabela 3: Matriz do Sistema T.....	22
Tabela 4: Matriz do Sistema Tr.....	23
Tabela 5: Matriz do Sistema M-M.....	24
Tabela 6: Matriz do Sistema M-M-M.....	25
Tabela 7: Matriz do Sistema MM.....	26
Tabela 8: Matriz do Sistema MMM.....	27
Tabela 9: Matriz do Sistema TM.....	28
Tabela 10: Matriz do Sistema MT.....	28
Tabela 11: Valores das constantes de velocidade e energias de ativação efetiva da Nitração do benzeno em ácido nítrico.....	38
Tabela 12: Valor da constante de velocidade, $[\text{HNO}_3]$ de 56,7%.....	39
Tabela 13: Constante de velocidade de 1ª ordem para o nitrobenzeno em HNO_3	42
Tabela 14: Valores das concentrações x tempo.....	44
Tabela 15: Matriz da reação.....	47
Tabela 16: Matriz dos sistemas.....	47
Tabela 17: Diferenças entre cada sistema e a reação.....	49
Tabela 18: Número de desvio padrão entre casa sistema e a reação.....	50
Tabela 19: Diferenças entre cada sistema e o sistema base.....	51
Tabela 20: Número de desvio padrão entre casa sistema e o sistema base.....	52
Tabela 21: Solução evolutiva por características para as configurações de análise.....	52
Tabela 22: Resultados obtidos, com 0% de excesso de ácido.....	54
Tabela 23: Condições de volume e conversão em que ocorre o esgotamento de ácido..	56
Tabela 24: Valores máximos de nitrobenzeno e do lucro para cada excesso de ácido...57	57

NOMENCLATURA

A – vazão molar do ácido nítrico (mol/h)

B – vazão molar do benzeno (mol/h)

D – vazão molar do m-dinitrobenzeno (mol/h)

N – vazão molar do nitrobenzeno (mol/h)

k – constante de velocidade (h^{-1})

γ - conversão

e – fração de excesso do ácido

q – vazão volumétrica (mol/h)

d – densidade molar (mol/L)

S - seletividade

p – preço (R\$/mol)

L – lucro (R\$/a)

R – receita (R\$/a)

Cmp – custo de matéria prima (R\$/a)

Ccap – custo de capital (R\$/a)

V – volume do meio reacional (L)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Esse trabalho tem como base o trabalho de **Oliveira [17]**, que apresentou um estudo sobre a síntese de sistema de reatores, para uma reação simples e arbitrária.

Porém, nesta monografia será estudada uma reação complexa real, utilizada na indústria química. Deseja-se a maximização da concentração do produto intermediário, que é o produto de interesse.

Para tal, são estudados diferentes reatores e suas possíveis combinações, de modo a obter-se a configuração ótima, ou seja, a que gere maior lucratividade.

Esta monografia tem como enfoque os conceitos estudados pela Engenharia de Processos, que é a área da Engenharia Química que trata de projetos de processos integrados.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar a melhor configuração de um sistema de reatores, referentes a um processo químico para a reação de nitração do benzeno a m-dinitrobenzeno, maximizando a formação do produto intermediário, nitrobenzeno, que é o produto de interesse.

Devido ao grau de complexidade, foram adotados reatores ideais e reações isotérmicas e homogêneas. Foram utilizadas regras heurísticas formuladas a partir de algumas características predominantes dos reatores, bem como das reações consideradas.

Diversos autores, como **Levenspiel [1]** e **Schmal [2]**, abordaram o tema. O trabalho do **Perlingeiro [3]** possibilitou uma integração mais direta com as demais áreas da Engenharia Química.

1.2 Organização do Texto

O capítulo 1 apresenta a introdução e objetivo dessa monografia, bem como alguns conceitos básicos da Engenharia de Processos.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica, com a descrição de diferentes métodos desenvolvidos para a resolução de problemas específicos sobre sistemas de reatores. Além disso, apresenta um estudo sobre diferentes reações e reatores.

O capítulo 3 é referente à reação de nitração do benzeno e sobre o intermediário correspondente, o nitrobenzeno.

O capítulo 4 trata dos resultados e discussões referentes à síntese de sistemas de reatores, para a reação de nitração do benzeno, bem como uma análise econômica.

Finalmente no capítulo 5, é apresentada a conclusão da monografia, bem como sugestões para trabalhos futuros.

1.3 Definições Básicas

1.3.1 Sistemas de Reatores

Sistema é a denominação de dispositivos ou instalações que apresentam como características:

- a) Um conjunto de elementos interdependentes;
- b) Cada elemento é capaz de executar uma ação específica;
- c) Tem como finalidade a execução de uma ação complexa.

O processo químico pode ser considerado um sistema, cujos elementos são os equipamentos, as conexões são as correntes e a finalidade é a transformação de uma matéria prima num produto de interesse comercial de forma econômica, segura, limpa e em escala industrial.

Os reatores químicos são equipamentos utilizados para conter reações químicas controladas, produzindo produtos químicos a partir de matérias primas. As reações

ocorrem no interior do reator, em condições que podem ser monitoradas e controladas para a máxima segurança e eficiência do equipamento.

Sistemas de reatores são sistemas formados por mais de um reator, para obter maior conversão da reação.

Na medida em que os sistemas foram se tornando mais complexos, surgiu a Engenharia de Sistemas, que é o campo da Engenharia que estuda sistemas através de técnicas matemáticas.

Seguem-se os conceitos de estrutura, projeto, síntese, análise e otimização, que fazem parte da formalização da Engenharia de Sistemas.

1.3.2 Estrutura

É a forma como os equipamentos e correntes são interligados. Na Engenharia de Processos, a estrutura é representada pelo fluxograma.

Os sistemas podem exibir estruturas das mais simples às mais complexas.

Na estrutura simples, também chamada de acíclica, cada elemento influencia apenas os seus subsequentes.

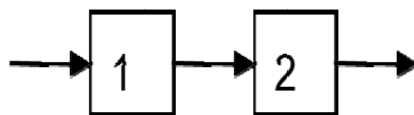


Figura 1: Estrutura acíclica (Perlingeiro [3]).

Já as estruturas complexas, exibem pontos de bifurcação e convergência e quando todos os elementos são influenciados um pelos outros, temos uma estrutura cíclica.

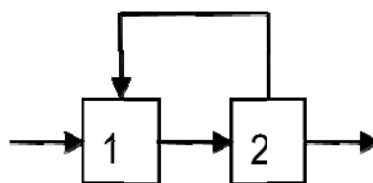


Figura 2: Estrutura cíclica (Perlingeiro [3]).

1.3.3 Projeto

Trata-se do conjunto numeroso e diversificado de atividades, que são desenvolvidas a partir da decisão de produzir um determinado produto em escala industrial.

A sistematização do projeto começa com o seu equacionamento sob a forma de um problema, no qual se determina a melhor estrutura para um sistema destinado a cumprir uma finalidade desejada.

O projeto é constituído de duas etapas, a síntese (que gera o conjunto das estruturas viáveis para o sistema) e a análise (que prevê e avalia o desempenho de cada estrutura gerada).

1.3.4 Síntese

É a etapa criativa do projeto. Consiste na geração das estruturas viáveis, de acordo com a finalidade do projeto. A síntese consiste na seleção dos equipamentos e na definição do fluxograma. É um problema combinatório, caracterizado pela multiplicidade de soluções.

1.3.5 Análise

A análise identifica qual dos fluxogramas gerados na síntese exibe o melhor desempenho. Começa pela identificação dos elementos do sistema e da forma como os mesmos interagem. A análise prossegue com a previsão e avaliação do seu desempenho.

Na previsão são obtidas as principais dimensões dos equipamentos, o consumo de utilidades e matérias primas. Já na avaliação, calcula-se a receita, os custos de produção e de investimento e o lucro proporcionado pelo processo, sendo estes, função das principais variáveis operacionais do sistema. Os fluxogramas são comparados em termos do lucro.

1.3.6 Otimização

Todo problema que admite mais de uma solução, necessita uma busca pela solução ótima. O projeto é um exemplo típico de otimização.

O desempenho ótimo é caracterizado pelos valores correspondentes ao lucro máximo ou custo mínimo.

1.3.7 Inteligência Artificial na Síntese de Processos

É o ramo da computação que estuda a forma como o homem utiliza a inteligência e o raciocínio na solução de problemas complexos, implementando-os em máquinas. Sua contribuição está na representação de problemas e em alguns métodos intuitivos de resolução.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma contribuição importante da inteligência artificial consiste em abordar o problema combinatório em duas etapas sucessivas: a representação e a resolução (ou método de projeto).

2.1 Representação

A representação tem por finalidade organizar os equipamentos e correntes em um fluxograma, com o objetivo de orientar a resolução para a busca da solução ótima. Essa representação pode ser feita através de uma árvore de estados ou de uma superestrutura.

2.1.1 Representação por Árvores de Estados

É uma representação do processo, que apresenta o aspecto de uma árvore invertida. Seus ramos contêm estados intermediários na resolução de um problema. Nas suas extremidades estão os estados completos.

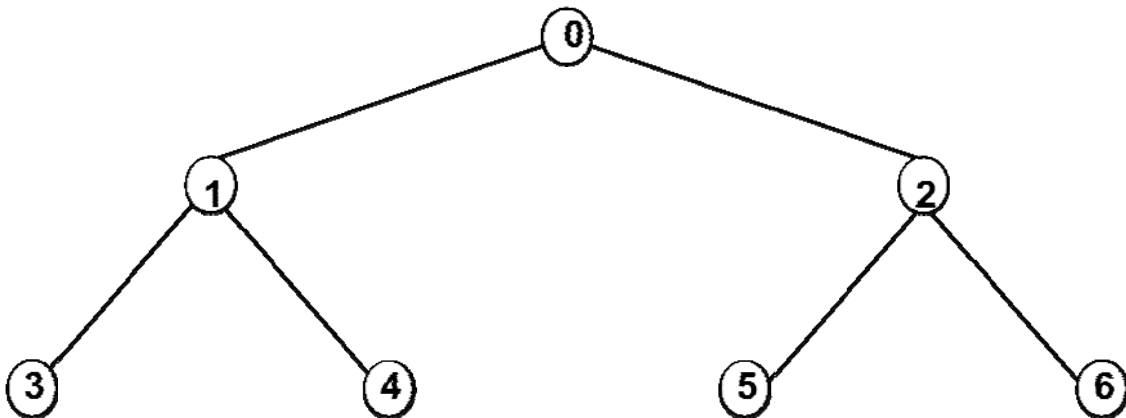


Figura 3: Representação do fluxograma por árvore de estado (Perlingeiro [3]).

Na raiz (0), encontra-se a finalidade do processo, que no caso do processo químico é a produção de um produto desejado. No primeiro nível da árvore, aparecem duas soluções parciais do problema (1 e 2). No segundo nível aparecem quatro (3 à 6), e assim sucessivamente. Adotando o critério de o lucro máximo, percorrem-se os ramos da árvore para chegar à solução ótima.

2.1.2 Representação por Superestruturas

A superestrutura é representada por um fluxograma, que contém todas as estruturas viáveis (equipamentos e correntes) que um processo é capaz de assumir.

Através de técnicas de otimização, a síntese e a análise são executadas concomitantemente, resultando o sistema que apresenta o fluxograma ótimo, com os equipamentos definidos e dimensionados, as correntes definidas com as suas vazões, as condições operacionais estabelecidas e a lucratividade avaliada.

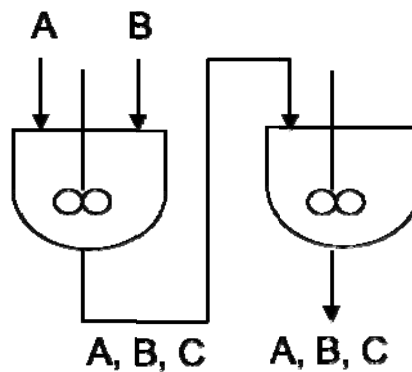


Figura 4: Representação do fluxograma por uma superestrutura (Perlingeiro [3]).

2.2 Resolução

A resolução, também chamada de métodos de projeto, consiste em obter a solução ótima através de um procedimento orientado pela representação escolhida.

A inteligência artificial identificou algumas técnicas intuitivas que o homem utiliza ao enfrentar problemas de elevada complexidade. Depois de identificadas e

sistematizadas, essas técnicas foram colocadas à disposição para uso. Dentre elas, destacam-se o método heurístico, evolutivo, busca orientada por árvores de estado e método da superestrutura.

2.2.1 Método Heurístico

Heurística é uma regra, simplificação ou aproximação, que reduz ou limita a busca por soluções em domínios que são difíceis ou pouco compreendidos. Uma decisão tomada por experiência na função, intuição e bom senso, trata-se de confirmação heurística.

A experiência acumulada em projetos pode ser resumida sob a forma de regras práticas, que não são deduzidas matematicamente a partir de princípios físicos, mas são comprovadas pelo uso. São as chamadas regras heurísticas, que podem ser encontradas na literatura.

O método consiste em aplicar em cada estado, a começar pela raiz, a regra heurística que se mostre mais apropriada. Resulta em apenas um fluxograma, que não necessariamente será a solução ótima.

A vantagem do método é a rapidez, pois não exige avaliação intermediária. E a solução gerada será um bom ponto de partida para se buscar uma solução melhor.

Tem como limitação o fato de utilizar-se de regras relativas às informações já disponíveis, ou seja, necessita de um conhecimento pré-existente sobre o desempenho dos diferentes esquemas de reatores, quando comparados entre si.

