

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por REGINALDO GUARDELLO
e aprovada em 15/01/88.
Município de ...

Diagramas de Fases de Temperaturas e
Otimização de Reatores Catalíticos - Trocadores
de Calor por Simulação Numérica

01/88

janeiro-88
Campinas-SP-Brasil

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Campinas
Área de Engenharia Química

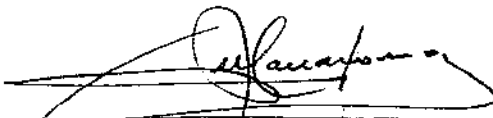
Diagramas de Fases de Temperaturas e
Otimização de Reatores Catalíticos-Trocadores de
Calor por Simulação Numérica

Aluno : Reginaldo Guirardello

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação
da Faculdade de Engenharia de Campinas-UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para a obtenção
do grau de Mestre em Engenharia Química.

Departamento de Processos Químicos

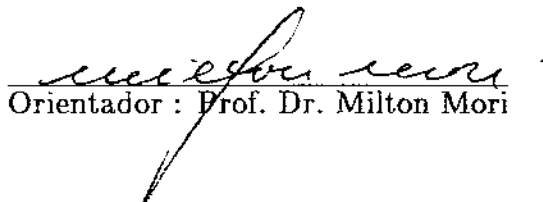
Aprovada por :



Prof. Dr. Jose Claudio Moura



Dr. Roberto D. Martinez Garcia



Orientador : Prof. Dr. Milton Mori

Campinas-SP-Brasil
janeiro-1988

Agradecimentos

Ao prof. Milton Mori pela orientação e auxílio prestados e , sobretudo , pela sua amizade.

Ao pessoal do Centro de Computação da Unicamp , ao Reynaldo pelo apoio na utilização do VAX e ao Luis E. Buzato e ao Cláudio S. da Rós de Carvalho pelo auxílio prestados no uso do sistema \LaTeX .

À minha irmã , Raquel , pela leitura e correção dos erros de ortografia.

Ao meu pai , Orlando , pela confecção dos desenhos.

A todos aqueles que indiretamente contribuíram para este trabalho.

Aos meus amigos.

Resumo

A presente tese trata da simulação numérica de um reator catalítico em leito fixo , com resfriamento externo em contra-corrente , para a oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. O trabalho utiliza os dados e as equações das taxas apresentados no trabalho de J.C. Moura [9].

Inicialmente , analisou-se os dados cinéticos de Moura através de diversos métodos de ajuste de curvas para verificar a validade do modelo proposto. O objetivo foi desenvolver o método da máxima verossimilhança na análise de dados cinéticos.

Em seguida , aplicou-se a simulação de reatores na construção de diagramas de fases de temperaturas. Esses diagramas de fases consistem em um gráfico onde se coloca a temperatura de entrada do fluido refrigerante t_1 na abscissa e a temperatura de entrada dos reagentes T_0 na ordenada , definindo-se uma região de operação segura para o reator catalítico , onde a conversão seja satisfatória sem a ocorrência de ignição. O objetivo foi desenvolver esse diagrama de fases como um método de auxílio no projeto de reatores catalíticos. A simulação utiliza o método dos elementos finitos aplicado a um modelo de reator homogêneo sem dispersão axial.

Com os resultados da simulação e dos diagramas de fases de temperaturas escolheu-se o conjunto de parâmetros mais importante no projeto do reator e realizou-se uma otimização dessas variáveis , com o objetivo de encontrar o conjunto de valores desses parâmetros que fornecesse a melhor produtividade.

Finalmente , através de simulação numérica , comparou-se o modelo homogêneo sem dispersão axial com o modelo heterogêneo sem dispersão axial e , de forma qualitativa , com o modelo homogêneo com dispersão axial.

Abstract

The present thesis discusses the numerical simulation of a fixed-bed catalytic reactor, with countercurrent heat exchange, for ethanol oxidation over an oxidized copper catalyst, using the data and the rate equations presented in Moura's work [9].

Initially, Moura's kinetic data are analyzed by means of different methods of curve fitting to verify the validity of the proposed model. The objective here is to develop the maximum likelihood method in the kinetic data analysis.

