

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
(UNESP)
CÂMPUS ARARAQUARA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA, FÍSICA E MATEMÁTICA**

Guilherme Rodrigues Vieira

**Simulação de reator de leito empacotado para a produção
de estireno a partir da desidrogenação catalítica de
etilbenzeno.**

ARARAQUARA

2022

Guilherme Rodrigues Vieira

Simulação de reator de leito fixo para a produção de estireno a partir da reação de desidrogenação catalítica de etilbenzeno

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química, Universidade
Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Nakamura Alves
Vieira

ARARAQUARA

2022

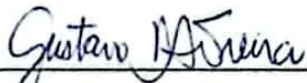
Guilherme Rodrigues Vieira

Simulação de reator de leito fixo para a produção de estireno a partir da reação de desidrogenação catalítica de etilbenzeno

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química de Araraquara da UNESP, como parte das exigências para a obtenção do título em Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 03 de agosto de 2022.

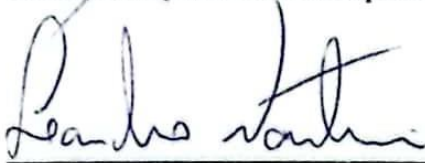
Banca examinadora:



Prof. Dr. Gustavo Nakamura Alves Vieira (orientador)
Instituto de Química de Araraquara – UNESP



Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho
Instituto de Química de Araraquara – UNESP



Prof. Dr. Leandro Martins
Instituto de Química de Araraquara – UNESP

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à minha família por, desde o início de minha vida escolar e acadêmica, sempre me dar condições de me dedicar aos estudos e me apoiar em todas as minhas decisões, sem isso eu não estaria onde estou hoje.

Ao professor Gustavo Nakamura Alves Vieira por ter aceito ser meu orientador em um trabalho feito em um curto período de tempo, e cujo, sem sua orientação e dedicação em vários momentos, não teria saído do lugar.

Ao Instituto de Química e à UNESP como um todo, por ter permitido que eu tivesse acesso a um ensino superior de qualidade e gratuito, algo que, infelizmente, é um privilégio enorme no país em que vivemos.

Por fim, às pessoas ao meu redor, principalmente meus amigos e minha namorada, por todos os momentos juntos, o companheirismo mostrado e o suporte e compreensão nos momentos difíceis, tanto na elaboração deste trabalho quanto em toda a graduação.

RESUMO

O estireno é um hidrocarboneto aromático de coloração amarela, um líquido oleoso e de fórmula química é $C_6H_5CH=CH_2$. O estireno possui uma série de aplicações industriais, e as principais são a produção de poliestireno, um termoplástico usado em embalagens, e suas variações como o poliestireno expandido (EPS), conhecido como isopor. O estireno é produzido industrialmente por meio da desidrogenação catalítica de etilbenzeno, gerando estireno e hidrogênio na presença de vapor. O processo pode ser feito de forma isotérmica ou adiabática, sendo a última a mais utilizada. Um dos grandes desafios do processo é a existência de reações paralelas, que podem afetar o rendimento em estireno. Variáveis como temperatura e razão de vapor por etilbenzeno podem ser alteradas, e este estudo visou criar uma simulação computacional usando o software Scilab de um reator de leito empacotado para a produção de estireno a partir da desidrogenação adiabática de etilbenzeno. Após a elaboração do modelo matemático e do código, foram feitas análises dos efeitos da temperatura e razão molar de vapor separadamente, sem contar sinergias entre elas. Foram escolhidas inicialmente 5 temperaturas (830 K, 855 K, 880 K, 905 K e 930 K) a razão de vapor fixa de 14:1 para análise do efeito da temperatura. Após isso, a temperatura foi fixada em 880 K e a razão foi variada em cinco valores distintos (6:1, 8:1, 10:1, 12:1, 14:1). Foi observado que a temperatura altera a cinética do processo, favorecendo todas as reações, porém uma delas mais que as outras. Assim, o aumento da temperatura gerou aumento da conversão do etilbenzeno e rendimento porém diminuição da seletividade. Já a razão de vapor altera a termodinâmica do processo, alterando a variação de temperatura ao longo do reator, sem gerar variações consistentes nos parâmetros cinéticos do reator.

Palavras-chave: estireno, desidrogenação, simulação.

ABSTRACT

Styrene is a yellow-colored hydrocarbon, an oily liquid with chemical formula $C_6H_5CH=CH_2$. Styrene has plenty of industrial applications, and the most important are the production of polystyrene, a thermoplastic used in packages, and its variations, like expanded polystyrene (EPS). Styrene is produced by dehydrogenation of ethylbenzene, creating styrene and hydrogen in the presence of steam. The process can be isothermal or adiabatic, with the latter being the most common. One of the challenges in this process is the existence of parallel reactions, which can affect the styrene yield. Variables such as temperature and steam-to-ethylbenzene ratio can be altered, and this study aimed to create a computer simulation using the software Scilab of a packed bed reactor for the production of styrene through the adiabatic dehydrogenation of ethylbenzene. After the creation of the mathematical model and the code, the effects of temperature and steam-to-ethylbenzene ratio were analyzed separately, without considering synergies between the variables. Initially 5 temperatures (830 K, 855 K, 880 K, 905 K and 930 K) were chosen with a fixed steam ratio of 14:1 for the analysis of the effect of temperature. After that, the temperature was fixed at 880 K and the steam ratio was varied within five different values (6:1, 8:1, 10:1, 12:1 and 14:1). It was observed that temperature affects the kinetics of the process, favoring all the reactions, but one more than the others. Therefore, the increase of temperature increased the conversion and yield but reduced selectivity. The steam ratio, on the other hand, changes the thermodynamics of the process, changing the temperature change along the reactor, without changing kinetic parameters of the reactor.

Keywords: styrene, dehydrogenation, simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do estireno.....	10
Figura 2: Projeção global do mercado de estireno de 2020 a 2028.....	13
Figura 3: Fluxograma do processo de produção de estireno por desidrogenação adiabática de etilbenzeno	16
Figura 4: Fluxograma do processo de produção de estireno por desidrogenação isotérmica de etilbenzeno	17
Figura 5: Resultados da simulação a temperatura de 830 K e razão molar de vapor 14:1	30
Figura 6: Resultados da simulação a temperatura de 855 K e razão molar de vapor 14:1	31
Figura 7: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 14:1	32
Figura 8: Resultados da simulação a temperatura de 905 K e razão molar de vapor 14:1	33
Figura 9: Resultados da simulação a temperatura de 930 K e razão molar de vapor 14:1	34
Figura 10: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 6:1	39
Figura 11: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 8:1	40
Figura 12: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 10:1	41
Figura 13: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 12:1	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do estireno	11
Tabela 2: Termos presentes nas leis cinéticas	23
Tabela 3: Parâmetros da Equação 14	23
Tabela 4: Entalpias das três reações envolvidas no processo.....	26
Tabela 5: Calores específicos de todos os componentes envolvidos no processo.....	26
Tabela 6: Comparação dos resultados obtidos a razão de vapor 14:1 e diferentes temperaturas.....	35
Tabela 7: Comparação das vazões molares em kmol/s a razão de vapor 14:1 e diferentes temperaturas.	37
Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos a temperatura de 880 K e diferentes razões de vapor.	42
Tabela 9: Comparação das vazões molares em kmol/s a razão de vapor 14:1 e diferentes temperaturas.	44

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

$\Delta H_{\text{reação}}$: Entalpia de reação

ACP: Acetofenona

CH₄: Metano

C₂H₄: Etileno

C₄H₆: 1,3-butadieno

C₆H₅CH=CH₂: Estireno

C₆H₅-CH=CH- C₆H₅: Estilbeno

C₆H₅CH₂CH₃: Etilbenzeno

C₆H₆: Benzeno

C₇H₈: Tolueno

Cp: Calor específico

Cr₂O₃: Óxido de cromo (III)

EBHP: Hidroperóxido de etilbenzeno

F: Vazão molar

Fe₂O₃: Óxido de ferro (III)

H₂: Hidrogênio

K₂CO₃: Carbonato de potássio

MBA: α -metilbenzilálcool

R_{vap}: Razão molar de vapor para etilbenzeno

r: Velocidade de reação

VCH: 4-vinilciclohexeno

SUMÁRIO

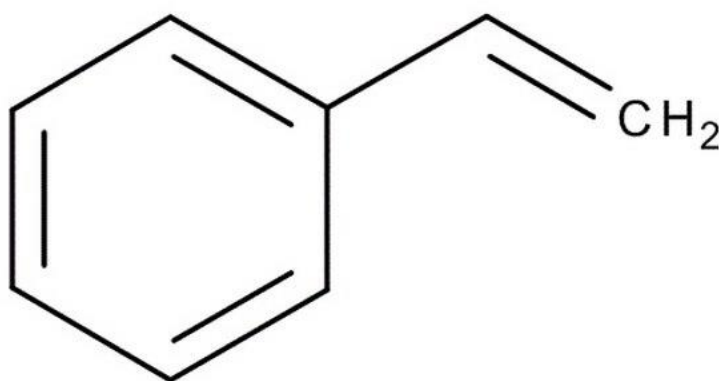
1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Estireno	10
1.2	Propriedades do Estireno.....	11
1.3	Aplicações do Estireno.....	12
1.4	Análise Econômica.....	12
1.5	Processos de Produção do Estireno.....	14
1.5.1	Desidrogenação do Etilbenzeno	14
1.5.2	Outros processos de produção de estireno	18
1.6	Matérias-primas.....	20
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo Geral.....	21
2.2	Objetivos Específicos.....	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Análise do efeito da temperatura.....	28
3.2	Análise do efeito da razão molar de vapor.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	Análise do efeito da temperatura.....	30
4.2	Análise do efeito da razão molar de vapor.....	38
5	CONCLUSÃO	44
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	44
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
	APÊNDICES.....	48
	APÊNDICE A – MODELO DO CÓDIGO USADO NA SIMULAÇÃO.....	48

1 INTRODUÇÃO

1.1 Estireno

O estireno, também conhecido como estírol, vinilbenzeno ou feniletileno é um hidrocarboneto aromático de coloração amarela (ou transparente em concentrações baixas) que, em condições de temperatura e pressão ambientes, é um líquido oleoso. Sua fórmula química é $C_6H_5CH=CH_2$, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura molecular do estireno.



Fonte: (SIGMA-ALDRICH, 2021)

O composto foi encontrado pela primeira vez em 1839 pelo apotecário alemão Eduard Simon. Simon isolou um líquido da resina estoraque, encontrada na árvore liquidâmbar, e o denominou estírol. Após exposição a ar, calor e luz, Simon percebeu que este líquido se transformava gradualmente em um composto endurecido, que parecia uma borracha. Este composto foi denominado de óxido de estírol (SIMON, 1839).

Em 1845, os alemães August Hofmann e seu estudante John Blyth determinaram a fórmula empírica do estírol como sendo C_8H_8 , além de descobrirem que o óxido de estírol, renomeado metaestírol, tinha a mesma fórmula, um indício, depois comprovado, que se tratava de um polímero do estírol, o poliestireno (BLYTH e HOFMANN, 1845).

1.2 Propriedades do Estireno

A Tabela 1 traz um resumo das principais propriedades físico-químicas do estireno:

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do estireno

Massa molecular (g/mol)	104,15
Densidade (g/cm ³)	0,909 a 20°C
Ponto de fusão (°C)	-30,6
Ponto de ebulição (°C)	145
Ponto de fulgor (°C)	31,1
Pressão de vapor (mmHg)	6,1 a 25°C
Pressão crítica (MPa)	3,83
Temperatura crítica (°C)	362,1
Volume crítico (cm ³ /g)	3,37
Calor específico (kJ/kgK)	1,69

Fonte: (BRITANNICA, 2020) e (MATMATCH, 2020)

O estireno possui alta reatividade, principalmente para sua polimerização, formando poliestireno, uma reação exotérmica. Devido a esta alta reatividade e a liberação de calor, a polimerização pode ocorrer de forma cada vez mais rápida e violenta, e, por isso, até gerar explosões. Assim, é comum a adição de inibidores de polimerização para que o estireno seja transportado e armazenado sem riscos de perda de produto, e, principalmente, de acidentes (MILLER, NEWHOOK e POOLE, 1994). O principal inibidor utilizado é o 4-tert-butylcatecol (TBC), em quantidades de 10 a 15 mg por kg de estireno (DIMIAN, BILDEA e KISS, 2019).

O estireno é um composto tóxico e pode causar uma série de danos por meio da sua ingestão ou inalação. A exposição a grandes quantidades de estireno pode causar problemas respiratórios, irritação nos olhos e problemas gastrointestinais a curto prazo. Já a exposição a longo prazo pode afetar o sistema nervoso central, causando dores de cabeça, fadiga, depressão, perda de audição (EPA, 2000).

A exposição direta ao estireno é pouco provável devido a procedimentos de segurança para evitar o contato (BOND, 1989). Porém, é possível encontrar traços de estireno no seu principal subproduto, o poliestireno, que, como será explicado a seguir, possui uma série de aplicações industriais. Assim, é importante que a toxicidade do estireno seja estudada para garantir o conhecimento e minimização dos seus efeitos.