Graças ao estudo dos pesquisadores **Masso e Rudd [4]**, os fundamentos do método heurístico foram estabelecidos.

Levenspiel [1] impulsionou esse método. Seu trabalho, através do uso de regras heurísticas, tinha como objetivo minimizar o volume total de um sistema reacional para uma reação simples, ocorrendo em reatores de mistura, tubulares e pela combinação de ambos.

Douglas [5] deu continuação a esse trabalho. Ele propôs um método onde foi sistematizado o processo de escolha de um sistema constituído por vários reatores. Levou em consideração os dados relativos às reações químicas, dados de entrada e saída relativos ao processo e dados relativos aos tipos de reatores e seus arranjos.

Dos Santos [6], em seu trabalho, formulou um procedimento heurístico para a síntese de sistemas de reatores para as reações isotérmicas, homogêneas e complexas.

Este procedimento foi capaz de definir um sistema de reatores para uma determinada transformação química, utilizando os modelos de reatores ideais e baseando-se no conhecimento de um conjunto de características (ex: grau de mistura, tempo de residência, entre outros), inerentes ao sistema, e que servem para definir tanto a reação em análise quanto os possíveis sistemas de reatores a serem utilizados, permitindo assim uma comparação direta entre os parâmetros ligados à reação e aqueles ligados aos reatores.

A grande vantagem é a flexibilidade do método com relação aos diferentes tipos de equipamentos e reações.

2.2.2 Método Evolutivo

Consiste em aprimorar progressivamente uma solução já existente ou que tenha sido gerada pelo método heurístico. Para garantir a evolução progressiva da solução, a busca dá-se através de regras evolutivas e de uma estratégia evolutiva. As regras evolutivas indicam os fluxogramas a serem examinados, utilizando fluxogramas vizinhos, que diferem apenas por um único elemento estrutural (equipamento ou conexão).

A estratégia evolutiva guia a resolução na direção mais promissora, evitando a aplicação desordenada das regras evolutivas.

O procedimento inicia-se com um fluxograma-base (recomenda-se o gerado pelo método heurístico). Em seguida, obtêm-se os seus vizinhos, tomando-se como novo fluxograma-base o vizinho de menor custo ou maior lucro, e assim sucessivamente. A solução será quando todos os vizinhos apresentarem custos superiores ao seu ou lucros inferiores.

2.2.3 Busca Orientada por Árvores de Estado

A vantagem desse método é que a própria árvore orienta a resolução do problema. Basta percorrer sistematicamente os ramos, formar fluxogramas

correspondentes e avaliá-los economicamente, em busca da configuração ótima. Há duas maneiras de se percorrer os ramos:

a) **Busca Exaustiva:** gera todas as combinações possíveis, percorrendo todos os ramos. Conduz sempre à solução ótima. No entanto, por motivos de natureza econômica, este método só se aplica quando o número de fluxogramas for relativamente reduzido.

b) **Busca por Ramificação Limitada:** é uma busca exaustiva, onde as soluções que se mostrem economicamente inviáveis são evitadas. Então é calculado o custo acumulado do ramo correspondente. Caso seja maior que o custo de um ramo inteiro, todos os ramos que partem desse estado são descartados. Este método também conduz sempre à solução ótima.

De acordo com **Lakshmanan e Biegler [7]**, existem dois principais métodos avançados: superestrutura e técnica de região atingível (*Attainable Region Targeting*). Esses métodos são ditos avançados pois necessitam de programas computacionais, os quais permitem a análise de um número infinitamente maior de estruturas devido a não-linearidade dos sistemas.

2.2.4 Método da Superestrutura

Inicia-se com a montagem do modelo matemático da superestrutura, constituído pelos reatores e as correntes os conectando.

É resolvido para um conjunto de variáveis especificadas. Trata-se de um problema de otimização.

Kokossis e Floudas [8] geraram um modelo de programação não-linear inteira mista (MINLP – *Mixed Integer Non-Linear Programming*), que também foi utilizado por **Kravanja e Grossmann [9]**.

Utilizando desse programa, **Bikic e Glavic [10]** propuseram um procedimento para a síntese de reatores para regimes de reações complexas, onde a otimização do sistema é obtida pela maximização da variável produtividade.

Hillestad [11] inovou ao solucionar o problema de dimensionamento visando encontrar a sequência ótima e o tamanho dos reatores ideais em regimes isotérmicos. Dada a corrente de alimentação e os parâmetros cinéticos, foi possível a determinação da estrutura ótima.

O método não tem quaisquer limitações relativas ao número de componentes ou de reações e compreende equações tanto de reator de mistura, quanto de reator tubular. O problema de projeto é formulado como um problema de controle ótimo.

A desvantagem é que o aumento da abrangência do modelo tem um custo relacionado ao aumento da complexidade do mesmo. Para contornar essa limitação, o conceito do Método da Região Atingível foi criado.

2.2.5 Método da Região Atingível (*Attainable Region - AR*)

Glasser e Hildebrandt [12] mostraram como o método da Região Atingível pode ser usado para sintetizar sistemas de reatores químicos e sistemas mais gerais.

Um conjunto de resultados é usado para construir uma região que satisfaça as condições necessárias para a Região Atingível, que é o conjunto de todos os resultados possíveis usando os processos admissíveis em um sistema de estado estacionário.

O limite desta região é a união de superfícies sobre as quais os processos individuais ocorrem. Interseções entre processos de superfícies individuais podem representar curvas ao longo do qual dois ou mais processos ocorrem simultaneamente.

Caminhos são traçados ao longo do qual pode-se mover de um ponto de alimentação para outros pontos da fronteira da região. Os caminhos podem ser interpretados em termos de uma estrutura, chamada estrutura ótima, que permitirão atingir qualquer ponto na fronteira da região.

Além disso, é mostrado como esse método pode ser utilizado para situações em que a dimensionalidade do problema torna improvável encontrar a Região Atingível.

Para **Hildebrandt et al [13]**, a região atingível é definida como o conjunto de todos os resultados possíveis para o sistema, considerado que estes podem ser alcançados usando a operação dos processos fundamentais dentro do sistema e que satisfaça todas as restrições a ele impostas.

Isto significa que a região atingível, no caso de síntese de sistemas de reatores, é o conjunto de todas as concentrações possíveis de saída de dois reagentes que podem

ser obtidas em um sistema de reator operando em regime permanente a partir de uma corrente de alimentação dada.

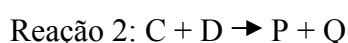
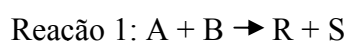
2.3 Representação e Classificação das Reações

Como as reações se passam em condições isotérmicas, apenas o termo da concentração na expressão cinética influencia o progresso da reação. A matriz estequiométrica é um modo conveniente de representação, pois a partir dela pode obter-se a influência da concentração dos reagentes e dos produtos sobre o comportamento do sistema de reações.

Os sistemas de reações considerados para a formulação das regras heurísticas são as seguintes:

- **Reações Simples (R1)**

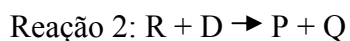
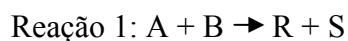
Os componentes que aparecem como reagente ou produto numa única reação, não se repetem nas outras reações do sistema. As reações ocorrem numa etapa simples e podem ser elementares ou não. Se a ordem de reação coincide com a estequiometria, a reação é simples e elementar. Na matriz estequiométrica, cada componente aparece apenas uma vez, significando que cada reagente e produto aparecem em uma única reação.



	A	B	C	D	R	S	P	Q
Reação 1	-1	-1			+1	+1		
Reação 2			-1	-1			+1	+1

- **Reações em Série (R2)**

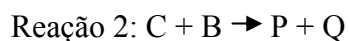
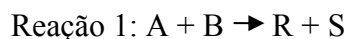
Pelo menos um componente aparece como produto em uma das reações do sistema e como reagente em outra reação. Este componente é chamado de produto intermediário.



	A	B	D	R	S	P	Q
Reação 1	-1	-1		+1	+1		
Reação 2			-1	-1		+1	+1

- **Reações em Paralelo (R3)**

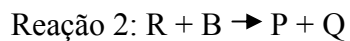
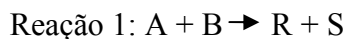
Neste caso, pelo menos um reagente é comum as reações do sistema e estas competem entre si pelo reagente comum.



	A	B	C	R	S	P	Q
Reação 1	-1	-1		+1	+1		
Reação 2		-1	-1			+1	+1

- **Reações Múltiplas (R4)**

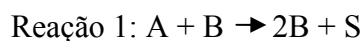
As reações múltiplas são reações que englobam tanto reações em série como em paralelo, ou seja, possuem tanto componentes intermediários como reagente comum nas reações.



	A	B	R	S	P	Q
Reação 1	-1	-1	+1	+1		
Reação 2		-1	-1		+1	+1

- **Reações Autocatalíticas (R5)**

Nestas reações, um dos reagentes surge como produto na mesma reação, com estequiometria maior.

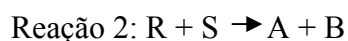
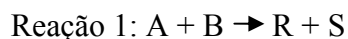


	A	B	B*	S
Reação 1	-1	-1	+2	+1

onde $B^*=B$

- Reações Reversíveis (R6)**

São representadas por duas reações de sentidos contrários. Deste modo ocorre inversão do sinal de todos os coeficientes estequiométricos e os reagentes aparecem como produtos.



	A	B	R	S
Reação 1	-1	-1	+1	+1
Reação 2	+1	+1	-1	-1

Havendo mais de uma reação, onde um produto ou subproduto é desejado, a escolha do reator e as condições de reação são muito importantes.

Devido a isso, o conceito de rendimento e seletividade faz-se necessário.

Rendimento é a quantidade de produto obtida numa reação química. Definido por:

$$\varphi = \frac{\text{n}^\circ \text{ mols de reagente transformado em produto desejado}}{\text{n}^\circ \text{ mols de reagente reagido}}$$

Já a seletividade:

$$S = \frac{\text{n}^\circ \text{ mols de reagente transformado em produto desejado}}{\text{n}^\circ \text{ mols de reagente transformado em produto indesejado}}$$

2.4 Reatores

Os modelos básicos de esquemas de reatores foram adotados. Dentre eles, têm-se reatores isolados, que correspondem aos modelos ideais, representados pelo reator tubular e de mistura.

Os outros são formados pela combinação desses modelos ideais entre si e da possibilidade da realização de diferentes circuitos de reciclo ou de distribuição de correntes.

A avaliação do comportamento de um sistema de reatores será dada pelo conjunto de valores atribuídos às variáveis associadas a cada característica predominante.

Esses valores representam uma comparação entre o comportamento deste esquema de reatores com os outros, em relação a esta mesma característica.

O conjunto dos comportamentos foi tomado como sendo o universo dos comportamentos possíveis.

2.5 Características Comportamentais

Cada característica possui uma representação lógica, permitindo que a comparação entre os sistemas torne-se um processo matemático, ao invés de meramente subjetivo.

Para isso as características comportamentais serão quantificadas, variando de 0 a 1, afim de diferenciar e facilitar a identificação dos sistemas, onde os valores limites são representados pelos sistemas contínuos ideais.

Os valores atribuídos são subjetivos e dependem da intuição do analista (ponto de vista, preferência ou gosto). Eles representam a condição de um sistema reacional quando comparados a outros sistemas.

As características comportamentais são:

- **C1: Grau de Mistura (GM)**

Esta característica está relacionada ao tipo de escoamento, ou seja, ao grau de mistura dos reagentes. Valores lhe são atribuídos em uma escala com limites máximos de misturado a segregado (ausência de contato).

Misturado : 1

Segregado: 0

- **C2: Nível de Concentração dos Reagentes (NR)**

Esta Característica está relacionada à concentração de reagentes dentro do reator. Reatores diferentes, com mesmo sistema de adição de reagentes, terão concentrações internas diferentes. Valores lhe são atribuídos entre os limites:

Concentração elevada : 1

Concentração baixa: 0

- **C3: Esquema de Contato (EC)**

Esta característica está relacionada com o modo de adição de reagentes, ou seja, se as correntes de alimentação são únicas ou se os reagentes são distribuídos ao longo do reator (neste caso, há uso de esquema de contato).

Sem esquema de contato: 0

Com esquema de contato: 1

Esta característica é a única que não apresenta valores intermediários entre os limites [0,1], pois o sistema ou possui sistema de contato ou não.

Esta opção está diretamente ligada à cinética de uma reação, como exemplificado abaixo:

$$(-r_A) = K * C_A * C_B$$

Neste caso, quanto maior a concentração de ambos os reagentes, maior é a taxa reacional. Então não utiliza esquema de contato.

Para a reação que tem taxa do tipo:

$$(-r_A) = K * C_A^{-1} * C_B$$

A reação será favorecida com uma menor concentração do reagente A, sendo utilizada uma alimentação segmentada de A ao longo do sistema.

- **C4: Tempo de Residência (TR)**

O tempo de residência é o tempo necessário para processar um volume de alimentação, correspondente a um volume de reator, medido em condições específicas.

O reator tubular apresenta um escoamento ordenado dos elementos de fluido. Conseqüentemente, não haverá difusão ao longo do percurso e nem diferença de velocidade entre dois elementos do fluido. Por isso o tempo de residência é constante para qualquer elemento de fluido.

Já o reator de mistura é baseado na suposição que o fluxo na entrada é misturado completamente e imediatamente, no volume do reator. Portanto, o reator de mistura ideal é representado por uma distribuição exponencial do tempo de residência. Valores lhe são atribuídos dentro dos limites:

Tempo de residência baixo: 0

Tempo de residência alto: 1

- **C5: Tipo de Contato Reagente/Produto (CR/P)**

Esta característica está associada ao contato entre os reagentes, produtos finais e produtos intermediários no meio reacional.