Secondly, the reactor simulation is applied to the temperature phase diagrams. These phase diagrams consist of a graphic where the coolant inlet temperature t_1 is in the abscissa and the reactants inlet temperature T_0 is in the ordinate, which define a safe operation region for the catalytic reaction. Our objective is to develop this phase diagram as an auxiliary method in the catalytic reactor projects. The simulation uses the finite element method applied to an homogeneous reactor model without axial dispersion.

The most important parameters in the reactor project have been selected from the simulation results and the temperature phase diagrams. An optimization has been carried out in the variables in order to find the values leading to the best productivity.

Finally, through numerical simulation, the homogeneous model without axial dispersion is first compared with the heterogeneous model without axial dispersion and, then, qualitatively with the homogeneous model with axial dispersion.

Nomenclatura

- a_j - parâmetro de uma função ; parâmetros do modelo do reator
- a_p - área superficial de catalisador por unidade de volume de catalisador
- a_v - área superficial de catalisador por unidade de volume de reator
- a'_v - área superficial externa de catalisador por unidade de volume de reator
- \hat{a}_j - estimativa de a_j
- A_i - parâmetros da equação de Moura
- \mathbf{A} - vetor dos parâmetros a_j
- c - custo total por unidade de massa de matéria-prima
- c_j - concentração molar de j
- c_T - concentração molar total
- c_{unit} - custo unitário por unidade de massa de produto
- C_F - custos fixos
- C_{MF} - custos de matéria-prima
- C_S - custos para separação e purificação do produto
- C_T - custos totais
- cp_j - capacidade calorífica por unidade de massa de fluido de troca térmica
- cp_r - capacidade calorífica por unidade de massa dos reagentes–produtos
- C_p - capacidade calorífica molar
- C_{p_i} - capacidade calorífica molar do composto i
- D_c - diâmetro da carcaça do trocador
- D - diâmetro interno dos tubos do reator
- D_o - diâmetro externo dos tubos do reator
- D_p - diâmetro das partículas de catalisador
- D_L - coeficiente de dispersão mássica axial
- D'_c - diâmetro equivalente para transferência de calor
- D'_p - diâmetro de partícula equivalente
- $D_{i,j}$ - difusividade do composto i no composto j
- $D_{j,r}$ - difusividade do composto j no meio reacional
- e - erro relativo : erro de truncamento
- E - função erro quadrático total
- \hat{E} - estimativa de E
- $E(x)$ - esperança matemática de uma variável aleatória X

E_j - energia de ativação da reação j
 $f(x)$ - função densidade de probabilidade
 f_i - funções quaisquer de $x^{(i)}$ e a_j ; valor de f no ponto i ; valor de f ponto nodal i
 $f^{(e_i)}$ - valor de f calculada no elemento e_i
 F - fluxo molar total; diferença entre t_1^{calc} e t_1^{dado}
 $F(P, N - P)$ - distribuição para teste de variâncias com P e $N - P$ graus de liberdade
 F_i - funções quaisquer das variáveis $x^{(i)}$ e dos parâmetros a_j ; valor de F no ponto i ; vazão molar do composto i
 F° - vazão molar total à entrada
 F_j° - vazão molar de j à entrada
 g_i - funções quaisquer de x ; valor de g no ponto nodal i
 g_{jk} - funções quaisquer de $x^{(i)}$
 G_f - velocidade mássica superficial do fluido de troca térmica
 G_r - velocidade mássica superficial dos reagentes-produtos
 h - comprimento do intervalo
 h_i - coeficiente de transferência de calor entre o meio reacional e a parede interna do tubo; comprimento do elemento e_i
 h_o - coeficiente de transferência de calor entre a parede externa do tubo e o fluido de troca térmica
 h_{oi} - coeficiente h_o corrigido para a área interna do tubo
 h_p - coeficiente de transferência de calor entre as paredes externa e interna do tubo
 h_s - coeficiente de transferência de calor entre o meio reacional e a superfície do catalisador
 h' - coeficiente de transferência de calor entre partículas adjacentes
 j_d - fator de Colburn para transferência de massa
 j_h - fator de Colburn para transferência de calor
 j_h'' - fator de Colburn para transferência de calor sem a correção da viscosidade da parede (Sieder-Tate)
 k - condutividade térmica
 k_f - condutividade térmica do fluido de troca térmica
 k_j - constante da taxa de reação j ; condutividade térmica do composto j
 k_{c_j} - coeficiente de transferência de massa do composto j entre o meio reacional e a superfície do catalisador (baseado na diferença de concentrações molares)
 k_{g_j} - coeficiente de transferência de massa do composto j entre o meio reacional e a superfície do catalisador (baseado na diferença de frações molares)
 k_r - condutividade térmica dos reagentes-produtos
 k_s - condutividade térmica do catalisador
 k_B - constante de Boltzmann
 k_L - condutividade térmica efetiva
 K_j - constante de equilíbrio da reação j ; coeficientes do método de Runge-Kutta
 KX_i - coeficientes de Runge-Kutta para a equação diferencial em x
 KT_i - coeficientes de Runge-Kutta para a equação diferencial em T
 Kt_i - coeficientes de Runge-Kutta para a equação diferencial em t
 L - comprimento total do reator tubular