1.3 Aplicações do Estireno

A partir dos anos 1930 surgem processos industriais para a produção de estireno, inicialmente para a produção de borracha sintética. Durante a Segunda Guerra Mundial, esta foi uma via importante para obtenção de borrachas, uma vez que grande parte do suprimento de borracha natural dos países ocidentais vinha do Sul da Ásia, região cujo acesso foi bloqueado aos países aliados (CHEN, 2006)

No entanto, a principal aplicação do estireno se dá através do processo de polimerização citado anteriormente, que produz o poliestireno. Por muitos anos após sua descoberta por Blyth e Hofmann, o poliestireno era muito pouco utilizado, pois havia pouco entendimento dos processos de polimerização, e, com isso, os polímeros formados eram frágeis. Após o fim da Segunda Guerra Mundial, com a diminuição da demanda por borracha sintética e melhoria nos processos de produção de poliestireno, este foi se tornando o principal uso do estireno (CHEN, 2006).

O poliestireno é um termoplástico, ou seja, é um plástico duro porém em altas temperaturas se torna flexível e moldável. Assim, o poliestireno pode ser aplicado na sua forma dura, em objetos como caixas e recipientes onde um plástico rígido é desejado, ou como espuma, utilizada para isolamento térmico.

Dentre as espumas de poliestireno, se destaca o poliestireno expandido (EPS), conhecido popularmente no Brasil como isopor. O isopor possui alta capacidade de isolamento térmico e proteção mecânica, tendo alta aplicabilidade para produção de recipientes. É uma espuma constituída de grânulos contendo até 98% de ar e apenas 2% de poliestireno. Isso torna o material extremamente leve e fácil de ser produzido, o que, aliado com suas aplicações, explica a sua presença no mercado consumidor, sendo umas das principais aplicações do poliestireno, e, conseqüentemente, do estireno (COSTA, 2007).

Além da produção de poliestireno e borracha sintética (ou elastômeros), o estireno pode ser utilizado na produção de copolímeros como o acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e o acrilonitrila estireno (SAN) (MCKEEN, 2010).

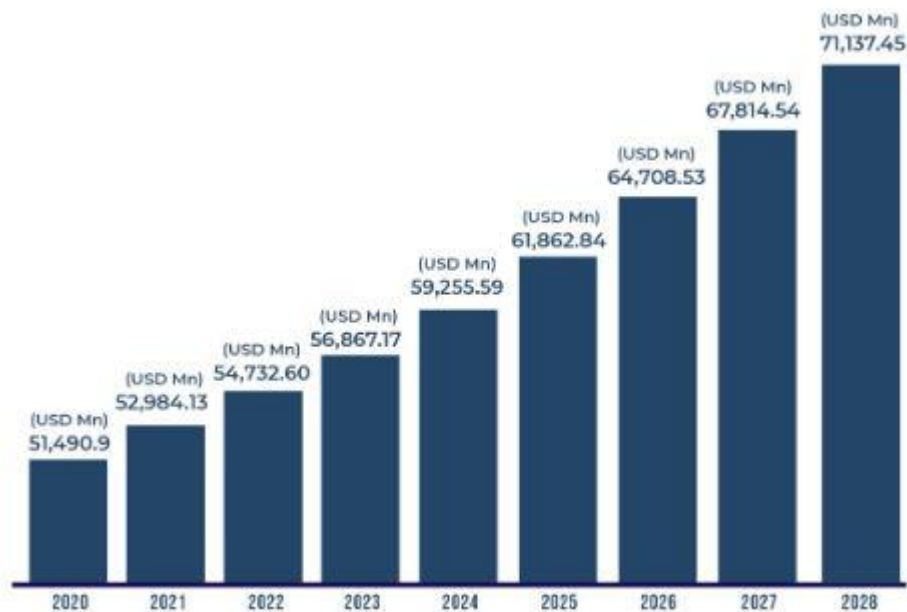
1.4 Análise Econômica

É estimado que aproximadamente 50% da produção mundial de estireno é destinada para a produção de poliestireno, 20% é utilizada para produção de elastômeros, aproximada

15% nos copolímeros ABS e SAN, 10% para a produção de isopor, e o restante para síntese de outros copolímeros de menor impacto econômico (MCKEEN, 2010).

Na Figura 2 vemos uma projeção de mercado global do estireno, considerando os valores reais obtidos em 2020 e 2021, além de projeções de 2022 a 2028, que indicam um crescimento cada vez maior do mercado para o produto.

Figura 2: Projeção global do mercado de estireno de 2020 a 2028



Fonte: (RESEARCH AND CONSULTING, 2022)

Existe uma crescente preocupação com o uso de plásticos e o seu impacto ambiental, que tem levado governos a reverem suas políticas de mercado, favorecendo materiais biodegradáveis ou que são provenientes de fontes renováveis. Neste contexto, o poliestireno expandido tem ganhado força em regiões como o Reino Unido, substituindo plásticos tradicionais na embalagem de pacotes e comidas (RESEARCH AND CONSULTING, 2022).

Outro fator que contribui para o crescimento da produção de estireno é o aumento das compras online. Um dos principais compostos usados para produzir embalagens de pacotes é o poliestireno, principalmente pacotes de produtos eletrônicos. Além do poliestireno puro, o poliestireno expandido também possui alta aplicabilidade na produção de embalagens, como já citado.

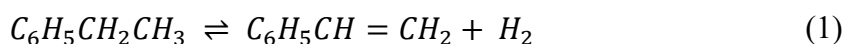
Um fator que atrapalha a expansão do mercado global do estireno é sua já citada toxicidade. Por conta disto, há legislações rígidas para controlar o uso e produção de estireno, e reduzir riscos de acidentes. No entanto, a crescente demanda tem estimulado a busca por processos mais modernos e automatizados, que aumentem a qualidade e quantidade do produto, e, ao mesmo tempo, diminuam a exposição de operários a ele (CISION, 2021).

1.5 Processos de Produção do Estireno

1.5.1 Desidrogenação do Etilbenzeno

O principal processo usado para a produção de estireno, e objeto de estudo deste trabalho, é através da reação de desidrogenação do etilbenzeno. De acordo com (DIMIAN, BILDEA e KISS, 2019), este processo contabiliza 85% da produção comercial de estireno.

Como o nome diz, esta reação consiste na quebra do etilbenzeno em estireno e gás hidrogênio, conforme mostrado na Equação 1:

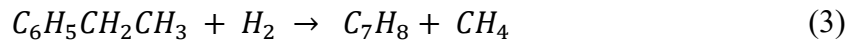
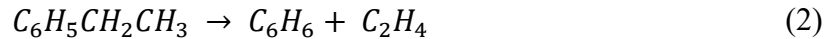


É possível observar que a reação se trata de um equilíbrio químico, e é possível manipular este equilíbrio para maximizar a produção de estireno.

A reação ocorre em fase gasosa, e observa-se, pela estequiometria, que 1 mol de reagente gera 2 mols de produtos. Isso indica um aumento de volume ao longo da reação. Pelo Princípio de Le Chatelier, reações em equilíbrio em que há expansão do volume de gases são favorecidas em pressões baixas. De fato, a reação de desidrogenação é feita em pressões de até 2 atm, e, com isso, favorecemos a produção de estireno.

Outro aspecto de grande importância para o processo e este trabalho, é que a desidrogenação se trata de uma reação endotérmica. Novamente usando o Princípio de Le Chatelier, temos que, se a reação direta é endotérmica, a inversa é exotérmica, e o sentido endotérmico é favorecido com um aumento de temperatura. Assim, em tese, deve-se buscar temperaturas elevadas para maximizar a produção de estireno.

De fato, o incremento da temperatura gera um aumento da conversão de etilbenzeno em estireno, porém também gera um outro efeito: subprodutos indesejados. Existem duas reações paralelas principais que ocorrem neste processo, mostradas nas Equações 2 e 3:



A produção de estireno a partir da desidrogenação de etilbenzeno pode sofrer com a produção de subprodutos indesejados, principalmente benzeno e etileno pela reação mostrada na Equação 2, além de tolueno e hidrogênio, como mostrado na Equação 3.

O aumento da temperatura aumenta a conversão de etilbenzeno, porém também diminui a seletividade da produção em estireno. Assim, é preciso analisar as condições do processo e avaliar a quantidade de cada produto gerado.

Além de ser feita em fase gasosa, a reação de desidrogenação do etilbenzeno é feita na presença de vapor. De acordo com (JAMES e CASTOR, 2011), o uso de vapor no processo tem três funções: a primeira é reduzir a pressão parcial de etilbenzeno, e, com isso, deslocar o equilíbrio da reação no sentido de produzir mais estireno; a segunda é fornecer calor para a reação; e, por fim, limpa o catalisador.

O principal catalisador utilizado para o processo é o Shell 105 (JAMES e CASTOR, 2011). Este catalisador é uma mistura de componentes, sendo composto por 84,3% de Fe_2O_3 , 13,3% K_2CO_3 e 2,4% Cr_2O_3 .

Industrialmente, a reação pode ser feita em dois processos diferentes: processos adiabáticos ou isotérmicos.

O processo adiabático é o mais utilizado, e é o processo analisado neste trabalho. Neste processo, a reação ocorre em múltiplos leitos em série, e o calor da reação é fornecido na entrada de cada leito.

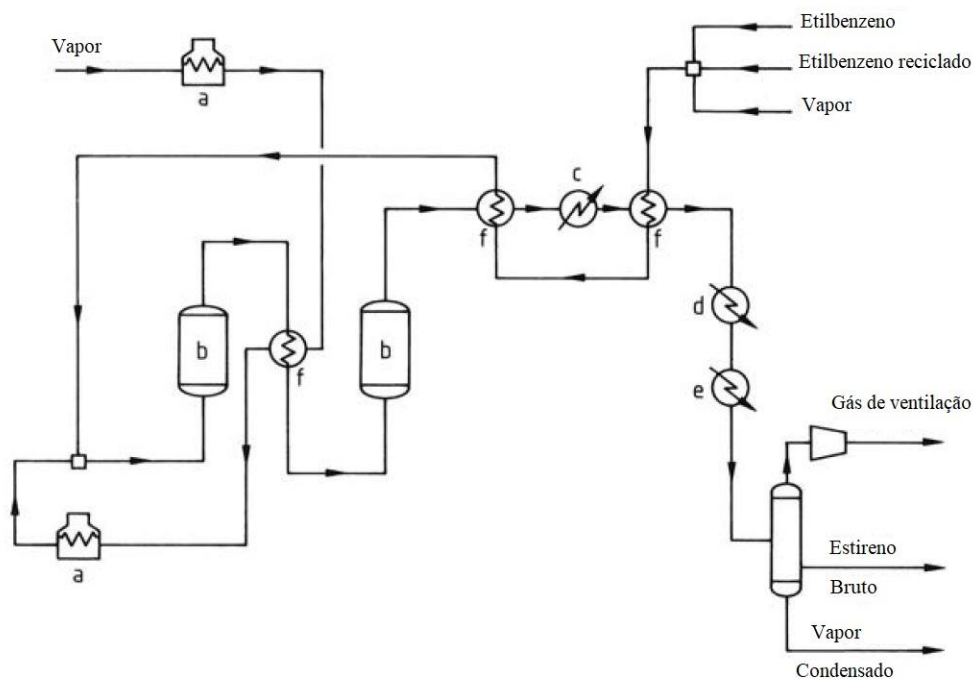
O etilbenzeno é alimentado na entrada do primeiro leito junto com vapor, que eleva a mistura até a temperatura de interesse da reação. Ao entrar no leito, o etilbenzeno entra em contato com o catalisador e a reação ocorre. Por se tratar de um processo adiabático e uma reação endotérmica, ocorre uma queda na temperatura na saída do leito. Assim, antes de entrar no próximo leito, a mistura é reaquecida com a adição de mais vapor, e o processo se repete caso existam mais leitos.

Com isso, o etilbenzeno que não reagiu no primeiro leito reage no segundo, e, com isso, a conversão total aumenta. De acordo com (JAMES e CASTOR, 2011), nos processos industriais a conversão atinge em torno de 35% no primeiro leito e sobe para 65% após passagem no segundo leito.

O efluente do processo deve passar por processos de separação para se obter o estireno. Com estes processos, é possível reciclar etilbenzeno não-reagido e condensar o vapor, que pode ser reaquecido e reaproveitado no processo.

A Figura 3 mostra um fluxograma de um processo de produção de estireno a partir da desidrogenação adiabática do etilbenzeno.

Figura 3: Fluxograma do processo de produção de estireno por desidrogenação adiabática de etilbenzeno



Fonte: Adaptado de (JAMES e CASTOR, 2011).

No fluxograma mostrado na Figura 3, a mistura de etilbenzeno puro, reciclado e vapor é pré-aquecida nos trocadores de calor indicados pela letra f antes de entrar no reator (letra b). Como dito, há um resfriamento da mistura pelo uso do reator adiabático, e a mistura deve ser reaquecida por outro trocador de calor para passagem no próximo leito.

Após isso, a mistura de produtos, vapor e reagentes não-convertidos pode ser condensada nos trocadores de calor indicados pelas letras c, d e e. Para separação da mistura, é feita uma destilação, que separa o estireno bruto, o vapor condensado e os gases de ventilação, que são, majoritariamente, hidrogênio e gás carbônico.