O reator com maior grau de mistura promove o maior contato entre reagentes e produtos. Já o reator sem contato entre os elementos é aquele referente ao reator com escoamento segregado. Limites:

Contato reagente/produto final: 1

Sem contato reagente/produtos: 0 (escoamento segregado)

2.6 Tipos de Reatores

Tabela 1: Universo de configurações

Sistemas	
M	Reator de Mistura
T	Reator Tubular
Tr	Reator Tubular com Reciclo
M-M	Dois Reatores de Mistura em série
M-M-M	Três Reatores de Mistura em série
MM	2 Reatores de Mistura em série c/ esquema de contato
MMM	3 Reatores de Mistura em série c/ esquema de contato
T-M	Reator Tubular seguido de Reator de Mistura
M-T	Reator de Mistura seguido de Reator Tubular

Reatores de mistura em série tendem a se comportar como um reator tubular, por isso foi utilizado uma sequência de no máximo três reatores.

- **Reator de Mistura (M)**

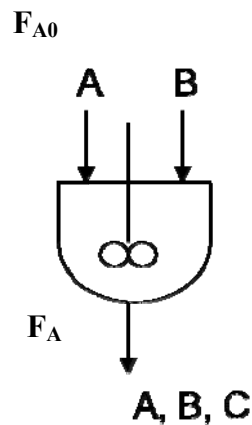


Figura 5: Reator de mistura [M] (Perlingeiro).

$$F_{A0} = F_A + (-r_A)dV + dN_A/dt$$

Onde: F_{A0} , entrada de A; F_A , saída de A; $(-r_A)dV$, consumo de A; V é o volume do reator e dN_A/dt , é a taxa de acúmulo de A.

Considerando processos em estado estacionário, com temperatura e volume constante:

$$F_{A0} - F_A - (-r_A)V = 0$$

$$V = \frac{F_{A0} - F_A}{(-r_A)}$$

É um tanque agitado com escoamento contínuo e sem acúmulo de reagentes ou produtos e é operado de acordo com as seguintes características:

- Composição uniforme dentro do reator;
- Composição de saída é igual à composição do interior do reator;
- A taxa da reação é a mesma em todo o reator, inclusive na saída.

O reator tanque agitado contínuo é utilizado quando se necessita de agitação intensa e é utilizado especialmente em reações em fase líquida.

As vantagens desse tipo de reator é que ele pode ser usado tanto isoladamente quanto combinado em série; é relativamente fácil manter um bom controle de temperatura; facilidade do controle de qualidade dos produtos devido ao controle automático do processo. Já a desvantagem, e que a conversão do reagente por unidade de volume do reator é a menor dentre os reatores com escoamento contínuo.

O reator de mistura contínua possui um grau de mistura (GM) perfeito e concentração reacional homogênea e igual à corrente de saída. Como os reagentes reagem instantaneamente ao serem admitidos no reator, então sua concentração de reagentes (NR) é baixa. Não possui esquema de contato (EC), indicando que os reagentes são todos admitidos e misturados em um único ponto, e que há completa mistura entre os reagentes e os produtos finais (CR/P). Devido à mistura perfeita, um elemento de fluido pode executar trajetos longos dentro de um reator, tendo uma média de alto tempo de residência (TR).

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na matriz dos sistemas (configurações) para o reator de mistura foram:

Tabela 2: Matriz do Sistema M.

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Mistura	1	0	0	1	1

- **Reator Tubular (T)**

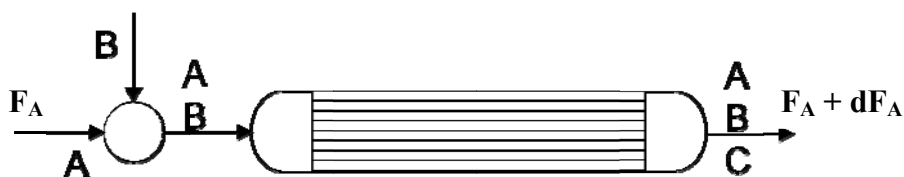


Figura 6: Reator tubular [T] (Perlingeiro).

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV$$

Onde F_A é a entrada de A; $(F_A + dF_A)$ é a saída de A do reator; $(-r_A)dV$ representa o consumo de A e V o volume do reator.

$$(-r_A) = -\frac{dF_A}{dV}$$
$$V = -\int \frac{dF_A}{(-r_A)}$$

Os reatores tubulares são usados para algumas das seguintes aplicações:

- Reações em grande escala
- Reações rápidas
- Reações homogêneas ou heterogêneas
- Produção contínua
- Reações de alta temperatura

O reator tubular apresenta um grau de mistura (GM) segregado, existindo uma distribuição da conversão alcançada dentro do reator, ao longo do sentido de escoamento. Deste modo, não existe esquema de contato (EC) entre os pontos do volume reacional que possuem graus de conversão diferentes.

Devido a essa segregação, não ocorre diluição da corrente de entrada e assim, consegue-se a maior concentração dos reagentes (NR). Também não há contato entre os pontos de volume reacional que possuem diferentes graus de conversão, indicando que não há contato entre reagentes e produtos (CR/P).

Possui baixo tempo de residência (TR), pois uma molécula faz um trajeto único e definido pelo escoamento direcionado. O tempo de residência é o mesmo para todos os elementos do fluido.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na matriz dos sistemas para o reator tubular foram:

Tabela 3: Matriz do Sistema T.

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Tubular	0	1	0	0	0

Estes valores são ou valores mínimos (0), ou valores máximos (1), no intervalo [0,1] e que refletem as particularidades encontradas em um reator dito tubular.

- **Tubular com Reciclo (Tr)**

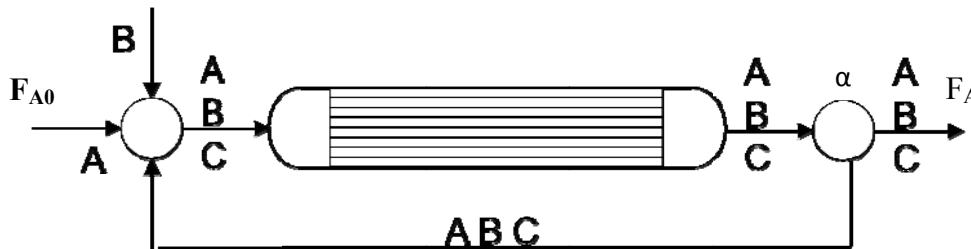


Figura 7: Reator tubular com reciclo [Tr] (Perlingeiro).

$$\gamma = \frac{F_{A0} - (1 - \alpha) F_A}{F_{A0}}$$

γ é a fração convertida e α é a razão de reciclo

$$\alpha = \frac{\text{Volume do fluido que retorna à entrada do reator}}{\text{Volume que sai do sistema}}$$

O reator tubular com reciclo é um reator que possui suas características entre o reator tubular ideal e o reator de mistura ideal. Suas características dependem diretamente da razão de reciclo utilizada.

Outra característica deste tipo de reator é a melhora do rendimento do produto desejado quando tratamos de reações complexas.

O comportamento do reator tubular com reciclo varia desde o de mistura até o tubular, dependendo da fração reciclada. De acordo com a literatura, os reatores com reciclo só possuem características particulares com um grau de reciclo variante de 0,1% a 25,0 %.

Devido ao baixo grau de reciclo este sistema possui alta concentração de reagentes (NR). O tipo de contato (CR/P) do reator de mistura e do reator tubular com reciclo é igual, ambos possuem contato reagente produto final, porém como a porcentagem de reciclo não é alta, o contato não será tão intenso como no reator de Mistura. O grau de mistura (GM) assim como o tempo de residência (TR) encontra-se entre os sistemas ideais.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na matriz dos sistemas para o reator tubular com reciclo foram:

Tabela 4: Matriz do Sistema Tr.

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Tubular com reciclo	0,5	1	0	0,5	0,9

- **Dois Reatores de Mistura em Série com Adição de Reagentes Somente no Primeiro Reator (M-M)**

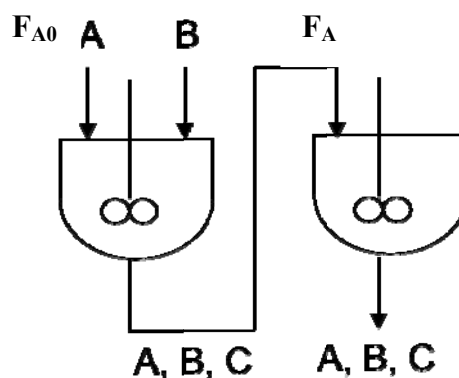


Figura 8: 2 reatores de mistura com alimentação de B no primeiro [M-M] (Perlingeiro).

Conversão final (γ_T):

$$\gamma_T = \frac{F_{A0} * \gamma_1 + F_A * \gamma_2}{F_{A0}}$$

Onde γ_1 e γ_2 representam a conversão do 1º e 2º reator respectivamente.

Os reatores de mistura, quando colocados em série, tornam-se cada vez mais semelhantes a um reator tubular. Por isso, quanto maior o número de reatores de mistura em série, então menor é o grau de mistura (GM) e o tempo de residência (TR) e maior é a concentração de reagentes (NR), pois o sistema assemelha-se mais a um reator tubular.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na matriz dos sistemas para dois reatores de mistura em série sem esquema de contato foram:

Tabela 5: Matriz do Sistema M-M.

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Mistura + Mistura	0,75	0,25	0	0,75	0,25

- **Três Reatores de Mistura em Série com Adição de Reagentes Somente no Primeiro Reator (M-M-M)**

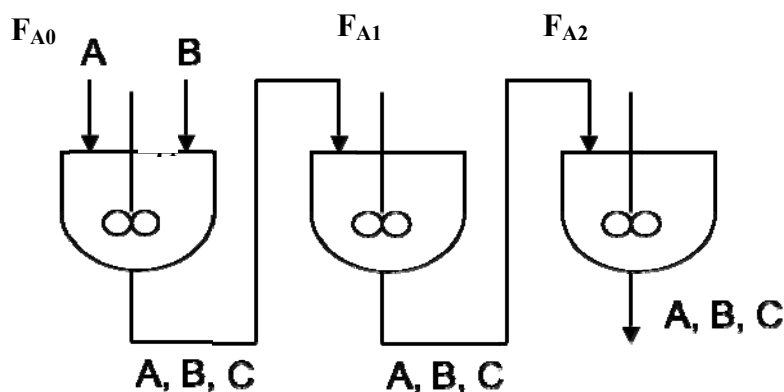


Figura 9: 3 reatores de mistura com alimentação de B no primeiro [M-M-M] (Perlingeiro).

Conversão final:

$$\gamma_T = \frac{F_{A0} * \gamma_1 + F_{A1} * \gamma_2 + F_{A2} * \gamma_3}{F_{A0}}$$

Onde γ_3 representa a conversão do 3º reator.

O sistema de três reatores de mistura em série representa características entre o sistema de dois reatores de mistura em série e o tubular.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na matriz dos sistemas para três reatores de mistura em série sem esquema de contato foram:

Tabela 6: Matriz do Sistema M-M-M.

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Mistura + Mistura + Mistura	0,25	0,75	0	0,25	0,35

- **Dois Reatores de Mistura em Série com Adição de Reagentes nos 2 Reatores (MM)**

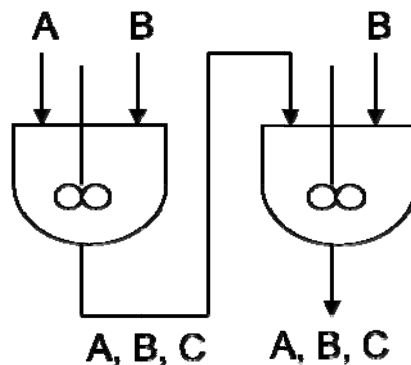


Figura 10: 2 reatores de mistura em série com esquema de contato [MM] (Perlingeiro).

O Esquema de contato é a admissão de reagentes de forma fracionada nos reatores do sistema, ou seja, pelo menos um reagente tem sua adição distribuída ao longo do esquema de reatores.

O uso deste recurso só é adequado quando a concentração baixa de um reagente for favorecer a cinética da reação.

É um sistema parecido com os reatores de mistura em série, que difere na concentração dos reagentes (NR) que será menor e o contato reagente/produto (CR/P), que será maior devido ao esquema de contato.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na matriz dos sistemas para dois reatores de mistura em série com esquema de contato foram:

Tabela 7: Matriz do Sistema MM.

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Mistura + Mistura (com EC)	0,75	0,15	1	0,75	0,6

- **Três Reatores de Mistura em Série com Adição de Reagentes nos 3 Reatores (MMM)**

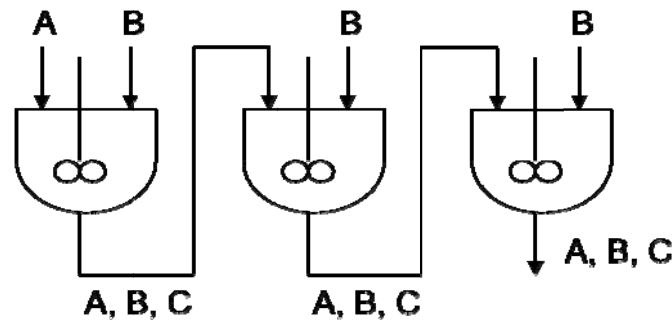


Figura 11: 3 reatores de mistura em série com esquema de contato [MMM] (Perlingeiro).

