

SIMULAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO

Palavras-Chave: BENZENO, CICLOHEXENO, SIMULAÇÃO

Autores/as:

MARCO AURÉLIO SILVA ROCHA [UNICAMP]

MSc. DIOGO SILVA SANCHES JORQUEIRA (supervisor) [UNICAMP]

Prof. Dr. RAPHAEL SOEIRO SUPPINO (orientador) [UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

A reação de hidrogenação parcial do benzeno (B), exposta na Figura 1, é de grande interesse industrial, uma vez que o composto derivado desta reação, o ciclohexeno (CHE), é um intermediário muito utilizado para a produção de compostos como as poliamidas (SILVA NETO, 2019). As pesquisas visam aumentar a produção do CHE, uma vez que sua seletividade é baixa em relação a rota de hidrogenação total, que origina o ciclohexano (CHA). Há, entretanto, uma ausência de estudos na literatura empregando a simulação deste processo, sendo os trabalhos praticamente experimentais e usualmente em batelada. Deste modo, o presente trabalho propôs um estudo da reação de hidrogenação parcial do benzeno a CHE em regime contínuo, bem como um estudo sobre a seção de separação do processo. Além disso, estudaram-se as condições de operação, visando obter a informação da influência das variáveis selecionadas sobre a produção de CHE.

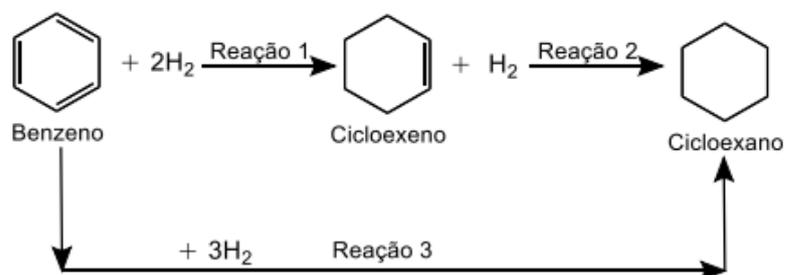


Figura 1 - Rotas para a hidrogenação parcial do benzeno ao ciclohexeno (CHE). Adaptado de (SLAUGH; LEONARD, 1969; SUPPINO, 2010)

METODOLOGIA:

Inicialmente, realizou-se um estudo para escalonar o processo, inicialmente estudado no regime batelada por Silva Neto (2019), para contínuo. A principal modificação foi a alimentação do reator CSTR. Enquanto em um processo batelada sua composição é tratada como inicial e final (após a reação), em um processo contínuo, deve-se tratar a alimentação como uma corrente do processo. Para definição

dela, utilizou-se a composição inicial do reator, em base livre dos compostos que não faziam parte da reação, e estavam nele por questões analíticas, como cromatografia (SILVA NETO, 2019). Além disso, precisou-se também definir a quantidade de H₂ utilizada. Silva Neto (2019) utiliza H₂ em excesso a fim de manter a pressão no reator em torno de 50 bar. Entretanto, para alimentar o simulador, precisou-se criar uma corrente contendo H₂, de forma a satisfazer a equação de balanço material. Logo, foi-se necessário estudar qual a melhor vazão dada uma certa vazão de *Feed* (alimentação). Já para a seção de separação, pela quantidade de CHE formada ser inferior em cerca de 50% da utilizada por Suppino (2010), decidiu-se propor uma nova abordagem para obter um sistema cuja separação do CHE fosse mais eficiente.

Após a montagem e correto funcionamento da simulação, selecionaram-se variáveis do processo para realização de um planejamento de experimento, visando obter as influências entre fatores da simulação e respostas, como a produção de CHE no reator e saída de CHE no processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para simulação do processo, montou-se um fluxograma geral, exposto nas Figuras 2 e 3.

