



Simulação e Otimização dos Reatores de Desidrogenação do Etilbenzeno a Estireno

Filipe Batista Fontes

Gabriela Morandini Faria

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Heloisa Lajas Sanches, D. Sc.

Prof. Rafael Brandão Demuner, M. Sc.

Janeiro de 2018

Simulação e Otimização dos Reatores de Desidrogenação do Etilbenzeno a Estireno

Filipe Batista Fontes
Gabriela Morandini Faria

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro(a) Químico.

Aprovado por:



Kase Pontes Freitas Alberton, D. Sc.



Flávio Leite Loução Junior, M. Sc.



Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M. Sc.

Orientado por:



Heloisa Lajas Sanchez, D. Sc.



Rafael Brandão Demuner, M. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Janeiro de 2018.

Fontes, Filipe Batista

Faria, Gabriela Morandini

Simulação e otimização dos reatores de desidrogenação do etilbenzeno a estireno.

Filipe Batista Fontes. Gabriela Morandini Faria. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ. 2018.

xiii, 77 p.; il

Projeto Final de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018. Orientadores: Heloisa Lajas Sanches e Rafael Brandão Demuner.

1. Otimização. 2. Desidrogenação. 3. Estireno. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Heloisa Lajas Sanches e Rafael Brandão Demuner. I. Simulação e otimização dos reatores de desidrogenação do etilbenzeno a estireno.

Dedicamos este trabalho às nossas famílias que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que chegássemos até esta etapa de nossas vidas.

“A essência da vida não é ter, mas ser”.

Nick Vujicic.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos, primeiramente, a Deus por nos dar força e saúde para desenvolver este trabalho.

Aos nossos pais, familiares e amigos pelo apoio e incentivo dados ao longo de todo o período de graduação.

Aos nossos professores orientadores, Heloisa Lajas Sanches e Rafael Brandão Demuner, por toda paciência e tempo dedicado na orientação, que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

E a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte de nossa formação, nosso muito obrigado.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro (a) Químico (a).

Simulação e Otimização dos Reatores de Desidrogenação do Etilbenzeno a Estireno

Filipe Batista Fontes
Gabriela Morandini Faria

Orientadores: Prof. Heloisa Lajas Sanches, D. Sc.

Rafael Brandão Demuner, M. Sc.

Observa-se, nos últimos anos, uma queda no potencial do setor químico brasileiro. Este déficit de produção do setor, junto com fatores de má administração, levou ao encerramento da atividade em diversas unidades de plantas industriais no país. Dessa forma, é perceptível a importância que deve ser dada ao desenvolvimento desta área da economia e aos investimentos direcionados a ela. No trabalho realizado, busca-se estudar o coração de uma unidade de produção de um dos potenciais produtos químicos de interesse econômico para o Brasil, o estireno. Acredita-se que, até 2030, a projeção de consumo deste produto aumente em 93%, indicando o grande investimento que deve ser aplicado neste setor, tanto no que se refere ao capital quanto ao conhecimento envolvido na produção. Através do *software* MATLAB procurou-se simular os reatores de desidrogenação do etilbenzeno, de forma que o código ofereça a quantidade de estireno produzido nas condições propostas, bem como a otimização do processo em função do lucro do empreendimento. O código desenvolvido engloba a atividade de 3 reatores em série, sendo o primeiro apenas com leito de desidrogenação enquanto o segundo e o terceiro são constituídos de leitos de oxidação e desidrogenação. Os resultados obtidos por meio da simulação são consistentes com as informações mencionadas na literatura. Já a otimização indicou algumas das condições operacionais que maximizam o lucro da unidade, como a temperatura do processo, em torno de 572°C. As condições operacionais ótimas encontradas são próximas às mencionadas na literatura.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução.....	14
I.1 – Contexto	14
I.2 – Objetivos	15
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	16
II.1 – A reação.....	16
II.2 – Catalisador	17
II.3 – Processos de Produção	19
II.3.1 - Processo SM/PO (<i>Styrene Monomer/Propylene Oxide</i>).....	20
II.3.2 - Alquilação do Tolueno com Metanol	21
II.3.3 - Desidrogenação Catalítica do Etilbenzeno	22
II.4 – Modelo do Reator	24
II.5 – Cinética da Reação	25
II.6 – Análise do Setor	27
II.7 – Conceitos de otimização	30
Capítulo III – Metodologia	33
III.1 – O modelo	33
III.2 – Dimensões dos Reatores e Catalisador	38
III.3 – Estratégia de Programação	38
Capítulo IV – Resultados.....	49
IV.1 – Validação do Modelo	49
IV.2 – Simulação dos Reatores	54
IV.3 – Conversões e Seletividades.....	58
IV.4 – Otimização	61
Capítulo V - Conclusão.....	68
REFERÊNCIAS	70
APÊNDICE A – Resultados obtidos na otimização.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do monômero estireno e do polímero produzido pelo mesmo (NTP, 2008).	16
Figura 2: Reação de desidrogenação do etilbenzeno a estireno (Chemistry Reference).	17
Figura 3: Esquema do ciclo de vida de um catalisador promovido com potássio (Adaptado de LEE, 2005).	18
Figura 4: Principais reações do processo SM/PO (BUIJINK et al., 2008).	20
Figura 5: Reação de alquilação do tolueno (ROMERO, 2016).	21
Figura 6: Fluxograma do processo de desidrogenação catalítica do etilbenzeno (TURTON, 2008).	22
Figura 7:(a) Leito de desidrogenação, (b) Leito de desidrogenação e oxidação (TAMSILIAN et al., 2012).	25
Figura 8: Consumo de derivados aromáticos no Brasil em 2012, em kt (BNDES, 2014).	28
Figura 9: Produção e consumo do estireno e seus derivados no Brasil, em 2012 (BNDES, 2014).	29
Figura 10: Diagrama de Blocos da Estratégia de Programação.	39
Figura 11: Vazão de saída do reator 1.	51
Figura 12: Vazão de saída do reator 2.	51
Figura 13: Vazão de saída do reator 3.	51
Figura 14: Temperaturas de saída dos leitos de oxidação dos reatores.	52
Figura 15: Temperaturas de saída dos leitos de desidrogenação dos reatores.	52
Figura 16: Simulação das vazões dos componentes do reator 1.	55
Figura 17: Simulação das vazões dos componentes do reator 2.	56
Figura 18: Simulação das vazões dos componentes do reator 3.	56
Figura 19: Perfil de temperatura do reator 1.	57
Figura 20: Perfis de temperatura dos reatores 2 e 3, respectivamente.	58
Figura 21: (a) Conversão de EB em cada reator em função da temperatura do processo e (b) conversão total de EB no processo em função da temperatura.	58
Figura 22: (a) Seletividade para o estireno, (b) seletividade para o benzeno e (c) seletividade para o tolueno.	59
Figura 23: Curvas de conversão de EB e seletividade para ST.	60
Figura 24: Resultado da otimização para o cenário 1.	61
Figura 25: Resultado da otimização para o cenário 2.	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Equações das taxas de formação de cada componente envolvendo as reações do processo.	27
Tabela 2: Parâmetros para cálculo do C_p dos componentes (Adaptado de AHARI, 2004).	35
Tabela 3: Calor de reação (Adaptado de AHARI, 2004).	35
Tabela 4: Parâmetros cinéticos para reações catalíticas (Adaptado de AHARI, 2004).	36
Tabela 5: Dimensões dos Reatores (Adaptado de AHARI, 2004).	38
Tabela 6: Propriedades dos Catalisadores (Adaptado de AHARI, 2004).	38
Tabela 7: Preços utilizados para o etilbenzeno, estireno e vapor (ICS PRICING, 2014; PERLINGEIRO, 2015).	43
Tabela 8: Parâmetros utilizados para cálculo do custo dos reatores (MENDES <i>et al.</i> , 2016; AHARI <i>et al.</i> , 2004)	44
Tabela 9: Índices utilizados na atualização de custo (CEPCI, 2006, 2014, 2017).	45
Tabela 10: Valores utilizados na construção dos vetores l_b e u_b para os cenários 1, 2, 3 e 4.	47
Tabela 11: Dados de entrada para a simulação (AHARI <i>et al.</i> , 2004).	50
Tabela 12: Erros associados aos resultados obtidos no artigo.	53
Tabela 13: Resultados da otimização para o cenário 3.	64
Tabela 14: Resultados da otimização para o cenário 4.	65
Tabela 15: Comparação entre resultado da otimização do cenário 4 e dados mencionados em Ahari <i>et al.</i> (2004).	66
Tabela 16: Condições iniciais e resultados da otimização do cenário 1.	74
Tabela 17: Condições iniciais e resultados da otimização do cenário 2.	75
Tabela 18: Condições iniciais e resultados da otimização do cenário 3.	76
Tabela 19: Condições iniciais e resultados da otimização do cenário 4.	77

NOMENCLATURA

BNDES : Banco Nacional do Desenvolvimento

Kt : kilo toneladas

SM: *Styrene Monomer*

PO: *Propylene Oxide*

MPC: metil-fenil-carbinol

MPK: metil-fenil-cetona

EB: etilbenzeno

ST: estireno

BZ: benzeno

TOL: tolueno

r: taxa da reação (kmol/kg h)

k: constante da taxa

P: pressão parcial (bar)

P_T: pressão total (bar)

T: temperatura (K)

r₇: taxa da oxidação (kmol/m³ h)

E: energia de ativação (kJ/kmol)

R: constante universal dos gases (kJ/kmol K)

K_{eq}: constante de equilíbrio

Mt: mega toneladas

Kg: quilogramas

PS: poliestireno

EPS: poliestireno expandido

ABS: acrilonitrila butadieno estireno

PTA: ácido tereftálico

SBR: borracha de butadieno estireno

F: vazão molar (kmol/h)

F_T: vazão molar total (kmol/h)

A: área superficial do reator (m²)

ρ_c: densidade do catalisador (kg/m³)

v: coeficiente estequiométrico

ri: raio do leito (m)
re: raio externo do leito (m)
Cp: calor específico (kJ/kmol K)
H: entalpia (kJ/kmol)
S: entropia
G: energia livre de Gibbs
EDO: equação diferencial ordinária
ISBL: *Inside Battery Limits*
Peb: preço do etilbenzeno (\$/mol)
FebL: vazão de entrada de etilbenzeno no reator 1 (kmol/h)
Pest: preço do estireno (\$/mol)
FstL: vazão de saída do estireno no reator 3 (kmol/h)
Pvapor: preço do vapor (\$/mol)
Fh2oL0: vazão de entrada de vapor no reator 1 (kmol/h)
Fh2oL3: vazão de saída de vapor no reator 3 (kmol/h)
D: diâmetro do reator (m)
L: altura do reator (m)
E: espessura da parede do reator (mm)
X: fator de complexidade (mm)
 f_T : Fator experimental de transferência de região
 f_D : Fator de atualização dos preços para o ano vigente
 f_L : Fator de Lang
 I_{Ei} : Preço de compra do equipamento i
CEPCI: chemical engineering plant cost index
 IC_a : valor do índice no ano vigente
 IC_b : valor do índice no ano em que o custo foi calculado
Cmp: custo de matéria-prima
Cutilidades: custo de utilidades
LE: lucro do empreendimento
lb: limite inferior
ub: limite superior
MATLAB: Abreviação de *Matrix Laboratory*
Rec: Receita
min: Valor mínimo de uma função objetivo

negLE: Função do negativo do lucro

s.a.: Sujeito às restrições

Capítulo I – Introdução

I.1 – Contexto

Um dos setores de maior importância para o desenvolvimento econômico de um país é o da indústria química. Nos últimos anos, o Brasil tem se mostrado pouco competitivo no que se refere ao desenvolvimento deste setor, justificando maiores investimentos no mesmo. Tais investimentos devem ser aplicados em razão do lento desenvolvimento do setor, bem como o intenso crescimento da demanda pelos produtos finais da cadeia petroquímica (BNDES, 2014).

Com base nesse cenário, foi realizado, pelo BNDES, um estudo com o objetivo de identificar potenciais oportunidades de crescimento do setor, de forma a diversificá-lo e aumentar o valor agregado dos produtos oferecidos internamente. Dentre os segmentos em que se observa maior potencial de crescimento, encontram-se principalmente os de cosméticos, defensivos agrícolas e a indústria alimentícia. Além destes, o segmento dos derivados de aromáticos também representa parcela importante para o desenvolvimento econômico do país, principalmente pelo fato que, em alguns anos, a produção interna será demasiadamente menor que a demanda pelos mesmos (BNDES, 2014).

Em 2012, importou-se quantidade de derivados aromáticos relativa a 47% do mercado brasileiro, sendo tais importações compostas majoritariamente por estireno e ácido tereftálico purificado. Foram importados, em 2012, 199 kt de estireno, correspondente a aproximadamente 26% da quantidade de aromáticos, de maior relevância, importada neste ano. Aliado a isso, estima-se um crescimento anual médio, para o período de 2012 a 2030, de 5%, superior ao crescimento do consumo mundial. Observa-se, dessa forma, a necessidade de investimentos no segmento de aromáticos, de forma a reduzir o déficit da balança comercial. (BNDES, 2014).

Dentre os derivados de aromáticos, destaca-se o estireno. Este produto, que pode ser obtido através da reação de desidrogenação do etilbenzeno, tem como sua aplicação mais conhecida a produção do poliestireno. Tal polímero possui diversos usos, como resinas, copolímeros e adesivos. A demanda mundial por estireno cresce a cada dia, sendo classificado como o 4º monômero mais produzido, em quantidade, no mundo (NEDERLOF, 2012). O etilbenzeno, precursor do produto de interesse,

pode ser obtido através da alquilação de benzeno e eteno, o que mostra importância de uma cadeia petroquímica bem desenvolvida para a instalação de novas unidades de produção de estireno.

A combinação dos avanços obtidos ao se estudar a fundo os processos químicos, junto com o desenvolvimento de ferramentas computacionais de simulação e avaliação de desempenho de plantas, mostra-se cada vez mais importante para a engenharia química. A utilização destes programas, possibilita aos usuários estudar e simular processos complexos com maior facilidade e produtividade. De uma maneira mais simples, com este tipo de ferramenta, é possível desenvolver códigos referentes aos equipamentos da indústria química, como por exemplo colunas de destilação, válvulas, bombas e reatores, como os utilizados em uma planta de produção de estireno. Para isso, são utilizados os modelos matemáticos oferecidos pelos programas.

Outro conhecimento de grande valor é o da Engenharia de processos, ramo da engenharia química que surgiu da necessidade de sistematizar o projeto de processos. Por meio dela, tornou-se possível utilizar, de forma estruturada, conhecimentos sobre Fenômenos de transporte, Termodinâmica, Cinética e os diversos equipamentos (PERLINGEIRO, 2015).

Dessa forma, ao combinar estes 3 conceitos: conhecimentos técnicos da engenharia química, ferramentas computacionais e conhecimentos da engenharia de processos, é possível entender o comportamento de equipamentos da indústria, bem como obter o perfil de uma planta de produção de determinado insumo. Com isso, melhorando determinado processo químico e reduzindo custos de produção.

I.2 – Objetivos

Este projeto visa simular a operação de reatores industriais para produção de estireno, dessa forma obtendo o perfil da formação do produto de interesse, bem como o de coprodutos da reação. Além disso, também otimizando sua operação de forma a maximizar o lucro obtido com a venda deste produto.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

O estireno é um composto orgânico produzido na cadeia petroquímica que, em temperatura ambiente, se encontra em fase líquida podendo se volatilizar rapidamente. Este notável produto é classificado como um dos monômeros mais importantes do mundo atual, podendo ser utilizado para a fabricação de borrachas, plásticos, partes de automóveis e tubulações. Trata-se de um hidrocarboneto aromático, ilustrado na figura 1, altamente inflamável e que pode causar alguns danos à saúde humana no caso de exposição inadequada (NTP, 2008).

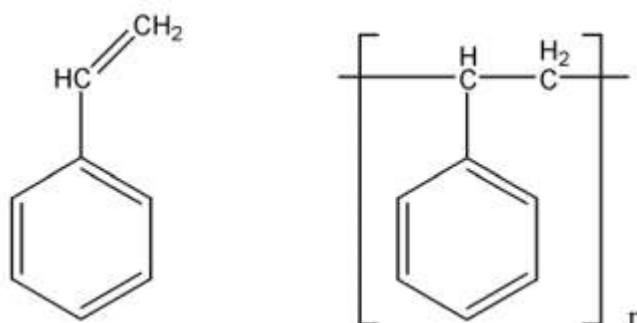


Figura 1: Estrutura do monômero estireno e do polímero produzido pelo mesmo (NTP, 2008).

No final do século XVIII foi datado seu primeiro registro, a partir da destilação do *storax*, uma espécie de resina natural obtida de algumas plantas. Já a sua formação sintética, pode ser observada pela primeira vez com a reação de craqueamento térmico do etilbenzeno, por Berthelot em 1869. Foi apenas no ano de 1930 que sua produção comercial se tornou possível, devido à maior demanda por borrachas sintéticas causada pela 2ª Guerra Mundial (SCHWARTZ, 1995).

II.1 – A reação

A desidrogenação do etilbenzeno, principal reação que ocorre no processo de síntese do estireno, segue abaixo.

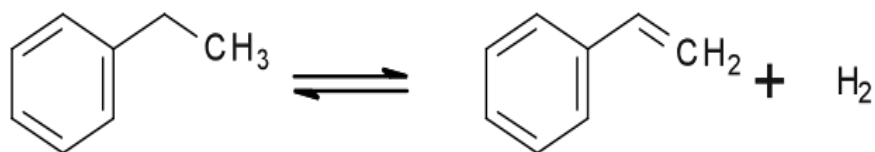


Figura 2: Reação de desidrogenação do etilbenzeno a estireno (Chemistry Reference).

Esta é uma reação endotérmica e reversível. Devido à esta questão da reversibilidade, existe a necessidade do comprometimento de procurar melhores condições possíveis para promover máxima conversão. Para isso, são necessárias temperaturas em torno de 600°C com excesso de vapor, além da presença de catalisadores, normalmente de óxido de ferro (Fe₂O₃) (LEE, 2005).

Contudo, ocorre a formação de alguns produtos indesejados, como por exemplo o tolueno proveniente da combinação do etilbenzeno com gás H₂. Além da decomposição do etilbenzeno nos seus precursores iniciais, benzeno e etileno. Existem diversas outras reações indesejadas quando se produz o estireno, porém estas são as principais. Ambas contribuem negativamente para a conversão da reação, devendo ser consideradas em estudos cinéticos dos reatores (LEE, 2005).