Esta configuração assemelha-se a de três reatores de mistura em série sem esquema de contato, com uma pequena queda quando relacionado ao nível de reagentes (NR) e um aumento quando relacionado ao contato reagente produto (CR/P).

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na Matriz dos Sistemas para três reatores de mistura em série com esquema de contato foram:

Tabela 8: Matriz do Sistema MMM.

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Mistura + Mistura + Mistura (com EC)	0,25	0,65	1	0,25	0,7

- **Reator Tubular Seguido de um Reator de Mistura (T-M)**

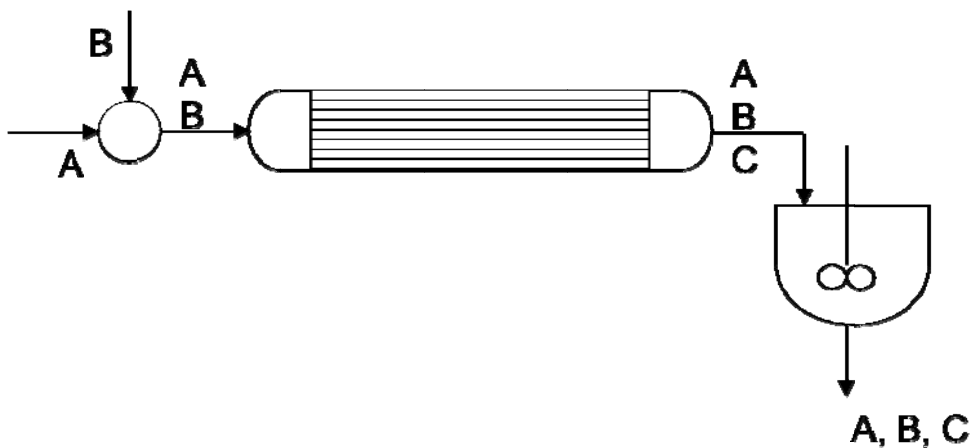


Figura 12: Reator tubular seguido de reator de mistura [T-M]

(Perlingeiro).

Nesta configuração, a concentração se mantém elevada (NR), devido ao contato dos produtos formados no tubular (geralmente produto intermediário) com os produtos finais (CR/P). Como o primeiro reator é o tubular, este sistema terá características mais parecidas com as do tubular.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na matriz dos sistemas para o reator tubular seguido de um de mistura foram:

Tabela 9: Matriz do Sistema T-M.

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Tubular + Mistura	0,2	0,85	0	0,15	0,8

- **Reator de Mistura Seguido de Reator Tubular (M-T)**

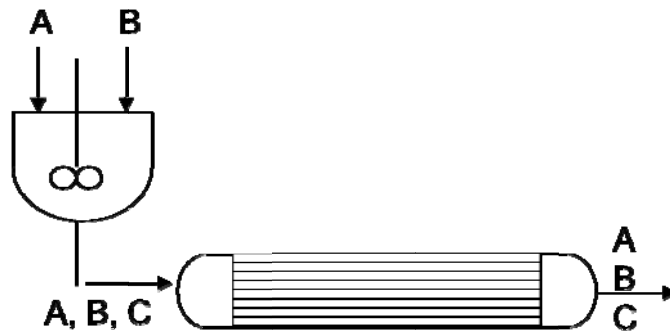


Figura 13: Reator de mistura seguido de reator tubular [M-T] (Perlingeiro).

Nesta composição de reatores, a concentração mantém-se baixa (NR). E, devido à sistemática, há contato dos reagentes com os produtos (CR/P) formados no reator de mistura, geralmente produto intermediário. Como o primeiro reator é o de mistura, este sistema terá características mais parecidas ao mesmo.

Sendo assim, os valores qualitativos atribuídos a cada característica definida na matriz dos sistemas para o reator de mistura seguido de um tubular foram:

Tabela 10: Matriz do Sistema M-T.

Sistema	Características de avaliação				
	C1	C2	C3	C4	C5
Mistura + Tubular	0,8	0,15	0	0,85	0,2

CAPÍTULO 3

A REACÇÃO DE NITRAÇÃO

O processo unitário Nitração é definido como a introdução irreversível de um ou mais grupos nitro ($-\text{NO}_2$) em uma molécula orgânica. O grupo nitro pode reagir com um carbono para formar um nitro composto (alifático ou aromático); com um oxigênio para formar éster nitrado ou com um nitrogênio para obter N-nitro compostos, em especial nitroaminas.

Nitração é importante porque é o processo mais empregado para a preparação de compostos nitro aromáticos, devido ao fato da facilidade de separação dos produtos nitrados do meio ácido onde são preparados e em virtude do amplo leque de possibilidades na utilização prática de nitros compostos, tanto como intermediários ou produtos finais.

Diversos compostos nitrados possuem propriedades explosivas e são importantes na indústria de explosivos, civil e militar. Alguns nitrocompostos são usados na indústria de perfume e também atuam como solventes.

A Nitração pode ser efetuada sob uma grande variedade de condições. As características e a cinética exibidas pelas reações dependem dos reagentes utilizados. É de interesse devido às suas características próprias como uma substituição eletrofílica, aonde o íon nitronium é a espécie eletrofílica ativa.

3.1 Agentes de Nitração

Diversos reagentes podem ser empregados nos processos de Nitração:

- Ácido nítrico concentrado, diluído ou fumegante;
- Nitratos alcalinos em presença de ácido sulfúrico;
- Ácido nítrico com anidrido acético, ácido acético, ácido fosfórico;
- Misturas de ácido nítrico concentrado e ácido sulfúrico concentrado (ou óleum), em diferentes proporções;

- Ácido nítrico em solventes orgânicos inertes (clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter, etc.)

O sistema ácido sulfúrico/ácido nítrico, denominado mistura sulfonítrica (MSN), é o reagente mais comum em Nitração. Uma mistura sulfonítrica é caracterizada pelas porcentagens em peso de cada componente:

MSN 60/22/18 corresponde a

{	60% de Ácido Sulfúrico;
	22% de Ácido Nítrico;
	18% de Água.

Em presença de ácido sulfúrico, o ácido nítrico ioniza-se produzindo íons NO_2^+ :



Para escolher o agente de nitração ideal é necessário conhecer detalhadamente a reação, em termos de reagentes, produtos e subprodutos em cada caso, mecanismo de reação, possíveis processos de oxidação que podem ocorrer, além de considerações econômicas.

Nessa monografia, o agente utilizado foi o ácido nítrico, em virtude de sua simplificação, com relação à equação de taxa (1ª ordem).

3.2 Nitração Aromática

Nitro compostos aromáticos são terciários. Eles formam um grupo separado de compostos, diferindo dos nitroderivados alifáticos em muitos aspectos. A ligação de grupos nitro nos anéis aromáticos afeta a sua reatividade. Por exemplo, grupos nitro nas posições orto ou para, em relação uns aos outros, são muito reativos, e um deles pode ser substituído de forma relativamente fácil. Somente os grupos nitro na posição meta são estáveis.

Compostos aromáticos nitrados derivados de benzeno, tolueno, xilenos e naftaleno são importantes nos mercados de explosivos, lubrificantes, inibidores de polimerização e corrosão, como intermediários químicos, com ênfase na obtenção de aminas aromáticas, corantes orgânicos, etc.

O agente de nitração (NO_2^+) é um reagente eletrofílico. A reação é favorecida para o átomo de carbono no anel aromático com a maior densidade eletrônica. Quando o composto aromático contém algum substituinte, obtêm-se uma mistura de isômeros, predominando aquele cuja posição é favorecida pelo substituinte.

Nitrobenzeno é um exemplo clássico da nitração aromática. É obtido através da reação direta do benzeno com ácido nítrico ou mistura sulfonítrica.

Um ou dois grupos nitro podem ser introduzidas por nitração direta do benzeno; No entanto, a introdução de um terceiro grupo nitro é realizada com grande dificuldade e baixos rendimentos. Derivados nitrados do benzeno, como o tetra ou hexa nitrobenzeno são conhecidos, porém o *m*-dinitrobenzeno é considerado o mais importante.

Derivados nitrados aromáticos são importantes em função da sua alta capacidade de reação. São excelentes intermediários para síntese de muitos produtos, como a anilina e o nitroso benzeno, importantes na indústria de corantes orgânicos:

3.3 Características da Nitração

- Temperatura:

Os processos de Nitração, na grande maioria, são reações exotérmicas e a temperatura influencia diretamente o curso da reação. A elevação da temperatura implica no aumento do grau de Nitração, produzindo maior quantidade de produtos nitrados e subprodutos.

Por outro lado, a atividade do ácido nítrico, que é um oxidante, aumenta com o aumento de temperatura. Consequentemente, compostos orgânicos podem ser transformados em produtos sem valor comercial, diminuindo o rendimento do processo, além de ser necessária uma purificação do derivado nitrado principal.

Na Nitração aromática, a temperatura tem influência direta sobre a orientação do grupo nitro, principalmente em derivados aromáticos substituídos, levando à formação de isômeros indesejáveis.

- Agitação:

A reação de Nitração pode ocorrer tanto na fase aquosa (ácida) como na fase orgânica. A agitação permite que as fases permaneçam saturadas uma pela outra. Nestas condições, a velocidade de reação em cada fase é constante. A velocidade de agitação tem que ser suficiente para aumentar a superfície de contato entre as fases.

- Solubilidade:

A solubilidade dos nitrocompostos no ácido sulfúrico é um fator importante nas reações de Nitração. À medida que aumenta a temperatura, aumenta a solubilidade. No entanto, esta diminui com a diluição do ácido. Os nitrocompostos dissolvem-se melhor em ácido sulfúrico concentrado.

3.4 Principais Processos Industriais Empregados no Brasil

O nitrobenzeno é obtido industrialmente pela Nitração direta do benzeno utilizando ácido nítrico diluído ou mistura sulfonítrica. Entre as empresas que utilizam esse processo, citam-se: Allied Chemical, American Cyanamid, DuPont, Monsanto, BASF e Bayer.

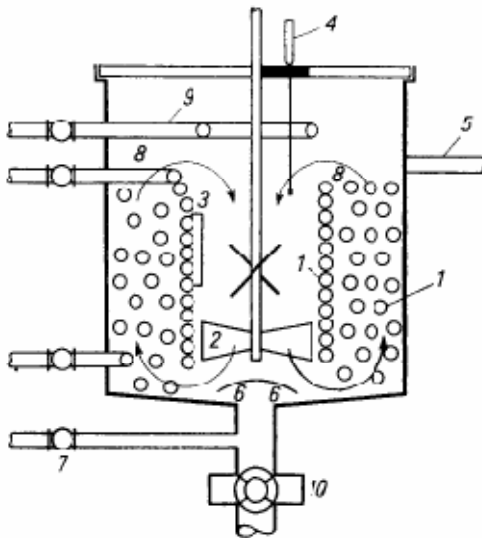
Outra indústria que utiliza a Nitração é a indústria de tintas e vernizes, sendo a produção de tintas automotivas responsável pela maior parte do consumo. As indústrias de móveis e cosméticos são mercados para a nitrocelulose em solução, que é obtida pela Nitração da α -celulose com mistura sulfonítrica. A Nitroquímica (Grupo Votorantim) e Imbel (Estatual vinculada ao Exército Brasileiro), únicas fabricantes Brasileiras, empregam celulose de algodão como matéria-prima. A Imbel é responsável exclusiva na fabricação de pólvoras e dinamites absorvendo toda a sua produção para esta finalidade.

3.5 Principais Características das Plantas Industriais

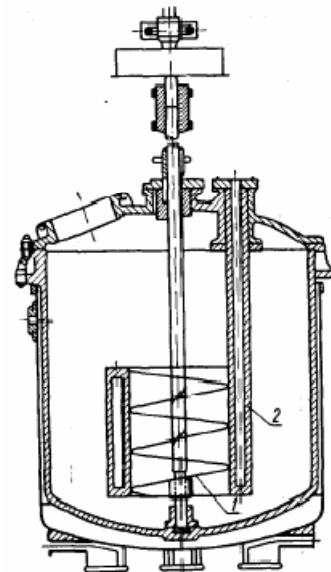
Nos processos de Nitração empregam-se reatores fechados com controle eficiente de temperatura, com agitação e coluna de refluxo. Os reatores, conhecidos

como nitradores, são de materiais resistentes a ácidos (aço inox) com capacidade que pode variar de 100 a 6.000 litros, dependendo do processo. Para reatores menores, entre 100 e 400 litros, utilizam sistema por camisa externa e os de maior capacidade, acima de 500 litros, utilizam sistemas de serpentina interna para aquecimento e/ou refrigeração.

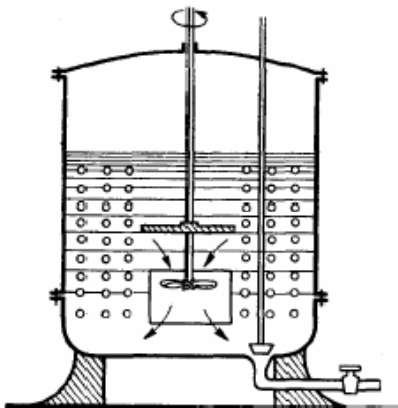
Os agitadores utilizados são do tipo palheta, palheta dobrada, hélice, turbina e de circulação por túnel exterior.



