

Resumo

O presente trabalho estuda fundamentalmente o desempenho de reactores de membrana polimérica catalítica densa na condução de reacções de equilíbrio ou do tipo consecutivas/paralelas em fase gasosa.

Relativamente às reacções de equilíbrio, estudou-se a possibilidade de aumentar a conversão obtida nestes reactores para além do valor máximo atingido em reactores convencionais (conversão de equilíbrio). Um dos modelos propostos considera um reactor com membrana plana, uma reacção genérica descrita pela equação química $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, escoamento perfeitamente agitado em ambas as correntes (retido e permeado) e regime isotérmico. Outras hipóteses simplificativas foram consideradas, nomeadamente ausência de polarização de concentração, transporte difusivo através da membrana descrito pela lei de Fick, isotérmica de sorção linear, coeficientes de sorção e de difusão constantes, mecanismo de reacção elementar e isotérmica de adsorção linear para o equilíbrio polímero/catalisador, com um coeficiente de partição unitário. O desempenho do reactor (em termos da conversão obtida) foi analisado para diferentes conjuntos de valores de sorção e de difusividade dos componentes da reacção, em função dos parâmetros módulo de Thiele e tempo de contacto, para três diferentes relações estequiométricas: $\Delta n > 0$, $\Delta n = 0$ e $\Delta n < 0$, em que $\Delta n = (c+d) - (a+b)$.

Um segundo modelo foi desenvolvido para descrever um reactor tubular com fibras ocas, considerando escoamento pistão tanto no retido como no permeado e uma reacção genérica descrita pela equação química $aA \rightleftharpoons bB$, em que A e B podem representar mais que um reagente/produto de reacção. Este modelo considerou pressões constantes ao longo da fibra, quer no retido, quer no permeado. Para além de uma análise similar à efectuada para os modelos anteriores, foi ainda estudada neste caso a influência da variação da razão entre a pressão do permeado e a do retido, a influência da razão entre a espessura da membrana e o seu raio interno, a influência da localização da alimentação (pelo interior ou pelo exterior da fibra) e a influência dos modos de operação em co-corrente, contracorrente e fluxo cruzado. Os resultados obtidos com estes estudos mostraram o seguinte:

- A conversão obtida nestes reactores para uma reacção reversível pode ser significativamente superior ao valor máximo atingido em reactores convencionais se a sorção média dos produtos de reacção for inferior à dos reagentes e/ou se a difusividade média dos referidos produtos for superior à dos reagentes.
- O desempenho de um reactor de membrana polimérica catalítica densa depende diferentemente da sorção e da difusividade dos componentes da reacção. Deste modo, o seu estudo não se pode basear apenas nas permeabilidades dos mesmos componentes.

Quanto às reacções do tipo consecutivas/paralelas, foi analisada a hidrogenação sucessiva do propino a propeno e deste a propano, descrita por uma equação química do tipo $A + B \rightarrow C$ e $B + C \rightarrow D$.

Considerou-se um reactor perfeitamente agitado e regime não isotérmico e não adiabático. As restantes hipóteses simplificativas já consideradas nos modelos anteriores foram também aqui consideradas. O desempenho do reactor foi analisado em termos da concentração do propino no permeado, da conversão do propino e do hidrogénio e da selectividade e produtividade relativas ao propeno, em função do módulo de Thiele, tempo de contacto e número de Stanton, para valores fixos dos outros parâmetros, nomeadamente número de Peclet térmico difusional, número de Arrhenius e razão entre as velocidades das reacções. Para efeitos comparativos, considerou-se que este reactor com uma membrana não selectiva, em termos de difusividade e de sorção, e operando na condição de permeação total era idêntico a um reactor catalítico convencional com escoamento perfeitamente agitado. Fazendo variar os coeficientes de sorção e/ou difusão do hidrogénio, analisou-se para que valores dos parâmetros referidos é que o reactor de membrana tem um desempenho superior ao de um reactor catalítico convencional, em termos das variáveis em estudo. Os resultados obtidos mostraram que tal superioridade pode ser obtida quando a sorção e a difusividade do hidrogénio forem superiores às dos hidrocarbonetos, em certas regiões do espaço paramétrico “módulo de Thiele”.

A solução para alguns dos modelos anteriores foi obtida utilizando um esquema numérico específico baseado na colocação ortogonal e numa transformação da variável independente (coordenada espacial).