$L(X_1, \dots, X_N; \theta)$ - função de verossimilhança
 \dot{m}_f - vazão mássica do fluido refrigerante
 M - número de relações ou funções F_j ; número de intervalos; número de elementos
 \dot{M}_r - vazão mássica dos reagentes-produtos
 MM - massa molecular
 N - número de pontos
 $N(\mu; \sigma^2)$ - distribuição normal com média μ e desvio padrão σ
 N_i - função moldada no ponto nodal i
 N_t - número de tubos do reator
 N_j - fluxo molar de j por unidade de área
 Nu - número de Nusselt
 P - número de parâmetros a_j ; pressão total
 P_j - pressão parcial do composto j
 P_0 - pressão padrão (1 atm)
 Pe - número de Peclet
 Pr - número de Prandtl
 q_i - valor de q no ponto nodal i
 Q - número de variáveis contínuas distintas $x^{(i)}$
 Q_f - vazão volumétrica de entrada do fluido de troca térmica
 Q_r - vazão volumétrica de entrada dos reagentes (em condições padrão)
 r - taxa de reação por unidade de massa de catalisador
 r_j - taxa de reação para o composto j (por unidade de massa de catalisador)
 $r_{(j)}$ - taxa de reação para a etapa j (por unidade de massa de catalisador)
 $r^{(j)}$ - taxa de reação para a reação global j (por unidade de massa de catalisador)
 R - constante universal dos gases; raio interno dos tubos do reator
 R_j - taxa de reação para o composto j (por unidade de área superficial de catalisador)
 Re - número de Reynolds
 Rm - razão molar ar-etanol à entrada
 s_p - superfície específica do catalisador (área superficial por unidade de massa de catalisador)
 s_p^e - superfície específica externa (área externa)
 s_p^t - superfície específica total (área total)
 s_{a_j} - estimativa do desvio padrão de a_j
 s^2 - estimativa da variância σ^2 no ajuste
 S - função auxiliar da função de verossimilhança
 \hat{S} - estimativa de S
 S^2 - estimativa da variância de uma variável aleatória X
 Sc - número de Schmidt
 Sh - número de Sherwood
 t - temperatura no fluido de troca térmica
 $t(N - P)$ - distribuição t de Student com $N - P$ graus de liberdade
 t_0 - temperatura de saída do fluido de troca térmica
 t_1 - temperatura de entrada do fluido de troca térmica