A alternativa a este processo é a produção por meio de reatores isotérmicos. Neste tipo de processo, temos um único reator construído de uma forma similar a um trocador de calor de

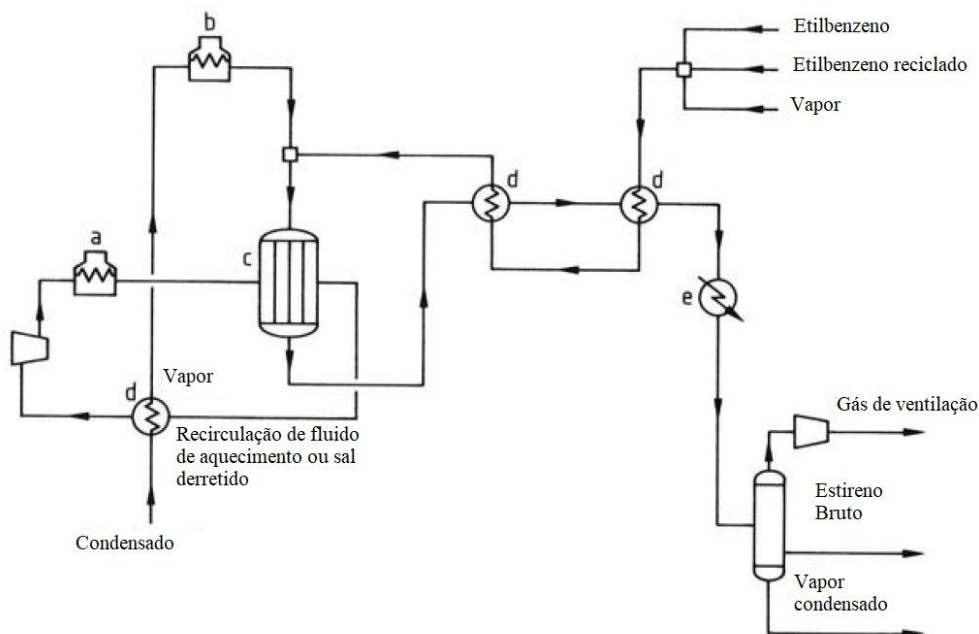
casco e tubos, em que o vapor e o etilbenzeno passam por tubos empacotados com catalisador, e temos um fluido de aquecimento passando pelo casco. Com isso, é possível manter a temperatura do processo constante.

Com isso, é possível diminuir a razão de vapor:etilbenzeno (podendo atingir valores entre 0,6 a 0,9), e é possível utilizar vapor com temperaturas mais baixas (aproximadamente 600°C), uma vez que a vazão e temperatura elevadas do processo adiabático se devem ao fato desse vapor ser a única fonte de calor para o processo.

A maior desvantagem é o tamanho do reator, que além de ocupar um grande espaço, limita a possibilidade de usar múltiplos leitos em série. Por conta disso, o processo isotérmico é menos usado que o processo adiabático.

As etapas de tratamento e purificação dos produtos e reagentes não convertidos são idênticas nos dois tipos de processo. A Figura 4 mostra um fluxograma do processo de produção de estireno a partir da desidrogenação isotérmica de etilbenzeno.

Figura 4: Fluxograma do processo de produção de estireno por desidrogenação isotérmica de etilbenzeno



Fonte: Adaptado de (JAMES e CASTOR, 2011).

Como dito anteriormente e mostrado na Figura 4, o processo isotérmico varia do adiabático nas etapas de upstream. Novamente, a mistura de etilbenzeno puro, reciclado e vapor é pré-aquecida antes de entrar no reator. A diferença é que não há queda de temperatura no

reator, e, para que isso ocorra, é necessário um sistema de aquecimento. Assim, temos o sistema mostrado pelos tanques a e b e trocador de calor d, que permite a recirculação e reaquecimento. Ao invés de um fluido de reaquecimento, é possível utilizar uma mistura de sais derretidos, como uma mistura de carbonatos de sódio, lítio e potássio.

Existem, porém, desvantagens associadas ao processo de desidrogenação do etilbenzeno e que valem tanto para o processo adiabático quanto o isotérmico. De acordo com (CAVANI e TRIFIRÒ, 1995), as principais desvantagens do processo são: necessidade de reciclo do reagente (devido às baixas taxas de conversão), necessidade de altas razões de vapor por hidrocarboneto, o fato da reação ser extremamente endotérmica e que o processo pode lentamente desativar o catalisador, que possui vida útil de aproximadamente dois anos.

Por conta dessas desvantagens, existe uma busca por alternativas para a produção do estireno.

1.5.2 Outros processos de produção de estireno

Após a reação de desidrogenação do etilbenzeno, o principal processo é a produção simultânea de estireno e óxido de propileno. Este processo também utiliza o etilbenzeno como matéria-prima, com a diferença que, neste caso, temos uma série de reações ocorrendo.

A reação que ocorre diretamente com o etilbenzeno é uma reação de oxidação em vez de desidrogenação. A oxigenação do etilbenzeno gera uma série de produtos, no caso hidroperóxido de etilbenzeno (EBHP), acetofenona (ACP) e α -metilbenzilálcool (MBA) (DIMIAN, BILDEA e KISS, 2019).

O MBA sofre desidratação para gerar estireno, em um processo a pressões baixas e 250°C, na presença de um catalisador como óxido de alumínio (DIMIAN, BILDEA e KISS, 2019).

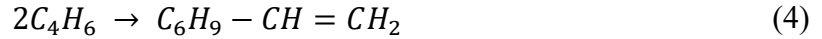
Neste processo, é possível aumentar a produção de estireno produzindo mais MBA. O ACP pode ser hidrogenado para produzir MBA. A reação deve ocorrer em fase líquida, temperaturas entre 90 a 150°C e pressão de 8 MPa (DIMIAN, BILDEA e KISS, 2019).

O EBHP também pode ser convertido em MBA através de uma reação com propileno. Desta reação surge o óxido de propileno como subproduto do processo.

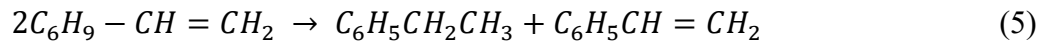
No fim, o estireno obtido pela co-produção com óxido de propileno é mais caro do que pelo processo de desidrogenação do etilbenzeno, porém o custo acaba sendo parcialmente mitigado pelos lucros gerados com as vendas do óxido de propileno. Por isso, este processo é

responsável por aproximadamente 15% da produção global de estireno, e é, além da desidrogenação do etilbenzeno, o único processo produtivo com grande aplicabilidade na indústria (DIMIAN, BILDEA e KISS, 2019).

Um outro método é pela síntese de estireno por butadieno. O primeiro passo é a dimerização do 1,3-butadieno, gerando 4-vinilciclohexeno (VCH), de acordo com a Equação 4 (JAMES e CASTOR, 2011):

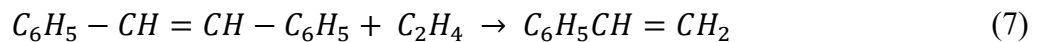


A reação é exotérmica e o VCH pode ser produzido térmica ou cataliticamente. O processo térmico é feito até 140°C e 4 MPa, enquanto o catalítico usa temperaturas e pressões menores (até 80°C e 1,30 MPa), e usa complexos férricos como catalisador. Independentemente da via de produção, o VCH pode ser desidrogenado formando etilbenzeno e estireno, conforme a Equação 5 (JAMES e CASTOR, 2011):



O 1,3-butadieno pode ser obtido de biomassa, o que pode aumentar a viabilidade ecológica do processo, e, ao se juntar com a quantidade vindo de combustíveis fósseis, tem-se uma matéria-prima com disponibilidade e preço que podem tornar esta rota mais economicamente viável no futuro (JAMES e CASTOR, 2011).

Outra alternativa é a produção a partir de tolueno. A primeira etapa é a oxidação do tolueno na presença de ar para formar 1,2-difeniletano, também conhecido como estilbeno. O estilbeno, por sua vez, reage com etileno formando o estireno. As reações são mostradas nas Equações 6 e 7 (DIMIAN, BILDEA e KISS, 2019):



Esta rota tem sido estudada com maior frequência nos últimos anos, devido à abundância e facilidade de obtenção do tolueno. Contudo, ainda não é aplicada na indústria.

1.6 Matérias-primas

Como mostrado no item anterior, existe uma grande variedade de processos para a produção do estireno, e, portanto, uma alta variedade de possíveis matérias-primas para a sua produção.

Neste tópico, serão estudadas as matérias-primas utilizadas no processo de desidrogenação, que é o objeto de estudo deste trabalho, no caso o etilbenzeno.

O etilbenzeno é um hidrocarboneto de fórmula molecular $C_6H_5CH_2CH_3$. Em condições ambientes é um líquido transparente, altamente inflamável, com um odor similar ao da gasolina. (REGISTRY, 2010)

O etilbenzeno pode ser encontrado naturalmente como componente do petróleo, porém em pequenas quantidades. A maior parte do etilbenzeno utilizado na indústria é produzido através da reação de alquilação do benzeno com etileno. O processo é basicamente o inverso da reação mostrada na Equação 2. Porém, ela não é considerada uma reação em equilíbrio pois apenas ocorre em condições ácidas e é irreversível. Plantas produtoras de etilbenzeno estão entre os principais consumidores de benzeno na indústria.

A principal aplicação industrial do etilbenzeno é na produção de estireno, porém pode ser aplicado como solvente em combustíveis como a gasolina para aumentar a octanagem, além de ser aplicado para a produção de outros produtos químicos como borracha sintética e tintas (REGISTRY, 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é realizar a simulação computacional de um reator para produção de estireno a partir da desidrogenação adiabática do etilbenzeno, utilizando o software Scilab para realizar as simulações.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Analisar o efeito de diferentes temperaturas na conversão do etilbenzeno e no rendimento e seletividade em estireno;
- Observar o efeito que diferentes razões molares de vapor para etilbenzeno na alimentação podem causar na conversão, rendimento e seletividade em estireno.

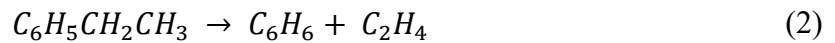
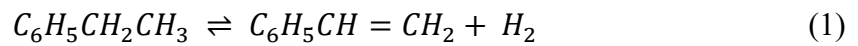
3 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi um computador com o software Scilab versão 6.1.1 instalada. Através dele foi elaborado e executado o código que realizou todas as simulações do trabalho.

Para a criação do código, foi necessário elaborar um modelo matemático capaz de simular o processo de desidrogenação de etilbenzeno.

O primeiro passo para a criação do modelo matemático foi a obtenção das leis cinéticas das três reações envolvidas no processo.

Conforme mostrado nas páginas 12 e 13 da seção 1.5.1, as três reações envolvidas nesta simulação são:



As Equações 1,2 e 3 serão referenciadas como reações 1, 2 e 3, respectivamente. As leis cinéticas de cada uma foram obtidas de (SNYDER e SUBRANANIAM, 1994), e são representadas pelas Equações 8,9 e 10:

$$r_1 = \rho \cdot (1 - \phi) \cdot e^{\left(-0,08539 - \frac{10925}{T}\right)} \cdot \left(P_{Eb} - \frac{P_{St} \cdot P_{H_2}}{K_{p1}}\right) \quad (8)$$

$$r_2 = \rho \cdot (1 - \phi) \cdot e^{\left(13,2392 - \frac{25000}{T}\right)} \cdot (P_{Eb}) \quad (9)$$

$$r_3 = \rho \cdot (1 - \phi) \cdot e^{\left(0,2961 - \frac{11000}{T}\right)} \cdot (P_{Eb} \cdot P_{H_2}) \quad (10)$$

Nas Equações 8,9 e 10, os termos citados são explicados na Tabela 2:

Tabela 2: Termos presentes nas leis cinéticas

Termo	Significado (unidade)
ρ	Densidade da partícula do catalisador (kg/m ³)
ϕ	Porosidade do leito (adimensional)
T	Temperatura do sistema (K)
P_{Eb}, P_{St}, P_{H_2}	Pressões parciais de etilbenzeno, estireno e hidrogênio, respectivamente (atm)
K_{p1}	Constante de equilíbrio da reação 1 (adimensional)

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022

A densidade de partícula e porosidade do leito são duas características inerentes ao reator e ao catalisador. Neste trabalho, foi considerado que ambas permanecem inalteradas durante o processo. A densidade de partícula adotada foi de 2137 kg/m³, e a porosidade do leito de 0,4 (SNYDER e SUBRANANIAM, 1994).

A reação 1 é a única das três que é considerada reversível, e, portanto, requer uma constante de equilíbrio, mostrada na Equação 8 pelo termo K_{p1} , que é calculado pela Equação 11, conforme citado por (SNYDER e SUBRANANIAM, 1994):

$$K_{p1} = e^{\left(b_1 + \frac{b_2}{T} + b_3 \cdot \ln(T) + [(b_4 T + b_5) \cdot T + b_6] \cdot T\right)} \quad (11)$$

Os termos da Equação 11 possuem seus valores mostrados na Tabela 3:

Tabela 3: Parâmetros da Equação 14

Parâmetro	Valor
b1	-17,34
b2	-0,0001302
b3	5,051
b4	0,00000000023
b5	1302000
b6	-0,004931

Fonte: (SNYDER e SUBRANANIAM, 1994)

A partir disso, é possível elaborar os balanços de massa de cada componente e o balanço de energia global.