II.2 – Catalisador

A escolha do catalisador para esse tipo de reação é bem estabelecida já há alguns anos, sendo o Fe₂O₃ promovido por potássio usado em diversos processos. O promotor citado acima, tem a capacidade de aumentar consideravelmente a capacidade do catalisador, bem como conferir um pequeno aumento da seletividade para a reação de formação do estireno. Este efeito pode ser explicado pelo elevado fator pré-exponencial, que por sua vez é resultado do elevado número de sítios ativos (SHIBATA, 1969).

Este aumento da atividade pode chegar a até uma ordem de grandeza a mais, em relação ao efeito de outros óxidos no catalisador. A adição de íons potássio causa um aumento da atividade do catalisador, seguido da estabilização deste parâmetro em um valor constante, referente ao que seria o preenchimento da monocamada. Observa-se que os promotores alcalinos, como o potássio promovem melhor seletividade para estireno e tolueno, enquanto que a conversão de benzeno é reduzida. Em teoria, a atividade catalítica pode ser explicada pelo aumento da

polarização da ligação Fe – O, causada pelos íons potássio e que aumenta a basicidade do centro reacional. Este efeito pode ser reduzido pela presença de hidroxilas do KOH, portanto um excesso de OH⁻ pode ocasionar perda de atividade do catalisador (SCHWARTZ, 1995).

Acredita-se que o principal agente para o efeito benéfico do Fe₂O₃ promovido com Potássio é o KFeO₂. Este componente é dito responsável pela formação dos sítios ativos, sendo o estado ativo do catalisador o momento em que KFeO₂ e K₂Fe₂₂O₃₄ existem em conjunto em equilíbrio. A figura 3 mostra como se dá o ciclo de vida do catalisador em uso (SCHWARTZ, 1995).

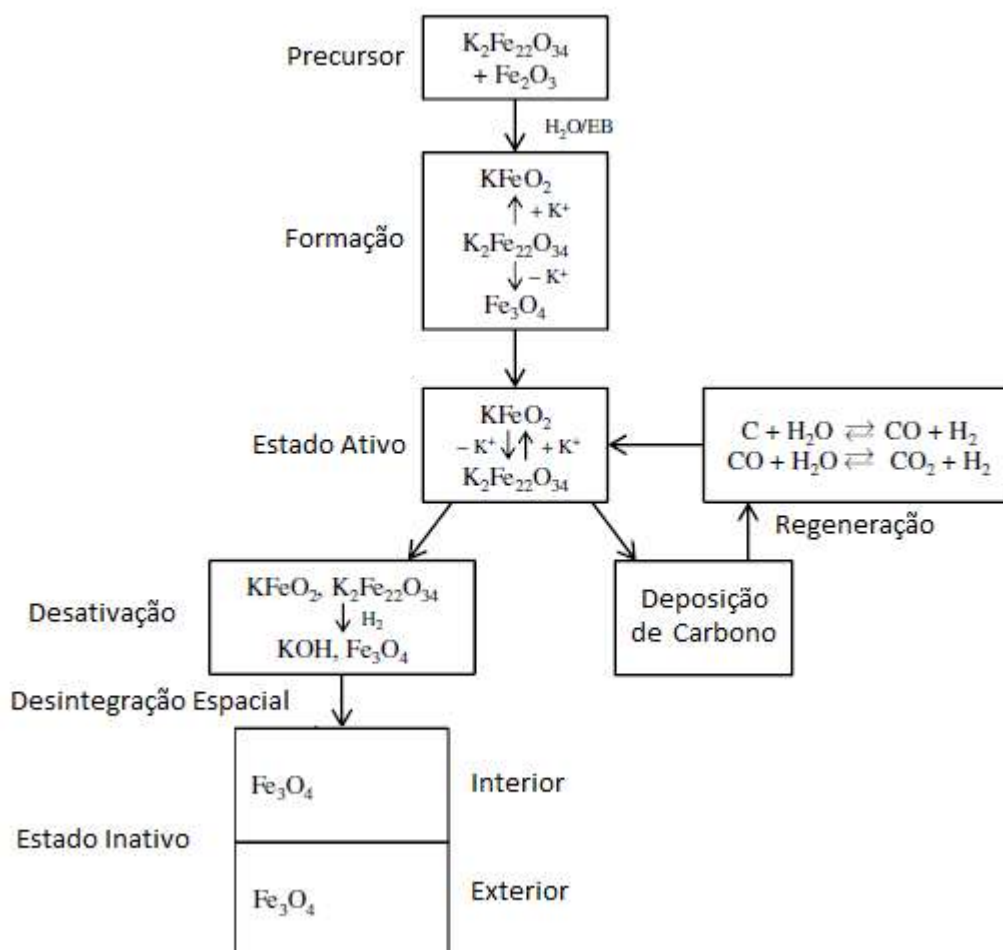


Figura 3: Esquema do ciclo de vida de um catalisador promovido com potássio (Adaptado de LEE, 2005).

No esquema acima é possível identificar duas rotas de desativação do catalisador. A primeira ocorre em função do depósito de coque nos poros do

catalisador, problema que pode ser facilmente evitado com a utilização de vapor no meio reacional. Já a segunda possibilidade de desativação ocorre da desintegração espacial dos cristais, isso ocorre quando o excesso de íons Fe^{3+} é reduzido, separando os íons potássio e dando origem a uma fase binária de KOH. Esta nova fase possui elevada mobilidade, levando ao transporte deste componente para o interior dos poros e reduzindo sua concentração na superfície do catalisador (SCHWARTZ, 1995).

Um outro ponto crucial do efeito do promotor é a sua quantidade adicionada, alguns estudos mostram que a adição acima da recomendada pode evitar a formação de coque. Dessa forma, é possível identificar que um excesso de potássio adicionado ao catalisador pode reduzir a desativação do mesmo. Contudo, também é observado que este mesmo excesso pode levar a uma redução da conversão inicial das reações, devido ao recobrimento dos sítios ativos do catalisador. Com isso nota-se, também, o compromisso com a quantidade adequada de promotor a ser usada no preparo do catalisador (LEE, 2005).

Recentemente, novos componentes têm sido estudados no que se refere a melhorar a capacidade do catalisador. Elementos como o vanádio podem melhorar a estrutura dos poros, a adição de cério e molibdênio indicam aumento da conversão e seletividade, respectivamente. Cromo e alumínio são vistos como promotores estruturais dos catalisadores. O manganês pode evitar a perda de potássio através da transferência de massa causada pela desintegração espacial (LEE, 2005).

As principais empresas que produzem os catalisadores para este tipo de reação são os grupos Criterion Catalysts e Sud-Chemie. Sendo sua composição em torno de 40%-90% de Fe_2O_3 , 5%-30% de K_2O e menores porcentagens dos componentes citados acima (MENDES et al., 2016).

II.3 – Processos de Produção

Como já citado anteriormente, o processo mais usado comercialmente para a síntese deste produto é através da reação de desidrogenação do etilbenzeno, geralmente com dois reatores ou dois blocos de reatores paralelos, em série. Uma planta de produção com esta configuração é composta, basicamente, de 3 partes: a primeira é referente ao sistema de reatores, onde são formados o produto de interesse

e os coprodutos. Em seguida, um separador trifásico, capaz de selecionar a fração orgânica da corrente que sai do reator. Por fim, a etapa de purificação do estireno que ocorre em colunas de destilação. Além deste, o estireno também pode ser produzido via processo SM/PO ou por alquilação do tolueno com metanol.

II.3.1 - Processo SM/PO (*Styrene Monomer/Propylene Oxide*)

Consiste na síntese do estireno como um coproduto da produção do óxido de propileno. Neste processo, benzeno e eteno reagem, primeiramente, para formar o etilbenzeno, utilizado posteriormente nas etapas seguintes da planta. Para isso, o produto intermediário deve reagir com O_2 em um reator de coluna de bolha operando em fluxo cruzado, formando um hidroperóxido capaz de reagir com propileno na presença de catalisador de titânio em sílica, como pode ser observado nas reações da figura 5 (BUIJINK *et al.*,2008).

Esta etapa ocorre em fase líquida e produz óxido de propileno, o produto principal, e metil-fenil-carbinol (MPC), que será usado para síntese do estireno. Após esta etapa, a mistura de produtos é levada à uma série de colunas de destilação, responsáveis pela separação de reagentes que não reagiram, óxido de propileno e os coprodutos gerados (BUIJINK *et al.*,2008).

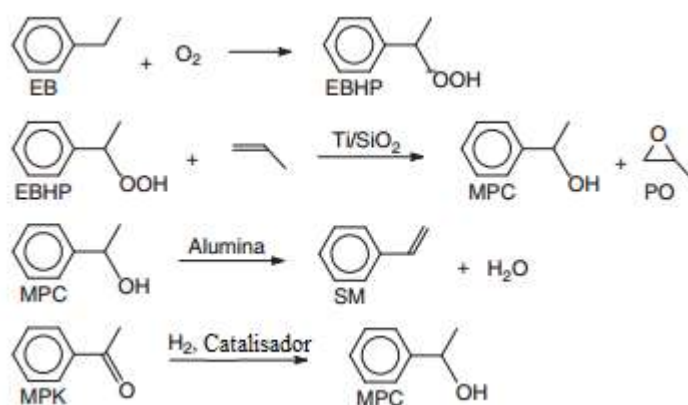


Figura 4: Principais reações do processo SM/PO (BUIJINK *et al.*, 2008).

Desta forma, MPC e metil-fenil-cetona (MPK), um outro coproduto gerado das duas primeiras reações, são usados para síntese do estireno. Ambos seguem para

reatores de desidrogenação, nos quais o MPC será convertido para estireno, tornando o processo mais lucrativo (BUIJINK et al., 2008).

II.3.2 - Alquilação do Tolueno com Metanol

Este processo vem sendo estudado por cerca de 30 anos como uma rota alternativa para a produção do estireno, tendo em vista as dificuldades existentes no processo comercial. Consiste na reação de alquilação do tolueno com metanol, que produz estireno, hidrogênio e água (TAFPE, 2008).

Contudo algumas complicações ocorreram no estudo dessa rota, como por exemplo o desenvolvimento de um catalisador capaz de apresentar eficiência e seletividade competitivas com as da rota comercial. Além disso, o metanol pode ser decomposto facilmente, diminuindo a seletividade. Por fim o hidrogênio presente no meio reacional também pode converter o estireno em etilbenzeno, reduzindo consideravelmente a eficiência do processo (TAFPE, 2008).

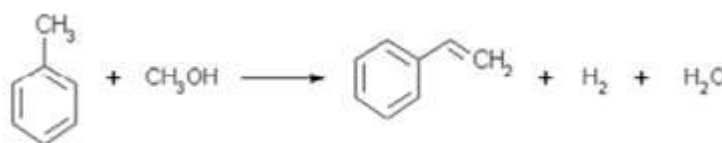


Figura 5: Reação de alquilação do tolueno (ROMERO, 2016).

Ainda assim, esta rota pode ser uma futura alternativa para substituição do processo comercial, devido às características mais agressivas deste, além do alto consumo de energia usado no processo comercial.

Alguns estudos apresentam melhorias nos reatores, para contornar os problemas citados acima. Estas mudanças são referentes à redução da decomposição do metanol e aumento da conversão. Já no que se refere ao processo, tem se almejado aumentar a razão SM/EB do produto e manter a eficiência energética (TAFPE, 2008).

Em escala comercial, o etilbenzeno formado como coproduto pode ser vendido para um produtor convencional ou desidrogenado na própria planta para aumentar a conversão de estireno da unidade (TAFPE, 2008).

II.3.3 - Desidrogenação Catalítica do Etilbenzeno

Hoje em dia, esta é a rota usada comercialmente para a produção do monômero de estireno. A maior parte das unidades apresenta dois leitos catalíticos, porém, com o intuito de aumentar a conversão, também têm sido projetadas plantas com três leitos. A figura abaixo representa o fluxograma do processo comercial.

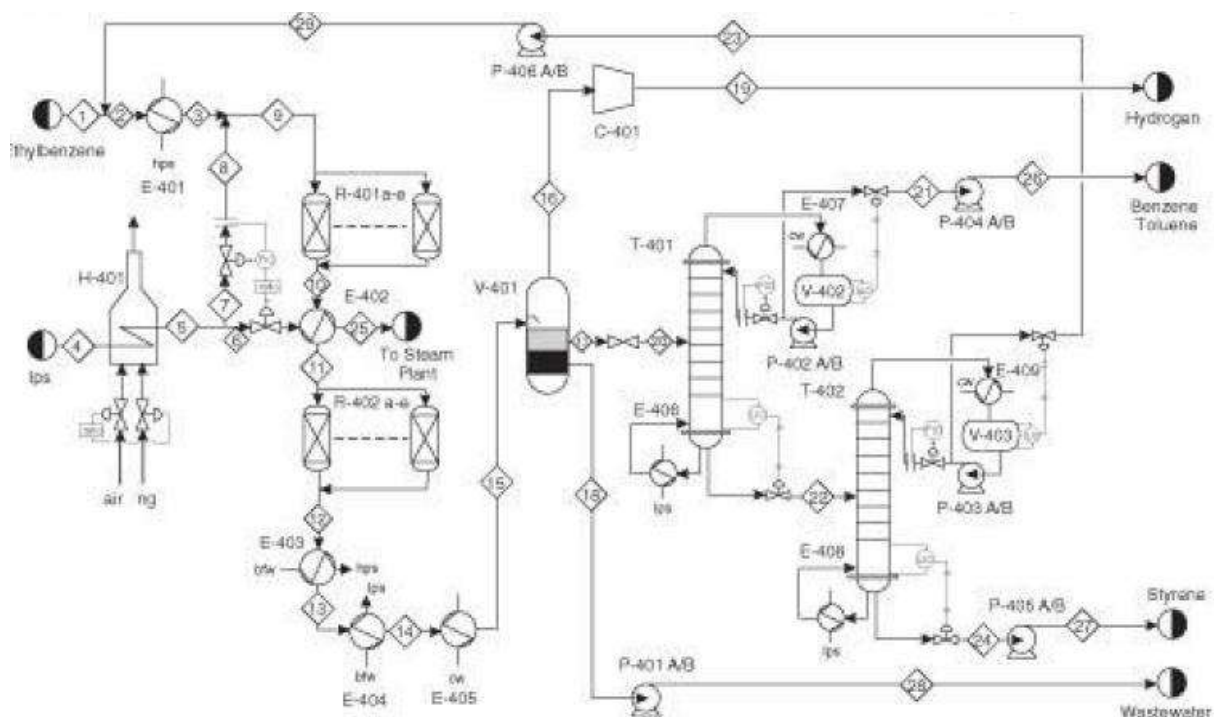


Figura 6: Fluxograma do processo de desidrogenação catalítica do etilbenzeno (TURTON, 2008).

A primeira etapa deste processo consiste na mistura do insumo etilbenzeno com o reciclo deste mesmo produto que não reagiu. Esta corrente é aquecida em um trocador de calor e, em seguida, misturada com o vapor superaquecido, para favorecer o equilíbrio das reações. Além disso, o vapor acrescentado na corrente também atua como fornecedor de energia para que a reação se mantenha, devido ao alto caráter endotérmico da reação de síntese do estireno. Ao mesmo tempo atua

como diluente, promovendo melhora na conversão de equilíbrio pela redução da pressão parcial de etilbenzeno (TURTON, 2008).

A presença de vapor em excesso no reator é um elemento crucial para a produtividade do processo. Um outro efeito do parâmetro vapor/hidrocarbonetos é de contribuir para o aumento da vida útil do catalisador. A formação de coque no meio reacional causa danos ao catalisador, o que resulta na perda de eficiência da conversão a estireno e perda do mesmo. Recentemente, novos catalisadores vêm sendo desenvolvidos de forma que sejam capazes de se curar, estes apresentam certo teor de potássio que promove esta característica (LEE, 2005).

Com isso, pode-se afirmar que altas temperaturas aumentam a conversão de etilbenzeno e, por sua vez, a eficiência do processo. Contudo, a temperatura também influencia a seletividade das reações envolvidas. Com temperaturas acima de 570°C, as seletividades para formação de benzeno e, principalmente, tolueno começam a tornar-se maiores a ponto de reduzir a síntese do estireno (TAMSILIAN et al., 2012). Já em temperaturas ainda mais altas, como a partir de 620°C, nas quais se esperam altíssimas conversões de etilbenzeno, a seletividade do estireno começa a reduzir (LEE, 2005).

Continuando o processo apresentado na figura 6, os reagentes seguem para dois sistemas de reatores, nos quais serão sintetizados o estireno e seus coprodutos. Nesta configuração, cada sistema de reatores é composto por 5 reatores em paralelo. Como a reação é endotérmica, há necessidade de adicionar mais vapor superaquecido na corrente logo após o segundo trocador de calor. Ao final desta etapa, a corrente é resfriada e enviada para um separador trifásico, que separa a fração mais leve composta de hidrogênio da fração intermediária. Esta consiste basicamente no produto estireno, nos coprodutos, tolueno e benzeno, e etilbenzeno não reagido. No fundo deste separador, é possível retirar a fração mais pesada composta majoritariamente por água (TURTON, 2008).

A corrente intermediária, fração orgânica, é conduzida para a unidade de purificação, na qual benzeno e tolueno são retirados em um primeiro momento em função dos seus pontos de ebulição menores. Neste equipamento, é importante realizar a adição de um inibidor de polimerização para evitar que ocorra a formação de poliestireno. Em uma segunda coluna, estireno e etilbenzeno são separados. Por fim, o etilbenzeno pode ser reciclado para o início do processo. Importante destacar a

necessidade de manter a temperatura amena, abaixo de 125°C para, também, evitar a polimerização espontânea do estireno à poliestireno (TURTON, 2008).

II.4 – Modelo do Reator

O reator é o principal equipamento presente em uma planta, pois é o responsável pela conversão de reagentes em produtos de maior valor agregado. A escolha do melhor tipo de reator varia muito em função de cada processo, não existe um equipamento que seja o mais produtivo ou que apresente menos custos. Dada que a reação de desidrogenação ocorre em fase gasosa e que, para o seu desenvolvimento, é necessário o uso de catalisadores, recomenda-se a aplicação de reatores de leito fixo. O material usado para a fabricação destes reatores de produção de estireno é o aço INOX 316, que confere ao equipamento boa proteção anticorrosiva (TURTON, 2008).

No sistema de reatores em série, o primeiro deverá possuir apenas um leito de desidrogenação, enquanto os próximos devem apresentar leito de oxidação seguido de um leito de desidrogenação. Esta peculiaridade dos reatores existe para que o H₂ formado no processo possa reagir com o O₂ disponibilizado, assim gerando vapor no meio reacional. O calor liberado pela combustão do H₂ é suficiente para que a reação de desidrogenação se sustente, possibilitando uma redução no consumo de vapor. A reação ocorre com excesso de vapor, como já foi citado, e com temperaturas em torno de 600°C (AHARI, 2004).