t_c - temperatura de entrada do fluido de troca térmica ($t_c = t_1$)
 t_p - temperatura da parede externa dos tubos do reator
 $t_0^{(1)}$ - valor inferior de t_0 no método da falsa posição
 $t_0^{(2)}$ - valor superior de t_0 no método da falsa posição
 $t_0^{(3)}$ - valor intermediário de t_0 no método da falsa posição
 t_1^e - valor de t_1 na linha de extinção
 t_1^i - valor de t_1 na linha de ignição
 T - temperatura ; temperatura no meio reacional
 T_0 - temperatura de entrada dos reagentes
 T_1 - temperatura de saída dos reagentes-produtos
 T_b - temperatura de ebulição no ponto normal (1 atm)
 T_c - temperatura de entrada dos reagentes ($T_c = T_0$)
 T_m - temperatura máxima dos reagentes-produtos
 T_p - temperatura da parede interna dos tubos do reator
 T_s - temperatura na superfície do catalisador
 T_0 - temperatura padrão (0 °C ou 25 °C , dependendo da situação)
 T_* - temperatura adimensional (potencial de Lennard-Jones)
 T_0^e - valor de T_0 na linha de extinção
 T_0^i - valor de T_0 na linha de ignição
 u_z - velocidade superficial dos reagentes-produtos na direção axial
 U - coeficiente global de troca térmica no reator-trocador
 V - matriz variância-covariância de A
 $V(x)$ - variância de uma variável aleatória X
 V_{jj} - elemento da linha j e coluna j de V
 W - inverso da variância ($1/\sigma^2$) ; massa de catalisador
 W_{x_i} - inverso da variância $\sigma_{x_i}^2$ ($W_{x_i} = 1/\sigma_{x_i}^2$)
 W_{y_i} - inverso da variância $\sigma_{y_i}^2$ ($W_{y_i} = 1/\sigma_{y_i}^2$)
 W/F^0 - massa de catalisador por fluxo total de entrada
 x - variável contínua
 x_0 - valor de x no ponto inicial
 x_i - valor a ajustar correspondente a X_i ; valor de x no ponto nodal i
 \hat{x}_i - estimativa de x_i
 $x^{(1)}$ - variáveis contínuas quaisquer (x, y, z, \dots)
 X - variável aleatória contínua ; conversão
 \bar{X} - estimativa da média de uma variável aleatória X
 X_c - conversão de entrada ($X_c = X_0 = 0$)
 X_i - valor experimental de X no ponto i
 $X_i^{(1)}$ - valor experimental de $x_i^{(1)}$
 y - variável contínua
 y_0 - valor de y no ponto inicial
 y_i - valor a ajustar correspondente a Y_i ; fração molar do composto i ; valor de y no ponto nodal i
 \hat{y}_i - estimativa de y_i

y_j^s - fração molar de j na superfície do catalisador
 y_j^e - fração molar do composto j à entrada
 Y_i - valor experimental de Y no ponto i
 z - variável contínua ; comprimento axial (adimensional) ao longo do eixo do reator ($z = Z/L$)
 z_c - posição da temperatura máxima do fluido de troca térmica
 z_i - valor de z no ponto i ; valor de z no ponto nodal i
 z_m - posição da temperatura máxima do reator
 Z - sítio ativo na superfície de um catalisador ; comprimento axial (dimensional) ao longo do eixo do reator
 Z - sítio ativo desocupado
 $Z.j$ - sítio ativo ocupado pelo composto j

Letras Gregas

α - complemento do nível de confiança ($1 - \alpha$) de um intervalo
 δ - número infinitesimal ; critério de convergência ; momento dipolar reduzido (potencial de Stockmayer)
 ΔH_R - entalpia de reação
 ϵ - desvio entre o valor experimental e o estimado (ajustado) ; número infinitesimal ; critério de convergência
 $\epsilon(x)$ - resíduo , no método dos elementos finitos , entre a equação diferencial calculada e a real
 ϵ_l - porosidade do leito
 ϵ_{x_i} - desvio $X_i - x_i$
 ϵ_{y_i} - desvio $Y_i - y_i$
 ϵ/k_B - parâmetro energético do potencial de Lennard-Jones
 θ - parâmetro de uma função densidade de probabilidade
 $\hat{\theta}$ - estimativa de θ
 θ_j - fração da superfície do catalisador ocupada por $Z.j$
 θ_v - fração da superfície do catalisador desocupada (Z)
 λ - multiplicador de Lagrange
 μ - média ou valor médio ; viscosidade
 μ_f - viscosidade do fluido de troca térmica
 μ_i - média da distribuição $X_i : N(\mu_i; \sigma_i^2)$; viscosidade do composto i
 μ_p - momento dipolar
 μ_r - viscosidade dos reagentes-produtos
 ν_i - coeficiente estequiométrico para o composto i
 $\nu_j^{(i)}$ - coeficiente estequiométrico do composto j na reação i
 π - 3.14159265358979 ...
 ρ - massa específica