A aplicação deste esquema numérico na obtenção da solução para diferentes modelos descrevendo reactores de membrana catalítica mostrou a sua eficácia, ao fornecer a respectiva solução com um erro consideravelmente baixo e num tempo reduzido. Um outro método numérico recentemente desenvolvido, baseado em “wavelets” interpoladoras, foi também utilizado para obter a solução de alguns destes modelos. Apesar das elevadas exactidão e eficiência computacional demonstradas por este método numérico (wavelets), ele necessitou de muito mais tempo para obter a mesma solução que o método baseado na transformação da variável independente, devido ao seu carácter generalista.

Abstract

It is studied in this work the simulation of dense polymeric catalytic membrane reactors for conducting equilibrium-limited or consecutive-parallel gas phase reactions.

Concerning the equilibrium-limited reactions, it was studied the conversion enhancement over the maximum value attained in conventional reactors (equilibrium value). One of the proposed models considers a flat membrane reactor and a generic reaction described by the equation aA

+ $bB \rightleftharpoons cC + dD$. Three different stoichiometric relations were considered: $\Delta n > 0$, $\Delta n = 0$

and $\Delta n < 0$, where $\Delta n = (c + d) - (a + b)$. For each of these cases, it was studied the influence that different sorption and diffusion coefficients has in the reactor performance, in terms of the achieved conversion, along the Thiele modulus and the dimensionless contact time parameters. The model development assumed perfectly mixed flow pattern in both retentate and permeate chambers and isothermal operation. Other assumptions include negligible external transport limitations in the interface membrane surface/gas phase, Fickian transport through the membrane thickness, linear sorption equilibrium isotherm between the gas phase and the membrane surface, constant diffusion and sorption coefficients, elementary reaction mechanism and linear adsorption equilibrium isotherm between the polymeric phase and the catalyst surface, with unitary partition coefficient.

Another model was developed to describe a tubular membrane reactor with plug flow pattern and constant pressure along the hollow fibre for both retentate and permeate sides, considering now a generic reaction of the type $aA \rightleftharpoons bB$, where A and B can embrace more than one reactant/product.

Beyond a similar exploratory study as for the previous model, it was also analyzed the influence of the relative permeate pressure (permeate pressure/feed pressure ratio) change, the influence of the ratio between the membrane thickness and its internal radius, the influence of the feed location (tube side or shell side) and the influence of the operation modes cocurrent, countercurrent and crossflow. The obtained results show that:

- The conversion of a reversible reaction can be significantly enhanced when the average sorption of the reaction products is lower than the reactants one and/or the average diffusivity of the reaction products is higher than the reactants one.
- The performance of a dense polymeric catalytic membrane reactor depends in a different way on both sorption and diffusion coefficients of reactants and products and then a study of such a system cannot be based only on their permeabilities.

A consecutive-parallel reaction system given by the reaction scheme $A + B \rightarrow C$ and $B + C \rightarrow D$, which represents the hydrogenation of the propyne to the intermediate propene, followed by the deeper hydrogenation to propane, was also analysed in a completely back-mixed polymeric catalytic membrane reactor. Contrarily to the previous models, it was assumed in this case non-isothermal and non-adiabatic conditions. The same main assumptions considered in the previous models were also assumed here. The concentration of the propyne in the permeate stream, as well as the conversion of the main reactants propyne and hydrogen and the selectivity and overall yield to the intermediate product propene were analysed in the Thiele modulus, dimensionless contact time and Stanton number parametric space, for fixed values of some other parameters, namely the diffusional heat Peclet number, Arrhenius number and ratio of the reaction rates. For the sake of comparison, a conventional catalytic perfectly mixed

reactor was considered to be equivalent to the catalytic membrane reactor with a non-selective membrane in terms of sorption and diffusivity selectivities and operating at the total permeation condition. Then, the sorption and/or diffusion coefficients of the main reactant hydrogen were changed and the results in terms of the parametric space, where the polymeric catalytic membrane reactor could perform better than the conventional catalytic perfectly mixed reactor, were analyzed. It was observed that, for the parameter values considered, sorption and/or diffusion coefficients of hydrogen greater than the ones of the hydrocarbons are beneficial to decrease the concentration of the reactant propyne in the permeate stream, as well as to increase the conversion of the main reactant propyne and increase the selectivity and the overall yield to the intermediate product propene. This happens for certain regions of the Thiele modulus parametric space.

The solution for some of the developed models was obtained using a specific numerical scheme based on orthogonal collocation together with the transformation of the independent variable (spatial coordinates). The application of this numerical approach to solve different catalytic membrane reactor models proved its effectiveness in obtaining such a solution with good accuracy and low demand of computation time. Some of these models were also solved by a recently developed numerical adaptive method using an algorithm based on interpolating wavelets. Despite its high accuracy and computational efficiency, the wavelet based method demands much more time than the numerical scheme based on the independent variable transformation, due to its generality character.