Para calcular os balanços de massa de cada componente, foi considerada a Equação 12:

$$saída = entrada + geração - consumo - acúmulo \quad (12)$$

De todos os 7 componentes a serem analisados, apenas o etilbenzeno possui vazão de entrada, e, portanto, para todos os outros o termo de entrada é nulo. Além disso, é considerado que o reator opera em regime permanente, e, portanto, não há acúmulo. Portanto, para o etilbenzeno, o balanço de massa é calculado pela Equação 13:

$$saída = entrada + geração - consumo \quad (13)$$

Para os outros componentes, o balanço de massa é dado pela Equação 14:

$$saída = geração - consumo \quad (14)$$

Os termos de geração e consumo para cada balanço de massa são fornecidos pelas leis cinéticas. Para cada componente, foi analisado em quais reações havia produção e quais havia consumo.

Os balanços de massa de etilbenzeno, estireno, hidrogênio, benzeno, etileno, tolueno e metano são descritos abaixo nas Equações 15,16,17,18,19,20 e 21, respectivamente, onde F é a vazão molar do composto em questão:

$$F_{Eb} = F_{Eb0} - r_1 - r_2 - r_3 \quad (15)$$

$$F_{St} = r_1 \quad (16)$$

$$F_{H_2} = r_1 - r_3 \quad (17)$$

$$F_{Benz} = r_2 \quad (18)$$

$$F_{Et} = r_2 \quad (19)$$

$$F_{Tol} = r_3 \quad (20)$$

$$F_{Met} = r_3 \quad (21)$$

A partir de cada balanço de massa de componente, foi possível elaborar o balanço de massa global. No balanço global, temos a presença do vapor adicionado na entrada junto com o etilbenzeno. O vapor não entra nos balanços de massa de componente do modelo pois é um inerte, e sua vazão não varia. Porém, para as próximas etapas da modelagem, é necessário

calcular as frações de cada componente, e, portanto, é preciso saber a vazão total do sistema, inclusive de inertes. Assim, o balanço de massa global do sistema é dado pela Equação 22:

$$F_{total} = F_{Eb} + F_{St} + F_{H_2} + F_{Benz} + F_{Et} + F_{Tol} + F_{Met} + F_{Vap} \quad (22)$$

A vazão de vapor é proporcional à vazão de entrada de etilbenzeno, e a proporção é dada pela razão molar de vapor, um dos parâmetros a serem analisados neste trabalho. Portanto, usou-se a Equação 23 para calcular a vazão molar de vapor:

$$F_{Vap} = R_{Vap} \cdot F_{Eb0} \quad (23)$$

Todas as equações são em fase gasosa, e, por isso, as leis cinéticas são escritas em função das pressões parciais em vez das vazões molares. No entanto, as variáveis de processo que são medidas e controladas são as vazões molares, o que gera a necessidade de se converter as variáveis de entrada (vazão molar) nas variáveis a serem utilizadas pelas leis cinéticas (pressão parcial). Para isso, são utilizadas as Equações 24, 25 e 26:

$$P_{Eb} = \frac{F_{Eb}}{F_{total}} \cdot P \quad (24)$$

$$P_{St} = \frac{F_{St}}{F_{total}} \cdot P \quad (25)$$

$$P_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{total}} \cdot P \quad (26)$$

Onde P é igual a pressão total do sistema, que é considerada constante durante todo o processo. Esta consideração é feita pois a perda de carga associada ao escoamento por entre as partículas do catalisador foram desprezadas.

Além dos balanços de massa de cada componente, o modelo também prevê engloba o cálculo do balanço de energia do sistema, com o intuito de medir as variações de temperatura do processo e como as variáveis de entrada influenciam na temperatura de saída.

Para o cálculo do balanço de energia, foi necessário se obterem as entalpias de cada uma das três reações envolvidas no processo. Os valores utilizados no modelo são mostrados na Tabela 4:

Tabela 4: Entalpias das três reações envolvidas no processo.

Reação	$\Delta H_{\text{reação}}$ (kJ/mol)
1	118
2	105,2
3	-53,9

Fonte: (FOGLER, 1999)

Outra propriedade necessária para o balanço de energia são os calores específicos de cada componente envolvido. Neste caso, é preciso incluir o vapor entre os componentes listados, uma vez que sua única função no processo é fornecer calor para as reações, de modo que é uma parte importante do balanço de energia global. Os calores específicos de cada composto utilizados nas simulações são mostrados na Tabela 5:

Tabela 5: Calores específicos de todos os componentes envolvidos no processo

Componente	Calor específico (J/mol.K)
Etilbenzeno	299
Estireno	273
Hidrogênio	30
Benzeno	201
Etileno	90
Tolueno	249
Metano	68
Vapor	40

Fonte: (FOGLER, 1999)

Foram levantados os calores específicos de todos os componentes. Porém, neste trabalho, foi postulada a hipótese de capacidade térmica do meio reacional constante ao longo do processo, de modo que é possível calculá-la na entrada ou na saída do reator. Ao calcular a capacidade térmica do meio reacional na entrada do reator, são usados apenas os calores específicos dos componentes presentes na entrada, ou seja, etilbenzeno e o vapor.

Com o balanço de energia, é possível calcular não só a temperatura na saída do reator, como sua variação ao longo dele. Para isso, foi utilizada a Equação 27:

$$\frac{dT}{dV} = - \frac{(r_1 \cdot \Delta H_{r_1} + r_2 \cdot \Delta H_{r_2} + r_3 \cdot \Delta H_{r_3})}{F_{Eb} \cdot C_{pEb} + F_{Vap} \cdot C_{pVap}} \quad (27)$$

A partir disso, foi possível elaborar uma função no Scilab que realiza os 7 balanços de massa de componente e o balanço de energia. Todos os balanços são equações diferenciais onde as variáveis são calculadas ao longo do volume do reator. Portanto, foi necessário definir o tipo, forma e tamanho do reator para a simulação.

O reator escolhido foi do tipo PFR (Plug Flow Reactor), e é um reator cilíndrico de leito único. Foram escolhidos arbitrariamente o diâmetro de seção transversal de 1 m, e o comprimento de 10 m. Estas variáveis podem ser modificadas no código e é possível observar o efeito das dimensões do reator nas variáveis de saída, embora este não seja o escopo deste trabalho. O volume do reator é calculado através da Equação 28, onde L é o comprimento do reator e D é o diâmetro da sua seção transversal.

$$V = \frac{L \cdot \pi \cdot D^2}{4} \quad (28)$$

Foi utilizada a função `function` do Scilab para calcular os balanços de acordo com as Equações 15 a 21. Para a resolução do problema foi utilizado o ODE, solucionador de equações diferenciais ordinárias do Scilab.

Para uso do ODE, o primeiro passo foi criar um vetor com as condições iniciais, ou seja, as vazões de entrada de todos os componentes cujos balanço de massa foram calculados e a temperatura inicial. Foi utilizada uma vazão inicial de etilbenzeno de 0,0344 kmol/s e a vazão de vapor foi calculada utilizando a Equação 23. Não há entrada de nenhum dos outros componentes presentes no processo. A temperatura inicial escolhida depende da simulação a ser realizada, e será detalhada nas seções seguintes.

A integração foi feita ao longo do volume do reator, do início ao fim, e feita com um passo de integração de 1/50 do volume, ou seja, na saída é obtido um vetor com 7 vazões molares e a temperatura, e cada um é medido em 50 pontos equidistantes ao longo do reator, de modo que tem-se, no fim, uma matriz com 8 linhas e 50 colunas, onde as linhas representam as variáveis medidas (vazões de componente e temperatura), e cada coluna representa uma posição ao longo do reator.

Para a visualização dos dados finais são gerados 3 gráficos para cada simulação. O primeiro consiste na visualização simultânea da conversão de etilbenzeno e rendimento em estireno (termos a serem discutidos nos resultados) em função do volume do reator. O segundo

mostra a variação de temperatura ao longo do reator. Por fim, o terceiro mostra simultaneamente as vazões molares de cada componente ao longo do volume do reator.

Além dos dados visualizados, foram colhidas as vazões finais de cada componente, para cálculos de conversão, rendimento e seletividade, parâmetros utilizados na análise dos efeitos de cada variável de entrada.

O código completo é mostrado no Apêndice A.

3.1 Análise do efeito da temperatura

Nesta análise, foram feitas cinco simulações diferentes, onde a temperatura de entrada da mistura de etilbenzeno e vapor variava em cada uma, e a razão molar de vapor para etilbenzeno era mantida fixa. Os valores de temperatura e razão de vapor foram escolhidos a partir de dados fornecidos na literatura.

De acordo com (DIMIAN, BILDEA e KISS, 2019), as temperaturas do processo de desidrogenação adiabática do etilbenzeno na indústria são acima de 600°C (aproximadamente 873 K), porém não devem exceder valores muito maiores que 650°C (923 K) para evitar degradação do catalisador.

Baseado nestes valores e na busca por uma amplitude de valores de entrada grande o suficiente para serem observadas mudanças significativas nas variáveis de saída, as simulações foram feitas nas temperaturas de 830 K, 855 K, 880 K, 905K e 930 K.

Todas as simulações foram feitas para um mesmo valor de vazão molar de vapor. O valor escolhido foi de 14:1, ou seja, 14 mols de vapor para 1 mol de etilbenzeno. Este valor foi escolhido de forma arbitrária, e não há garantia que seja, de fato, o valor ótimo para esta variável.

3.2 Análise do efeito da razão molar de vapor

A segunda etapa consistiu na análise contrária à do item anterior, ou seja: foram selecionadas cinco razões molares de vapor para etilbenzeno diferentes para uma mesma temperatura inicial, e foram realizadas cinco simulações diferentes.

Assim como nas simulações anteriores, os valores escolhidos foram baseados nas condições listadas na literatura como as mais usadas na indústria. A razão molar de vapor para

etilbenzeno normalmente varia entre 5 e 18 (DIMIAN, BILDEA e KISS, 2019). Logo, os valores escolhidos para as simulações foram de 6:1, 8:1, 10:1, 12:1 e 14:1.

A temperatura utilizada foi de 880 K, e, assim como a razão de vapor no item anterior, foi escolhida arbitrariamente.

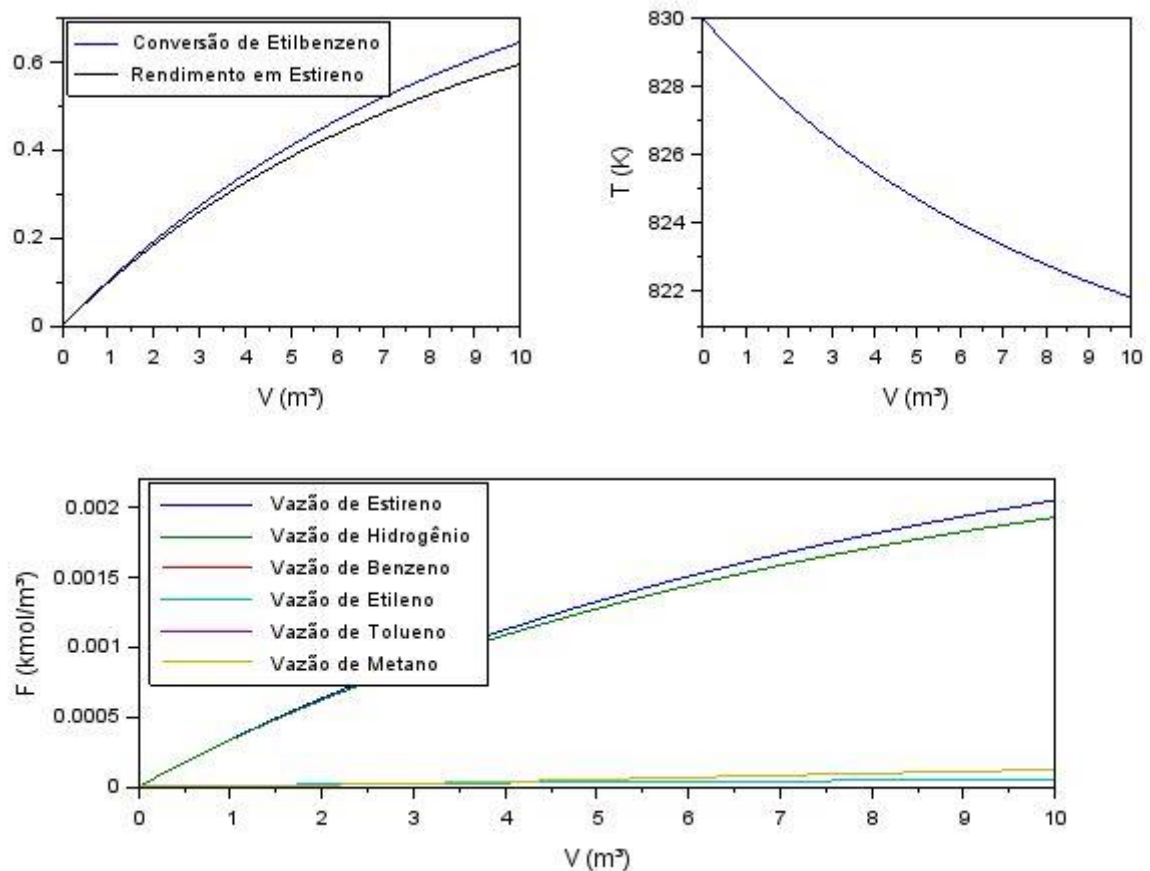
O processo a temperatura 880 K e razão molar de vapor 14:1 foi simulado no item anterior, e comparado às quatro condições novas citadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise do efeito da temperatura

A primeira simulação foi feita com a razão molar de vapor 14:1 (fixa em todas as simulações desta seção) e temperatura 830 K. A Figura 5 mostra os comportamentos de conversão de etilbenzeno e rendimento em estireno ao longo do volume do reator, bem como as variações de temperatura e de vazões de cada um dos produtos de interesse.