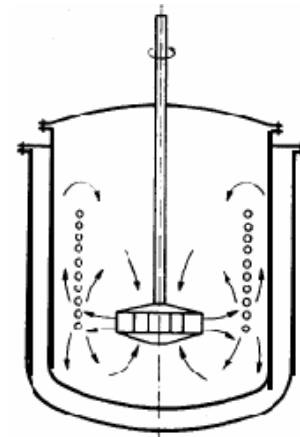
Nitrador com serpentina interna
(Agitador pá)



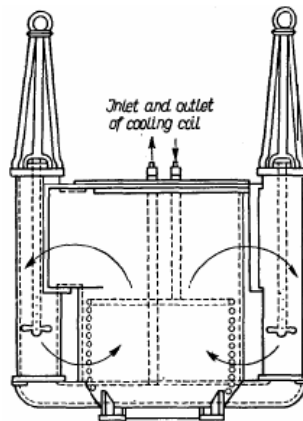
Nitrador encamisado
(Agitador espiral)



Nitrador com serpentina interna
(Agitador hélice)



Nitrador encamisado e serpentina interna
(Agitador turbina)



Nitrador com serpentina interna
(Agitador túnel exterior)

Figura 14: Tipos de nitradores, processo batelada (Vilella[19])

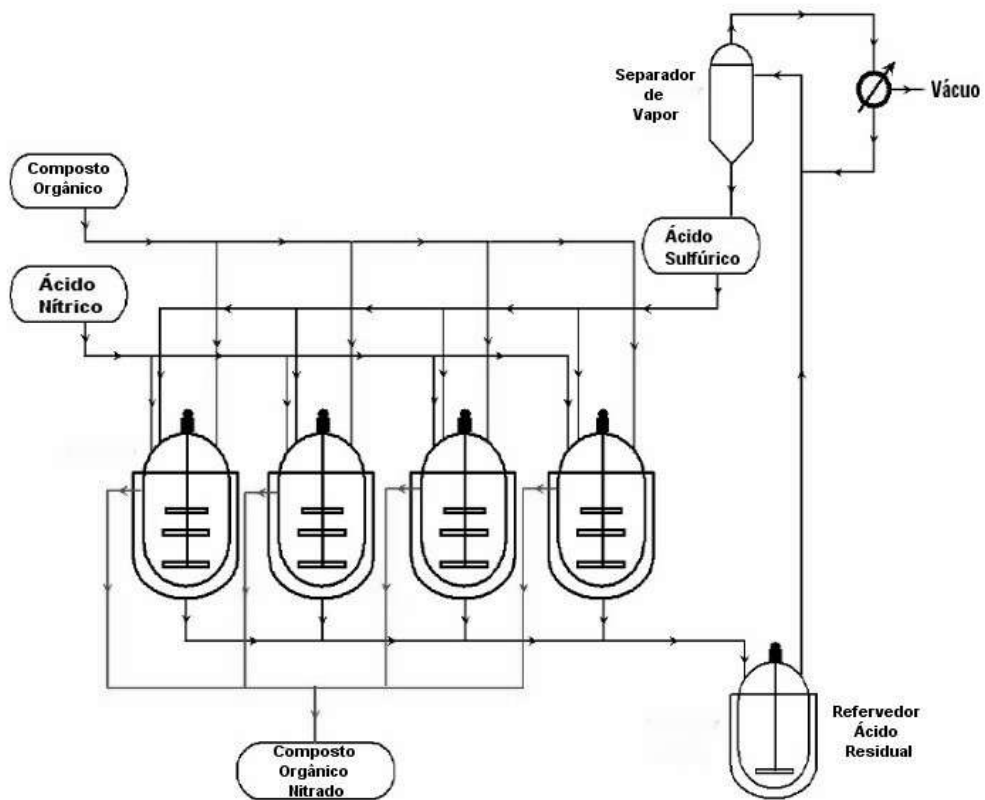


Figura 15: Processo contínuo – Nitradores independentes (Vilella[19])

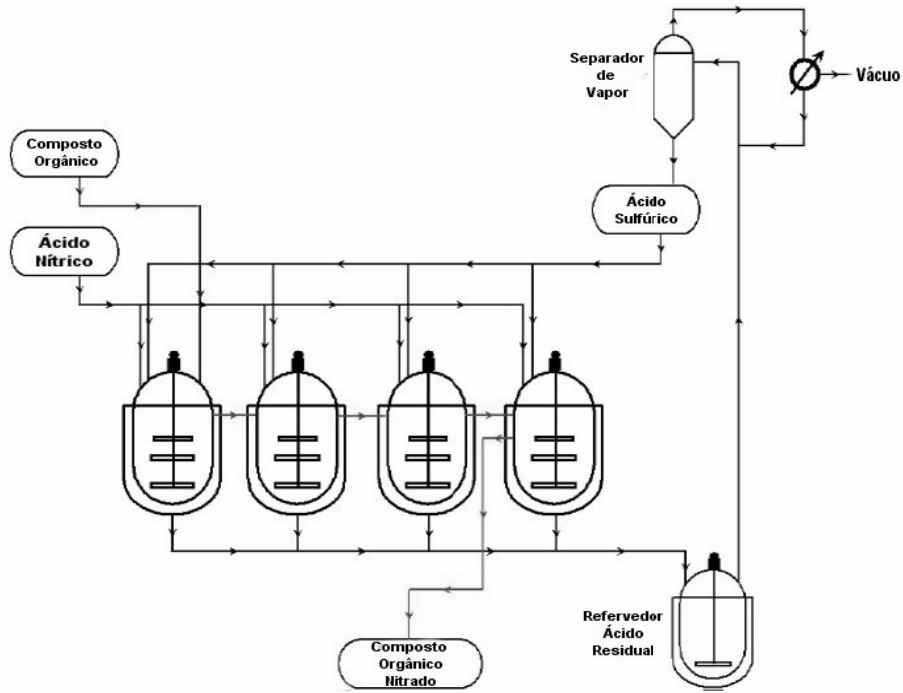


Figura 16: Processo contínuo – Nitradores dependentes (Vilella[19])

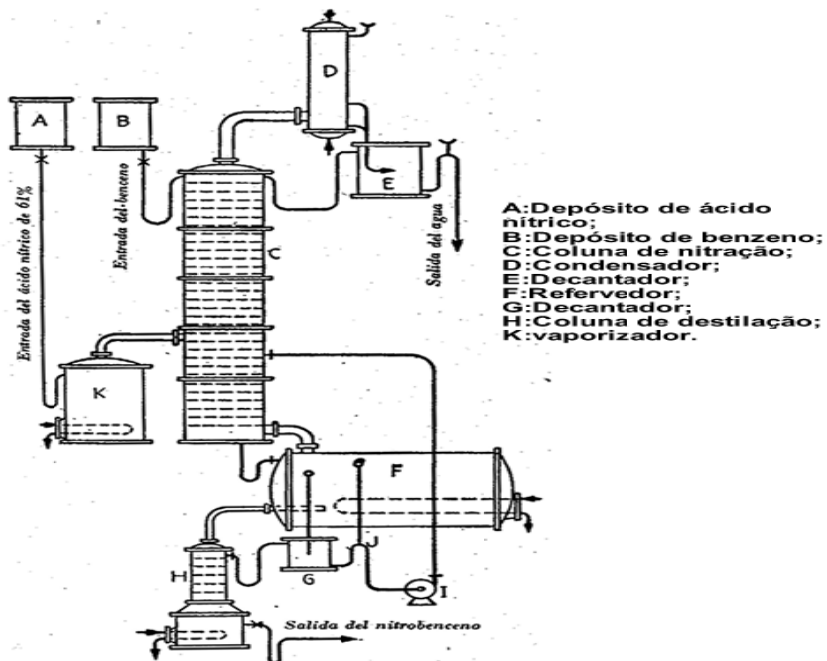
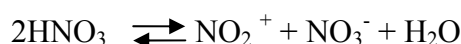


Figura 17: Produção de nitrobenzeno por processo contínuo (Vilella[19])

3.6 Nitração em Ácido Nítrico Concentrado

O ácido nítrico molecular é a principal espécie presente neste meio, porém medições físicas demonstram a existência de concentrações significativas de outras espécies.

De acordo com **Hoggett, Moodie, Penton e Schofield[14]**, ao estudarem a variação do ponto de congelamento de misturas de pentóxido de dinitrogênio e água, em uma faixa de concentração envolvendo a formação de ácido nítrico puro, foi constatado que a auto-desidratação estava ocorrendo formando nitrato e íon nitronium, de acordo com o seguinte esquema:



O conhecimento do mecanismo da reação neste meio vem de uma investigação da nitração do nitrobenzeno. A reação desse composto segue a seguinte lei de velocidade:

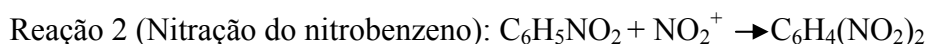
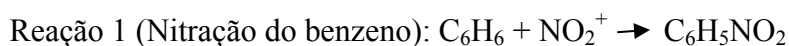
$$(-r_A) = k_A * C_A$$

Onde $(-r_A)$ é a taxa da reação; k_A é a constante de velocidade e C_A é a concentração do composto A.

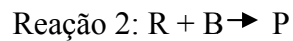
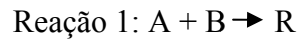
Como o ácido nítrico é o solvente, os termos que envolvem a sua concentração não entram na equação da taxa. Esta forma da equação da taxa é consistente com a reação de ácido nítrico via molecular, ou qualquer espécie cuja concentração ao longo da reação tem uma relação constante com a concentração estequiométrica de ácido nítrico. Neste último caso, o agente nitrante pode ser responsável por qualquer fração da concentração total de ácido, desde que seja formado rapidamente em relação à velocidade de nitração.

3.7 Reação Global

A reação complexa estudada nessa monografia foi:



É do tipo:



3.8 Nitração do Benzeno

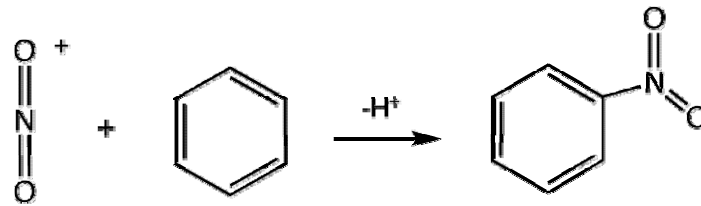


Figura 18: Nitração do benzeno

Na indústria, o benzeno é nitrado com mistura sulfonítrica. Uma deficiência deste processo é a formação de resíduos abundantes de ácido sulfúrico. A crescente importância das tecnologias ecologicamente seguras e limpas, exige a criação de novos processos de Nitração, excluindo a aplicação de ácido sulfúrico.

Uma das maneiras de resolver este problema é a aplicação apenas de ácido nítrico como agente nitrante. No entanto, a maior parte dos estudos se concentra na Nitração do benzeno por uma mistura sulfonítrica.

3.9 Cinética da Nitração do Benzeno

No trabalho de **Danov, Kolesnikov e Esipovich[15]**, é apresentado um estudo da cinética da Nitração do benzeno por um excesso de ácido nítrico 45-70% em peso, em uma fase homogênea líquida, em um reator de batelada de vidro com temperatura controlada, na faixa de temperatura de 60-90 °C.

Os dados obtidos experimentalmente foram tratados na hipótese de que a taxa da reação de nitração do benzeno em um excesso de ácido nítrico ser descrito por uma equação de primeira ordem em relação ao benzeno.

$$(-r_B) = k_1 C_B$$

Onde $(-r_B)$ é a taxa de decomposição do benzeno, k_1 é a constante de velocidade da reação de nitração e C_B , a concentração molar de benzeno na mistura reacional.

$$(-r_B) = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_B$$

$$-\int_{C_{B0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = k_1 \int_0^t dt$$

$$-\ln \frac{C_B}{C_{B0}} = k_1 t$$

$$C_B = C_{B0} e^{-k_1 t}$$

O valor da concentração do benzeno no início da reação (C_{B0}) foi de 0,0036 M.

Tabela 11: Valores das constantes de velocidade ($k \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) e energias de ativação efetiva da Nitração do benzeno em ácido nítrico (**Danov, Kolesnikov e Esipovich[15]**)

HNO ₃ wt %	T, °C				E kJ mol ⁻¹
	60	70,5	80,1	88,1	
	k x 10 ⁵ , s ⁻¹				
44,35	0,4	1,3	2,7	5,2	90 ± 2
56,70	11,4	33,3	73,4	145,0	89 ± 2
60,51	46,3	120,0	265,0	-	85 ± 2
62,28	86,1	-	-	-	-
63,80	202,0	-	-	-	-
66,69	639,0	-	-	-	-

As curvas típicas de consumo de benzeno na Nitração pelo ácido nítrico 56,7% são apresentadas na figura 20.