Uma outra diferença deste tipo de equipamento é encontrada quando se estuda o sentido do escoamento, nestes a reação ocorre no sentido radial. Neste caso, o leito radial é adotado com o intuito de reduzir a perda de carga, sendo possível desprezar a dispersão axial quando a razão entre a altura do leito e o diâmetro da partícula maior que 50. Essa informação é de grande importância para a consistência do modelo matemático a ser utilizado na programação (LEE, 2005).

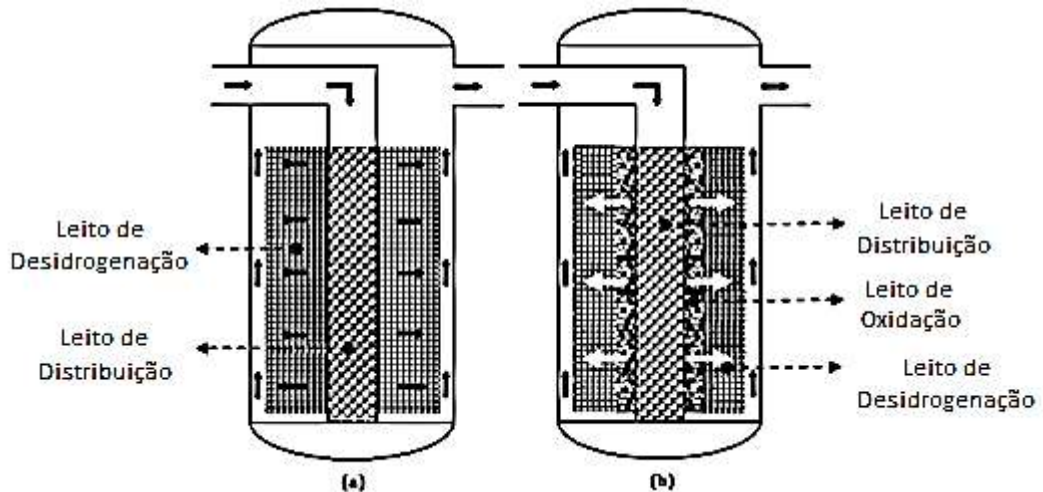
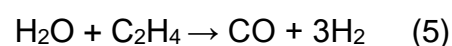
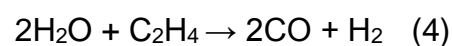
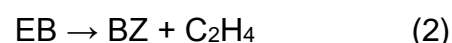
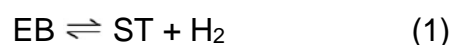


Figura 7:(a) Leito de desidrogenação, (b) Leito de desidrogenação e oxidação (TAMSILIAN et al., 2012).

É importante saber que a disposição dos equipamentos e sua quantidade podem variar em função do processo e de acordo com o objetivo de cada planta e suas instalações. Como já foi mostrado no item anterior, existem plantas que operam com blocos, em paralelo, de reatores em série. Enquanto também é possível encontrar disposições com três reatores instalados em série, com o objetivo de aumentar a conversão de etilbenzeno que entra na planta, como é o caso que será estudado neste projeto.

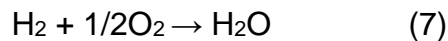
II.5 – Cinética da Reação

De acordo com a literatura, é possível que ocorram mais de 20 reações diferentes no processo estudado. Contudo, apenas seis são consideradas para o estudo cinético da produção do estireno. Todas ocorrem com o auxílio de catalisadores e são irreversíveis, com exceção da primeira, que trata da conversão do etilbenzeno em estireno, que é reversível (ELNASHAIE, 1993).





Estas reações ocorrem nos leitos de desidrogenação. Além destas, também deve ser considerada a reação de gás hidrogênio com o oxigênio alimentado no segundo e terceiro reatores. Dessa forma sendo possível contabilizar 11 componentes diferentes dentro do sistema, que devem ser considerados nos balanços de massa e energia de cada reator (AHARI, 2004).



As taxas das reações são dadas pela literatura (AHARI, 2004):

$$r_1 = k_1(P_{\text{EB}} - P_{\text{ST}}P_{\text{H}_2}/K_{\text{eq}}) \quad (\text{II.1})$$

$$r_2 = k_2 P_{\text{EB}} \quad (\text{II.2})$$

$$r_3 = k_3 P_{\text{EB}} P_{\text{H}_2} \quad (\text{II.3})$$

$$r_4 = k_4 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,5} \quad (\text{II.4})$$

$$r_5 = k_5 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_4} \quad (\text{II.5})$$

$$r_6 = k_6 (P_{\text{T}}/T^3) P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} \quad (\text{II.6})$$

r_j – Taxa da reação j (kmol/kg h)

k_j – Constante da taxa da reação j

P_i – Pressão parcial do componente i (bar)

P_{T} – Pressão total (bar)

T – Temperatura (K)

K_{eq} – Constante de equilíbrio

$$r_7 = k_7 P_{\text{O}_2}^{0,8} e^{\frac{-E}{RT}} \quad (\text{II.7})$$

r_7 – Taxa da oxidação (kmol/m³ h)

E – Energia de ativação (kJ/kmol)

R – Constante universal dos gases (8,314 kJ/kmol K)

Como foi citado anteriormente, todas estas reações ocorrem nos leitos catalíticos. Dessa forma, ao mesmo tempo ocorrem reações de formação e de consumo de determinados componentes, como por exemplo o hidrogênio que pode ser consumido na equação (3) e produzido nas reações (1), (4), (5) e (6). Para a representação matemática da cinética destas reações, são propostas diferentes taxas de formação, que associam cada uma das reações apresentadas. Com base nestas taxas, é possível calcular as vazões de cada componente em cada reator. Para cada leito, temos as seguintes equações:

Tabela 1: Equações das taxas de formação de cada componente envolvendo as reações do processo.

Leito de Desidrogenação	Leito de Oxidação
$(EB) = - (r_1 + r_2 + r_3)$	$(EB) = 0$
$(ST) = r_1$	$(ST) = 0$
$(BZ) = r_2$	$(BZ) = 0$
$(TOL) = r_3$	$(TOL) = 0$
$(H_2) = r_1 - r_3 + 2r_4 + 3r_5 + r_6$	$(H_2) = - r_7$
$(CH_4) = r_3 - r_5$	$(CH_4) = 0$
$(C_2H_4) = r_2 - 0,5r_4$	$(C_2H_4) = 0$
$(H_2O) = - (r_4 + r_5 + r_6)$	$(H_2O) = r_7$
$(O_2) = 0$	$(O_2) = - 0,5r_7$
$(CO) = r_4 + r_5 - r_6$	$(CO) = 0$
$(CO_2) = r_6$	$(CO_2) = 0$

É possível observar, através destas equações, que o catalisador do leito de oxidação é utilizado apenas para gerar mais vapor no meio, como já foi comentado nos itens anteriores (ELNASHAIE, 1993).

II.6 – Análise do Setor

As maiores plantas para produção de estireno estão localizadas na Europa e América do Norte, sendo a divisão da capacidade industrial mundial dada como 50% da Ásia (destes 20% referentes à China), 21% da Europa e 18% da América do Norte.

A produção brasileira está concentrada na mão de dois *players*, a Unigel e Innova-Videolar, ambas com interesse de aumentar sua capacidade produtiva. Quando se estuda este produto, é preciso salientar que algumas empresas não comercializam o estireno, estas convertem-no a poliestireno que é efetivamente comercializado. (BNDES, 2012).

A projeção de consumo deste produto tende a aumentar em 93% até o ano de 2030, o mesmo pode ser observado para seus produtos derivados. É importante citar que os Estados Unidos importam benzeno do Brasil e de outros países para uso interno na produção de etilbenzeno e, posteriormente, de estireno. O excesso de estireno produzido é exportado, principalmente, para o Brasil e Europa. No ano de 2012, 106 Mt de produtos aromáticos foram consumidos no mundo, resultando em uma movimentação de 156 bilhões de dólares. Destes valores, 55 Mt representam a quantidade de derivados do benzeno consumidos neste mesmo ano. Dentro da classe dos derivados do benzeno, o produto que mais se destacou foi o estireno, representando cerca de 36 bilhões de dólares movimentados, a um valor de 1,31 dólar por Kg de produto vendido (BNDES, 2012).

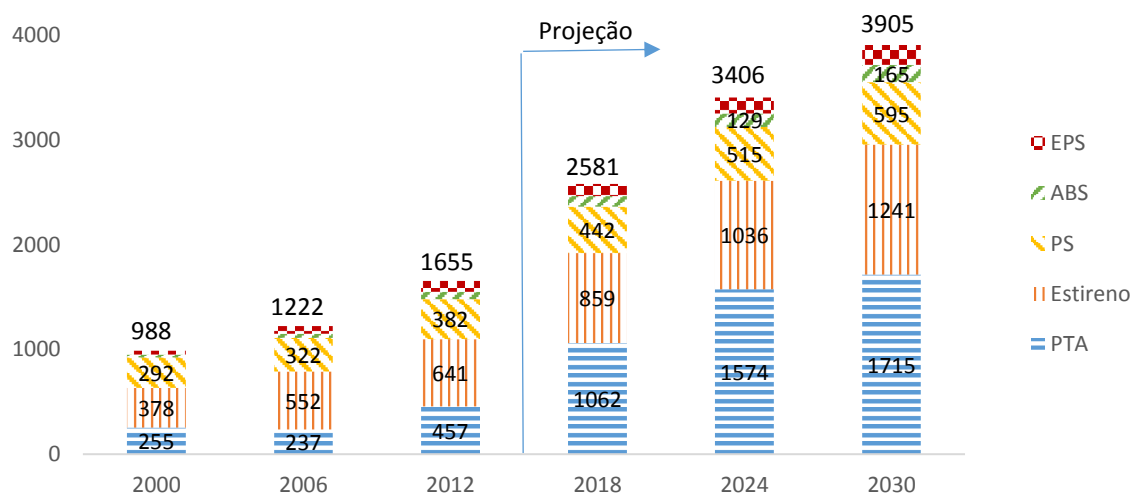


Figura 8: Consumo de derivados aromáticos no Brasil em 2012, em kt (BNDES, 2014).

Neste mesmo ano, o Brasil consumiu em torno de 1732 kt de aromáticos, cerca de 2,5 bilhões de dólares. Desse total, o estireno novamente se destaca como o principal derivado do benzeno, sendo 641 kt consumidas, correspondendo ao valor de 842 milhões de dólares. Em seguida aparece o poliestireno com 382 kt de consumo e

601 milhões de dólares. Dentro desta quantidade de estireno consumida, 442 kt foram produzidas no país enquanto as outras 199 kt vieram da importação, referente a um valor de 260,69 milhões de dólares. Sendo assim, o aumento da produção deste aromático reduziria o déficit da balança comercial, além de gerar empregos e contribuir para o crescimento da economia local (BNDES, 2014).

Por um outro lado, o aumento da produção de estireno causaria um aumento no déficit da balança comercial dos insumos necessários para sua produção, como o etilbenzeno e, conseqüentemente, o benzeno. Contudo, este ainda é um cenário melhor do que o atual no que se refere aos gastos relacionados a estes produtos, pois o preço do estireno é maior que o do benzeno e etilbenzeno (BNDES, 2014).

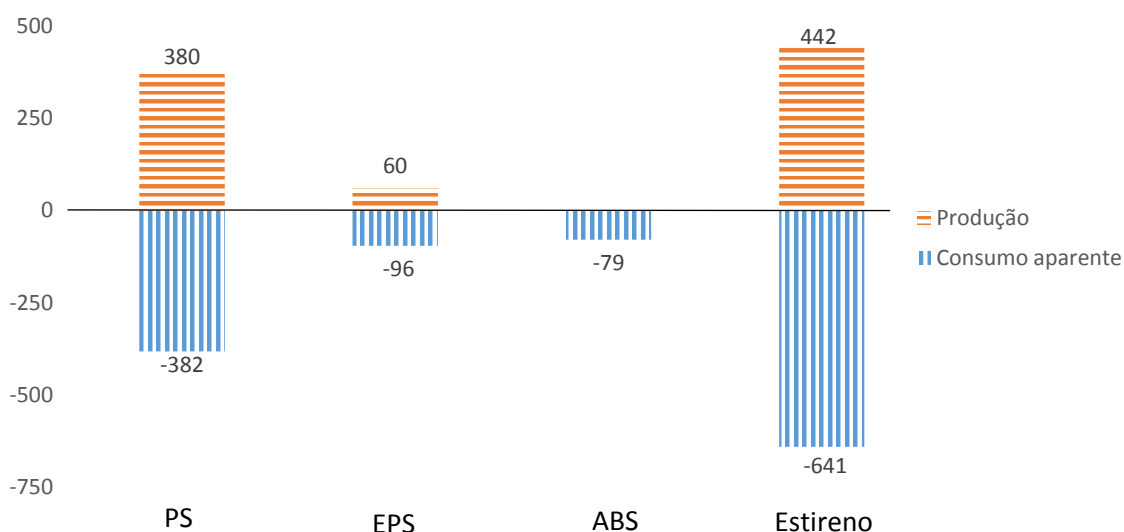


Figura 9: Produção e consumo do estireno e seus derivados no Brasil, em 2012 (BNDES, 2014).

O aumento da demanda por este segmento da indústria química vem, principalmente, do crescimento de setores domésticos que os utilizam. O setor de eletrodomésticos e eletrônicos, representaram cerca de 30% a 40% da demanda por ABS e PS, em 2012. Este consumo de polímeros pode ter sido motivado pelo aumento da produção anual, de 4,2% para eletrodomésticos e 2,9% para eletrônicos. Até o ano de 2030, espera-se que essas taxas de crescimento continuem constantes, mostrando que a demanda por estireno pode aumentar. Juntamente com o setor de eletrodomésticos, cresce também o de embalagens de EPS, muito utilizadas para transporte e armazenagem (BNDES, 2014).

Ainda no âmbito das embalagens, utilizadas para produtos descartáveis como copo plásticos, 40% da demanda doméstica por PS teve esta destinação.

O setor automotivo também se apresenta como um potencial consumidor de estireno e seus derivados, através do uso de ABS para painéis de instrumentos, dutos de ventilação, caixas dos faróis e grade de radiadores, por exemplo. Além da fabricação de pneus, que se utiliza de SBR em sua produção. Este setor também apresenta uma projeção de crescimento para os próximos anos (BNDES, 2014).

Observa-se, aqui, a importância de se estudar a otimização deste processo buscando maximizar o lucro obtido em uma planta industrial. Este tipo de análise possibilita a tomada de decisões que podem vir a tornar as unidades de produção cada vez mais eficientes. Desta forma melhorando a situação da balança comercial do estireno e de seus derivados no Brasil.

II.7 – Conceitos de otimização

Problemas típicos da engenharia química possuem, muitas vezes, diversas soluções. A otimização consiste em selecionar a melhor dentre essas soluções por meio de métodos quantitativos. Computadores e *softwares* associados viabilizam os cálculos, sendo necessário, além disso, uma análise crítica do processo ou dimensionamento, visão sobre os objetivos da otimização e o uso de conhecimentos passados (HIMMELBLAU, 2001).

A otimização pode ser aplicada de diversas formas em processos químicos e plantas industriais. Pode-se citar como exemplos típicos de projeto em que se utiliza otimização: a determinação da melhor localização da planta e o dimensionamento de equipamentos ou de toda a planta (HIMMELBLAU, 2001).

Todo problema de otimização compreende os seguintes elementos (PERLINGEIRO, 2015):

- Variáveis de decisão: São as variáveis independentes do problema, sendo escolhidas dentre as não-especificadas. Também são conhecidas como variáveis manipuladas ou variáveis de projeto.

- Critério: Define a solução ótima. O critério pode ser de diversas naturezas, sendo mais comum a econômica, envolvendo lucro ou custo. A solução ótima obtida com diferentes critérios pode não ser a mesma.
- Função objetivo: É a expressão matemática do critério de otimização em função das variáveis físicas do problema. A função objetivo deve ser analisada quanto a continuidade, modalidade e convexidade.
- Restrições: São limites estabelecidos por leis naturais que regem o comportamento do problema, podendo ser de igualdade, quando $h(x) = 0$, e de desigualdade, quando $g(x) \leq 0$ ou $g(x) \geq 0$.
- Região viável: Compreende a região de busca do ponto ótimo, sendo definida pelas variáveis de decisão e delimitada pelas restrições. Em seu interior ou fronteira encontra-se o máximo ou o mínimo da função objetivo.

A localização de um valor ótimo pode variar de acordo com o tipo de função objetivo adotada, podendo ser classificada em contínua, descontínua e discreta. Para toda função contínua, é garantida a existência de um ponto de máximo ou mínimo. Nesse tipo de função, a busca por um ponto extremo deve ser limitada no interior da região viável, em pontos estacionários e na descontinuidade da derivada, ou na própria fronteira da região. Quando se trata de uma função descontínua, pode-se dividir a região viável, adicionando fronteiras nas descontinuidades. Dessa forma, fragmenta-se o problema em vários problemas de funções contínuas. Já no caso das funções discretas, quando possível, utiliza-se as características de unimodalidade de função. Então, compara-se os valores da função em cada ponto que ela exista de forma que o ponto ótimo seja encontrado (PERLINGEIRO, 2015).

Alguns fatores dificultam os problemas de otimização, são eles: descontinuidades na função e nas restrições, não-linearidade na função e nas restrições, sensibilidade da função em relação às variáveis de projeto e multimodalidade da função. Não existe, portanto, um método único de otimização, sendo necessário analisar o tipo de problema para que o método seja escolhido (PERLINGEIRO, 2015).

Os problemas são classificados quanto ao número de variáveis, como univariáveis e multivariáveis, e quanto às restrições, como irrestritos e restritos. Já os métodos são classificados quanto à natureza, como analíticos e numéricos, e quanto à estratégia, como diretos e indiretos (PERLINGEIRO, 2015).

Em um problema univariável, busca-se realizar a otimização em função de uma única variável. Enquanto que, em problemas multivariáveis, a otimização ocorre em função de mais de uma variável. Uma rotina de otimização univariável pode ser chamada várias vezes em um problema multivariável. Devido a maior complexidade destes problemas, a busca do ótimo é dificultada, sendo necessário adotar métodos numéricos (PERLINGEIRO, 2015; BELEGUNDU et al., 2011).