Figura 5: Resultados da simulação a temperatura de 830 K e razão molar de vapor 14:1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

O primeiro gráfico mostra que a conversão de etilbenzeno e conversão de estireno aumentam do longo do reator, e possuem comportamentos similares e valores próximos, porém não idênticos, devido à formação de outros subprodutos.

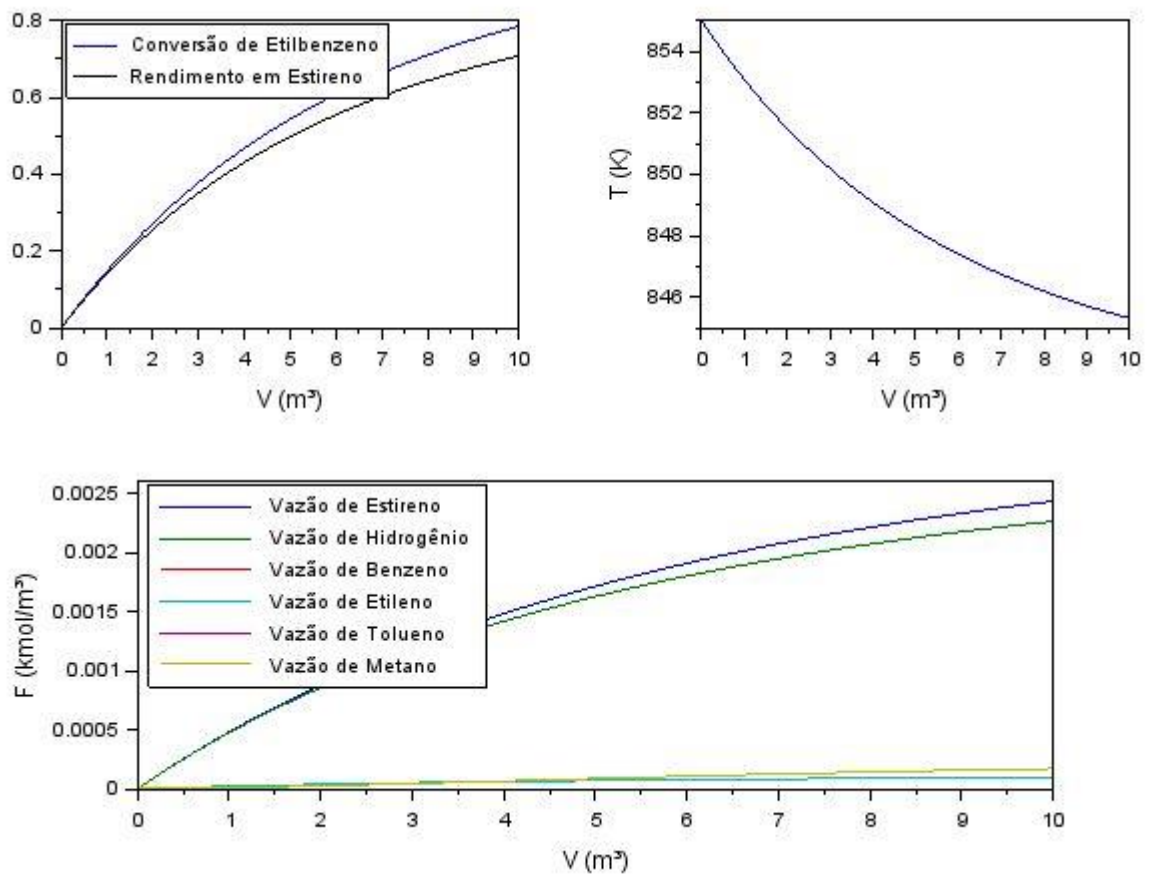
O segundo gráfico mostra que há uma diminuição de temperatura ao longo do reator, comportamento esperado, uma vez que, conforme a Tabela 4 mostra, temos duas reações

endotérmicas (incluindo a reação de interesse) e uma exotérmica, de modo que o sistema é predominantemente endotérmico.

O terceiro, por sua vez, mostra as vazões de todos os produtos, mostrando que há uma predominância de estireno e hidrogênio, os produtos da reação de interesse, e que a vazão de hidrogênio é inferior que a de estireno, pois é consumido para a produção de metano e tolueno.

Após esta simulação, a temperatura inicial foi modificada para 855 K, e os gráficos gerados por esta nova análise são mostrados na Figura 6:

Figura 6: Resultados da simulação a temperatura de 855 K e razão molar de vapor 14:1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

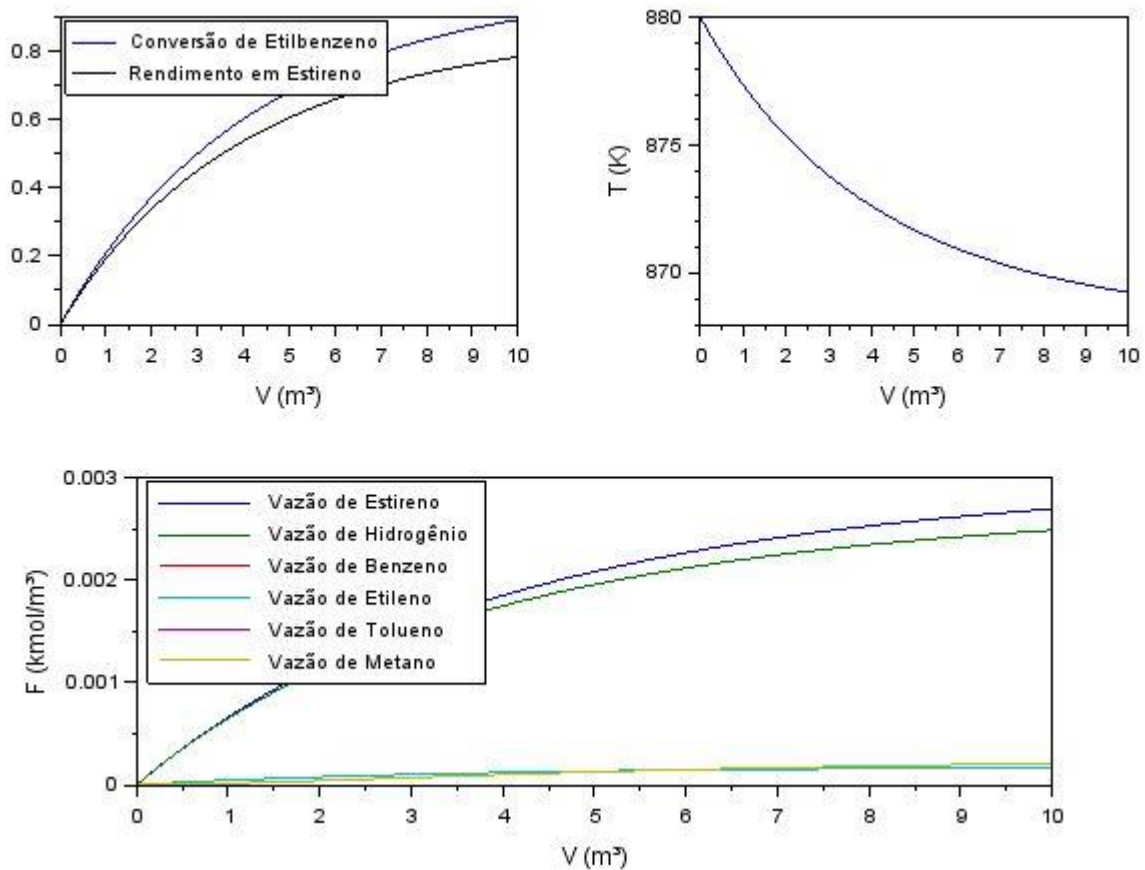
É possível notar que o comportamento dos gráficos não se altera com a variação da temperatura, apenas os valores. É perceptível que a diferença entre conversão de etilbenzeno e rendimento em estireno aumenta, o que mostra um incremento significativo na conversão,

porém o rendimento não o acompanha. Os resultados finais de conversão, rendimento e seletividade serão discutidos detalhadamente.

Os gráficos de temperatura e vazões se comportam de forma similar. A temperatura inicial e final são maiores, mas a variação ao longo do reator é praticamente a mesma, e as vazões não se alteram significativamente.

A próxima análise feita foi a temperatura de 880 K, e os gráficos obtidos são mostrados na Figura 7:

Figura 7: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 14:1

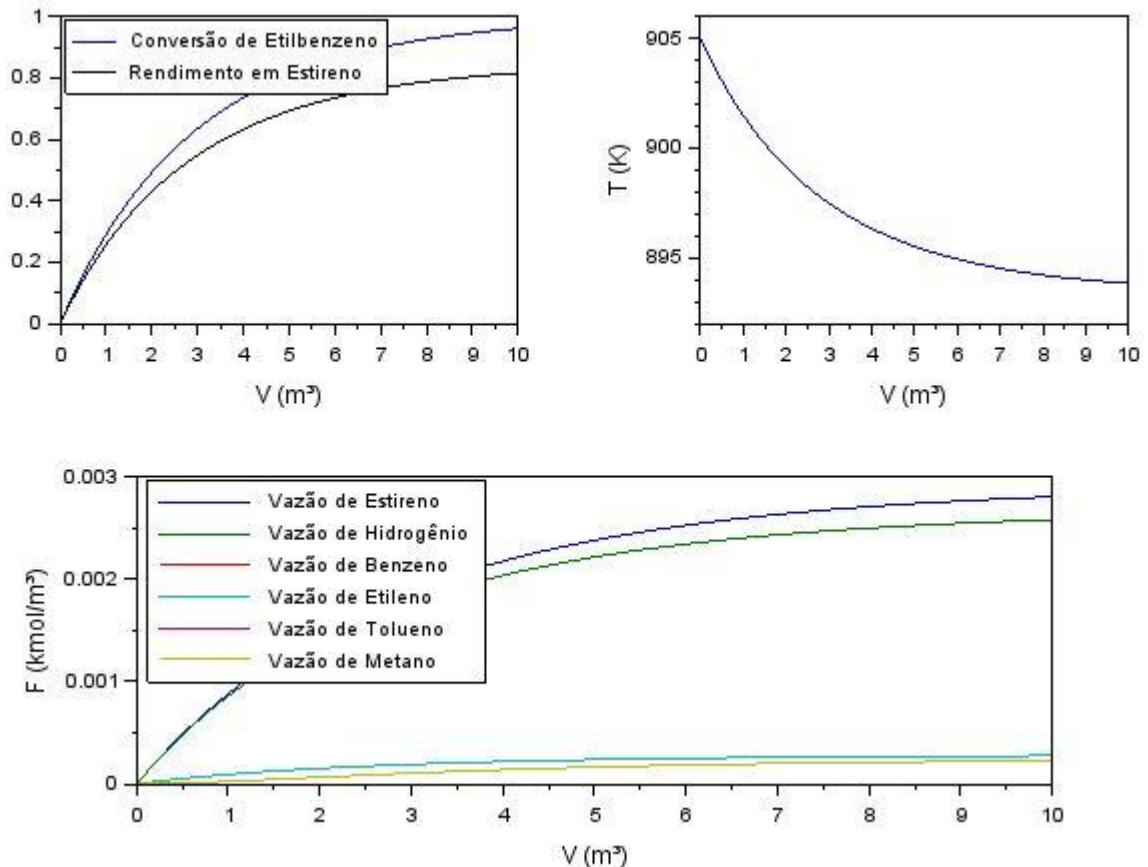


Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

Novamente, há um aumento visível na diferença entre conversão de etilbenzeno e rendimento em estireno, sendo que o último, pelo mostrado no gráfico, não aparenta ter mostrado variação.

Após isso, a simulação feita foi a temperatura de 905 K. A Figura 8 mostra os gráficos obtidos após a realização da simulação.