ρ_f - massa específica do fluido de troca térmica
 ρ_p - massa específica das partículas de catalisador
 ρ_r - massa específica dos reagentes-produtos
 σ - desvio padrão ; diâmetro característico do potencial de Lennard-Jones ; emissividade térmica de um sólido
 σ_i - desvio padrão da distribuição $X_i : N(\mu_i; \sigma_i^2)$
 σ_{x_i} - desvio padrão da distribuição $X_i : N(x_i; \sigma_{x_i}^2)$
 σ_{y_i} - desvio padrão da distribuição $Y_i : N(y_i; \sigma_{y_i}^2)$
 ϕ - seletividade instantânea
 Φ - seletividade global
 Ψ - função auxiliar de c_{unit}
 ω - coeficiente de relaxação
 Ω_V - integral de colisão do potencial de Lennard-Jones para a viscosidade
 Ω_D - integral de colisão do potencial de Lennard-Jones para a difusividade

Conteúdo

Agradecimentos	1
Resumo	2
Abstract	3
Nomenclatura	4
Conteúdo	10
Lista de Figuras	13
Lista de Tabelas	14
1 Introdução	16
2 Métodos de Ajuste de Curvas	18
2.1 Conceitos de Estatística	18
2.2 Ajuste de Curvas	21
2.2.1 Modelos Matemáticos	21
2.2.2 Dados Experimentais	21
2.2.3 Princípio dos Métodos de Ajuste	21
2.3 Método dos Mínimos Quadrados	22
2.3.1 Definição	22
2.3.2 Cálculo das Estimativas dos Parâmetros	23
2.3.3 Cálculo dos Desvios Padrão dos Parâmetros	24
2.3.4 Intervalos de Confiança	24
2.4 Método dos Mínimos Quadrados Ponderado	24
2.4.1 Definição	24
2.4.2 Cálculo das Estimativas dos Parâmetros	25
2.4.3 Cálculo dos Desvios Padrão dos Parâmetros	26
2.4.4 Intervalos de Confiança	26
2.5 Método da Máxima Verossimilhança	26

2.5.1	Definição	26
2.5.2	Cálculo das Estimativas dos Parâmetros	29
2.5.3	Cálculo dos Desvios Padrão dos Parâmetros	32
2.5.4	Intervalos de Confiança	34
2.5.5	Aplicação Numérica	35
3	Cinética de Oxidação do Etanol a Acetaldeído	37
3.1	Reações Químicas Envolvidas	37
3.2	Equações das Taxas de Reação	38
3.3	Análise dos Dados Cinéticos	41
3.3.1	Modelo Matemático para Reator PFR Isotérmico	41
3.3.2	Dados Experimentais	45
3.3.3	Estimativas dos Parâmetros Obtidas por MOURA	45
3.3.4	Aplicação dos Métodos de Ajuste	47
3.3.5	Observações e Conclusões	49
4	Modelos Matemáticos para Reatores-Trocadores de Calor	52
4.1	Sistema de Reação	52
4.2	Modelos de Reatores	53
4.2.1	Modelo Homogêneo sem Dispersão Axial (PFR)	54
4.2.2	Modelo Heterogêneo sem Dispersão Axial	56
4.2.3	Modelo Homogêneo com Dispersão Axial	59
4.3	Equações da Taxa e Entalpia das Reações	60
4.3.1	Reações Estudadas	60
4.3.2	Equações da Taxa	61
4.3.3	Entalpia de Reação	61
4.3.4	Aplicação aos Modelos de Reatores	62
4.4	Correlações de Transferência	64
4.4.1	Correlações para o Cálculo de U	65
4.4.2	Correlações para o Cálculo de h_s e k_g	67
4.5	Propriedades Físicas	69
4.5.1	Propriedades Físicas dos Reagentes-Produtos [12]	69
4.5.2	Propriedades Físicas do Fluido de Troca Térmica [17]	74
4.5.3	Condutividade Térmica dos Tubos do Reator [18]	75
5	Métodos de Cálculo para Equações Diferenciais	76
5.1	Método de Runge-Kutta de 4 ^a Ordem	76
5.1.1	Definição	76
5.1.2	Aplicação à Simulação de Reatores	77
5.2	Método dos Elementos Finitos	80
5.2.1	Definição	80
5.2.2	Aplicação à Simulação de Reatores	84
5.2.3	Métodos para Resolução de Sistemas de Equações	86
5.3	Programa para Cálculo Numérico	87