A busca restrita é adotada nos casos em que o problema analisado possui restrições que precisam ser obedecidas. Já a busca irrestrita é útil em situações em que o intervalo de busca é desconhecido. Os problemas do tipo multivariáveis e restritos representam a maioria dos problemas práticos de otimização (PERLINGEIRO, 2015).

O método analítico fornece a solução “exata”, ou seja, fornece uma única solução, limitada apenas pela precisão do dispositivo de cálculo utilizado. Sua aplicação é restrita a problemas simples. Já o método numérico foi criado e desenvolvido para contornar as dificuldades encontradas na utilização do método analítico, fornecendo como solução apenas um intervalo de valores aceitáveis em função da tolerância estabelecida. Ambos os métodos possuem algumas características em comum: promovem a busca da solução por tentativas; a busca é conduzida de forma sistemática, de forma a minimizar o número de tentativas; baseiam-se na suposição de unimodalidade da função objetivo, ocasionando o encontro de um ponto extremo local, que pode não ser correspondente ao ponto extremo global (PERLINGEIRO, 2015).

Nos métodos diretos, as decisões são tomadas a partir dos valores da função objetivo, enquanto nos indiretos, emprega-se também os valores das derivadas da função (PERLINGEIRO, 2015).

Capítulo III – Metodologia

Neste capítulo, será apresentado como foi possível realizar a simulação dos reatores de produção de estireno, a partir do modelo e parâmetros encontrados na literatura. Como o *software* utilizado foi aplicado para a resolução do problema de otimização, e como este problema foi tratado.

III.1 – O modelo

O modelo mais utilizado para simular o reator de leito fixo para a reação de desidrogenação do etilbenzeno, pela literatura, foi o pseudo-homogêneo. Este não representa as propriedades do catalisador em relação à transferência de massa e calor dentro do catalisador e com o fluido, e é referenciado em Ahari *et al* (2004), Lee (2005) e Elnashaie (1993). As condições assumidas para tratar deste modelo são:

1. Dispersões radiais e axiais são desprezadas;
2. Gradientes de concentração e temperatura são desprezados dentro do catalisador;
3. Não são consideradas as formações de caminhos preferenciais;
4. Regime Contínuo e estacionário;
5. Fase gasosa considerada com gás ideal;

Como já foi citado no item II.6, consideram-se 6 principais reações para a simulação deste processo mais a reação de oxidação do gás H₂. Ahari *et al.* (2004) propõe os balanços de massa e energia para ambos os leitos.

- Balanço de massa para o leito de desidrogenação:

$$\frac{dF_i}{dr} = \sum v_{ij} \times r_j \times \rho_c \times A, \quad j = 1, \dots, 6 \quad e \quad i = 1, \dots, 11 \quad (\text{III.1})$$

F_i – Vazão molar do componente i

A – Área superficial do reator

ρ_c – Densidade do catalisador

v_{ij} – Coeficiente estequiométrico do componente i na reação j

- Balanço de massa para o leito de oxidação:

$$\frac{dF_i}{dr} = \sum v_{ij} \times r_j \times A, j = 7 \text{ e } i = 5, 6 \text{ e } 11 \quad (\text{III.2})$$

- Balanço de energia para o leito de desidrogenação:

$$\frac{dT}{dr} = \frac{\sum_{j=1}^6 (-\Delta H_j) \times r_j \times \rho \times A}{\sum_{i=1}^{11} F_i \times C_{pi}} \quad (\text{III.3})$$

- Balanço de energia para o leito de oxidação:

$$\frac{dT}{dr} = \frac{-\Delta H_7 \times r_7 \times A}{\sum_{i=1}^{11} F_i \times C_{pi}} \quad (\text{III.4})$$

Vale destacar, aqui, que as áreas não são consideradas constantes, mas sim valores dinâmicos, que a cada momento são modificados em função do avanço do processo ao longo do raio.

As equações para as taxas também já foram mencionadas no item II.6 (equações (8) – (14)). As pressões parciais, utilizadas para os cálculos das taxas, são obtidas a partir da equação abaixo:

$$P_i = P_T \frac{F_i}{F_T} \quad (\text{III.5})$$

P_i – Pressão parcial do componente i

P_T – Pressão total do sistema

F_i – Vazão molar do componente i

F_T – Vazão molar total

Calcula-se o calor específico, o calor de reação e as constantes das taxas, respectivamente, de acordo com as equações abaixo (AHARI, 2004):

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + \frac{d_i}{T^2} \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta H_j = \alpha_j + \beta_j T + \delta_j T^2 + \frac{\chi_j}{T} \quad (\text{III.7})$$

$$k_i = 3600 e^{(A_i - \frac{E_i}{RT})} \quad (\text{III.8})$$

Os parâmetros utilizados para os cálculos seguem nas tabelas abaixo.

Tabela 2: Parâmetros para cálculo do Cp dos componentes (Adaptado de AHARI, 2004).

Componentes	a (kJ/kmol K)	b (kJ/kmol K ²)	c (kJ/kmol K ³)	d (kJ K/kmol)
Etilbenzeno	34,9490	0,4299	-1,5 x 10 ⁻⁴	-
Estireno	-22,7910	0,5361	-2,2798 x 10 ⁻⁴	-
Benzeno	-1,7125	0,3250	-1,1066 x 10 ⁻⁴	-
Tolueno	2,4117	0,3920	-1,3096 x 10 ⁻⁴	-
H ₂ O	29,6487	11,5075 x 10 ⁻³	-	-
H ₂	27,2992	3,2658 x 10 ⁻³	-	5,0244 x 10 ⁵
CH ₄	14,1563	0,0756	-1,8004 x 10 ⁻⁵	-
C ₂ H ₄	11,8492	0,11975	-3,6536 x 10 ⁻⁵	-
CO	28,4297	4,1033 x 10 ⁻³	-	-4,6057 x 10 ⁵
CO ₂	25,8784	0,0439	-15,048 x 10 ⁻⁶	-
O ₂	30,2547	4,1903 x 10 ⁻³	-	-1,8873 x 10 ⁵

Tabela 3: Calor de reação (Adaptado de AHARI, 2004).

Reação	α (kJ/kmol)	β (kJ/kmol K)	δ (kJ/kmol K ²)	χ (kJ K ² /kmol)
1	120765,64	4,56	-	-
2	108828,50	-7,96	-	-
3	-53183,27	-13,19	-	-
4	219327,168	21,184	-	-
5	211276,02	16,58	-	-
6	-45227,97	10,47	-	-
7	-233621,06	-26,522	-6,277 x 10 ⁻³	-2,519 x 10 ⁵

Tabela 4: Parâmetros cinéticos para reações catalíticas (Adaptado de AHARI, 2004).

Reação	A	E (kJ/kmol)
1	0,02	$8,071 \times 10^4$
2	19,2	25×10^4
3	0,3	$8,73 \times 10^4$
4	0,12	$1,03996 \times 10^5$
5	-3,21	$6,5723 \times 10^4$
6	21,24	$7,6382 \times 10^4$

Para as reações de oxidação, os parâmetros utilizados foram:
 $k_7 = 5,31 \times 10^6 \text{ kmol/m}^3 \text{ kJ bar}^{0,8}$
 $E = 50210,37 \text{ kJ/kmol}$

Todos estes valores foram adicionados aos códigos do programa, bem como os parâmetros para os cálculos das constantes de equilíbrio, que foram baseados em Van Ness (2007) e Lee (2005). São apresentados abaixo:

$$\Delta H_f(\text{EB}) = 0,2981 \times 10^5 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta H_f(\text{ST}) = 1,475 \times 10^5 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta G_f(\text{EB}) = 1,307 \times 10^5 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta G_f(\text{ST}) = 2,139 \times 10^5 \text{ kJ/kmol}$$

Cálculo de ΔH :

$$\Delta H_{298^\circ} = \sum v_i \Delta H_{f,i}^\circ \quad (\text{III.9})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (\text{III.10})$$

C_p° é apresentado na tabela 2.

Cálculo de ΔS :

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum v_i \Delta S_{f,i}^\circ \quad (\text{III.11})$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ \frac{dT}{T} \quad (\text{III.12})$$

A partir destes, podemos calcular o valor da energia de Gibbs com:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.13})$$

E por fim a constante de equilíbrio (K_{eq}) com:

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad (\text{III.14})$$

Com isso, utilizando funções para cálculos iterativos, disponíveis no *software* de simulação, é possível encontrar as diferentes constantes de equilíbrio em função dos raios do leito catalítico, que serão utilizadas nos cálculos subsequentes.

Para obter maiores informações sobre o processo estudado, calculou-se as conversões de etilbenzeno em diferentes temperaturas para cada reator e para o conjunto de reatores. Além da seletividade para o estireno, benzeno e tolueno. Dessa forma, com o auxílio de gráficos, é possível estudar estes indicadores. As fórmulas utilizadas são (LEE, 2005):

$$\text{Conversão de Etilbenzeno (\%): } 100 \times \frac{F_{EB}^0 - F_{EB}}{F_{EB}^0} \quad (\text{III.15})$$

$$\text{Seletividade de j (\%): } 100 \times \frac{F_j - F_j^0}{F_{EB}^0 - F_{EB}} \quad (\text{III.16})$$

Onde F_{EB}^0 é a vazão de entrada de etilbenzeno, F_{EB} a vazão de saída do mesmo componente, F_j^0 representa a vazão de entrada de determinado produto e F_j a vazão de saída do mesmo.

III.2 – Dimensões dos Reatores e Catalisador

As dimensões dos reatores e propriedades dos catalisadores utilizadas para os cálculos, neste projeto, foram as mesmas utilizadas por Ahari *et al* (2004), de forma que fosse possível realizar uma comparação entre os resultados obtidos via programação em MATLAB, pela plataforma utilizada no artigo e pelos resultados experimentais do mesmo. Os valores seguem na tabela 5.

Tabela 5: Dimensões dos Reatores (Adaptado de AHARI, 2004).

Dimensão	Reator 1	Reator 2	Reator 3
Diâmetro interno da oxidação (m)	-	0,910	1,150
Diâmetro interno da desidrogenação (m)	0,990	1,350	1,520
Diâmetro externo da desidrogenação (m)	2,108	2,470	2,570
Altura do leito (m)	6,080	6,353	6,393

Tabela 6: Propriedades dos Catalisadores (Adaptado de AHARI, 2004).

Propriedades	Cat. 1 (Oxidação)	Cat. 2 (Desidrogenação)
Massa Específica (kg/m ³)	1250	1325
Diâmetro (mm)	3,00	3,15
Porosidade	0,4	0,35

III.3 – Estratégia de Programação

Com o intuito de implementar um conjunto de códigos que pudesse simular os reatores de uma planta de produção de etilbenzeno, propôs-se uma estratégia de programação que se divide em 3 níveis representados na figura 10. Estes podem ser

classificados, também, como as etapas do trabalho computacional realizado neste projeto.

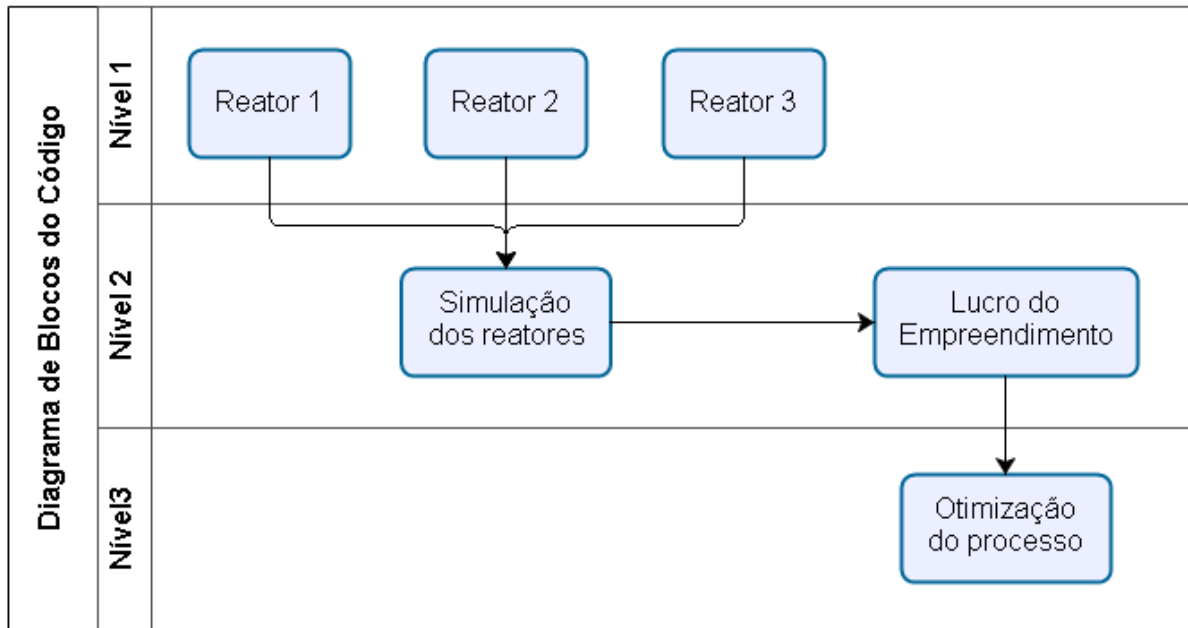


Figura 10: Diagrama de Blocos da Estratégia de Programação.

No primeiro nível, foram desenvolvidos os códigos correspondentes aos 3 reatores de desidrogenação do etilbenzeno, com as respectivas condições operacionais de cada um deles. Neste primeiro momento, observou-se certa dificuldade para o desenvolvimento dos reatores 2 e 3 devido à presença de mais de um leito catalítico. Para solucionar este problema, utilizou-se uma ramificação de *if* nos códigos referentes a estes equipamentos. Desta forma, atribuiu-se as equações do leito de oxidação para um raio menor que o raio interno deste mesmo leito, e as equações do leito de desidrogenação para raios maiores que o raio interno do mesmo.

Uma outra observação importante é da utilização de um segundo bloco de *if* dentro do leito de oxidação. Isso ocorre devido ao fato de que, a partir de determinado raio, a vazão molar de O_2 se torna negativa, o que é aceitável em termos matemáticos, porém um absurdo em termos físicos. A ausência desta função leva a presença de números complexos nos resultados da simulação, conseqüentemente invalidando o código. Ao considera-se que, a partir de determinado raio a vazão molar de O_2 será igual a 0, este problema pode ser resolvido. Portanto, para isso deve-se programar o código de forma que caso a vazão de O_2 seja maior que 0, calcula-se a vazão deste

componente conforme o balanço de massa sugerido acima. Entretanto, caso este parâmetro seja menor que 0, assume-se que seu valor seja 0. O mesmo procedimento é realizado para as vazões dos componentes H_2 , H_2O e para o balanço de energia.

Em seguida, no nível 2, foram realizados a simulação dos reatores, em um primeiro momento, e o desenvolvimento do código pertinente aos cálculos de lucro do empreendimento. Com o código referente à simulação dos reatores, realizou-se a validação do método a partir da comparação dos resultados experimentais e simulados encontrados na literatura. Já o segundo, recebe as informações referentes aos cálculos do lucro envolvido no funcionamento dos equipamentos. Por último, no nível 3, foi realizada a otimização do processo, através da localização do mínimo da função objetivo.

O *software* escolhido para o desenvolvimento dos 3 níveis envolvidos na estratégia de programação foi o MATLAB, abreviação de *Matrix Laboratory*. Este consiste em um *software* de alto nível desenvolvido pela *MathWorks*, que é voltado para cálculos numéricos, análise de dados, cálculo com matrizes, construção de gráficos e algoritmos. Nele é possível realizar desde as operações mais simples, até simulações, além de possuir interface para C/C++, Java, Microsoft Excel, dentre outros. (MARCHETTO, 2016).

O *software* possui aplicação em diversas áreas, como por exemplo, a engenharia elétrica e na engenharia química. Na primeira, utiliza-se o MATLAB para demonstrar e resolver modelos matemáticos de sinais, histerese e algoritmos. Na segunda, pode ser utilizado, por exemplo, na realização de simulações e otimizações de processos (MARCHETTO, 2016).

Suas principais funções neste projeto são de realizar cálculos numéricos para solução de EDO's e encontrar o ponto no qual o lucro é máximo, além dos cálculos mais básicos envolvidos na simulação.

Na etapa de desenvolvimento do código dos reatores, criou-se três *m-files*, sendo um para cada reator, identificados como "reator1", "reator2" e "reator3". Para a etapa da simulação, desenvolveu-se um m-file chamado "run", onde foram fornecidos os comandos para interligação das correntes provenientes dos 3 reatores. Depois de realizados os cálculos, gerou-se gráficos relativos à vazão de reagentes e produtos, vazão de vapor e variação de temperatura para os 3 reatores ao longo do raio do leito catalítico.

Calculou-se na etapa de simulação, para os três reatores, o balanço de massa dos componentes envolvidos no processo e o balanço de energia. Para resolver as EDO's provenientes dos balanços, utilizou-se a função *ode45* do MATLAB. A função *ode45* foi escrita da seguinte forma:

$$[r1,F1]= \text{ode45}(@\text{reator1},\text{tspan1},y01)$$

$$[r2,F2]= \text{ode45}(@\text{reator2},\text{tspan2},y02)$$

$$[r3,F3]= \text{ode45}(@\text{reator3},\text{tspan3},y03)$$

Onde $y01$, $y02$ e $y03$ referem-se às condições iniciais aplicadas, de forma que o resultado da simulação de um reator seja a condição inicial do equipamento subsequente:

$$y01 = [\text{Feb}0,\text{Fst}0,\text{Fbz}0,\text{Fto}0,\text{Fh}20,\text{Fch}40,\text{Fc}2\text{h}40,\text{Fh}2\text{o}0,\text{Fo}20,\text{Fco}0,\text{Fco}20,\text{T}0]$$

$$y02 = [\text{Feb}1,\text{Fst}1,\text{Fbz}1,\text{Fto}1,\text{Fh}21,\text{Fch}41,\text{Fc}2\text{h}41,\text{Fh}2\text{o}1,\text{Fo}21,\text{Fco}1,\text{Fco}21,\text{T}1]$$

$$y03 = [\text{Feb}2,\text{Fst}2,\text{Fbz}2,\text{Fto}2,\text{Fh}22,\text{Fch}42,\text{Fc}2\text{h}42,\text{Fh}2\text{o}2,\text{Fo}22,\text{Fco}2,\text{Fco}22,\text{T}2]$$

E tspan1 , tspan2 e tspan3 são os limites de integração:

$$\text{tspan1} = [\text{ri}1 \text{ re}1]$$

$$\text{tspan2} = [\text{ri}2 \text{ re}2]$$

$$\text{tspan3} = [\text{ri}3 \text{ re}3]$$

A função *ode45* é uma das mais utilizadas para resolver equações diferenciais ordinárias (EDOs). O método implementado é o de Runge-Kutta, o qual utiliza uma função, *m-file* criado, um vetor de valores iniciais e a faixa de integração desejada.