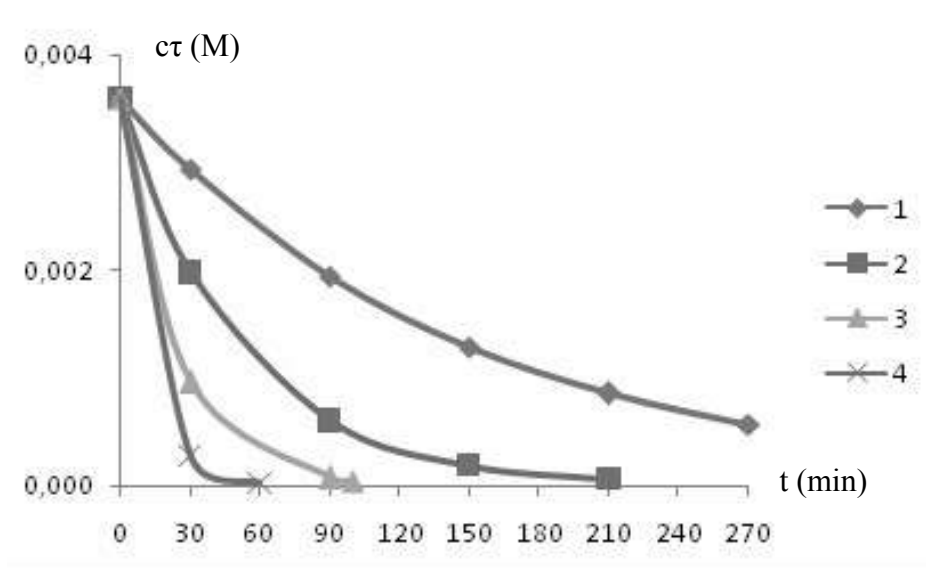


Figura 19: Curvas cinéticas do consumo de benzeno. $c\tau$ é a concentração de benzeno no instante de tempo τ (M), τ , o tempo (min). Temperatura de nitração ($^{\circ}\text{C}$): (1) 60,1, (2) 70,5, (3) 80,1, (4) 88,1 (Danov, Kolesnikov e Esipovich[15])

A partir do valor de k_0 (fator de frequência) e E_a (energia de ativação), pode-se calcular o valor de k para qualquer temperatura:

$$k = k_0 * e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Tabela 12: Valor da constante de velocidade, usando $[\text{HNO}_3]$ de 56,7% em peso.

T($^{\circ}\text{C}$)	T(K)	1/T	$10^4 k_1$ (s^{-1})	$\ln k$	E = 89 kJ/mol R=0,0083kJ/molK
60	333	0,0030	1,14	-9,08	

$$-9,08 = \ln k_0 - \frac{89}{0,0083} * 0,003$$

$$\ln k_0 = 23,09$$

$$k_0 = 1,06 * 10^{10}$$

Portanto, a equação para achar o valor de k para qualquer temperatura será:

$$k = 1,06 * 10^{10} * e^{(-10722,9/T)}$$

3.10 Nitrobenzeno

Nesta monografia, o intermediário foi o nitrobenzeno. Também conhecido como nitrobenzol ou óleo de mirbano, trata-se de um composto orgânico venenoso com um odor de amêndoas e fórmula química $C_6H_5NO_2$. Este líquido oleoso insolúvel em água é normalmente usado como um solvente e como agente oxidante moderado.

Aproximadamente 98% do nitrobenzeno são consumidos na produção de anilina. Aplicações mais especializadas incluem a química da borracha, pesticidas, corantes, e fármacos. Também é usado em polidores de sapatos e pisos, roupas de couro, solventes para tintas, e outros materiais para mascarar odores desagradáveis. Redestilado, como óleo de mirbano, o nitrobenzeno tem sido usado como um aromatizante barato para sabões e sabonetes. Também é usado na produção do analgésico paracetamol.

3.11 Nitração do Nitrobenzeno

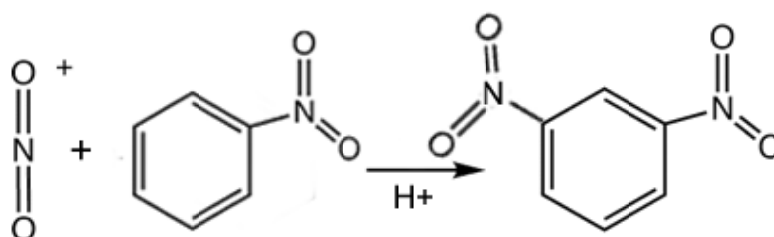


Figura 20: Nitração do nitrobenzeno

O mecanismo que envolve a reação é basicamente o mesmo da Nitração do benzeno. A única diferença é que, devido à entrada do primeiro grupo NO_2^+ no benzeno, o próximo grupo vai se ligar a outro carbono do anel.

É muito fácil prever se um determinado substituinte é orientador orto-para ou um orientador meta. Todos os orto-para possuem um par de elétrons não ligante no átomo diretamente ligado ao anel (com exceção de grupos alquilas, arilas e vinilas). Todos os orientadores meta possuem uma carga positiva (ou uma carga parcial positiva) sobre o átomo ligado diretamente ao anel.

Para entender a origem desta orientação seletiva, basta observar a estabilidade do intermediário carbocátion formado na primeira etapa da reação. Este é o passo fundamental para a compreensão da orientação da reatividade. Quando um benzeno substituído sofre uma reação de substituição eletrofílica, três diferentes carbocátions podem ser formados. Quanto mais estável for o intermediário, menor será a energia necessária para obtê-lo.

Os substituintes que possuem uma carga positiva (ou mesmo uma carga parcial positiva) no átomo diretamente ligado ao anel benzênico retiram elétrons do anel. Neste caso, os carbocátions, que possuem carga positiva sobre o carbono substituído do anel, são particularmente instáveis, pois este carbono já se encontra elétron-deficiente. Então, os isômeros mais estáveis com estes substituintes são os da posição meta.

Devido ao fato do NO_2^+ possuir carga positiva, ele orienta o segundo grupo substituinte na posição meta, formando o m-dinitrobenzeno.

3.12 Cinética da Nitração do Nitrobenzeno

O ácido nítrico não é só o agente nitrante, mas também o solvente. A sua concentração foi mantida constante nos experimentos.

As reações foram encontrados para ser de primeira ordem com relação ao composto aromático.

O composto aromático estudado por **Hughes, Ingold e Reed [16]** foi o nitrobenzeno. A partir da figura 22, observa-se a queda linear do logarítmo da concentração do nitrobenzeno com o tempo. Isto torna evidente que a taxa da reação é de primeira ordem, com relação ao nitrobenzeno.

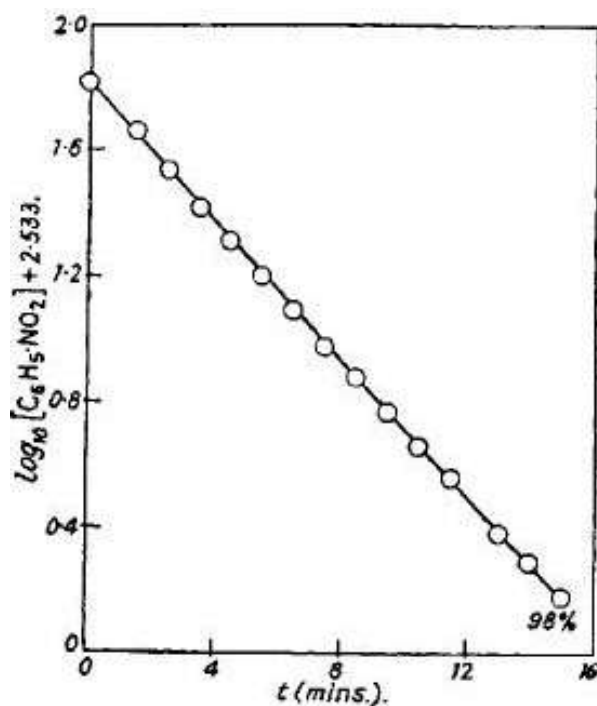


Figura 21: Nitração em ácido nítrico - Forma cinética geral (Hughes, Ingold e Reed [16])

Devido à complexidade de achar valores para a constante de k para essa reação, utilizou-se um valor arbitrário e verificou-se o gráfico referente à curva de concentração versus tempo. Foram utilizados outros valores de k e aquele que maximizou a concentração do nitrobenzeno, foi o escolhido. Este valor encontra-se na tabela 13.

Obs: Portanto, esse valor é aproximado e não o real.

Tabela 13: Constante de velocidade de 1ª ordem para o nitrobenzeno em HNO₃

	[HNO ₃]%wt	Temp. (°C)	10 ⁴ k ₂ (s ⁻¹)
Nitrobenzeno	56,7	60	0,34

Assim, a fórmula da taxa de Nitração em ácido nítrico será:

$$r_{NB} = k_2 C_{NB}$$

Aqui r_{NB} é a taxa de decomposição do nitrobenzeno, k_2 é a taxa efetiva de velocidade da reação de nitratação e C_{NB} , a concentração molar de benzeno na mistura reacional.

Mas como o nitrobenzeno já foi gerado na primeira reação, sua taxa será:

$$r_{NB} = k_1 C_B - k_2 C_{NB}$$

$$r_{NB} = \frac{dC_{NB}}{dt} = k_1 C_B - k_2 C_{NB}$$

$$\frac{dC_{NB}}{dt} + k_2 C_{NB} = k_1 C_{B0} * e^{-k_1 t}$$

De acordo com **Levenspiel[1]**, a solução para essa equação diferencial linear de primeira ordem será:

$$C_{NB} = C_{B0} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

Conseqüentemente, para o dinitrobenzeno, a equação de taxa será:

$$C_{DNB} = C_{B0} \left(\frac{k_1 - k_2 + k_2 * e^{-k_1 t} - k_1 * e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

Os valores de C_B , C_{NB} e C_{DNB} encontram-se na tabela 14 e o gráfico correspondente, na figura 23.

Tabela 14: Valores das concentrações x tempo

t (min)	C_B (M)	C_{NB} (M)	C_{DNB} (M)
0	0,0036	0	1,302E-05
30	0,0029	0,0005	1,512E-05
90	0,0019	0,0011	2,964E-05
150	0,0013	0,0014	5,383E-05
210	0,0009	0,0015	8,425E-05
270	0,0006	0,0015	1,186E-04
300	0,0005	0,0015	1,368E-04
500	0,0001	0,0012	2,657E-04

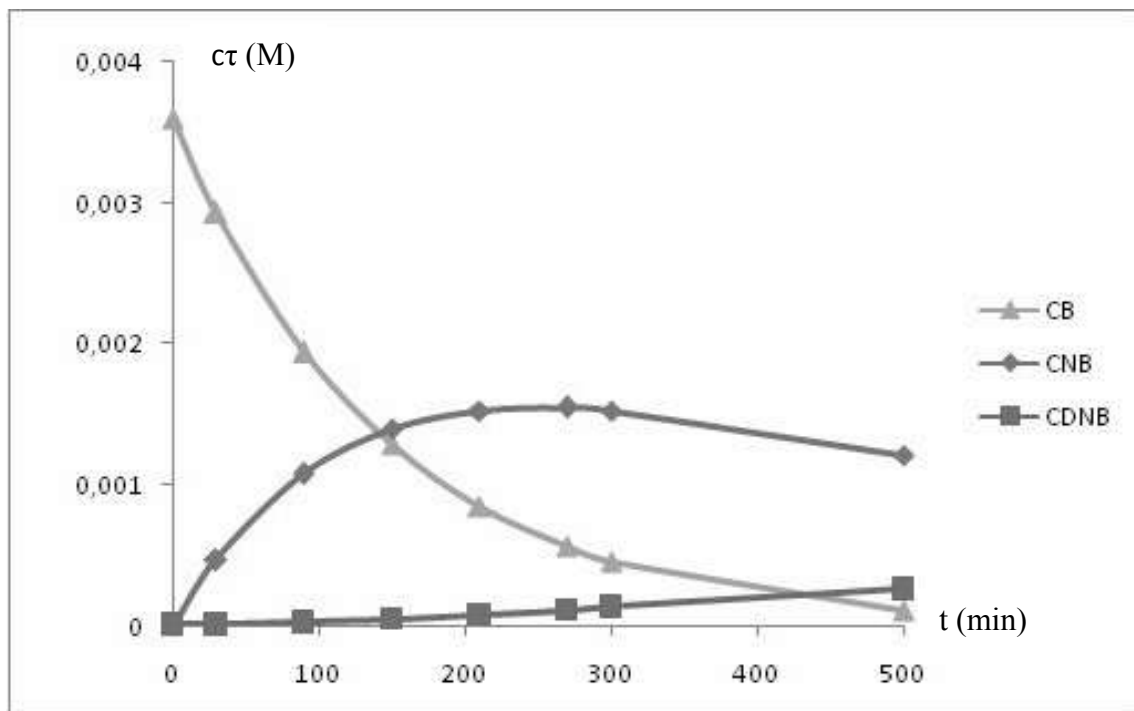


Figura 22: Curva de concentração x tempo para a reação de Nitração. C_B é a concentração de benzeno no instante de tempo t (M), t , o tempo (min)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à alta complexidade operacional envolvida nos sistemas constituídos por reatores químicos de diferentes tipos, são necessárias algumas simplificações para que seja obtido um grupo consistente de características, válido para qualquer tipo de sistema a ser avaliado. As simplificações são:

- Sistemas contínuos em regime estacionário;
- Reações homogêneas, catalíticas ou não;
- Mecanismo da reação cineticamente controlado;
- Reações em condições isotérmicas e elementares.

Os nove sistemas de reatores, previamente escolhidos, resumem-se ao universo de configurações, que podem ser representados pela árvore de estados ou superestrutura.