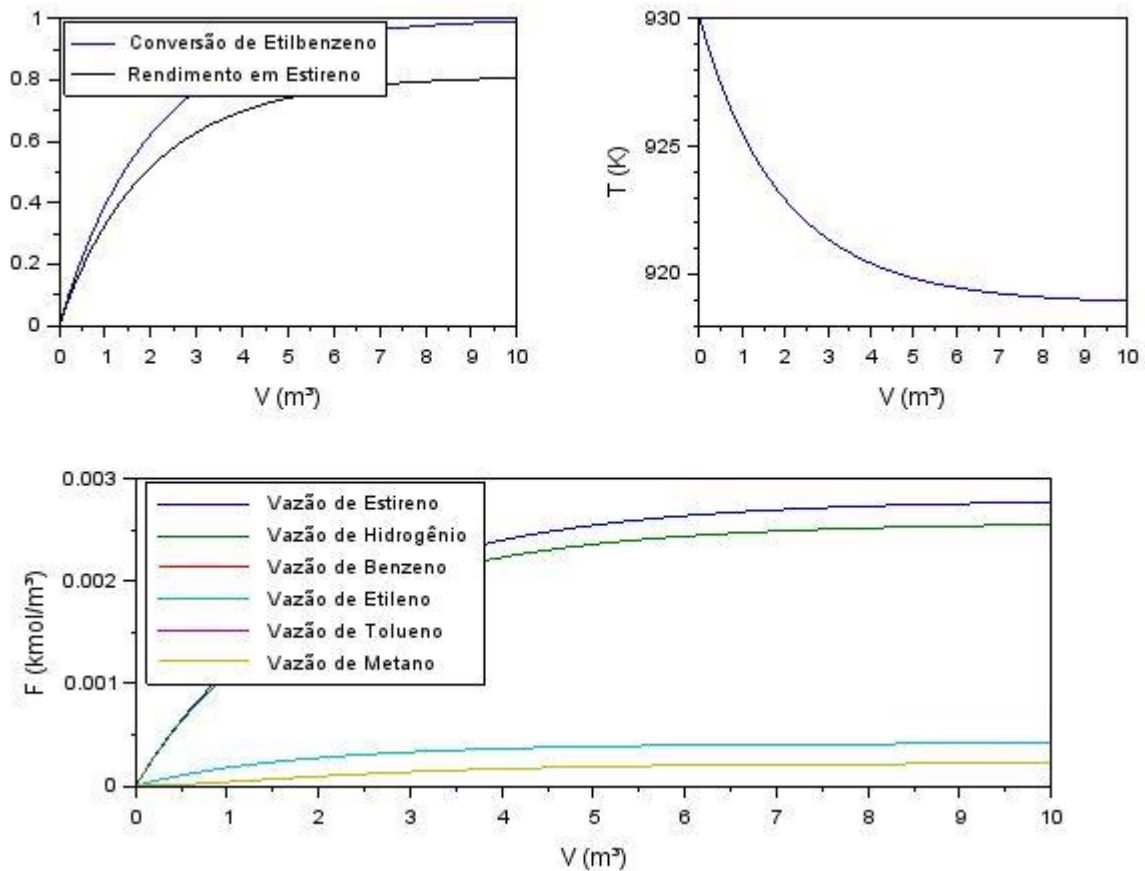
Figura 8: Resultados da simulação a temperatura de 905 K e razão molar de vapor 14:1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

Por fim, foi realizada a última simulação desta etapa. A temperatura inicial foi definida como 930 K, e os resultados obtidos graficamente são mostrados na Figura 9:

Figura 9: Resultados da simulação a temperatura de 930 K e razão molar de vapor 14:1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

Observar cada gráfico separadamente não fornece uma comparação adequada entre as temperaturas, uma vez que todos os gráficos possuem o mesmo comportamento, variando apenas os valores extremos.

Para uma comparação adequada, é necessário avaliar as variáveis de saída do processo, ou seja, a temperatura e as vazões molares. Para análise do processo, é possível comparar apenas as vazões de entrada (etilbenzeno) e do produto de interesse, o estireno.

A partir da vazão de entrada e saída de etilbenzeno, é possível calcular a conversão de reagente, através da Equação 29:

$$\text{conversão (\%)} = \frac{\text{vazão de entrada} - \text{vazão de saída}}{\text{vazão de entrada}} \cdot 100\% \quad (29)$$

No entanto, apenas a conversão não fornece uma visão completa do processo. Devido à presença de reações paralelas, um aumento na conversão de etilbenzeno não necessariamente implica em uma produção maior de estireno. Para que se observe a proporção de estireno

produzida frente a outros produtos, é possível calcular o rendimento em estireno conforme a Equação 30:

$$\text{rendimento em estireno (\%)} = \frac{\text{vazão de saída de estireno}}{\text{vazão de entrada de etilbenzeno}} \cdot 100\% \quad (30)$$

Entretanto, mesmo o cálculo do rendimento pode não fornecer uma visão completa da produção de estireno, uma vez que leva em conta apenas a produção de estireno, e não dos outros produtos. Assim, é possível que um aumento no rendimento em estireno também ocasione um aumento da geração de produtos indesejados, o que pode ser prejudicial, principalmente para etapas de separação.

Um outro cálculo a ser realizado é da seletividade, que mensura a quantidade do produto desejado comparada a produção de todos os produtos indesejados, como mostrado na Equação 31:

$$\begin{aligned} \text{seletividade em estireno (\%)} & \quad (31) \\ & = \text{conversão} \cdot \text{rendimento em estireno} \cdot 100\% \end{aligned}$$

Assim, calculando conversão, rendimento e seletividade em conjunto, é possível analisar de forma mais completa o efeito da temperatura no processo e na reação de interesse. Os resultados obtidos nas simulações para diferentes temperaturas e razão de vapor 14:1 são mostrados na Tabela 6:

Tabela 6: Comparação dos resultados obtidos a razão de vapor 14:1 e diferentes temperaturas.

Variáveis de saída	Temperatura inicial				
	830 K	855 K	880 K	905 K	930 K
Vazão de saída de etilbenzeno (kmol/s)	0,0012	0,00074	0,00036	0,00013	3,3E-05
Vazão de saída de estireno (kmol/s)	0,0021	0,0024	0,0027	0,0028	0,0028
Temperatura de saída (K)	821,83	845,31	869,26	893,83	918,95
Conversão de etilbenzeno (%)	65,12%	78,52%	89,39%	96,09%	99,05%
Rendimento em estireno (%)	61,05%	69,77%	78,49%	81,40%	81,40%
Seletividade em estireno	39,76%	54,78%	70,16%	78,22%	80,63%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

Um aspecto a ser comparado na Tabela 6 é a temperatura de saída do processo. É perceptível que a temperatura de saída aumenta com a temperatura de entrada, de modo que a variação entre entrada e saída é aproximadamente constante e em torno de 10 K para todas as simulações. Esta variação se deve à absorção de calor nas reações endotérmicas do processo

(mostradas nas Equações 8 e 9), e a variação ser praticamente constante indica que alterar a temperatura inicial não afeta o balanço de energia.

Ao observar a Tabela 6, é possível notar que a conversão de etilbenzeno aumenta com o aumento da temperatura. Cineticamente, é esperado que todas as reações sejam favorecidas, conforme mostrado na Equação 31, a Equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (31)$$

Através dela, é possível perceber que a constante de velocidade k é dependente do fator pré-exponencial A , e, por se tratar de uma exponencial negativa, um aumento da temperatura gera um aumento de k .

Assim, é esperado que a taxa de todas as reações aumente, e, portanto, a conversão total de etilbenzeno aumente, e este efeito foi, de fato, observado.

Ao analisar o rendimento em estireno, é encontrado um comportamento similar. É visto um aumento do rendimento em todas as simulações em que há aumento na temperatura inicial, uma vez que há aumento na vazão molar de estireno.

Como mostrado na Equação 8, a reação de desidrogenação do etilbenzeno é uma reação reversível, e o sentido direto, em que há produção de estireno, é endotérmico. Assim, pelo Princípio de Le Chatelier, espera-se que uma reação reversível seja deslocado para o sentido endotérmico com aumento da temperatura. O aumento da vazão de saída e do rendimento em estireno indicam que o efeito é observado.

Nas primeiras temperaturas medidas há um aumento significativo no rendimento em estireno, contudo, após passar de 880 K é notada uma diminuição neste aumento, a ponto de não haver variação na produção de estireno entre 905 e 930 K. Como mostrado anteriormente, a reação de desidrogenação do etilbenzeno é uma reação em equilíbrio. Portanto, a produção de estireno não aumenta indefinidamente, limitada pela constante K_{p1} . Assim, aumentar indefinidamente a temperatura não só pode gerar aumento da geração de produtos indesejados, como também não gerar um incremento na produção de estireno. Para alterar este equilíbrio além disso, é necessário alterar outras condições como pressão, que deslocam o equilíbrio sem variar a constante. Outro aspecto importante a se considerar com o aumento da temperatura é que, conforme já citado anteriormente, o catalisador pode se degradar a temperaturas muito elevadas, o que compromete o rendimento da reação.

Contudo, se todas as reações são favorecidas e a conversão total de etilbenzeno aumenta, é possível que ocorra um aumento na produção de subprodutos indesejados.

Ao observar os dados mostrados na Tabela 6, não são observados ganhos significativos ao utilizar temperaturas maiores que 880 K. Há um ganho na conversão total de etilbenzeno, porém o rendimento tem incrementos percentuais cada vez menores, até não gerar mais nenhum ganho. Desta forma, o aumento da conversão se dá pela geração de produtos indesejados.

Este processo possui 3 reações, e as duas reações paralelas possuem características diferentes, pois uma é endotérmica e a outra é exotérmica. Assim, é possível que variar a temperatura não só diminua a seletividade total em estireno, mas ainda favoreça uma reação paralela em detrimento da outra. Os gráficos mostrados nas Figuras 5 a 9 mostram a vazão de cada componente ao longo do reator. Para facilitar a comparação e buscar padrões de comportamento, temos, na Tabela 7, as vazões molares de saída de cada produto nas 5 simulações realizadas:

Tabela 7: Comparação das vazões molares em kmol/s a razão de vapor 14:1 e diferentes temperaturas.

Reação	Componente	Temperatura inicial				
		830 K	855 K	880 K	905 K	930 K
1	Estireno	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	Hidrogênio	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
2	Etileno	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$
	Benzeno	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$
3	Metano	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	Tolueno	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022

É notável pela Tabela 7 que todos os produtos possuem sua vazão aumentada com incremento da temperatura, o que explica o aumento da conversão total de etilbenzeno. Este comportamento já era previsto e já foi explicado anteriormente através da Equação 35.

Contudo, o efeito nas 3 reações não é o mesmo. É possível observar que nas reações 1 e 3 há um incremento pequeno na vazão dos produtos, enquanto na reação 2 este ganho é mais substancial. Isso pode ser explicado pelas leis cinéticas descritas nas Equações 8,9 e 10. Em todas as equações a temperatura aparece dentro do termo exponencial. Ao analisar a exponencial presente em cada reação, é perceptível que o aumento da temperatura gera um aumento na taxa de todas as reações, porém um ganho maior na reação 2.

Esta análise mostra que aumentar indefinidamente a temperatura não é vantajoso para a produção de estireno, uma vez que a produção de etileno e benzeno é mais favorecida do que a reação de interesse.

Por isso, tendo em mente apenas os resultados avaliados nestas 5 simulações, a temperatura de 880 K é adequada para o processo, pois possui uma conversão e rendimento maiores que as de 830 K e 855 K, mas, ao mesmo tempo, não possui produção tão elevada de produtos indesejados.

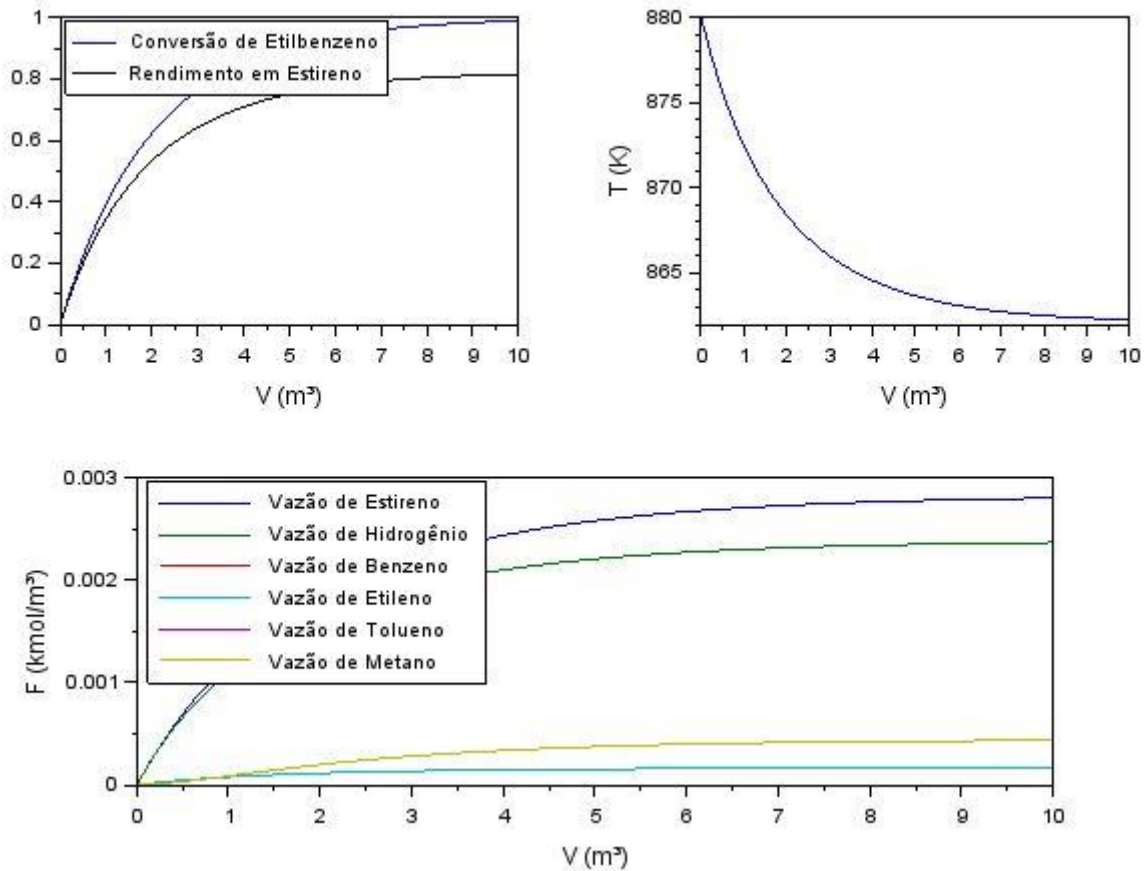
4.2 Análise do efeito da razão molar de vapor

As simulações feitas nesta etapa geram os mesmos gráficos da seção anterior. A diferença é que, neste momento, a temperatura fica fixa em 880 K e a razão molar de vapor é variada.