Obteve-se, dessa forma, as vazões de saída dos três reatores, além das respectivas temperaturas. Com tais resultados, foram plotados os gráficos mencionados anteriormente e fornecidas informações necessárias ao cálculo do lucro do empreendimento.

Para calcular o lucro do empreendimento, é necessário conhecer o custo de matéria-prima, o custo de utilidades, a receita e o ISBL.

O custo de matéria-prima corresponde ao valor gasto com etilbenzeno, sendo calculado pela equação abaixo:

$$C_{mp} = F_{ebL} * P_{eb} \quad (III.18)$$

Sendo:

P_{eb} – Preço do etilbenzeno (\$/mol)

F_{ebL} = Vazão de entrada de etilbenzeno no reator 1 (mol/h)

A receita é correspondente ao valor obtido com o estireno formado, sendo calculado pela equação abaixo:

$$R_{st} = F_{stL} * P_{st} \quad (III.19)$$

Sendo:

P_{st} - Preço do estireno (\$/mol)

F_{stL} - Vazão de saída do estireno no reator 3 (mol/h)

O custo de utilidades é referente ao valor gasto com vapor. Cabe mencionar que é necessário tratar o vapor antes de reutilizá-lo. O custo atrelado ao vapor utilizado é calculado por meio da seguinte equação:

$$C_{vapor} = (F_{h2oL0} - F_{h2oL3}) * P_{vapor} \quad (III.20)$$

Sendo:

P_{vapor} – Preço do vapor (\$/mol)

F_{h2oL0} - Vazão de entrada de vapor no reator 1 (mol/h)

F_{h2oL3} - Vazão de saída de vapor no reator 3 (mol/h)

Os preços utilizados nos cálculos acima encontram-se na tabela 7, sendo os preços de etilbenzeno e estireno obtidos através da ICS PRICING, 2014, e o de vapor a partir de PERLINGEIRO, 2015.

Tabela 7: Preços utilizados para o etilbenzeno, estireno e vapor (ICS PRICING, 2014; PERLINGEIRO,2015).

	Etilbenzeno	Estireno	Vapor
Preço (\$/mol)	15,17	18,89	$9,92 \cdot 10^{-6}$

A estimativa de custo dos reatores (C1, C2 e C3) foi calculada por meio das equações a seguir (MENDES et al, 2016):

$$W = 24,6D1(L + 0,8D)(e + X) \quad (\text{III.21})$$

$$C = -2500 + 200W^{0,6} \quad (\text{III.22})$$

Sendo:

D – Diâmetro do reator (m)

L – Altura do reator (m)

e – Espessura da parede do reator (mm)

X – Fator de complexidade (mm)

A espessura da parede dos três reatores foi estimada a fim de calcular o custo dos reatores.

Os parâmetros utilizados nos cálculos encontram-se na tabela 8:

Tabela 8: Parâmetros utilizados para cálculo do custo dos reatores (MENDES *et al.*, 2016; AHARI *et al.*, 2004).

	Reator 1	Reator 2	Reator 3
L	6,08	6,35	6,39
D	2,11	2,47	2,57
e	10	10	10
X	4	4	4

O ISBL foi calculado de acordo com a equação abaixo (PERLINGEIRO, 2015):

$$ISBL = f_T f_D f_L \sum I_{Ei} \quad (III.23)$$

Onde:

f_T – Fator experimental de transferência de região

f_D – Fator de atualização dos preços para o ano vigente

f_L – Fator de Lang

I_{Ei} – Preço de compra do equipamento i

Considerou-se, como simplificação, que $f_T = 1$.

O fator de Lang é definido em função do tipo de processamento. Sabendo que o processamento adotado para a desidrogenação do etilbenzeno é do tipo sólido e fluido, adotou-se $f_L = 4,1$. (PERLINGEIRO, 2015).

Além disso, sabe-se que f_D é calculado através dos índices de custo fornecidos pelo *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI). Utilizou-se os índices anuais para que fossem feitas as atualizações do ano de cálculo do custo para o ano vigente. Para o custo de matéria-prima e a receita, os valores foram atualizados de 2014 para 2017. Já para o custo dos reatores, a atualização foi de 2006 para 2017. Os índices considerados encontram-se na tabela 9.

Tabela 9: Índices utilizados na atualização de custo (CEPCI, 2006, 2014, 2017).

	2006	2014	2017
Índices anuais	499,6	576,1	558,3

Calculou-se f_D por meio da equação abaixo:

$$f_D = \frac{IC_a}{IC_b} \quad (\text{III.24})$$

Sendo:

IC_a – valor do índice no ano vigente

IC_b – valor do índice no ano em que o custo foi calculado

Determinou-se também, o $\sum I_{Ei}$:

$$\sum I_{Ei} = C1 + C2 + C3 \quad (\text{III.25})$$

Finalmente, considerando que a planta opera 8000h/ano (LEE, 2005), calculou-se o lucro **anual** do empreendimento em \$/ano (PERLINGEIRO, 2015):

$$LE = (0,48 * 8000 * Rec) - 0,68 * 8000 * (Cmp + Cutilidades) - 0,54 * ISBL \quad (\text{III.26})$$

Vale mencionar que na construção da equação acima foram consideradas as seguintes correlações (PERLINGEIRO, 2015):

$$I_{fixo} = 1,81 ISBL \quad (\text{III.27})$$

$$I_{giro} = 0,15 I_{total} \quad (\text{III.28})$$

$$I_{partida} = 0,10 I_{fixo} \quad (\text{III.29})$$

$$I_{total} = I_{fixo} + I_{giro} + I_{partida} \quad (\text{III.30})$$

Na otimização, definiu-se como função objetivo o lucro do empreendimento e para as variáveis de decisão foram analisados quatro cenários. São eles:

- 1 - Uma única variável de decisão: Temperatura inicial do reator 1;
- 2 - Uma única variável de decisão: Vazão de entrada de etilbenzeno no reator 1;
- 3 - Múltiplas variáveis de decisão: Raios internos e externos dos reatores 1,2 e 3;
- 4 - Múltiplas variáveis de decisão: Temperatura inicial do reator 1, Vazão de entrada de etilbenzeno no reator 1 e raios internos e externos dos reatores 1,2 e 3.

A otimização foi realizada para os quatro cenários acima citados, com o objetivo de determinar as condições em que o lucro máximo é obtido. Uma vez que as funções de otimização do MATLAB calculam valores mínimos e deseja-se o valor máximo, busca-se, nesse caso, o valor mínimo do negativo do lucro.

Para maximizar o lucro, utilizou-se a função `fmincon` do MATLAB, que foi escolhida por a permitir a determinação de restrições ao problema de otimização. A função em questão utiliza o método de programação quadrática sequencial, no qual a função resolve um subproblema de programação quadrática em cada iteração. Este método é bastante eficaz em otimizações não-lineares com restrições, como as estudadas neste trabalho.

Foram adotadas restrições de desigualdade linear na otimização, com o objetivo de evitar a obtenção de números complexos como resultado, que seria fisicamente impossível. Caso as restrições não fossem obedecidas, os raios externos poderiam ser considerados menores do que os internos, o que corresponde a uma condição irreal. As restrições consideradas foram:

$$r_{i1} \leq r_{e1}$$

$$r_{i2} \leq r_{e2}$$

$$r_{i3} \leq r_{e3}$$

O limite inferior (lb) e o limite superior (ub) adotados foram determinados caso a caso e representados como vetores coluna. Tais limites determinam a região viável de busca pelo ponto ótimo. O número de linhas do vetor varia de acordo com o número

de variáveis envolvidas na otimização. Então, para cada cenário, foram consideradas as seguintes variáveis na construção do vetor:

Cenário 1: $[T0]$

Cenário 2: $[Feb0]$

Cenário 3: $\begin{bmatrix} ri1 \\ re1 \\ ri2 \\ re2 \\ ri3 \\ re3 \end{bmatrix}$

Cenário 4: $\begin{bmatrix} T0 \\ Feb0 \\ ri1 \\ re1 \\ ri2 \\ re2 \\ ri3 \\ re3 \end{bmatrix}$

Os valores considerados para definição do limite inferior e do limite superior para os cenários acima mencionados encontram-se na tabela 10.

Tabela 10: Valores utilizados na construção dos vetores lb e ub para os cenários 1, 2, 3 e 4.

	T0 (K)	Feb0 (kmol/h)	ri1 (m)	re1 (m)	ri2 (m)	re2 (m)	ri3 (m)	re3 (m)
lb	800	100	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ub	1000	300	2	2	2	2	2	2

Além disso, para orientar a busca pelo lucro máximo foram definidas as condições iniciais dos problemas de otimização. Para as condições iniciais foram considerados vetores coluna, nomeados como *variaveis0*, construídos com estrutura similar à mencionada anteriormente para os cenários 1, 2, 3 e 4. Foram testados diversos valores de condição inicial, para cada um dos cenários. Todos os valores envolvidos na otimização encontram-se no Apêndice 1.

Considerando os parâmetros mencionados acima, construiu-se a função de otimização para o problema:

min $\text{negLE} = (-1) * [(0,48 * 8000 * \text{Rec}) - 0,68 * 8000 * (\text{Cmp} + \text{Cutilidades}) - 0,54 * \text{ISBL}]$

s.a. $\text{ri1} - \text{re1} \leq 0$

$\text{ri2} - \text{re2} \leq 0$

$\text{ri3} - \text{re3} \leq 0$

$\text{lb} \leq x \leq \text{ub}$

No MATLAB, a função `fmincon` foi representada de acordo com as equações abaixo, sendo a primeira delas a função utilizada para a otimização dos cenários 1 e 2, nos quais não foram consideradas as restrições uma vez que não se desejava manipular os raios, e a segunda para os cenários 3 e 4, onde foram especificadas as restrições do problema.

```
[variaveis_otim, neg_lucro_maximo] = fmincon(fun,variaveis0,[],[],[],[],lb,ub)
```

```
[variaveis_otim, neg_lucro_maximo] = fmincon(fun,variaveis0,A,b,[],[],lb,ub)
```

Nesta função de otimização, `A` corresponde a uma matriz e `B` um vetor, ambos utilizados para determinação das restrições do problema.

É importante mencionar que, ao analisar as condições do problema de otimização em estudo, pode-se dizer que o problema é classificado como univariável e irrestrito nos cenários 1 e 2, enquanto que nos cenários 3 e 4, é classificado como multivariável e restrito.

Capítulo IV – Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da simulação e otimização dos reatores, baseados na metodologia descrita. Com o intuito de garantir que o modelo proposto esteja programado corretamente, procurou-se avaliar a resposta do código desenvolvido em comparação com as respostas de modelos equivalentes encontrados na literatura. Esta etapa foi crucial para andamento do projeto e continuidade do mesmo.

IV.1 – Validação do Modelo

Ahari *et al.* (2004) realizou um projeto de simulação da reação de desidrogenação do etilbenzeno baseado no modelo pseudo-homogêneo, o autor compara os resultados simulados com os dados obtidos em uma planta operacional. Em seu trabalho, as mesmas condições são assumidas, e os parâmetros e dimensões dos equipamentos são os mesmos. Estes valores já foram citados anteriormente no capítulo III. Dessa forma, neste projeto, é esperado que seja possível obter valores de vazões dos componentes e temperatura dos reatores similares aos do artigo. A tabela 11 apresenta as condições de entrada usadas no código.

Tabela 11: Dados de entrada para a simulação (AHARI et al., 2004).

Parâmetros	Unidade	Valor
Vazão de entrada de EB em R1	Kmol/h	151,280
Vazão de entrada de ST em R1	Kmol/h	0,514
Vazão de entrada de BZ em R1	Kmol/h	0
Vazão de entrada de TO em R1	Kmol/h	0,563
Vazão de entrada de H ₂ em R1	Kmol/h	0
Vazão de entrada de CH ₄ em R1	Kmol/h	0
Vazão de entrada de C ₂ H ₄ em R1	Kmol/h	0
Vazão de entrada de H ₂ O em R1	Kmol/h	1266,39
Vazão de entrada de O ₂ em R1	Kmol/h	0
Vazão de entrada de CO em R1	Kmol/h	0
Vazão de entrada de CO ₂ em R1	Kmol/h	0
Temperatura do R1	K	900,32
Vazão de entrada de H ₂ em R2	Kmol/h	258,103
Vazão de entrada de O ₂ em R2	Kmol/h	22,68
Vazão de entrada de H ₂ em R3	Kmol/h	259,354
Vazão de entrada de O ₂ em R3	Kmol/h	22,68
Pressão nos Reatores	Bar	0,6691

Ao implementar estes dados no código e rodá-lo, obtiveram-se as vazões e temperaturas de saída dos 3 reatores. As comparações das respostas obtidas entre este projeto e o artigo encontrado na literatura são representadas nas figuras abaixo.

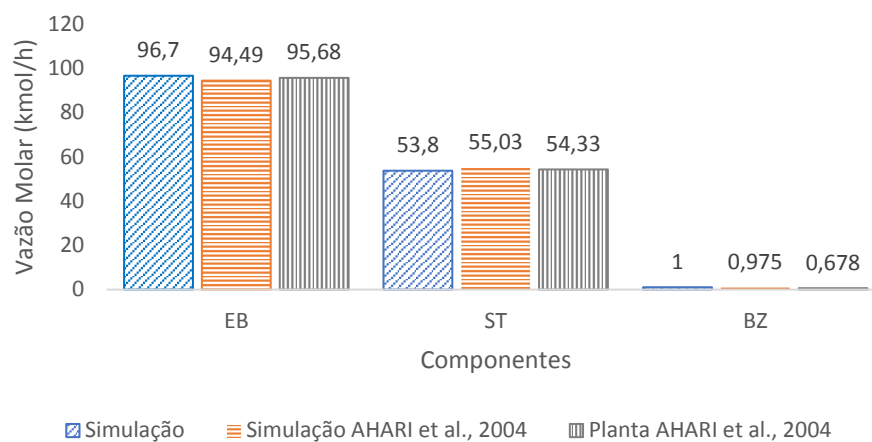


Figura 11: Vazão de saída do reator 1.

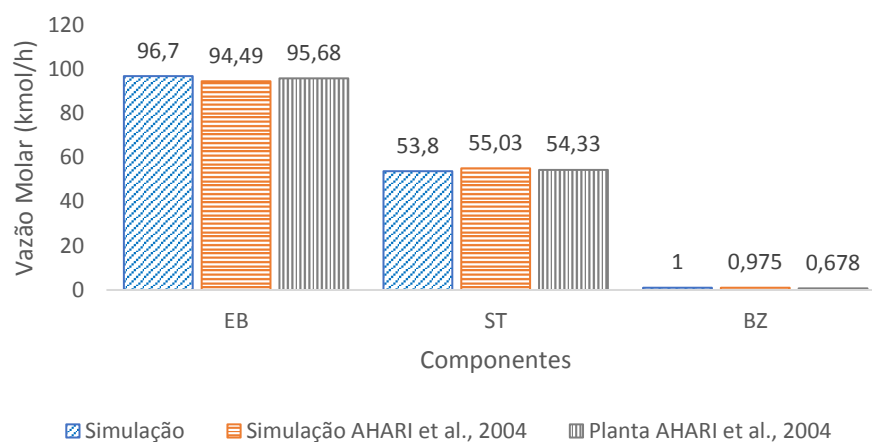


Figura 12: Vazão de saída do reator 2.

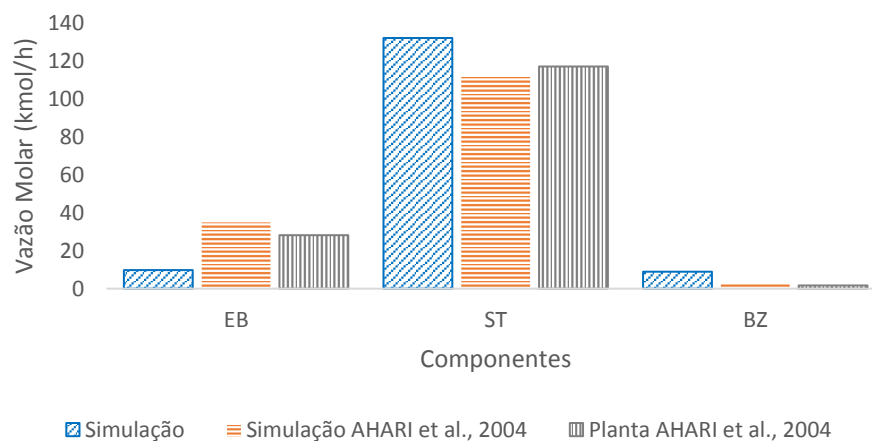


Figura 13: Vazão de saída do reator 3.

Observa-se que ocorre uma ligeira diferença entre os valores obtidos a partir do segundo reator, o que indica que os cálculos realizados pelo código desenvolvido neste trabalho estariam superestimando a eficiência da reação. Contudo, é preciso considerar que, no código deste projeto, as temperaturas de saída de um reator são as mesmas utilizadas como entrada do reator seguinte. Enquanto que, em Ahari *et al.*, 2004, são implementados valores reais de temperatura da planta, não citados no artigo. Dessa forma, as temperaturas de entrada dos reatores seriam diferentes, devido a perdas de calor da corrente associada ao transporte da mesma. Além da possível presença de trocadores de calor entre os equipamentos. Os dados de temperatura são apresentados a seguir.

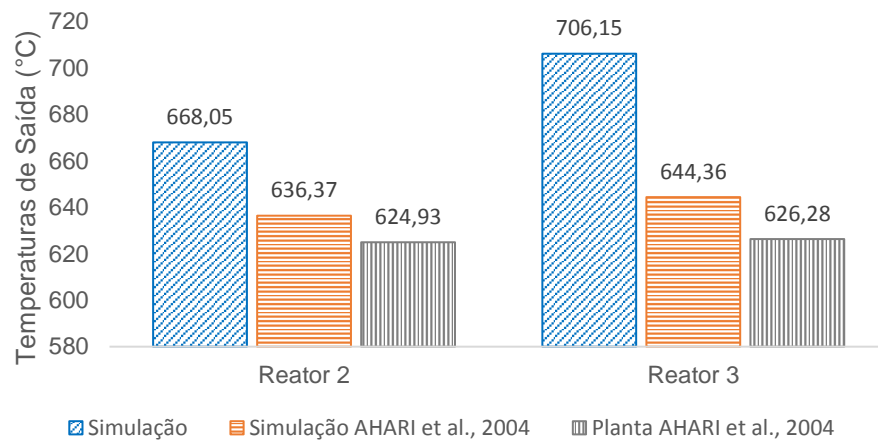


Figura 14: Temperaturas de saída dos leitos de oxidação dos reatores.