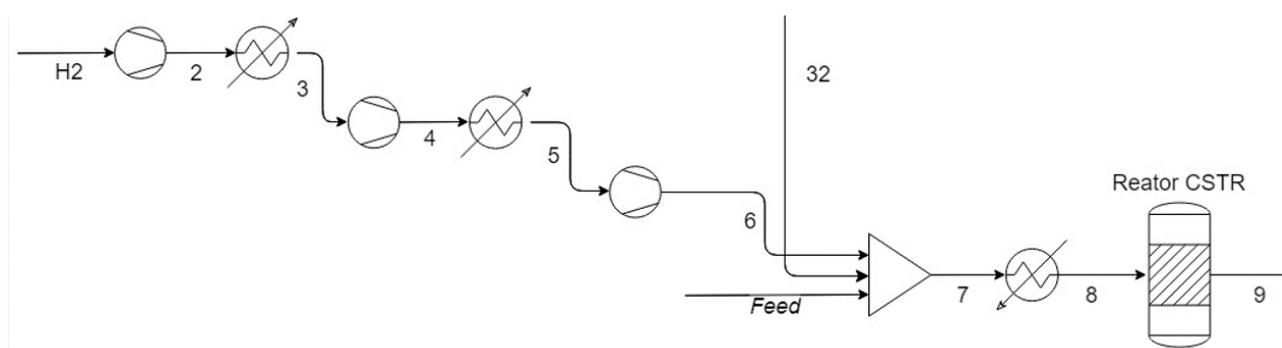


Figura 2 – Seção de reação do sistema

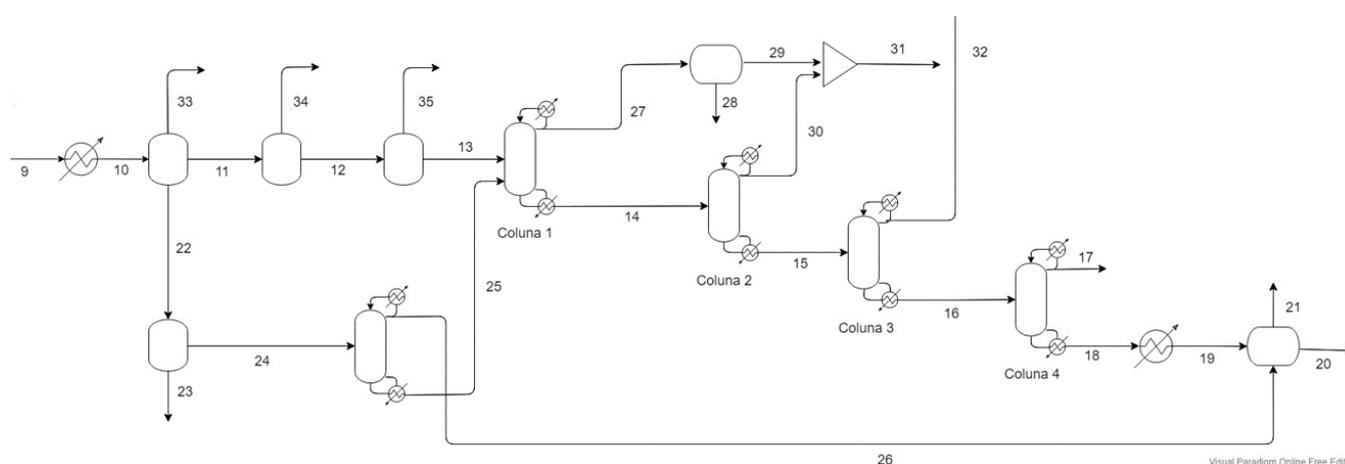


Figura 3 – Seção de separação do sistema

Como mencionado, foram criadas duas correntes para alimentação. A de hidrogênio, chamada na Figura 2 de H₂, passou por estágios de compressão, uma vez que sua pressão deve aumentar de 1 bar à 50 bar. Já a corrente *Feed* é derivada da transformação da composição inicial do reator, encontrada por meio do cálculo da fração mássica em base livre do n-heptano, como pode ser visto na Tabela 1.

Além disso, vale notar a existência de uma terceira corrente, denominada "32", proveniente de um refluxo que sai da seção de separação, vista na Figura 3.

Composto	Volume (ml)	P (g/cm ³)	Fração mássica
Água	31,5	0,996	39,7%
Benzeno	37,5	0,872	41,4%
n-Heptano	7,5	0,681	0
MEG	13,5	1,11	18,9%

Tabela 1 – Cálculo da fração mássica dos compostos em base livre de n-heptano

Outros parâmetros tiveram que ser definidos visando obter uma boa formação do CHE, como tempo de residência, que foi selecionado por uma análise de sensibilidade no simulador, obtendo-se a curva presente na Figura 4. Nela, percebe-se que há um ponto máximo para o tempo de residência, em cerca de 0,2 h.