➤ **Árvore de estado**

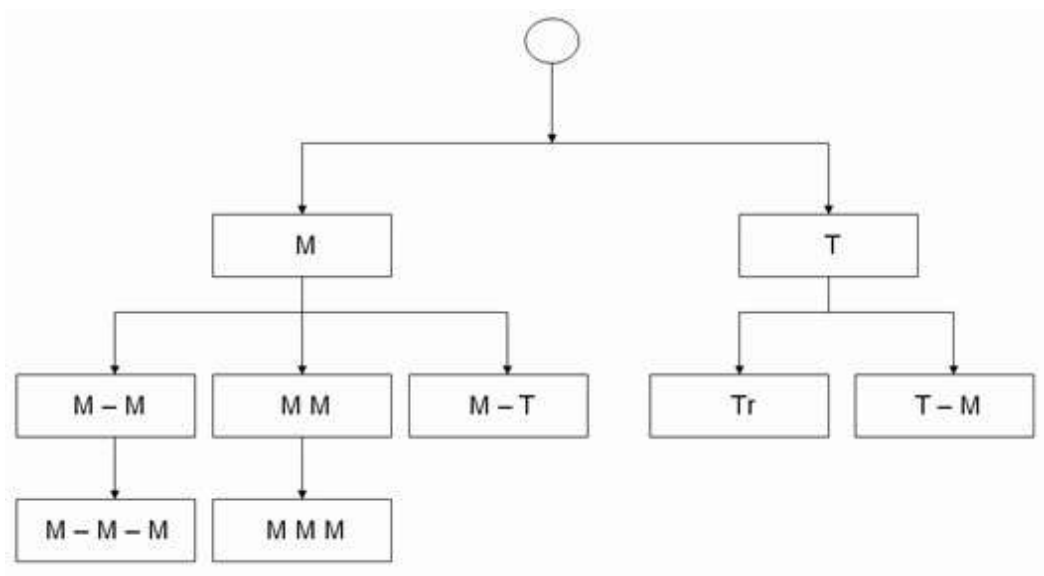


Figura 23: Representação dos sistemas de reatores na árvore de estados (**Perlingeiro**).

➤ Superestrutura

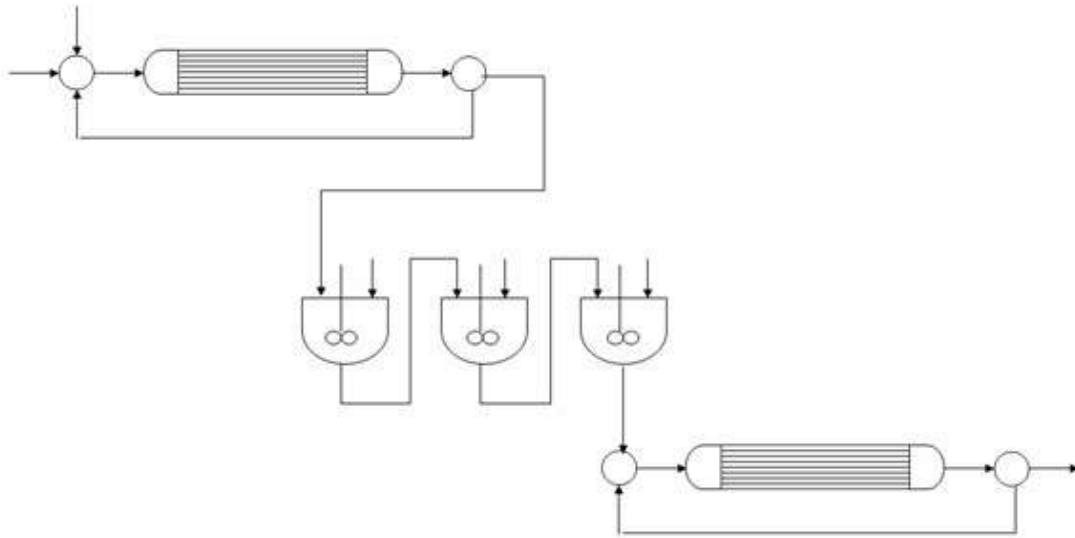
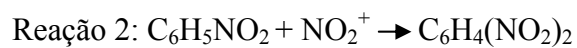
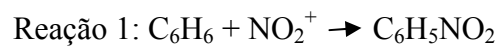


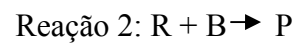
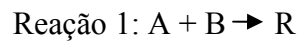
Figura 24: Representação dos sistemas de reatores por superestrutura (Perlingeiro).

4.1 Procedimentos Baseados nas Características de Reações e Sistemas

A reação de Nitração estudada (reação múltipla – **R4**):



É do tipo:



Cuja matriz estequiométrica é:

	A	B	R	P
Reação 1	-1	-1	+1	
Reação 2		-1	-1	+1

Como mais de um componente (B e R) é representado em mais de uma linha na matriz estequiométrica, foi atribuído o valor 0 para todas as características consideradas na Matriz das Reações, mostrada na tabela 15.

Os valores propostos para as características dos Sistemas, na seção 2.5, encontra-se consolidado na Matriz dos Sistemas, mostrada na tabela 16. Esses valores foram retirados do trabalho da **Oliveira [17]**.

Tabela 15: Matriz da Reação (**Oliveira [17]**).

MATRIZ DA REAÇÃO					
	C1	C2	C3	C4	C5
R4	0	0	0	0	0

Tabela 16: Matriz dos Sistemas (**Oliveira [17]**).

MATRIZ DOS SISTEMAS					
	C1	C2	C3	C4	C5
M	1	0	0	1	1
T	0	1	0	0	0
Tr	0,50	1	0	0,50	0,90
M-M	0,75	0,25	0	0,75	0,25
M-M-M	0,25	0,75	0	0,25	0,35
MM	0,75	0,15	1	0,75	0,60
MMM	0,25	0,65	1	0,25	0,70
TM	0,20	0,85	0	0,15	0,80
MT	0,80	0,15	0	0,85	0,20

O problema agora se resume a, dada à reação R4, determinar o sistema cujas características mais se aproximam de R4.

$$\begin{aligned}
 \text{CS}_{ij}: \text{valor da Característica } j \text{ do Sistema } i & \quad 0 < \text{CS}_{ij} < 1 \\
 \text{CR}_{4j}: \text{valor da Característica } j \text{ da Reação } 4 & \quad 0 < \text{CR}_{4j} < 1
 \end{aligned}$$

Os elementos CR4j da Matriz da Reação representam a intensidade com que a característica Cj se apresenta na reação 4, na escala de 0 a 1. Os elementos CSij da Matriz dos Sistemas representam a intensidade com que a característica CSj se apresenta no sistema i. Os valores numéricos desses elementos são atribuídos, comparativamente, com base na avaliação qualitativa da intensidade em questão.

Com base nessas matrizes, foram propostos dois procedimentos análogos aos procedimentos convencionais da engenharia de processos: heurístico e evolutivo.

4.1.1 Procedimento Heurístico

Heurística Única: adotar o Sistema com as Características "mais próximas" das Características da Reação.

Foram adotados dois critérios para encontrar a solução heurística (utilizando como base a regra anterior):

Critério 1: o Sistema que exibe a menor Diferença Média entre as suas Características e as da Reação.

Critério 2: o Sistema que exibe a menor Diferença Média entre o Número de Desvios Padrão entre as suas Características e as da Reação.

O procedimento descrito na Seção 2.2.1 foi implementado sob a forma do seguinte algoritmo (Programa Heurístico Evolutivo.xls – em Anexo):

- Para cada Sistema:
 - Calcular as diferenças entre os valores das características do sistema analisado (S) e da reação (R).
 - Calcular a média das diferenças.
- Identificar o Sistema com a menor média e apontá-lo como a solução pelo Método Heurístico (Critério 1).

Para cada Característica:

- Calcular o Desvio Padrão (DP) das diferenças apresentadas por cada Sistema.

Para cada Sistema:

- Calcular o número de Desvios Padrão correspondente a cada diferença.

Para cada Sistema:

- Calcular a média do número de Desvios Padrão.

- Identificar o Sistema com a menor média e apontá-lo como a solução pelo Método Heurístico (critério 2).

Em seguida, as soluções alcançadas pelos dois critérios são comparadas por suas médias e o menor valor resulta na solução heurística (**SH**) para a reação em análise.

Tabela 17: Diferenças entre cada sistema (S) e a reação (R) (**Perlingeiro**).

DIFERENÇAS S-R						
	C1	C2	C3	C4	C5	MÉDIA
M	1	0	0	1	1	0,60
T	0	1	0	0	0	0,20
Tr	0,50	1	0	0,50	0,90	0,58
M-M	0,75	0,25	0	0,75	0,25	0,40
M-M-M	0,25	0,75	0	0,25	0,35	0,32
MM	0,75	0,15	1	0,75	0,60	0,65
MMM	0,25	0,65	1	0,25	0,70	0,57
TM	0,20	0,85	0	0,15	0,80	0,40
MT	0,80	0,15	0	0,85	0,20	0,40
DP	0,2	0,22	0,2	0,2	0,32	

Tabela 18: Número de Desvio Padrão entre casa sistema (S) e a reação (R)
(Perlingeiro).

Nº de DP's S-R						
	C1	C2	C3	C4	C5	MÉDIA
M	5,05	0,00	0,00	5,00	4,79	1,65
T	0,00	4,61	0,00	0,00	0,00	0,51
Tr	2,52	4,61	0,00	2,50	4,31	1,55
M-M	3,79	1,15	0,00	3,75	1,20	1,10
M-M-M	1,26	3,46	0,00	1,25	1,68	0,85
MM	3,79	0,69	6,36	3,75	2,88	1,94
MMM	1,26	3,00	6,36	1,25	3,36	1,69
TM	1,009	3,917	0	0,749	3,835	1,06
MT	4,038	0,691	0	4,247	0,959	1,10

A **Solução Heurística** para a reação 4 é o sistema base **T (Tubular)**.

4.1.2 Procedimento Evolutivo

Este procedimento, descrito na seção 2.2.2, normalmente aplicado com base em sistemas estruturalmente vizinhos, é aqui aplicado com base nas características dos sistemas, segundo dois critérios (Programa Heurístico Evolutivo.xls – em Anexo):

Critério 1: Sistema com a Menor Diferença Média entre as suas características e as do Sistema Base.

Critério 2: Sistema com o maior número de menores diferenças entre as suas características e as do Sistema Base - Sistema Vizinho.

O procedimento foi implementado sob a forma do seguinte algoritmo:

- Identificar o Sistema indicado como solução pelo Método Heurístico (**SH**).

Para cada Sistema:

- Calcular as diferenças entre os valores das características do Sistema e do SH.

- Calcular a média das diferenças.

- Identificar o Sistema com a menor média e apontá-lo como o fluxograma mais próximo do **SH**.

Para cada Característica:

- Calcular o Desvio Padrão das diferenças apresentadas por cada Sistema.

Para cada Sistema:

- Calcular o número de Desvios Padrão correspondente a cada diferença.

Para cada Sistema:

- Calcular a média do número de Desvios Padrão.

- Identificar o Sistema com a menor média e apontá-lo como o fluxograma mais próximo em termos de atendimento às características da reação (Solução Evolutiva - **SE**).

Tabela 19: Diferenças entre cada sistema (S) e o sistema base (**Perlingeiro**).

DIFERENÇAS S-S						
	C1	C2	C3	C4	C5	MÉDIA
M	1	1	0	1	1	0,80
T	0	0	0	0	0	0,00
Tr	0,5	0	0	0,5	0,9	0,38
M-M	0,75	0,75	0	0,75	0,25	0,50
M-M-M	0,25	0,25	0	0,25	0,35	0,22
MM	0,75	0,85	1	0,75	0,6	0,79
MMM	0,25	0,35	1	0,25	0,7	0,51
TM	0,2	0,15	0	0,15	0,8	0,26
MT	0,8	0,85	0	0,85	0,2	0,54
DP	0,20	0,20	0,16	0,20	0,21	

Tabela 20: Número de Desvio Padrão entre casa sistema (S) e o sistema base
(Perlingeiro).

Nº de DP's S-S						
	C1	C2	C3	C4	C5	MÉDIA
M	5,05	5,02	0,00	5,00	4,79	3,97
T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tr	2,52	0,00	0,00	2,50	4,31	1,87
M-M	3,79	3,76	0,00	3,75	1,20	2,50
M-M-M	1,26	1,25	0,00	1,25	1,68	1,09
MM	3,79	4,27	6,36	3,75	2,88	4,21
MMM	1,26	1,76	6,36	1,25	3,36	2,80
TM	1,01	0,75	0,00	0,75	3,83	1,27
MT	4,04	4,27	0,00	4,25	0,96	2,70

A **Solução Evolutiva** para a reação 4 é o sistema **M-M-M (três reatores de mistura com adição somente no primeiro)**.

A tabela 21 apresenta a configuração mais próxima de cada uma das configurações cogitadas.

Tabela 21: Solução Evolutiva por características para as configurações de análise
(Oliveira [17]).

SISTEMA	SISTEMA MAIS PRÓXIMO
M	MT
T	M-M-M
Tr	TM
M-M	MT
M-M-M	TM
MM	M-M
MMM	TM
TM	M-M-M
MT	M-M

4.2 Síntese de Resultados

O Procedimento pode ser ilustrado para a reação:



Dados:

$$dA = 11,2 \text{ mol/L};$$

$$dB = 24 \text{ mol/L}$$

$$k_1 = 0,4104 \text{ (h}^{-1}\text{)};$$

$$k_2 = 0,1224 \text{ (h}^{-1}\text{)};$$

$$B_1 = 100 \text{ mol/h};$$

$$pA = 0,43 \text{ R\$/mol};$$

$$pB = 1,16 \text{ R\$/mol};$$

$$pN = 10,2 \text{ R\$/mol}$$

O critério adotado foi o do Lucro Máximo, dado por:

$$L = R - C_{mp} - C_{cap}$$

$$R = F_{op} * pN * N_2$$

$$F_{op} = 8.500 \text{ h/a}$$

$$pN = 10,2 \text{ R\$/mol}$$

$$C_{cap} = 0,1 * ISBL$$

$$ISBL = 1.000 * (V / 568)^{0,69}$$

4.3 Comparação Econômica dos Reatores Tubular e de Mistura

A partir dos dados, as configurações dos reatores tubular e de mistura foram dimensionadas e tiveram os seus lucros calculados.

Para esses cálculos, foi utilizado um programa desenvolvido pelo professor **Perlingeiro**. Apesar da complexidade do sistema, o programa mostrou consistência, quando aplicado à reação de nitração.