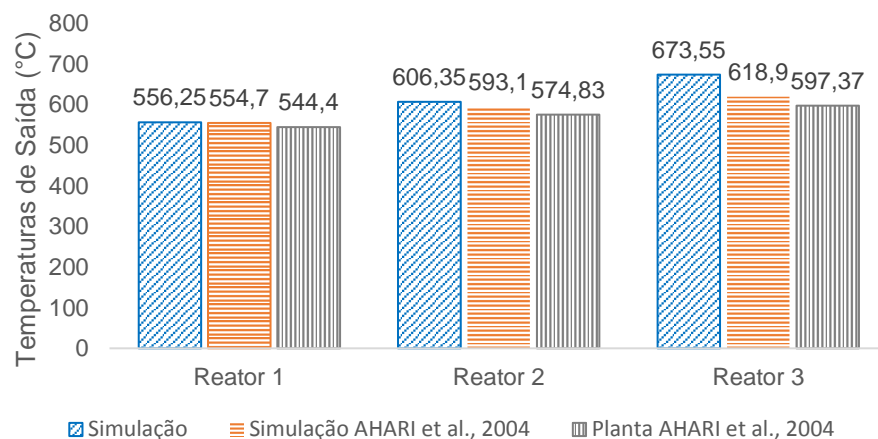


Figura 15: Temperaturas de saída dos leitos de desidrogenação dos reatores.

Percebe-se o mesmo efeito quando se estuda os valores de temperatura que saem dos leitos em cada reator. Para os reatores 2 e 3, a diferença de temperatura também aumenta, como ocorre com as vazões. Com os valores apresentados nas figuras 14 e 15, é possível identificar que os erros crescem consideravelmente quando comparados com os reatores 2 e 3. Esse aumento pode ser explicado pela questão da temperatura de entrada dos reatores, como comentado anteriormente. Além, também, de poder representar um acúmulo dos erros associados ao reator anterior, como pode ser observado pelo perfil crescente dos valores.

Uma forma de eliminar esta diferença seria considerando cada reator, ao invés de tratar de todos em série em apenas um código. Observa-se que os erros para o reator 1 foram baixos, representando de forma satisfatória o desenvolvimento da reação. Portanto, se os reatores seguintes forem tratados da mesma maneira, ou seja, adicionando os valores das vazões e temperatura iniciais, é possível que os erros sejam reduzidos a mesma ordem do reator 1.

Um valor que chama atenção na tabela 12 é o do erro associado à vazão de etilbenzeno. São valores muito altos que podem ser explicados pelas reações de formação de benzeno e tolueno, sendo a vazão de benzeno da simulação 5 vezes maior do que a encontrada na literatura. Além disso, deve-se considerar também que as temperaturas diferentes levam a conversões e equilíbrio diferentes das reações, o que poderia explicar este comportamento. Os cálculos dos erros, na tabela 12, foram associados aos valores da simulação do artigo.

Tabela 12: Erros associados aos resultados obtidos no artigo em relação à planta simulada.

Parâmetro	Reator 1	Reator 2	Reator 3
EB	1,07%	23,47%	65,53%
ST	0,98%	14,54%	12,90%
T (oxidação)	-	6,90%	12,75%
T (desidrogenação)	2,18%	5,48%	12,75%

Por fim, pode-se considerar que o código desenvolvido apresenta uma eficiência satisfatória, principalmente para a vazão de estireno produzido, cujo erro chega a pouco mais de 10%, e para as temperaturas de saída dos leitos. Para torna-

lo mais fiel à unidade de produção de estireno, uma opção seria simular os reatores em códigos diferentes, com a especificação das temperaturas de entrada de cada reator, em seus respectivos códigos. Dessa forma, evita-se a propagação de erro.

IV.2 – Simulação dos Reatores

A simulação dos reatores possibilita, ao responsável da planta, o conhecimento prévio do comportamento do seu processo. O desenvolvimento de um código capaz de prever o quanto de produto será formado representa uma ferramenta muito útil, que pode auxiliar na tomada de decisões.

A figura 16 representa o comportamento dos principais componentes do reator 1. Observa-se que a vazão de H_2 acompanha o perfil da vazão de estireno formado, enquanto que a vazão de etilbenzeno é reduzida. Já nas figuras 17 e 18, referentes aos reatores 2 e 3, é possível identificar exatamente onde o leito de oxidação termina, dando continuidade ao processo no leito de desidrogenação, e o momento no qual as vazões de etilbenzeno e estireno deixam de se comportar de maneira constante e passam a ter perfil similar ao reator 1. Dessa forma, fica claro o momento no qual ocorre a troca dos leitos nestes reatores, indicando o tamanho dos raios de cada leito. No reator 2, a quantidade do produto de interesse já passa a ser maior que a do reagente.

Nestas mesmas figuras, também se torna perceptível o andamento da reação de oxidação. Fica claro que esta se encerra no momento em que o O_2 do meio acaba, parando o consumo de H_2 . O perfil de consumo destes dois gases indica que, talvez, o raio do leito de oxidação, em ambos os reatores, esteja sendo superestimado. Ao se estudar estes gráficos, encontra-se uma faixa de raio do equipamento em que nada acontece. Dessa forma, portanto, gastou-se mais com material para a montagem do reator, além de maiores gastos com catalisadores e energia para superar a perda de carga dos leitos catalíticos. Uma forma de melhorar o rendimento da unidade seria encontrando os raios ótimos para este processo.

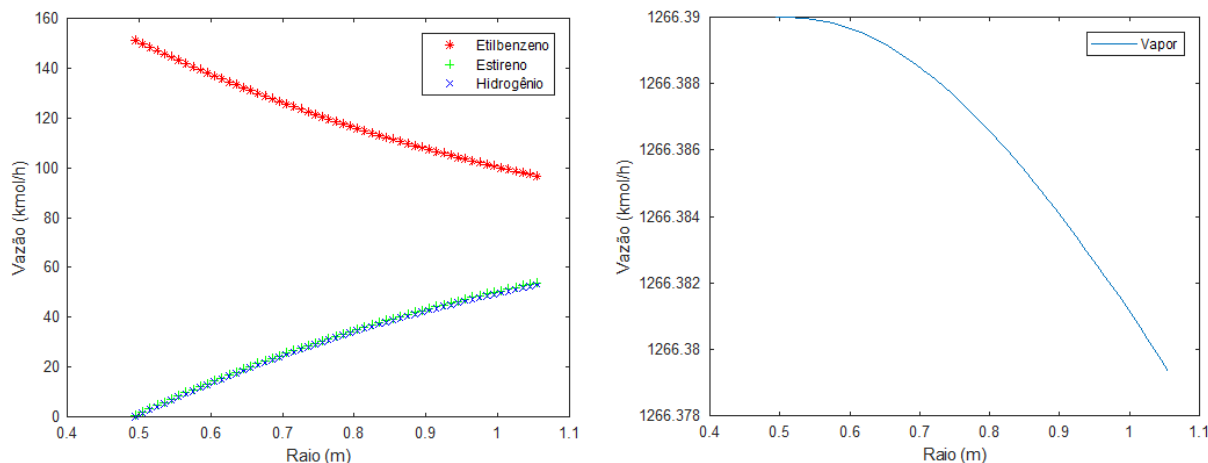


Figura 16: Simulação das vazões dos componentes do reator 1.

Paralelamente a isto, a vazão de vapor é modificada ao longo da dimensão do equipamento. No reator 1, este parâmetro se comporta de maneira decrescente visto que há apenas uma reação endotérmica em andamento. É importante destacar que a queda da vazão de vapor, no reator 1, é bem pequena dada a variação observada no eixo y do gráfico.

Já no segundo e terceiro reatores, a quantidade de vapor em corrente cresce rapidamente, em oposição ao que ocorre com a vazão de H_2 e O_2 . Uma observação importante a se realizar é a de que não é possível identificar o momento em que o leito de desidrogenação se inicia. Diferente das vazões dos outros componentes, não há uma mudança visível no comportamento deste parâmetro ao longo do raio dos equipamentos. Isso pode indicar que a influência das reações paralelas de consumo do vapor e formação de CO , CO_2 e H_2 é praticamente irrisória.

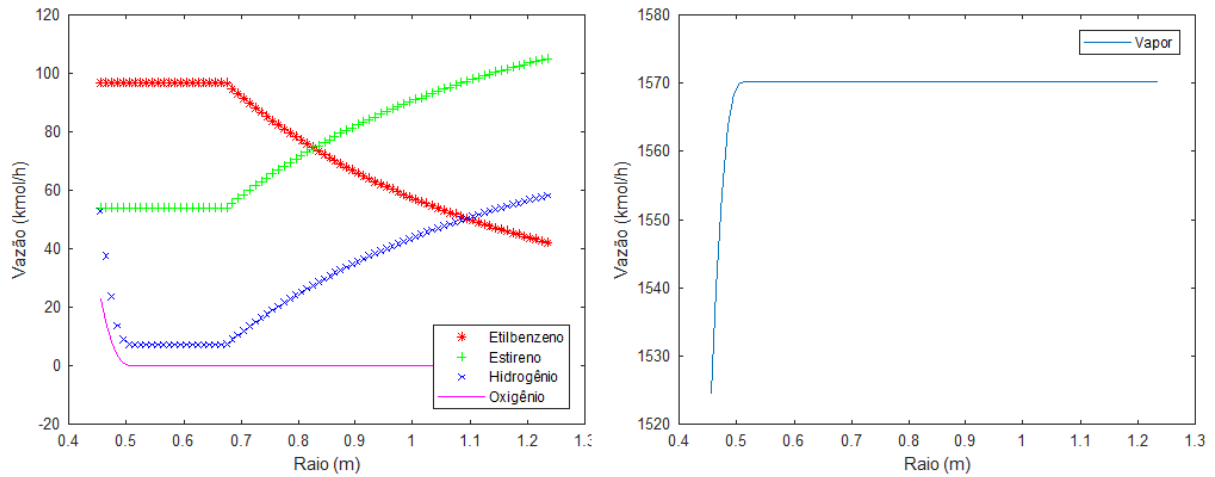


Figura 17: Simulação das vazões dos componentes do reator 2.

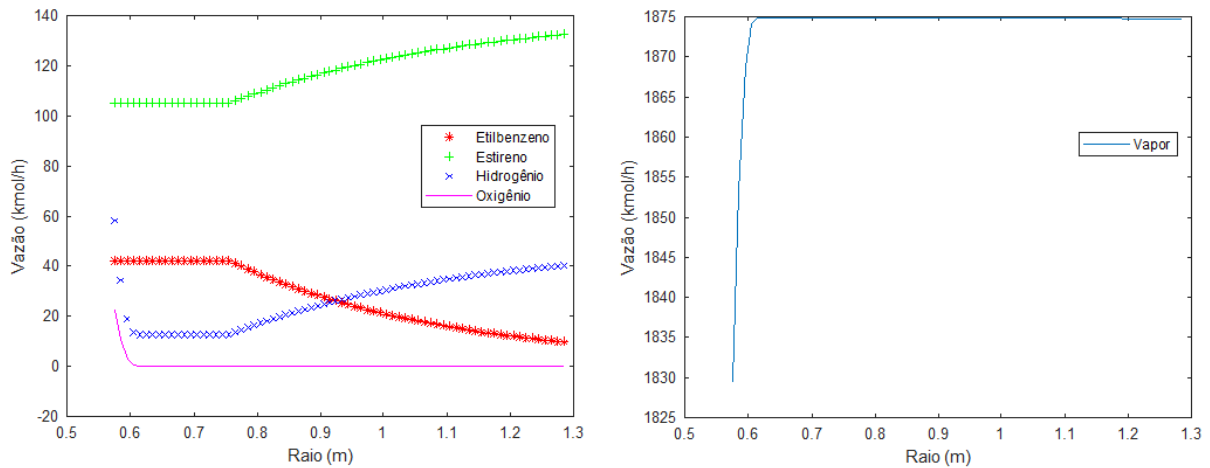


Figura 18: Simulação das vazões dos componentes do reator 3.

Em relação à questão da dimensão do leito de oxidação, o mesmo pode ser observado ao estudar o perfil de temperatura ao longo dos raios do leito catalítico, conforme é visto nas figuras abaixo referentes aos reatores 2 e 3. Percebe-se, novamente, uma faixa de raios do leito de oxidação em que a temperatura se mantém constante. Esta faixa compreende o momento em que a reação de oxidação é cessada, representando um espaço físico não utilizado do equipamento e justificando, mais uma vez, a importância de se avaliar o raio do leito.

A figura 19 representa o perfil de temperatura do reator 1, aquele composto apenas por um leito de desidrogenação. Como pode ser observado na mesma, o caráter endotérmico da reação é ilustrado pela curva decrescente.

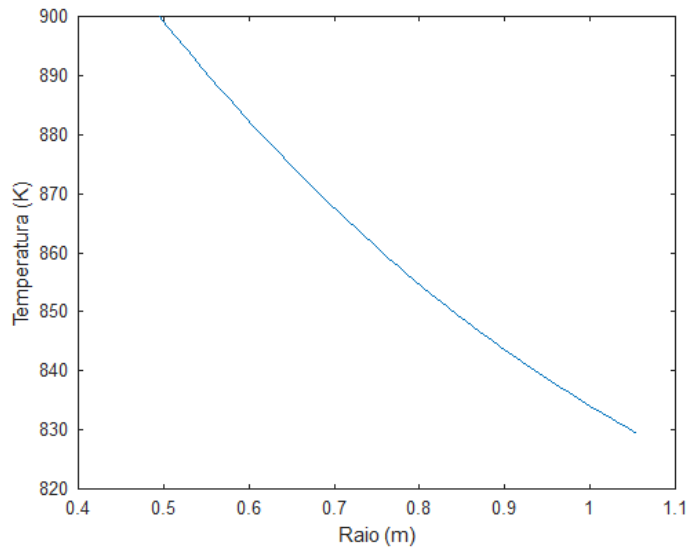


Figura 19: Perfil de temperatura do reator 1.

Já para os reatores compostos por dois leitos catalíticos, observados na figura 20, o perfil de temperatura se comporta de maneira um pouco diferente. É possível dividir a curva da temperatura em 3 regiões. A primeira, crescente, caracteriza a parte exotérmica do processo, onde ocorre efetivamente a reação de oxidação, com consumo de gás H_2 e O_2 , compreende o início do leito de oxidação. Nesta, o aumento de temperatura ocorre rapidamente, quase que linearmente. Já a segunda região, seria a que já foi comentada anteriormente como a parte em que a temperatura se encontra constante, também ocorre no leito de oxidação. Por fim, a terceira região consiste no leito de desidrogenação, a parte endotérmica do processo no qual o produto estireno é formado.

Fica claro, aqui, a importância da região 1 para o andamento do processo. Nessa parte do equipamento, ocorre a formação de vapor superaquecido que complementa a quantidade de vapor adicionado no reator, elevando a temperatura consideravelmente. Este fator influencia positivamente o equilíbrio da reação de produção do estireno, uma vez que fornece mais energia ao meio reacional para ser absorvido pela reação endotérmica de desidrogenação do etilbenzeno.

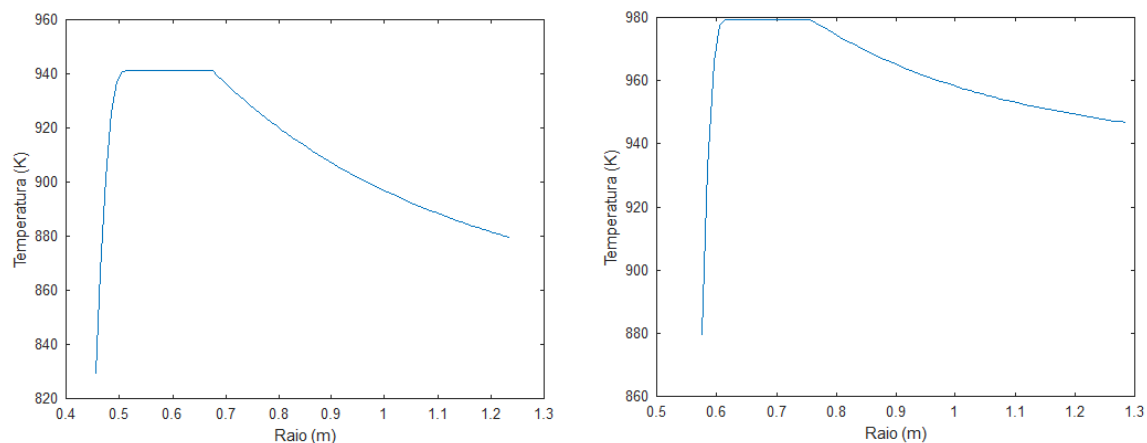


Figura 20: Perfis de temperatura dos reatores 2 e 3, respectivamente.

IV.3 – Conversões e Seletividades

Ainda utilizando as condições iniciais do processo, apresentadas no item IV.4, foram realizadas simulações com diferentes temperaturas do meio reacional. O objetivo deste procedimento foi de procurar entender como se comporta a conversão do reagente e a produção do estireno. Este tipo de análise de dados é muito importante pois confirma a teoria por trás do processo e oferece base para a tomada de decisões em uma planta industrial.

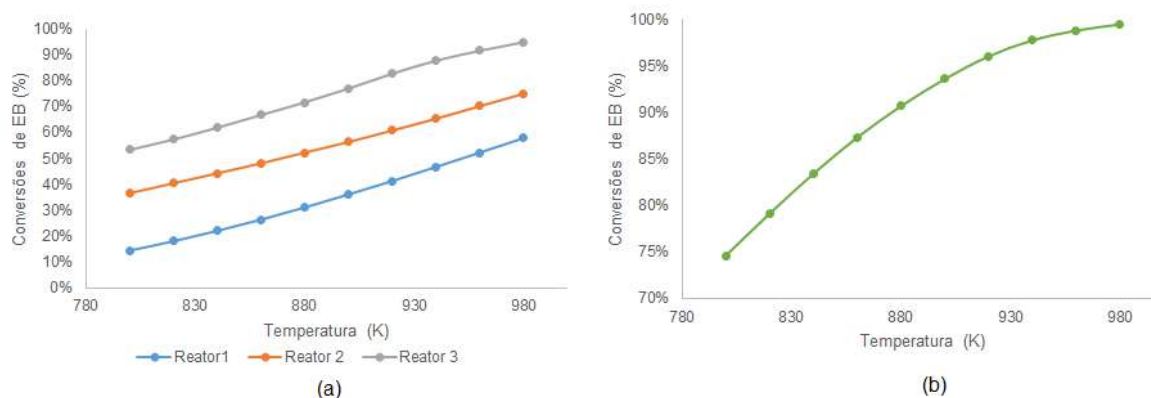


Figura 21: (a) Conversão de EB em cada reator em função da temperatura do processo e (b) conversão total de EB no processo em função da temperatura.