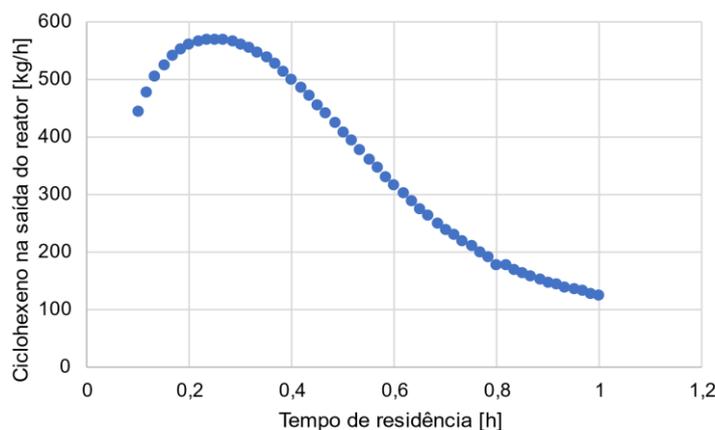


Figura 4 – Gráfico da relação entre CHE formado no reator CSTR e tempo de residência

Após a simulação, obtiveram-se os resultados presentes na Tabela 2. Foi possível notar que houve uma diferença entre o resultado esperado e o obtido. Uma hipótese foi que nas taxas obtidas por Silva Neto (2019) não havia a concentração de H₂ como termo, porém a presença deste na composição do reator poderia diluir o benzeno, diminuindo então, a produção de CHE.

$C_{CHE,batel}$ (mol/L)	$C_{CHE,simul}$ (mol/L)
0,28	1.2×10^{-3}

Tabela 2 – Comparação entre resultado esperado e obtido pelo Aspen Plus

Já na seção de separação, ao final do processo, obteve-se um rendimento de 65% na purificação do CHE, com uma pureza de 75%. Considerou-se este rendimento bom, uma vez que é um processo de separação diluído, onde de os compostos também formam azeótropos, dificultando sua separação. Além disto, houve um gasto energético considerável da coluna alimentada pela corrente 24, em cerca

de 77 MW. Isso ocorre pois o monoetilenoglicol possui partes polares, exigindo uma alta energia para ser separado da água.

Fator	Limite inferior	Limite superior
Vazão de H2	1600 [mol/l]	3000 [mol/l]
Tempo de residência	0,1 [h]	0,85 [h]
Razão de refluxo coluna 1	1	2
Razão de <i>boilup</i> coluna 1	0,5	1,5
Razão de refluxo coluna 2	1	2
Razão de <i>boilup</i> coluna 2	0,5	1,5
Razão de refluxo coluna 3	1	2
Razão entre fundo e alimentação coluna 3	0,2	0,9
Razão de refluxo coluna 4	1	2
Razão entre fundo e alimentação coluna 4	0,2	0,9

Tabela 3 – Fatores escolhidos e seus respectivos limites

Posteriormente, pôde-se estudar os impactos de algumas variáveis sobre a simulação (Tabela 3). Para isso, realizou-se um planejamento de experimento do tipo *screening design*. Planejamentos deste tipo possuem o objetivo de selecionar, de n fatores, quais são os mais significantes (HECKERT et al., 2002). Para a simulação, selecionou-se o método de Plackett-Burman, escolhendo 10 fatores para serem estudados, e 2 respostas a serem observadas, a formação de CHE no reator, e a quantidade de CHE recuperada na corrente 21.

Após selecionar fatores e respostas, utilizou-se o software Minitab para montagem do planejamento, e cálculo do gráfico de Pareto. Em seguida, realizou-se os experimentos necessários, e obtiveram-se os gráficos presentes nas Figuras 5 e 6.