Nesta etapa são comparadas 5 simulações mas são mostradas 4 figuras, uma vez que uma das simulações é feita a temperatura 880 K e razão molar de vapor 14:1, já feita na etapa anterior e cujos gráficos são mostrados na Figura 7.

A primeira simulação feita nesta etapa foi a uma razão molar de vapor 6:1, e os gráficos gerados são mostrados na Figura 10:

Figura 10: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 6:1

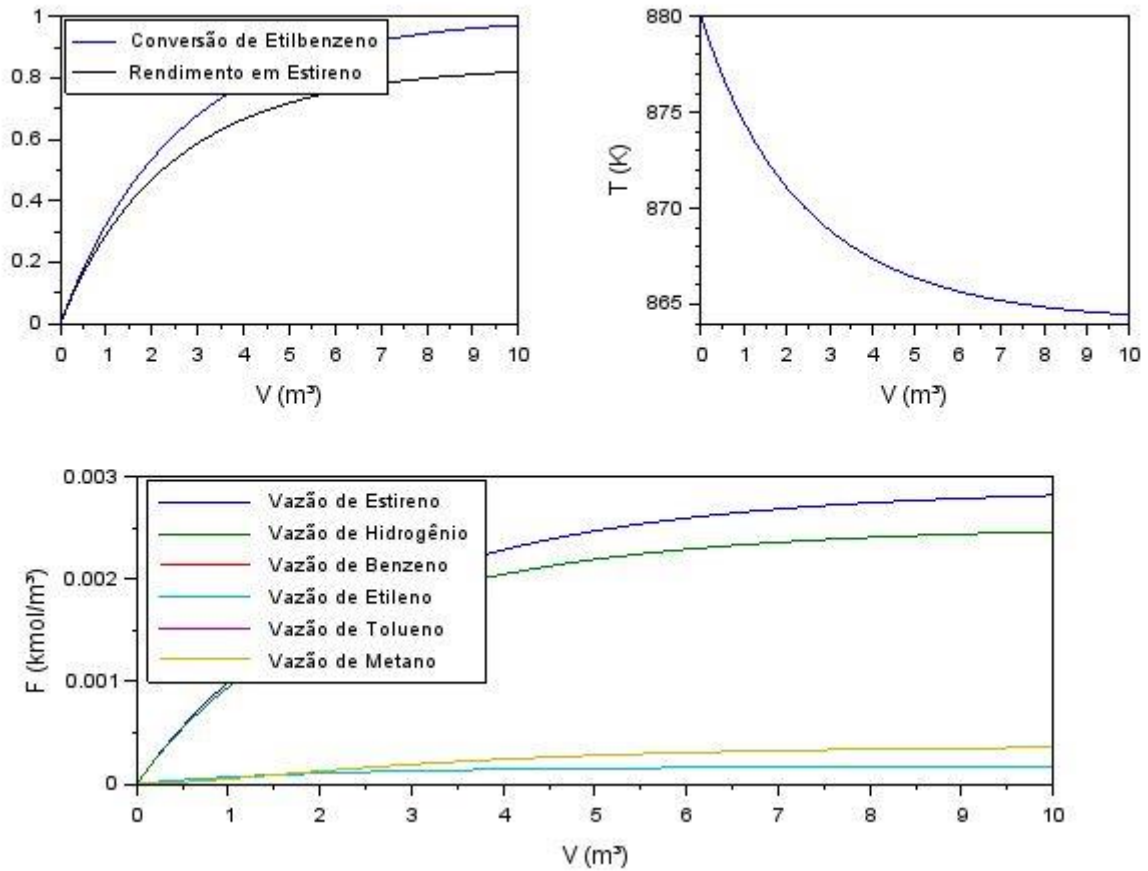


Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

Não foi notada nenhuma diferença drástica nos gráficos se comparada com os gráficos da etapa anterior, indicando que a variação da razão molar de vapor para etilbenzeno não altera violentamente o comportamento do sistema, e as diferenças se dão nos valores finais das variáveis analisadas, e não na sua variação ao longo do reator. Assim como na seção 4.1, estes valores finais serão discutidos mais detalhadamente após a apresentação dos resultados das simulações.

A segunda simulação realizada foi feita a uma razão molar de vapor 8:1, e seus resultados são mostrados na Figura 11:

Figura 11: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 8:1

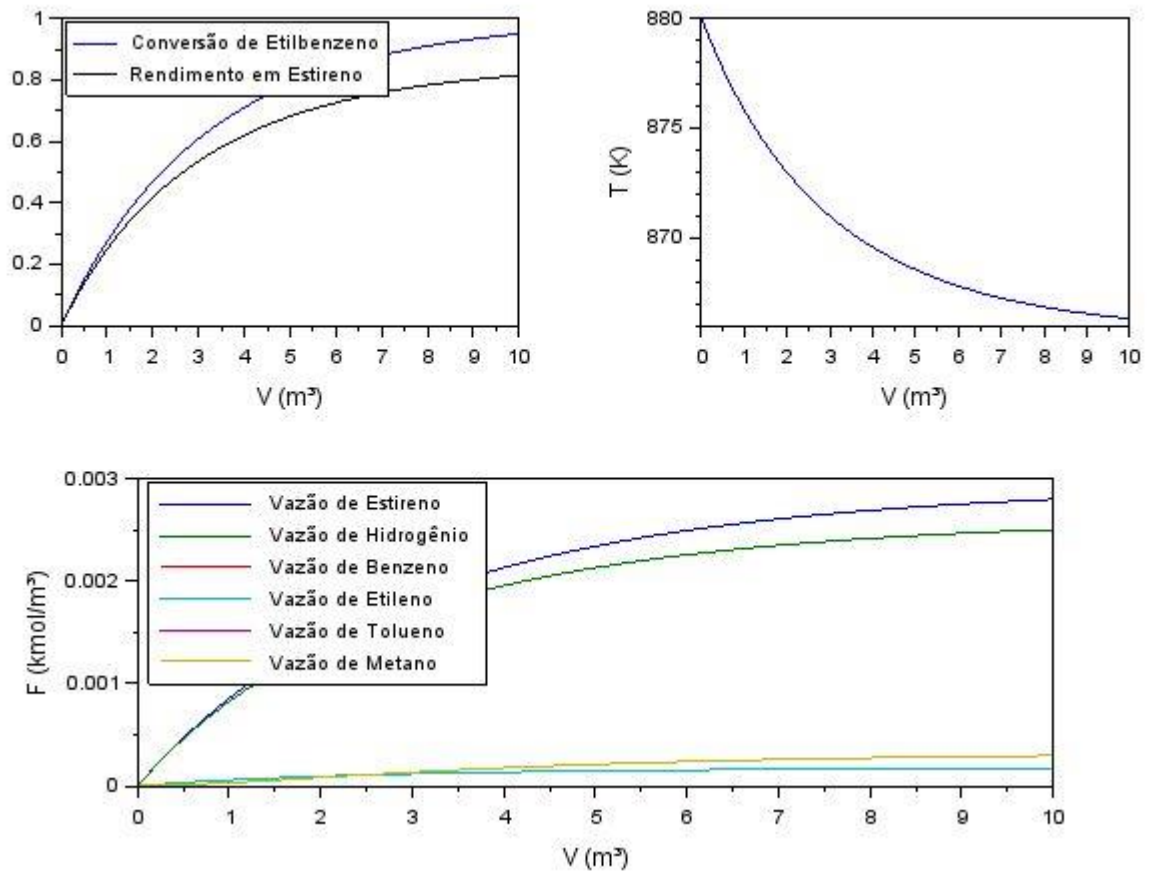


Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

Não houve diferença visível e facilmente notável entre os gráficos da Figura 11 e os anteriores, da Figura 10. Para observação dos efeitos da variação da razão de vapor será, de fato, necessária uma análise detalhada dos valores de conversão de etilbenzeno, rendimento e seletividade em estireno, bem como a temperatura de saída e as vazões molares dos produtos.

A terceira simulação feita nesta análise consiste em utilizar uma razão de vapor 10:1. Após feita a simulação, foram obtidos os gráficos mostrados na Figura 12:

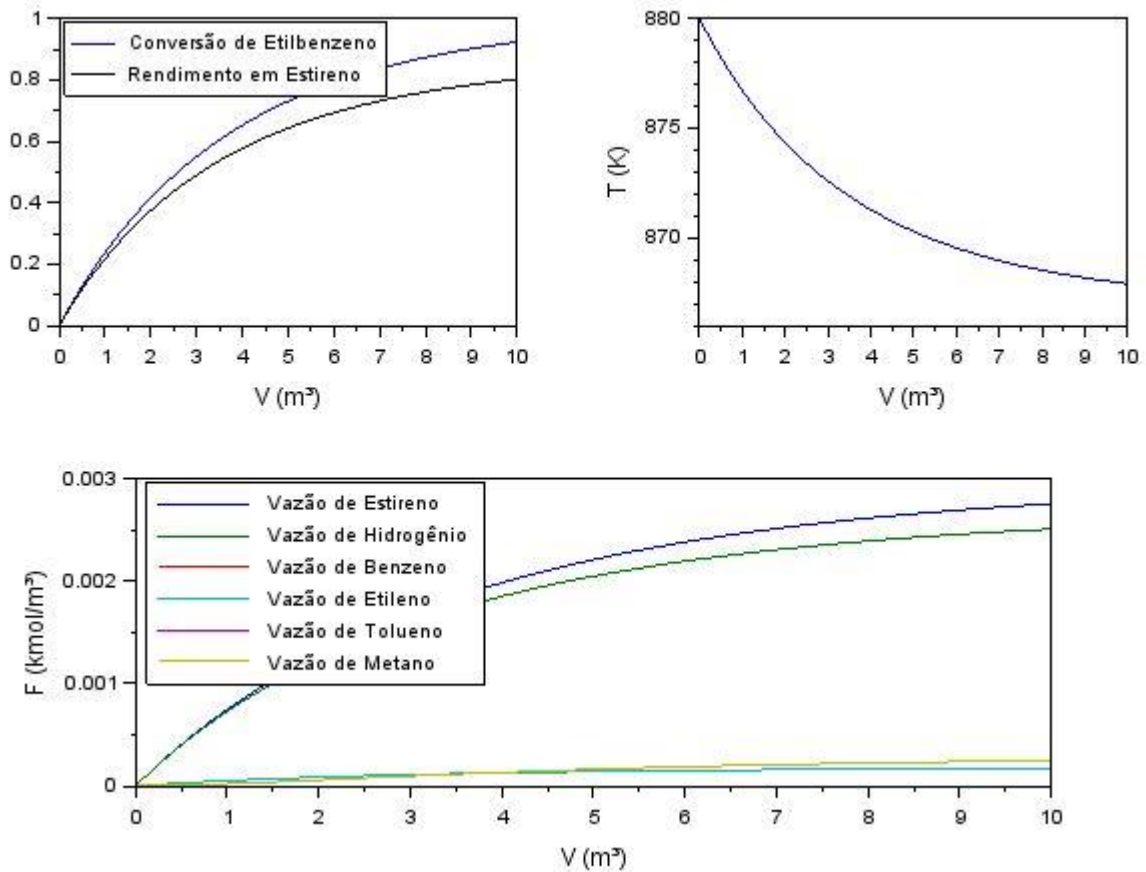
Figura 12: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 10:1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

Por fim, a razão molar de vapor foi variada para 12:1, e os gráficos são mostrados na Figura 13:

Figura 13: Resultados da simulação a temperatura de 880 K e razão molar de vapor 12:1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

Assim como no item anterior, os resultados obtidos em cada simulação, bem como a simulação já feita no item anterior, de razão molar de vapor 14:1 e temperatura 880 K, são sumarizados na Tabela 8 para análise:

Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos a temperatura de 880 K e diferentes razões de vapor.