Foram feitas análises, variando a % de excesso de ácido utilizada. Os resultados obtidos, para 0% de excesso de ácido, encontram-se na tabela 22.

Tabela 22: Resultados obtidos, com 0% de excesso de ácido (**Perlingeiro**).

γ	B1	q	B2	A2	N2	D2	S	VM	VT	tauM	tauT	Cmp	Receita	CcapM	LucroM	CcapT	LucroT
0,50	100	13,1	50	38,7	38,7	11,3	3,42	10,8	4,5	0,83	0,35	1.351.500	3.353.491	27.400	1.974.590	16.240	1.985.750
0,51			49	37,1	39,1	11,9	3,28	11,7	4,7	0,90	0,36	1.351.500	3.389.239	28.781	2.008.958	16.709	2.021.029
0,52			48	35,5	39,5	12,5	3,15	12,8	5,0	0,98	0,38	1.351.500	3.423.044	30.276	2.041.268	17.200	2.054.345
0,53			47	33,8	39,8	13,2	3,03	13,9	5,2	1,06	0,40	1.351.500	3.454.841	31.903	2.071.438	17.713	2.085.628
0,54			46	32,2	40,2	13,8	2,91	15,3	5,5	1,16	0,42	1.351.500	3.484.560	33.681	2.099.379	18.253	2.114.807
0,55			45	30,5	40,5	14,5	2,80	16,8	5,8	1,28	0,44	1.351.500	3.512.129	35.635	2.124.994	18.822	2.141.807
0,56			44	28,8	40,8	15,2	2,68	18,5	6,1	1,41	0,47	1.351.500	3.537.472	37.795	2.148.177	19.423	2.166.549
0,57			43	27,1	41,1	15,9	2,58	20,5	6,4	1,56	0,49	1.351.500	3.560.511	40.200	2.168.811	20.062	2.188.949
0,58			42	25,3	41,3	16,7	2,47	22,8	6,8	1,74	0,52	1.351.500	3.581.162	42.897	2.186.765	20.743	2.208.919
0,59			41	23,5	41,5	17,5	2,37	25,6	7,2	1,95	0,55	1.351.500	3.599.338	45.949	2.201.889	21.474	2.226.364
0,60			40	21,7	41,7	18,3	2,28	28,9	7,6	2,21	0,58	1.351.500	3.614.949	49.441	2.214.009	22.262	2.241.187
0,61			39	19,8	41,8	19,2	2,18	33,0	8,1	2,52	0,62	1.351.500	3.627.898	53.484	2.222.915	23.119	2.253.279
0,62			38	18,0	42,0	20,0	2,09	38,0	8,7	2,90	0,66	1.351.500	3.638.086	58.237	2.228.349	24.058	2.262.527
0,63			37	16,0	42,0	21,0	2,01	44,4	9,3	3,39	0,71	1.351.500	3.645.405	63.930	2.229.975	25.098	2.268.807
0,64			36	14,1	42,1	21,9	1,92	52,7	10,1	4,03	0,77	1.351.500	3.649.745	70.910	2.227.335	26.264	2.271.981
0,65			35	12,1	42,1	22,9	1,84	64,1	10,9	4,90	0,84	1.351.500	3.650.990	79.735	2.219.754	27.595	2.271.895
0,66			34	10,1	42,1	23,9	1,76	80,5	12,0	6,15	0,92	1.351.500	3.649.015	91.370	2.206.145	29.146	2.268.369
0,67			33	8,0	42,0	25,0	1,68	105,8	13,3	8,08	1,02	1.351.500	3.643.691	107.663	2.184.528	31.013	2.261.178
0,68			32	5,9	41,9	26,1	1,61	150,0	15,0	11,46	1,15	1.351.500	3.634.881	132.756	2.150.625	33.371	2.250.011
0,69			31	3,8	41,8	27,2	1,54	246,2	17,5	18,80	1,34	1.351.500	3.622.441	178.710	2.092.231	36.608	2.234.333
0,70			30	1,6	41,6	28,4	1,46	612,2	22,0	46,75	1,68	1.351.500	3.606.217	308.676	1.946.041	41.983	2.212.734
0,71			29	-0,6													

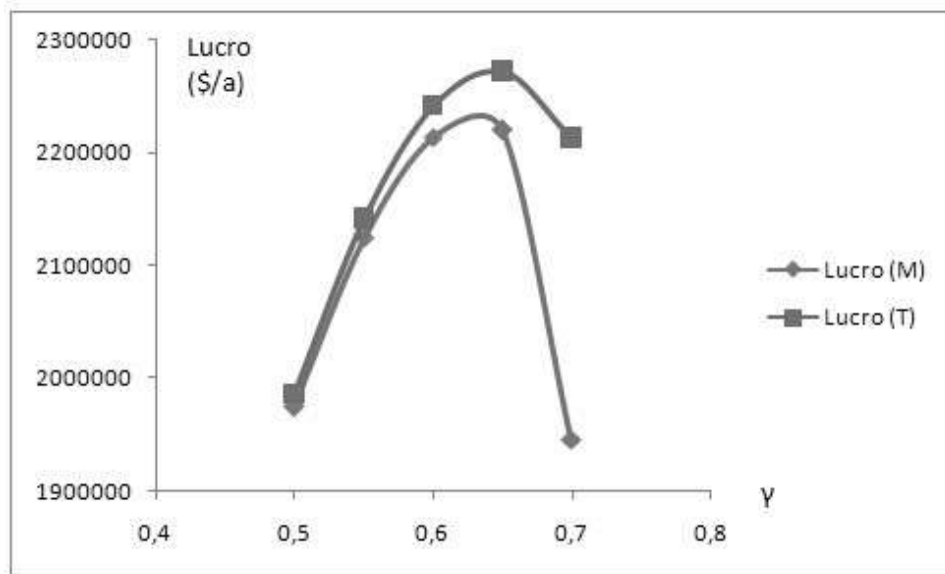


Figura 25: Curva de conversão (γ) versus Lucro (\$/a), para o reator de Mistura (M) e Tubular (T).

A partir dos dados, pode-se observar que:

1. Quanto ao volume disponível

À medida em que se aumenta o volume disponível:

Variáveis Físicas:

- (a) a conversão de benzeno (γ) aumenta;
- (b) os consumos de benzeno e de ácido aumentam (as vazões na saída do reator diminuem); o consumo de ácido é superior ao de benzeno porque participa das duas reações;
- (c) a produção de m-dinitrobenzeno aumenta progressivamente a uma taxa superior à de nitrobenzeno, pois este lhe dá origem.
- (d) a produção de nitrobenzeno aumenta, passa por um máximo e começa a diminuir por ser consumido na produção de m-dinitrobenzeno.
- (e) como consequência de (c) e (d), a seletividade diminui progressivamente.

Variáveis Econômicas:

(f) a receita aumenta, passando por um máximo coincidente com o máximo da produção de nitrobenzeno.

(h) o custo de matéria prima (Cmp) é constante;

(i) o custo de capital (Ccap) aumenta, mas é relativamente baixo em relação a Cmp e pouco afeta o Lucro;

(j) o lucro aumenta, passando por um máximo próximo ao da receita e da produção de nitrobenzeno.

2. Quanto ao excesso de ácido

Para um excesso inferior a 94%, a quantidade de ácido disponível para a formação de nitrobenzeno se esgota ao se atingir um certo volume/conversão. A partir de 94% de excesso, há sobra de ácido no sistema reacional.

Tabela 23: Condições de volume e conversão em que ocorre o esgotamento de ácido (Perlingeiro).

Excesso de A	VM(L)	VT(L)	γ
0%	612	22	0,70
50%	2.800	56	0,88
94%	12.576	152	0,98

Com o aumento do excesso de ácido, há um valor do volume/conversão em que a produção de m-dinitrobenzeno ultrapassa a de nitrobenzeno, tornando a seletividade S menor do que 1.

A produção máxima de nitrobenzeno é de 42,1 mol/h e independe do excesso de ácido. Esse valor corresponde à 65% de conversão. Mas é alcançada com valores diferentes do volume. Observa-se, na tabela 24, que o volume necessário para esse máximo vai diminuindo e, depois, começa a aumentar.

Tabela 24: Valores máximos de nitrobenzeno e do lucro para cada excesso de ácido (**Perlingeiro**).

Excesso de A	γ	N (mol/h)	VM (L)	VT (L)	Lucro M (\$/a)	Lucro T (\$/a)
0%	0,65	42,1	64,1	10,9	2.219.754	2.271.895
50%	0,65	42,1	22,5	8,0	2.074.226	2.093.803
100%	0,65	42,1	19,6	8,2	1.894.843	1.910.705
150%	0,65	42,1	19,6	8,9	1.712.085	1.726.872
200%	0,65	42,1	20,5	9,7	1.528.319	1.542.823

O Lucro máximo ocorre sempre para a produção máxima de nitrobenzeno. Logo, a receita é sempre a máxima. Mas, como Cmp aumenta com o excesso de ácido, o valor máximo do lucro diminui com este excesso. Observa-se que o lucro é máximo para 0% de excesso.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1 Conclusões

O objetivo de formular um procedimento heurístico para a síntese de sistemas de reatores da reação de nitração do benzeno foi alcançada.

O método heurístico, aplicado à reação de nitração, mostrou-se promissor por apontar um reator tubular como melhor configuração, que é a configuração ótima encontrada na literatura.

O método evolutivo, que teve como base a configuração obtida pelo método heurístico, também se mostrou promissor. Apontou como solução evolutiva a configuração de três reatores de mistura em série, com adição somente no primeiro.

Através da análise econômica para a reação de nitração, pode-se observar que quando a reação ocorre com a presença de ácido em quantidade estequiométrica, o lucro é máximo, para uma faixa de conversão entre 0,63 e 0,65.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como propostas para futuros trabalhos:

- (a) Realizar experimento de obtenção do m-dinitrobenzeno a partir do nitrobenzeno, para calcular os reais valores da constante de velocidade;
- (b) Estudar outros conjuntos de reações e de configurações;
- (c) Aplicação de outros métodos, como o da superestrutura e região atingível;
- (d) Aprimorar a estimativa dos valores atribuídos às características, através de simulações exaustivas utilizando parâmetros econômicos. Esta abordagem pode ser encontrada no trabalho de **Blessa [18]** para sistemas de separação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEVENSPIEL, O, **Chemical Reaction Engineering**. John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- [2] SCHMAL, M., **Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química - teoria e exercícios**, 2ª. Edição – Editora Synergia -2009
- [3] PERLINGEIRO, C.A.G., **Engenharia de Processos**, Editora Edgard Blücher Ltda, 2005.
- [4] MASSO, A. H.; RUDD, D.F., **The Synthesis of System Designs: II. Heuristic Structuring**, AIChE Journal, 15, nº 1, p.10-17, 1969.
- [5] DOUGLAS, J. M., **Conceptual Design of Chemical Processes**. McGraw-Hill book Company, 1988.
- [6] DOS SANTOS, M.C., **Síntese Heurística de Sistemas de Reatores**, COPPE – UFRJ, M. Sc., Engenharia Química, 1980.
- [7] LAKSHMANAN, A.; BIEGLER, L. T., **Synthesis of Optimal Reactor Networks**, Ind. Eng. Chem. Res., 35, p.1344–135, 1996.
- [8] KOKOSSIS, A.C.; FLOUDAS, C.A., **Optimization of Complex reactor networks – I. Isothermal Operation**, Chemical Engineering Science, Londres, Reino Unido, v.45, n.3, p.595-614, 1990.
- [9] KRAVANJA, Z.; GROSSMANN, I.E., **Multilevel-Hierarchical MINLP Synthesis of Process Flowsheets**, Computers and Chemical Engineering, New York, NY, EUA, v.24, p.1403-1408, 1997.
- [10] BIKIC, D.; GLAVIC, P., **Innovation Designs of Reaction Networks From Reaction and Mixing Principles**, Computers & Chemical Engineering, v. 20, p.445-S460, 1996.
- [11] HILLESTAD, M., **A Systematic Generation of Reactor Designs I. Isothermal Conditions**, Computers & Chemical Engineering, 28, 2717- 2726, 2004.
- [12] GLASSER, D.; HILDEBRANDT, D., **Reactor and Process Synthesis**, Computers & chemical Engineering, v.21, P.775- 783, 1987.

[13] HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; CROWE, C.M., **Geometry of the Attainable Region Generated by Reaction and Mixing: With and Without Constraints**, Ind. End. Chem. Res., 29, p.49-58, 1990.

[14] HOGGETT, J.G.; MOODIE R.B.; PENTON J.R.; SCHOFIELD K., **Nitration and aromatic reactivity**, Department of Chemistry University of Exeter, p 6-7, 1971.

[15] DANOV, S.M., KOLESNIKOV V.A., and ESIPOVICH A.L., **Kinetics of Benzene Nitration by Nitric Acid**, Nizhnii Novgorod State Technical University, Dzerzhinsk Division, Dzerzhinsk, Russia, Received May 12, 2009.

[16] HUGHES, E.D.; INGOLD C.K. and REED R.I., **Kinetics and Mechanism of Aromatic Nitration. Part II. Nitration by the Nitronium Ion, NO₂⁺, derived from Nitric Acid**, p 2404.

[17] OLIVEIRA, C. C., **Síntese de Sistemas de Reatores**, Monografia, 2011.

[18] BLESSA, F. B., **Regras Heurísticas e Métodos Aproximados na Síntese de Sistemas de Colunas de Destilação**, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, 1991.

[19] VILLELA, M., **Nitração**, Apostila.