O gráfico (a) da figura 21, mostra como é importante implementar um processo com três reatores, ao invés de apenas dois, como também é encontrado na literatura.

Ao se instalar o terceiro reator, é possível aplicar condições mais brandas ao processo, evitando maiores gastos de energia e riscos de acidentes. A possibilidade de trabalhar com equipamentos em série favorece bastante a conversão do etilbenzeno. Esta configuração da unidade fabril garante que o processo possa atingir conversões totais de 99%, como pode ser observado no gráfico (b) da mesma figura. Entretanto, é preciso considerar a viabilidade destas condições operacionais, além do gasto energético envolvido no controle de temperatura.

A figura 22 demonstra um outro aspecto da análise deste parâmetro. Complementando o que foi explicado no capítulo I sobre a seletividade para o estireno, os dados extraídos da simulação do modelo matemático proposto mostram que este parâmetro é reduzido conforme se aumenta a temperatura do processo. Isso por que, ao mesmo tempo, as seletividades para os produtos indesejados benzeno e tolueno aumentam com a elevação da temperatura. O gráfico (a) desta figura mostra como a seletividade para o estireno decresce, enquanto os gráficos (b) e (c) apresentam a seletividade do benzeno e tolueno, respectivamente, crescendo com o aumento da temperatura.

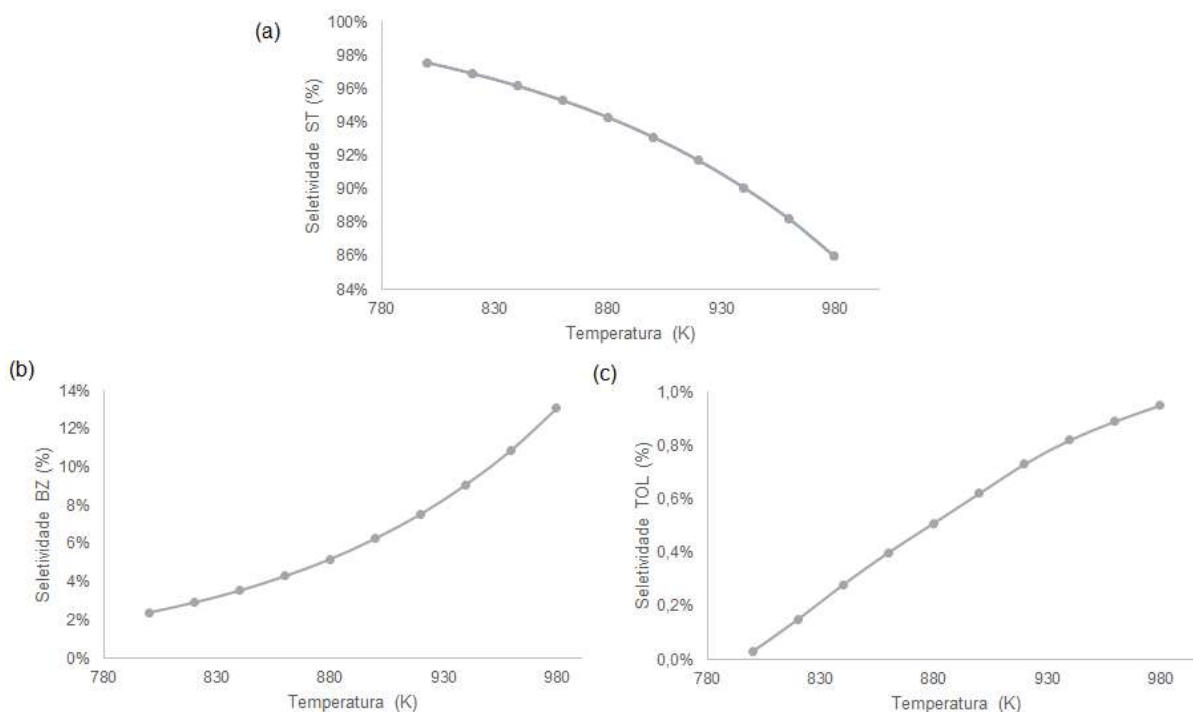


Figura 22: (a) Seletividade para o estireno, (b) seletividade para o benzeno e (c) seletividade para o tolueno.

Ao sobrepor o gráfico da conversão de etilbenzeno com o da seletividade para o estireno, identifica-se o ponto no qual estes dois parâmetros se encontram. Essa análise é representada na figura 23 e indica que a temperatura na qual as curvas interceptam-se encontra-se em torno de 900 K, justamente a temperatura inicial proposta por Ahari *et al.*, 2004 e que foi usada para a simulação neste projeto. Este tipo de resposta também mostra a importância de buscar catalisadores que, cada vez mais, promovam o aumento da seletividade para o produto de interesse.

Contudo, assumindo que o modelo matemático desenvolvido é consistente com a realidade, pode-se dizer que uma redução na seletividade, a partir desta temperatura, não implica em uma menor produção de estireno. As simulações realizadas neste projeto mostraram que a vazão de saída do produto final desejado continua aumentando com a elevação da temperatura. A questão aqui, é que é possível aumentar ainda mais a quantidade de estireno que sai do reator com desenvolvimento de novos catalisadores. Lembrando, é claro, que ainda há a etapa de purificação do monômero desejado, portanto quanto maior for a quantidade de produtos indesejados, mais complexa se tornará a destilação.

Para entender melhor como isso influencia o lucro da unidade de desidrogenação de etilbenzeno, é preciso estudar os custos envolvidos no processo e otimizá-lo, de forma que se obtenha as condições que oferecem à fábrica o maior lucro possível. Esta análise será apresentada no item IV.4.

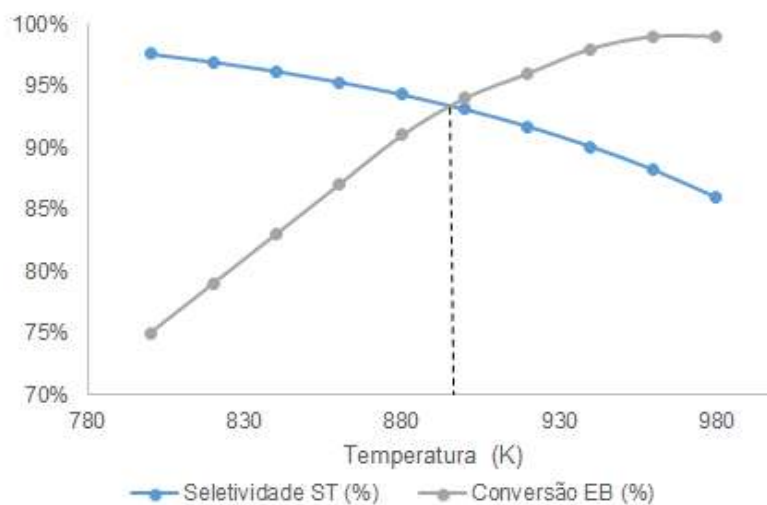


Figura 23: Curvas de conversão de EB e seletividade para ST.

IV.4 – Otimização

A otimização possibilita o conhecimento da melhor configuração a ser adotada na planta industrial, de forma a obter o maior lucro possível para o processo. Se faz necessário, porém, considerar as restrições existentes, além de analisar criticamente os resultados obtidos. Assim, determinam-se condições de processo viáveis, por meio dos resultados da otimização.

Realizou-se a otimização para os cenários 1, 2, 3 e 4, adotando as condições mencionadas no item III.3. Para os quatro cenários foram testadas, por meio da função `fmincom` do MATLAB, diversas condições iniciais, considerando, em cada caso, os limites inferior e superior de busca definidos no item III.3. Dessa forma foram obtidos os resultados que serão analisados nesta seção. Todos os resultados gerados pela otimização, encontram-se no Apêndice 1. Os resultados discutidos a seguir consistem nas informações com maior relevância extraídas da otimização.

Para o cenário 1, no qual considerou-se a temperatura inicial do reator 1 (T_0) como variável de decisão, foi obtido o resultado presente na figura 24. Todas as condições iniciais adotadas e seus respectivos resultados encontram-se na Tabela 16 do Apêndice 1.

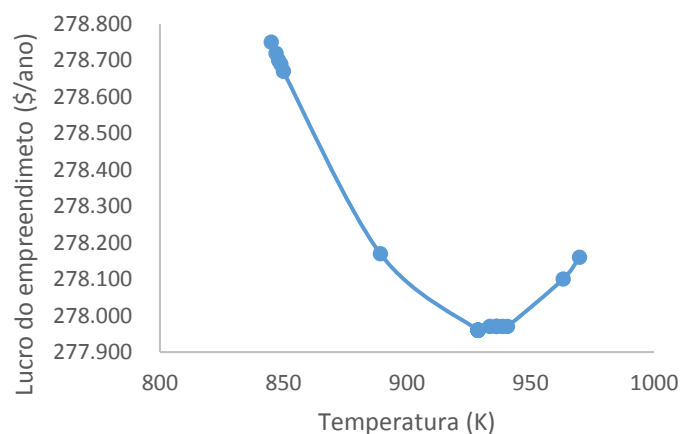


Figura 24: Resultado da otimização para o cenário 1.

Analisando a figura 24, observa-se que o ponto ótimo, que corresponde ao maior valor de lucro encontrado na região de busca, foi encontrado na temperatura 845K, onde o lucro correspondente é de \$278.750/ano. Além disso, nota-se uma redução do lucro com o aumento da temperatura até 928,7K. A partir deste ponto, inicia-se uma recuperação no lucro obtido em função da temperatura. Por fim, na temperatura de 969,8K, é atingido um máximo local do problema de otimização.

Em Ahari *et al.* (2004), a temperatura inicial do reator 1 utilizada é 898K. Observa-se que, de acordo com a otimização realizada neste projeto, a temperatura adotada no artigo encontra-se em uma faixa em que o lucro obtido é próximo ao mínimo. Dessa forma, com uma modificação na temperatura, seria possível maximizar o lucro associado ao processo. É importante mencionar que a temperatura adotada em Ahari *et al.* (2004) pode ter sido estabelecida de acordo com critérios diferentes do lucro, como, por exemplo, a conversão de etilbenzeno. Assim, pode-se justificar a utilização de uma temperatura que não proporcione o lucro máximo.

Além disso, constatou-se que a temperatura ótima deste cenário foi de encontro com o que é apresentado por Tamsilian *et al.* (2012), onde o autor afirma que em temperaturas acima de 570°C as seletividades para o benzeno e o tolueno aumentam a ponto de reduzir a formação do produto final desejado.

Para o cenário 2, no qual adotou-se a vazão de entrada de etilbenzeno no reator 1 como variável de decisão, obteve-se o resultado presente na Figura 25. Todas as condições iniciais adotadas e seus respectivos resultados encontram-se na Tabela 17 do Apêndice 1.

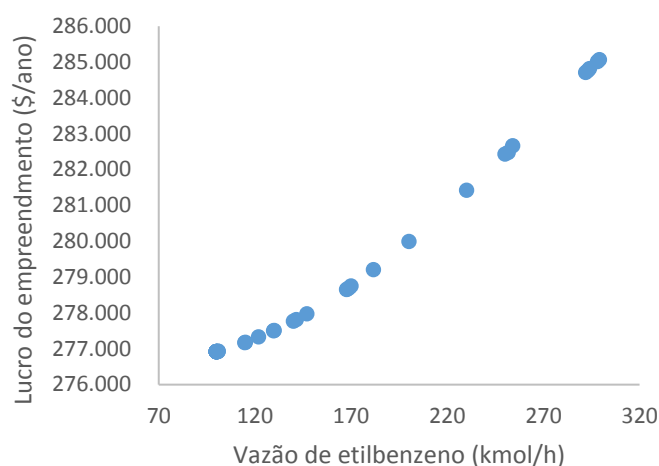


Figura 25: Resultado da otimização para o cenário 2.

Ao analisar o resultado obtido na otimização, percebe-se que o lucro do empreendimento aumenta à medida que a vazão de etilbenzeno cresce. O lucro máximo, neste caso, foi de \$285.070/ano e ocorreu quando a vazão adotada foi de 299kmol/h, que corresponde a maior vazão encontrada na otimização. Este valor pode estar relacionado ao limite superior determinado nas restrições, sendo que se este limite fosse maior, a vazão ótima de etilbenzeno também seria maior. É importante, porém, mencionar que existe uma limitação em relação à vazão a ser considerada, devido às dimensões de reatores, tubulações, bombas e outros equipamentos da planta, que determinam a capacidade do processo como um todo. Além de questões relacionadas à segurança do processo, que devem ser consideradas no momento da decisão da quantidade de insumo que entrará nos reatores, e à demanda, que determina a quantidade de produto necessária para abastecer o mercado.

Comparando os resultados obtidos na otimização dos cenários 1 e 2, percebe-se que o maior lucro foi obtido no cenário 2. Dessa forma, pode-se dizer que a variável de decisão de maior impacto, quando consideradas as duas variáveis de decisão até então analisadas, corresponde à vazão de entrada de etilbenzeno no reator 1. Porém, é preciso mencionar que esta variável pode ter uma faixa de variação limitada devido aos problemas mencionados acima.

Nos cenários 3 e 4, foram realizadas otimizações multivariáveis, que apresentam maior complexidade se comparadas às univariáveis. Para ambos cenários, foram utilizados os valores obtidos nos cenários 1 e 2, como base para

determinação das condições iniciais do problema de otimização. Foram consideradas diversas variações para os conjuntos de variáveis envolvidas nos problemas e todos os resultados obtidos encontram-se no Apêndice 1. Neste capítulo serão analisados os melhores resultados obtidos, ou seja, os resultados que proporcionaram os maiores lucros.

Para o cenário 3, foram considerados como variáveis de decisão, os raios internos e externos dos reatores 1, 2 e 3. Para a obtenção dos resultados desta otimização foram considerados diferentes chutes iniciais para cada uma das variáveis de decisão. Todos os valores testados e suas respectivas respostas, encontram-se na Tabela 18 do Apêndice 1. Na tabela 13, encontram-se os resultados mais relevantes obtidos na otimização. Estes correspondem a respostas da otimização em diferentes condições iniciais.

Tabela 13: Resultados da otimização para o cenário 3.

ri1 (m)	re1 (m)	ri2 (m)	re2 (m)	ri3 (m)	re3 (m)	Lucro (\$/ano)
0,100	0,992	0,651	1,494	0,100	1,999	277.540
0,194	1,602	0,802	1,613	0,100	1,997	277.850
0,348	1,054	0,330	1,702	0,305	1,997	277.520
0,103	0,974	0,583	2,000	0,140	1,965	277.500

Analisando os resultados do cenário 3, percebe-se que o lucro máximo obtido corresponde a \$277.850/ano. Quando comparado ao lucro máximo resultante dos cenários 1 e 2, nota-se que o cenário 3 fornece o menor lucro dentre os três casos. Apesar disto, ele corresponde a um cenário mais realista, quando comparado aos dois cenários anteriores, uma vez que considera mais variáveis, que não podem ser aumentadas ou diminuídas individualmente.

Além disso, a manipulação nos raios dos reatores apresenta alta complexidade de reprodução na planta industrial, no caso de uma planta previamente instalada. Dessa forma, pode-se dizer que a escolha dos raios dos reatores como variáveis de decisão não fornece o melhor resultado, se tratados de forma isolada, quando deseja-se maximizar o lucro em plantas já instaladas. No caso de novas plantas, a modificação dos raios poderia ser favorável.

Para o cenário 4, foram considerados como variáveis manipuladas a temperatura inicial do reator 1, a vazão de entrada de etilbenzeno no reator 1 e os raios internos e externos dos reatores 1,2 e 3. Todos os valores testados e suas respectivas respostas, encontram-se na Tabela 19 do Apêndice 1. Os resultados mais relevantes encontrados na otimização seguem na tabela 14. Estes correspondem a respostas da otimização considerando diferentes condições iniciais.

Tabela 14: Resultados da otimização para o cenário 4.

T0 (K)	Feb0 (kmol/h)	ri1 (m)	re1 (m)	ri2 (m)	re2 (m)	ri3 (m)	re3 (m)	Lucro (\$/ano)
820,48	227,62	0,128	1,967	0,100	1,820	0,100	1,953	281.820
818,46	186,13	1,994	2,000	0,953	1,484	0,100	2,000	279.880
800,05	135,71	0,962	0,965	0,299	1,022	0,812	1,596	280.560
805,57	246,51	0,357	1,147	0,754	1,149	0,395	1,266	286.610

Por meio da análise dos resultados do cenário 4, nota-se que o lucro máximo obtido foi de \$286.610/ano, sendo este o melhor valor encontrado dentre os quatro cenários de otimização. Este corresponde, então ao lucro máximo do processo, na região viável delimitada para a otimização.

Tabela 15: Comparação entre resultado da otimização do cenário 4 e dados mencionados em Ahari et al (2004).

Parâmetro	Resultados Otimização	Ahari et al., 2004
T0 (K)	805,57	898
Feb0 (kmol/h)	246,51	150,74
ri1 (m)	0,357	0,495
re1 (m)	1,147	1,055
ri2 (m)	0,754	0,455
re2 (m)	1,149	1,235
ri3 (m)	0,395	0,575
re3 (m)	1,266	1,285

Na tabela 15, compara-se os resultados obtidos da otimização do cenário 4, na qual encontrou-se o lucro máximo, com os valores atribuídos às variáveis em estudo mencionadas por Ahari *et al* (2004). Percebe-se, por meio desta comparação, que os valores encontrados para os raios na otimização são relativamente próximos aos fornecidos pelo artigo. Esta similaridade mostra que a otimização foi realizada com sucesso, fornecendo valores viáveis. Além disso, percebe-se que a planta estudada por Ahari *et al* (2004), funciona em condições próximas às necessárias para obtenção do lucro máximo.

Os valores de temperatura e vazão de etilbenzeno gerados na otimização, porém, apresentaram discrepâncias em relação ao artigo. A diferença entre as vazões de etilbenzeno pode ter relação com a possibilidade de operação da planta real em uma capacidade abaixo da máxima, devido à demanda de mercado. Dessa forma, poderia ser evitado o excesso de estoque de produto ou reagente.