Variáveis de saída	Razão molar de vapor				
	06:01	08:01	10:01	12:01	14:01
Vazão de saída de etilbenzeno (kmol/s)	0,00037	9,3E-05	0,00017	0,00013	0,00036
Vazão de saída de estireno (kmol/s)	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028	0,0027
Temperatura de saída (K)	862,28	864,45	866,31	867,9	869,26
Conversão de etilbenzeno (%)	89,34%	97,28%	95,00%	96,09%	89,39%
Rendimento em estireno (%)	81,40%	81,40%	81,40%	81,40%	78,49%
Seletividade em estireno	72,72%	79,19%	77,33%	78,22%	70,16%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022

A principal função do vapor no processo é fornecer calor para a reação de desidrogenação, de modo que, como mostrado na modelagem da simulação, entra no cálculo do balanço de energia do processo. Assim, é esperado que variar a razão molar de vapor cause um efeito na temperatura de saída do sistema, e, considerando que a temperatura de entrada foi mantida fixa a 880 K, é mais fácil notar que há, de fato, um efeito.

É possível observar que conforme a razão molar de vapor aumenta, a temperatura de saída do sistema também aumenta, indicando uma queda menor de temperatura ao longo do reator. Ao observar as Figuras 10,11,12 e 13, é notável que, nos gráficos de variação de temperatura ao longo do reator, a queda de temperatura é menos brusca.

A Equação 30, que mostra o balanço de energia do processo, mostra que a variação de temperatura é inversamente proporcional à vazão de vapor. Com o aumento da razão de vapor por etilbenzeno, temos um aumento da vazão de vapor e, por isso, a variação (neste caso diminuição como mostrado pelo sinal negativo da Equação 30) diminui.

Ao analisar as razões molares de vapor, não é encontrado um padrão consistente de variação de conversão, rendimento e seletividade igual o encontrado nas variações de temperatura.

Na conversão do etilbenzeno, não vemos um aumento ou diminuição contínuos conforme variação da vazão molar de vapor. Foi observado na Tabela 8 um valor ótimo entre razões molares de vapor 8:1 e 12:1

Assim como no item anterior, para observarmos o efeito que cada reação tem na conversão total de etilbenzeno, temos as vazões de saída de cada componente em todas as simulações mostradas na Tabela 9:

Tabela 9: Comparação das vazões molares em kmol/s a razão de vapor 14:1 e diferentes temperaturas.

Reação	Componente	Razão molar de vapor				
		6:1	8:1	10:1	12:1	14:1
1	Estireno	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	Hidrogênio	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
2	Etileno	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$
	Benzeno	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$
3	Metano	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
	Tolueno	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Elaborada pelo autor, 2022

5 CONCLUSÃO

Como dito anteriormente, não é possível concluir um ponto ótimo para o processo, uma vez que não é feito o Planejamento Experimental para analisar sinergias entre temperatura e razão molar de vapor.

A temperatura afeta a cinética do processo, uma vez que é possível observar que o aumento da temperatura favorece a conversão de etilbenzeno e a produção de estireno, porém favorece a produção de produtos indesejados (principalmente etileno e benzeno), e, portanto, gera uma diminuição na seletividade. Entre as temperaturas analisadas, é possível concluir que temperaturas maiores que 880 K tendem a favorecer demasiadamente este efeito indesejado.

Já a razão molar de vapor afeta a termodinâmica do processo, pois a variação de temperatura é inversamente proporcional à vazão de vapor, e, portanto, um aumento da razão molar de vapor gera uma diminuição da variação da temperatura.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho analisa o efeito de duas variáveis (temperatura e razão molar de vapor) separadamente. Uma perspectiva futura para continuidade deste trabalho seria a análise conjunta destas duas variáveis através de um Planejamento Experimental. Com isso, é possível observar se a temperatura e a razão de vapor interagem entre si e como interagem, e, a partir disso, realizar uma otimização correta e determinar um ponto ótimo para ambas as variáveis.

A partir do Planejamento Experimental, seria possível realizar uma série de testes onde as duas variáveis de entrada são modificadas, e são observados os efeitos nas variáveis de resposta (COLEMAN e MONTEGOMERY, 1993).

O Planejamento Experimental também ajuda a definir a quantidade de experimentos a serem realizados e de dados a serem coletados. Através do DoE, é possível que o número de simulações total a serem feitas fosse menor do que o realizado aqui, e com uma garantia maior de que a análise possibilita de fato uma otimização dos parâmetros. Contudo, foi feita a escolha de se analisar cada variável de entrada separadamente e observar os efeitos de cada uma sem considerar suas interações.

Além disso, é possível utilizar uma simulação similar a esta para avaliar os efeitos das dimensões do reator, como comprimento do leito e número de leitos. Esta análise pode ser importante pois é comum na indústria o uso de múltiplos leitos em série este processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLYTH, J.; HOFMANN, A. Analysis as well as synthesis has equally proved that styrol and the vitreous mass (for which we propose the name of metastyrol) possess the same constitution per cent, 1845. 348.
- BOND, J. A. Review of the toxicology of styrene. **CRC Critical Reviews in Toxicology**, Dortmund, Federal Republic of Germany, 1989.
- BRITANNICA, T. E. O. E. Styrene. **Encyclopedia Britannica**, 2020. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/styrene>>. Acesso em: 29 Abril 2022.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F. Alternative processes for the production of styrene. **Applied Catalysis A: General**, Bologna, Italy, p. 219-239, September 1995.
- CHEN, S.-S. Styrene. In: _____ **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. [S.l.]: John Wiley and Sons, v. 23, 2006. p. 1-35.
- CISION, N. P. Styrene Market Size to Reach USD 73.81 Billion in 2028 from USD 53.11 Billion in 2020, with polystyrene leading among the application segments: Reports and Data. **PR Newswire**, 2021. Disponível em: <<https://www.prnewswire.com/news-releases/styrene-market-size-to-reach-usd-73-81-billion-in-2028-from-usd-53-11-billion-in-2020--with-polystyrene-leading-among-the-application-segments-reports-and-data-301361729.html>>. Acesso em: 18 Maio 2022.
- COLEMAN, D. E.; MONTEGOMERY, D. C. A systematic approach to planning for a designed industrial experiment. **Technometrics**, Tempe, Arizona, v. 35, n. 1, 1993.
- COSTA, R. N. A. Viabilidades térmica, econômica e de materiais de um sistema solar de aquecimento de água a baixo custo para fins residenciais. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, Natal, p. 78, 2007.
- DIMIÁN, A. C.; BILDEA, C. S.; KISS, A. A. Styrene Manufacturing. In: DIMIÁN, A.; BILDEA, C.; KISS, A. **Applications in Design and Simulation of Sustainable Chemical Processes**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 443-481.
- EPA. **Integrated Risk Information System**. National Center for Environmental Assessment, Office of Research. Washington, DC. 2000.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. [S.l.]: [s.n.], 1999.
- JAMES, D. H.; CASTOR, W. M. Styrene. In: ULLMAN, F. **Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], 2011. p. 529-543.
- MATMATCH. Styrene: Properties, Processing and Applications. **Matmatch**, 2020. Disponível em: <<https://matmatch.com/learn/material/styrene>>. Acesso em: 30 Abril 2022.
- MCKEEN, L. W. Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers. Burlington, MA, Estados Unidos: Elsevier, v. 2, 2010.
- MILLER, R. R.; NEWHOOK, R.; POOLE, A. Styrene Production, Use, and Human Exposure. **Critical Reviews in Toxicology**, 1994. S1-S10.

REGISTRY, A. F. T. S. A. D. **Toxicological Profile for Ethylbenzene**. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA, p. 2. 2010.

RESEARCH AND CONSULTING, A. Styrene Market Size to Surpass US\$ 71,137Mn by 2028 | CAGR 4.3% Predicted By Acumen Research and Consulting. **Global Newswire**, 2022. Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/news-release/2022/01/11/2365230/0/en/Styrene-Market-Size-to-Surpass-US-71-137Mn-by-2028-CAGR-4-3-Predicted-By-Acumen-Research-and-Consulting.html>>. Acesso em: 29 Abril 2022.

SIGMA-ALDRICH. Styrene (stabilised) for synthesis. CAS 100-42-5, EC Number 202-851-5, chemical formula $C_6H_5CHCH_2$. **Merck Milipore**, 2021. Disponível em: <https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Styrene,MDA_CHEM-807679?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F>. Acesso em: 15 Abril 2022.

SIMON, E. Ueber den flüssigen Storax (Styrax liquidus). **Annalen der Chemie**, 1839. 265-277.

SNYDER, J. D.; SUBRANANIAM, B. A novel reverse flow strategy for ethylbenzene dehydrogenation in a packed-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, Lawrence, Kansas, Estados Unidos, p. 5585-5601, Setembro 1994.

APÊNDICES

APÊNDICE A – MODELO DO CÓDIGO USADO NA SIMULAÇÃO

É mostrado a seguir um exemplo do código utilizado nas simulações. As variáveis manipuladas no processo são a temperatura inicial, manipulada no código pela variável T0 nos dados de entrada, e a razão molar de vapor, chamada no código de Rveb.

```
clear
clc

function df=balanco(V, y)
    // Variáveis dependentes são vazões molares de cada
    componente [kmol/m³]
    Eb = y(1); Est = y(2); H2 = y(3); B = y(4); E = y(5);
    Tolu = y(6); M = y(7);
    // Última variável dependente é a temperatura [K]
    T = y(8);
    Ftotal = Eb + Est + H2 + B + E + Tolu + M + Fv0 // Vazão
    total, incluindo o vapor inerte
    // Escrevendo as pressões parciais para as equações
    cinéticas
    Peb = P*Eb/Ftotal;
    Pest = P*Est/Ftotal;
    Ph2 = P*H2/Ftotal;

    Kp = exp(b1+b2/T+b3*log(T)+b4*T^3+b5*T^2+b6*T); // Cste
    equilíbrio [atm]
    // Taxas de reação [kmol/(m³s)]
    r1 = rho*(1-phi)*exp(-0.08539-10925/T)*(Peb-Pest*Ph2/Kp);
    // Formação estireno reação 1
    r2 = rho*(1-phi)*exp(13.2392-25e3/T)*Peb;
    // Formação benzeno reação 2
    r3 = rho*(1-phi)*exp(0.2961-11e3/T)*Peb*Ph2;
    // Formação tolueno reação 3
    // Balanços de massa
    dEb = -(r1+r2+r3);
    dEst = r1;
    dH2 = r1-r3;
    dB = r2;
    dE = r2;
    dTolu = r3;
    dM = r3;
    // Balanço de energia, supondo meio reacional com
    capacidade térmica constante
    dT = (-r1*DH1 - r2*DH2 - r3*DH3)/(Feb0*ceb + Fv0*cv);
```

```

    df = [dEb dEst dH2 dB dE dTolu dM dT]';
endfunction

// Dados de entrada
// Propriedades físicas do reator/catalisador
D = 1; // Diâmetro do reator [m]
L = 10; // Comprimento do reator [m]
V = L*pi*D^2/4; // Volume do reator [m³]
P = 2.4; // Pressão [atm]
T0 = 880; // Temperatura na entrada [K]
rho = 2137; // Densidade da partícula do
catalisador [kg/m³]
phi = 0.4; // Porosidade do leito [-]
// Condições de alimentação
Feb0 = 3.44e-3; // Vazão molar etilbenzeno entrada
[kmol/m³]
Rveb = 12; // Razão molar vapor/etilbenzeno na
entrada [-]
Fv0 = Feb0*Rveb; // Vazão molar vapor [kmol/m³]
// Reações
// Parâmetros da cste equilíbrio
b1 = -17.34;
b2 = -1.302e-4;
b3 = 5.051;
b4 = -2.314e-10;
b5 = 1.302e-6;
b6 = -4.931e-3;
// Entalpias de reação [J/mol]
DH1 = 118e5; // Reação 1: etilbenzeno =
estireno + H2
DH2 = 1.052e5; // Reação 2: etilbenzeno = benzeno
+ etileno
DH3 = -53.9e4; // Reação 3: etilbenzeno + H2 =
tolueno + metano
// Reagentes
// Calores específicos [J/(kmol K)]
cm = 68e3; // Metano
ce = 90e3; // Etileno
cb = 201e3; // Benzeno
ct = 249e3; // Tolueno
cest = 273e3; // Estireno
ceb = 299e3; // Etilbenzeno
ch2 = 30e3; // Hidrogênio
cv = 40e3; // Vapor d'água

// Resolvendo o PVI de fato
y0 = [Feb0;0;0;0;0;0;0;T0]; // Vetor de condições
iniciais. Sequência: vazões molares
Eb,St,H2,B,E,Tolu,M,temperatura

```

```

V = 0:V/50:V; // Vetor de posição ao longo
do volume [m³]
y=ode(y0,0,V,balanco);
Eb = y(1,:); St = y(2,:); H2 = y(3,:); B = y(4,:); E =
y(5,:); Tolu = y(6,:); M = y(7,:); T = y(8,:);

// Gráficos
scf(1);clf
subplot(221)
plot(V,(Feb0-Eb)/Feb0,'-b',V,St/Feb0,'-k')
legend('Conversão de Etilbenzeno','Rendimento em
Estireno', 2)
xlabel('V (m³)')
subplot(222)
plot(V,T)
ylabel('T (K)')
xlabel('V (m³)')
subplot(212)
plot(V,St,V,H2,V,B,V,E,V,Tolu,V,M)
xlabel('V (m³)')
legend('Vazão de Estireno','Vazão de Hidrogênio',
'Vazão de Benzeno', 'Vazão de Etileno', 'Vazão de Tolueno',
'Vazão de Metano', 2)
ylabel('F (kmol/m³)')

```