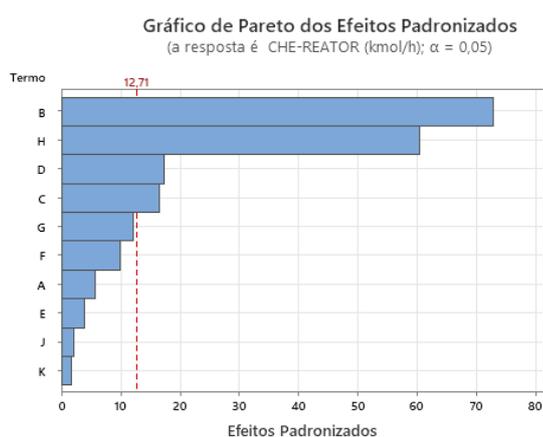


Figura 5 – Gráfico de Pareto para o CHE formado no reator (nível de confiança de 95%)

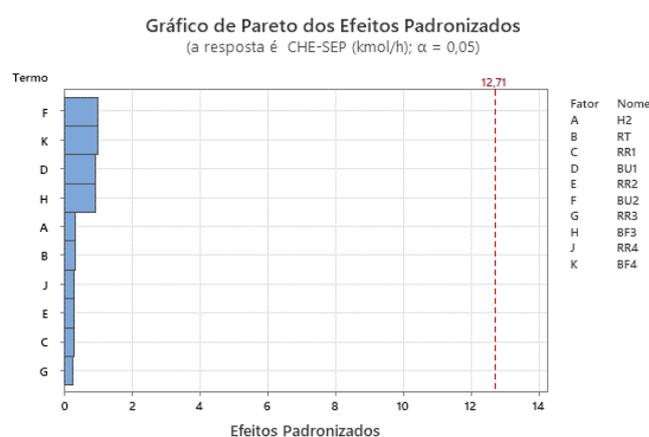


Figura 6 – Gráfico de Pareto para o CHE recuperado (nível de confiança de 95%)

Analisando as Figuras 5 e 6, percebeu-se que para o CHE a ser formado, há 4 fatores que são estatisticamente relevantes para sua otimização, são eles na ordem de relevância o tempo de residência (RT), razão entre fundo e alimentação coluna 3 (BF3), razão de *boilup* coluna 1 (BU1) e razão de refluxo

coluna 1 (RR1). Isso significa que, para uma otimização, seria mais relevante concentrar-se em tais fatores, uma vez que trariam uma maior resposta à formação de CHE.

Já para a separação, notou-se que nenhum fator atingiu o valor de significância estatística para a resposta escolhida, mesmo diminuindo a confiança para 10%. Imagina-se que tal fato ocorreu devido à existência de um fator que não foi levado em consideração na análise, o decantador alimentado pela corrente 19, visto que ele pode alterar drasticamente a presença de CHE na corrente 21. Outra hipótese seria a elevada interdependência das variáveis no processo, devido ao reciclo.

CONCLUSÕES:

Ao fazer um aumento de escala da hidrogenação parcial do CHE, foi possível notar diferenças em relação a menor seletividade dele, devido a hipóteses na simulação e escolhas do modelo termodinâmico. Além disso, foi possível analisar algumas variáveis do processo, observando seu impacto no todo. Houve variáveis que (como as vazões de refluxo das colunas 1 e 3 que estão após o reator) impactaram de grande forma sobre o CHE, ao passo que, outras variáveis (como as variáveis das colunas de destilação) não geraram relevância estatística para a resposta de CHE recuperado, mostrando que o processo não pode ser visto somente como partes, mas um todo. Vale ressaltar, porém, que tais relevâncias não devem ser levadas como regra, uma vez que uma diferente seleção de limites, e quantidade de experimentos, poderia levar a diferentes relevâncias. Este valor serve apenas como um guia do que se deve observar com mais ênfase na otimização do processo.

BIBLIOGRAFIA

SILVA NETO, A. A. Da. **Modelagem matemática da reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida e em presença de catalisadores de Ru/alfa-Al₂O₃**. [S.l.]: Universidade Estadual de Campinas, 2019.

SLAUGH, L. H.; LEONARD, J. A. **Hyrodimerization of benzene to phenylcyclohexane over supported transition metal catalysts**. *Journal of Catalysis*, 1969. v. 13, n. 4.

SUPPINO, R. S. **Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂: Efeitos do método de impregnação e da adição de solventes ao meio reacional em fase líquida**. [S.l.]: University of Campinas, 2010.

HECKERT, N.; FILLIBEN, J.; CROARKIN, C.; HEMBREE, B.; GUTHRIE, W.; TOBIAS, P.; PRINZ, J. **Handbook 151: NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods**. NIST Interagency/Internal Report (NISTIR). Gaithersburg: *National Institute of Standards and Technology*, 2002. Disponível em: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3346.htm>. Acesso em: 27 jul. 22.