Já a temperatura de trabalho escolhida para a planta pode ter sido alta em função do resultado das análises da simulação. No item IV.3 identificou-se que temperaturas em torno de 900 K (627°C) apresentam a interseção das curvas conversão de etilbenzeno e seletividade para estireno. Portanto, é possível que a

escolha desta temperatura esteja relacionada a essa informação. A otimização mostra que, neste ponto, a função lucro não é maximizada, mas sim em temperaturas mais baixas. É preciso considerar que, na literatura, podem ter sido realizadas otimizações baseadas em diferentes funções objetivo. Isso leva a um tipo de análise diferente da realizada neste projeto.

Capítulo V - Conclusão

Neste trabalho buscou-se simular e otimizar as condições operacionais de três reatores envolvidos no processo de desidrogenação do etilbenzeno para obtenção de estireno. Na simulação, utilizou-se os parâmetros de uma planta real, localizada no Irã, mencionados em Ahari *et al* (2004). Na otimização definiu-se como função objetivo o lucro do empreendimento.

Antes de efetivamente executar a simulação dos reatores, realizou-se a validação do modelo em estudo. Por meio da validação, concluiu-se que o código desenvolvido apresentou eficiência satisfatória, com destaque para a vazão de estireno produzido e para as temperaturas de saída dos leitos. Observou-se uma discrepância nas temperaturas de saída dos reatores 2 e 3 entre as informações mencionadas em Ahari *et al* (2004) e as desenvolvidas no código. Esta diferença pode estar relacionada à presença de trocadores de calor entre os reatores da planta mencionada no artigo, que não foram considerados no modelo deste trabalho.

Por meio da simulação, observou-se que o consumo dos reagentes e formação do produto de interesse ocorreu como esperado, nos três reatores. Além disso, percebeu-se uma possível superestimação do raio do leito de oxidação nos reatores 2 e 3, devido à existência de uma faixa de raio, em ambos reatores, em que não ocorre reação. O perfil observado para a vazão de vapor também foi o esperado, com consumo de vapor em reações endotérmicas e formação em reações exotérmicas. Com base neste parâmetro, não foi possível identificar o momento em que se inicia o leito de desidrogenação, devido a não existência de mudança visível ao longo do raio. Já ao analisar o perfil de temperatura, é possível perceber o ponto em que ocorre a mudança de leito nos reatores 2 e 3. Isso é possível, pois no leito de oxidação, há um aumento na temperatura, associado à formação de vapor saturado, caracterizando uma reação exotérmica, enquanto no leito de desidrogenação ocorre uma redução de temperatura, que é relacionada à parte endotérmica do processo.

Realizou-se uma análise sobre a conversão de etilbenzeno nos três reatores, por meio da qual foi possível perceber que o arranjo de reatores em série favorece a conversão de etilbenzeno. Com base nesta informação, conclui-se que a utilização de três reatores em série na planta, ao invés de dois, oferece melhores resultados, confirmando a informação mencionada na literatura.

Em relação ao estudo da seletividade, percebeu-se que à medida que a temperatura aumenta, a seletividade do estireno diminui, enquanto a seletividade dos produtos indesejados, benzeno e tolueno, aumenta. Além disso, por meio de uma sobreposição das curvas de seletividade mencionadas, descobriu-se que a interceptação das curvas ocorre em torno de 900K. Concluiu-se então, que esta é a temperatura ideal de trabalho, confirmando a informação proposta por Ahari *et al.* (2004).

A partir da análise dos quatro cenários estudados na otimização, concluiu-se que por meio do quarto cenário, no qual adotou-se como variáveis de decisão a temperatura inicial do reator 1, a vazão de entrada de etilbenzeno no reator 1 e os raios internos e externos dos reatores 1, 2 e 3, foram obtidos os melhores resultados da otimização. Neste cenário, o lucro máximo encontrado foi de \$286.610/ano, sendo os valores encontrados para os raios, próximos aos mencionados por Ahari *et al.* (2004).

Logo, conclui-se que o modelo adotado neste trabalho foi desenvolvido adequadamente, sendo os resultados coerentes em relação às informações mencionadas na literatura. Além disso, por meio das análises realizadas, percebeu-se que as condições operacionais adotadas em plantas industriais são, em sua maioria, próximas às condições ideais.

O conhecimento adquirido e o código criado, neste trabalho, podem ser muito úteis para as empresas que trabalham com o estireno. A utilização desta ferramenta pode auxiliar o processo de produção deste produto, além de economizar tempo e recursos das empresas no estudo experimental deste processo.

Em uma próxima etapa deste projeto, espera-se otimizar o raio dos leitos de oxidação de forma que não se gaste com catalisadores e com energia para superar a perda de carga. Assim, não haverá uma faixa de raio na qual nenhuma reação ocorre. Além disso, é interessante expandir o estudo para a fabricação do poliestireno, que possui um valor de mercado ainda mais alto que o do estireno.

REFERÊNCIAS

BAIN & COMPANY, Gas Energy. Estudo do Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira: Relatório Final. São Paulo. Edição Bain & Company. 1º Edição. 2014.

BAIN & COMPANY, Gas Energy. Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira. Relatório 4 – Derivados Aromáticos. Rio de Janeiro. Edição Bain & Company. 1º Edição. 2014.

NEDERLOF, C. *Catalytic Dehydrogenations of ethylbenzene to styrene*. 1. Ed. Holanda. *Delft University of Technology*. 2012.

PERLINGEIRO, C. Engenharia de Processos: Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos. 4.Ed. Editora BLUCHER. 2015.

LUNN, R. Jameson, C. Jahnke, G. *Reporto on Carcinogens Background Document for Styrene. National Toxicology Program. U.S. Department of Health and Human Services*. 2008.

Schwartz, V. Estudo Cinético da Desidrogenação de Etilbenzeno e o Planejamento Sequencial de Experimentos. Rio de Janeiro. COPPE, UFRJ. 1995.

LEE, W. *Ethylbenzene Dehydrogenation into Styrene: Kinetic Modeling and Reactor Simulation*. Texas A&M University. 2005.

SHIBATA, K. KIYOUUEA, T. *Effect of Potassium Promoter on Iron Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1969, 42, 871.

BUIJINK, J. LANGE, J. BOS, A. HORTON, A. NIELE, F. *Propylene Epoxidation via Shell's SMPO Process: 30 Years of Research and Operation. Chapter 13*. ElsevierB.V. 2008.

TAFFE, P. *Toluene Alkylation with Methanol to form Styrene Monomer*. ICIS. London. 2008.

TURTON, R. BAILIE, R. WHITING, W. SHAEIWITZ, J. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. 3. Ed. Prentice Hall. 2008.

MENDES, D. BERNARDES, E. MAIA, J. BORGES, L. CAVAIGNAC, R. Projeto de Plantas de Produção de Etilbenzeno e de Estireno com Aplicação Simplificada da Metodologia PMBOK para Gerenciamento de Projeto. Universidade de Brasília. Instituto de Química. Brasília. 2016.

AHARI, J. KAKAVAND, M. FARSHI, A. ABEDI, M. *Modeling of Radial Flow Reactors of Oxidative Reheat Process for Production of Styrene Monomer*. *Chemical Engineering Technology*. 2004, 27, 2.

ELNASHAIE, S. ELSHISHINI, S. *Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors*. *Topics in Chemical Engineering Volume 7*. Gordon and Breach Science Publishers. Holanda. 1993.

HIMMELBLAU D.M.; EDGAR, T.F; LASDON L.S. *Optimization of chemical processes*. 2.Ed. Editora MCGRAW-HILL. 2001.

BELEGUNDU A.D.; CHANDRUPATLA, T.R. *Optimization Concepts and Applications in Engineering*. 2.Ed. Cambridge University Press. 2011.

MARCHETTO, R. Utilização do software MATLAB como recurso tecnológico de aprendizagem na transformação de matrizes em imagens. **Revemat: Revista Eletrônica de Educação Matemática**, Florianópolis, v. 11, n. 1, p. 118-130, jul. 2016. Disponível em: <https://periodicos.ufsc.br/index.php/revemat/article/view/1981-1322.2016v11n1p118/32132>. Acesso em: 13 jan. 2018.

AGHAYARZADEH, M. ALIZADEH, R. SHAFIEI, M. *Simulation and Optimization of Styrene Monomer Production Using Neural Network*. *Faculty of Chemical Engineering*.

Sahand University of Technology. Iranian Journal of Chemical Engineering. Vol.11, No.1 (winter). 2014. IChE.

BASHIROV, N. KUL, A. ALEKPEROVA, A. *Mathematical Modeling of the Process of Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene. International Journal of Applied Science and Technology. Vol. 2, No. 10. December, 2012.*

DEVOLDERE, K. FROMENT, G. *Coke Formation and Gasification in the Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene. Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 2626 – 2633.*

FARSI, M. ROKHGIREH, A. JAVIDI, M. *Modelling and Optimization of Simultaneous Styrene and Hydrogen Production in an Industrial Hydrogen – Permselective Membrane Reactor. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 93. January, 2015.*

COULTER, K. GOODMAN, D. MOORE, R. *Kinetics of the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over unpromoted and K-promoted model iron oxide catalysts. Catalysts Letters. Vol. 31. 1 – 8. 1995.*

HOSSAIN, M. ATANDA, L. AL-YASSIR, N. AL-KHATTAF, S. *Kinetics modeling of ethylbenzene dehydrogenation to styrene over a mesoporous alumina supported iron catalyst. Chemical Engineering Journal. 2012.*

MOUSAVI, S. PANAHI, P. NIAEI, A. FARZI, A. SALARI, D. *Modeling and Simulation of Styrene Monomer Reactor: Mathematical and Artificial Neural Network Model. International Journal of Scientific & Engineering Research. Vol. 3. Issue 3. March, 2012.*

PETERS, M. TIMMERHAUS, K. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers. Ed. 4. McGraw-Hill Chemical Engineering Series. 1991.*

SEYYEDNOOR, S. TAJARROD, A. ADIBKIA, M. TELEVARI, A. MALEKI, S. *Optimizing Styrene Monomer Yield in Adiabatic Radial Reactors of Ethylbenzene*

Dehydrogenation using Tagychi Design Method. International Society of communication and Development amos universities. 2016.

ELNASHAIE, S. ABDALLA, B. HUGHES, R. *Simulation of the Industrial Fixed Bed Catalytic Reactor for the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene: Heterogeneous Dusty Gas Model. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 32. 2537 – 2541. 1993.*

ROMERO, G. DUARTE, M. *Simulação do Processo de Produção do Estireno a partir da Desidrogenação do Etilbenzeno. Escola de Engenharia. Universidade Federal Fluminense. Niterói. 2016.*

VAEZI, M. BABALUO, A. SHAFIEI, S. *Modelinf of Ethylbenzene Dehydrogenation Membrane Reactor to Investigate the Potential Application of a Microporous Hydroxy Sodalite Membrane. Journal of Chemical and Petroleum Engineering. Vol. 49. No. 1. P. 51 – 62. June, 2015.*

Chemistry reference. Disponível em: http://chemistry-reference.com/q_compounds.asp?CAS=100-41-4. Acesso em 14 jan. 2018

APÊNDICE A – Resultados obtidos na otimização

Cenário 1 - Uma única variável de decisão: temperatura inicial do reator 1:

Tabela 16: Condições iniciais e resultados da otimização do cenário 1

Condição inicial	Resultados	
	T0 (K)	LE (\$/ano)
800	928,7038	277.960
810	928,7038	277.960
820	928,7038	277.960
830	938,5856	277.970
841	928,7038	277.960
842	889,1971	278.170
843	936,1972	277.970
845	844,9956	278.750
846	936,1972	277.970
847	846,9999	278.720
848	847,9375	278.700
849	848,9214	278.690
850	849,9531	278.670
860	928,7038	277.960
870	928,7038	277.960
880	928,7038	277.960
890	928,7038	277.960
900	928,7038	277.960
910	928,7038	277.960
920	928,7038	277.960
930	928,7038	277.960
940	928,7038	277.960
950	940,5924	277.970
960	936,1972	277.970
970	928,7038	277.960
980	963,168	278.100
990	933,168	277.970
1000	969,8365	278.160

Cenário 2 - Uma única variável de decisão: Vazão de entrada de etilbenzeno no reator

1:

Tabela 17: Condições iniciais e resultados da otimização do cenário 2

Condição Inicial	Resultados	
Feb0 (kmol/h)	Feb0 (kmol/h)	LE (\$/ano)
100	100,9916	276.930
108	100	276.920
115	115,0801	277.180
120	100	276.920
130	130,0099	277.510
140	140	277.770
150	147,0178	277.970
160	141,4744	277.810
165	100	276.920
168	168,0024	278.660
169	169,0356	278.700
170	170,0272	278.750
171	100	276.920
172	167,7091	278.650
175	114,7439	277.170
180	100	276.920
190	100	276.920
200	200,1287	279.990
210	100	276.920
220	100,5033	276.920
225	100,236	276.920
230	230,0401	281.420
235	100,3669	276.920
240	100,2693	276.920
245	181,5849	279.210
250	250,004	282.430
260	100	276.920
270	100,3215	276.920
280	100	276.920
290	121,925	277.330
291	129,6722	277.500
292	292,0008	284.710
293	293,1221	284.760
294	294,0421	284.820
295	254,1168	282.660
296	251,6859	282.480
297	100,9862	276.930
298	298,1061	285.010
299	299,101	285.070
300	100,5021	276.920

Cenário 3 - Múltiplas variáveis de decisão: Raios internos e externos dos reatores 1,2 e 3:

Tabela 18: Condições iniciais e resultados da otimização do cenário 3

Condição inicial						Resultados simulação						Lucro
ri10	re10	ri20	re20	ri30	re30	ri1	re1	ri2	re2	ri3	re3	
0,49	1,05	0,45	1,23	0,57	1,28	0,2653	1,4867	0,4892	1,9998	0,3267	1,9955	277.440
0,3	1,05	0,45	1,23	0,57	1,28	0,1	0,9916	0,6507	1,494	0,1001	1,9993	277.540
0,3	1,05	0,3	1,23	0,57	1,28	0,5937	1,7193	0,5167	1,949	0,1	2	277.440
0,3	1,05	0,4	1,23	0,57	1,28	0,1939	1,6024	0,8018	1,6129	0,1	1,9967	277.850
0,3	1,2	0,4	1,23	0,57	1,28	0,91	1,8349	0,5733	1,939	0,1044	1,9931	277.440
0,3	1,05	0,4	1	0,57	1,28	0,3475	1,0537	0,3296	1,7016	0,3052	1,9969	277.520
0,3	1,05	0,4	1,4	0,57	1,28	0,4422	1,6726	0,2893	1,9278	0,4043	1,9987	277.430
0,3	1,05	0,4	1	0,4	1,28	0,101	1,5593	0,1526	1,8809	0,1136	1,9955	277.440
0,3	1,05	0,4	1	0,6	1,28	0,1536	1,5796	0,5448	1,9412	0,1685	1,9958	277.440
0,3	1,05	0,4	1	0,4	1,3	0,9242	2	0,1003	1,9741	0,1981	1,9973	277.440
0,3	1,05	0,4	1	0,6	1,3	0,1584	1,6473	0,581	1,9034	0,1898	1,9986	277.440
0,3	1,05	0,45	1	0,6	1,3	0,1018	1,4111	0,5544	1,6182	0,1	1,9993	277.460
0,3	1,05	0,45	1,2	0,6	1,3	0,1025	0,9735	0,5829	1,9999	0,1398	1,9646	277.500
0,2	1,05	0,45	1,2	0,6	1,3	0,3609	1,6169	0,1007	1,9561	0,1075	1,9933	277.440
0,2	0,9	0,45	1,2	0,6	1,3	0,1033	1,6262	0,1054	1,7902	0,7185	1,9987	277.440

Cenário 4 - Múltiplas variáveis de decisão: Temperatura inicial do reator 1, Vazão de entrada de etilbenzeno no reator 1 e raios internos e externos dos reatores 1,2 e 3:

Tabela 19: Condições iniciais e resultados da otimização do cenário 4

Condições iniciais								Resultados simulação								Lucro
TO	Feb0	ri10	re10	ri20	re20	ri30	re30	T	Feb	ri1	re1	ri2	re2	ri3	re3	
810	700	0,49	1,05	0,45	1,23	0,57	1,28	853,4354	100,0017	0,1658	0,1661	0,1032	1,9995	1,2433	1,9997	277.210
810	700	0,2	1,6	0,8	1,6	0,1	1,9	943,013	197,2599	0,1	1,9997	0,184	0,7681	0,101	1,992	279.040
830	700	0,2	1,6	0,8	1,6	0,1	1,9	962,0464	145,3697	1,189	1,9998	0,1001	1,9938	0,1	1,9696	277.720
810	170	0,2	1,6	0,8	1,6	0,1	1,9	824,7684	100,0063	0,2511	1,9053	0,1026	1,9988	0,2448	1,9988	276.340
810	230	0,2	1,6	0,8	1,6	0,1	1,9	804,8929	143,1235	1,294	2,0000	0,1094	0,2843	0,1	1,9998	278.030
840	230	0,2	1,6	0,8	1,6	0,1	1,9	815,4614	100,0425	0,1193	1,999	0,2291	1,9243	0,5249	1,9995	276.340
850	230	0,2	1,6	0,8	1,6	0,1	1,9	827,4101	100,0025	0,7164	2,000	0,1761	1,9944	0,2005	1,9997	276.340
810	250	0,2	1,6	0,8	1,6	0,1	1,9	820,4775	227,6156	0,1283	1,967	0,1	1,8204	0,1004	1,9527	281.820
810	290	0,2	1,6	0,8	1,6	0,1	1,9	857,3811	198,0567	0,2053	0,2124	0,1	1,7679	0,1237	1,9997	279.440
810	250	0,2	1,2	0,8	1,2	0,1	1,2	818,4587	186,1252	1,9939	1,9995	0,9525	1,4839	0,1	1,9999	279.880
810	250	0,4	1,2	0,8	1,2	0,4	1,2	805,569	246,5061	0,3567	1,1465	0,7535	1,1486	0,3946	1,2659	286.610
810	290	0,4	1,2	0,8	1,2	0,4	1,2	800,0514	135,7065	0,9624	0,9648	0,2991	1,0222	0,8121	1,5955	280.560
850	250	0,4	1,2	0,8	1,2	0,4	1,2	853,0613	100,0528	0,6685	1,5436	0,8931	1,0498	0,1021	1,5046	277.210
850	170	0,4	1,2	0,8	1,2	0,4	1,2	890,8793	100,0096	0,2418	1,9563	0,1701	1,5985	0,7541	1,998	276.490