6	Diagramas de Fases de Temperaturas para Reatores-Trocadores de Calor	91
6.1	Introdução	91
6.2	Resultados da Literatura [16]	93
6.2.1	Critérios para Construção de Diagramas de Fases	93
6.2.2	Análise dos Resultados	98
6.3	Construção de Diagramas de Fases	101
6.3.1	Critérios de Construção	101
6.3.2	Mapeamento com o Modelo Homogêneo	103
6.3.3	Observações e Conclusões	110
6.4	Simulação com o Modelo Homogêneo	113
6.4.1	Influência da Temperatura de Entrada do Refrigerante	113
6.4.2	Influência da Temperatura de Entrada dos Reagentes	113
6.4.3	Influência das Temperaturas de Entrada na Conversão Final	114
6.4.4	Influência do Comprimento do Reator	114
6.4.5	Influência da Vazão de Fluido Refrigerante	114
6.4.6	Influência da Razão Molar Ar-Etanol à Entrada	115
7	Simulação e Otimização	118
7.1	Otimização com o Modelo Homogêneo	118
7.2	Simulação com o Modelo Heterogêneo	136
7.3	Simulação com o Modelo de Dispersão Axial	138
7.3.1	Influência da Dispersão Axial de Massa	141
7.3.2	Influência da Dispersão Axial de Calor	141
8	Conclusão	143
A	Programa de Ajuste de Curvas pelo Método da Máxima Verossimilhança	144
B	Programa de Simulação de Reatores — Modelo Homogêneo sem Dispersão Axial	152
C	Programa de Simulação de Reatores — Modelo Heterogêneo sem Dispersão Axial	166
	Bibliografia	185

Lista de Figuras

2.1	Método dos Mínimos Quadrados	23
2.2	Método da Máxima Verossimilhança	29
4.1	Sistema de Reação	53
5.1	Método Modificado da Falsa Posição	79
5.2	Método dos Elementos Finitos	80
5.3	Discretização do Intervalo	81
6.1	Diagrama de Fases $T_0 \times t_1$	92
6.2	Perfil de Temperatura para o caso $T_0 \geq t_1$ sem ignição	94
6.3	Perfil de Temperatura para o caso $T_0 \geq t_1$ com ignição	95
6.4	Perfil de Temperatura para o caso $T_0 \geq t_1$ com ignição	95
6.5	Perfil de Temperatura para o caso $T_0 < t_1$ sem ignição	96
6.6	Perfil de Temperatura para o caso $T_0 < t_1$ com ignição	96
6.7	Influência da temperatura de entrada dos reagentes - T_0	100
6.8	Influência da temperatura de entrada do fluido refrigerante - t_1	100
6.9	Diagrama de Fases de Reatores-Trocadores de Calor — Reator I	104
6.10	Diagrama de Fases de Reatores-Trocadores de Calor — Reator II	105
6.11	Mapeamento para Construção do Diagrama de Fases	113

Lista de Tabelas

3.1	Temperatura = 300 °C — Pressão = 0.947 atm	45
3.2	Temperatura = 330 °C — Pressão = 0.947 atm	46
3.3	Temperatura = 360 °C — Pressão = 0.947 atm	46
3.4	Estimativas de A_j , k_j e K_3 (Moura)	47
3.5	Ajustes dos Parâmetros em Função da Temperatura (Moura)	48
3.6	Ajuste pelo Método dos Mínimos Quadrados	48
3.7	Ajuste pelo Método da Máxima Verossimilhança	49
3.8	Erros Relativos — Temperatura = 300 °C	49
3.9	Erros Relativos — Temperatura = 330 °C	50
3.10	Erros Relativos — Temperatura = 360 °C	50
4.1	Parâmetros para o Cálculo das Propriedades Físicas	73
5.1	Comparação entre os Métodos de Runge-Kutta e Elementos Finitos	87
6.1	Dados do Reator I	106
6.2	Dados do Reator II	106
6.3	Resultados da Simulação para o Diagrama de Fases - Reator I	107
6.4	Resultados da Simulação para o Diagrama de Fases - Reator I	108
6.5	Resultados da Simulação para o Diagrama de Fases - Reator II	109
6.6	Resultados da Simulação para o Diagrama de Fases - Reator II	111
6.7	Influência da Temperatura de Entrada do Refrigerante	116
6.8	Influência da Temperatura de Entrada dos Reagentes	116
6.9	Influência das Temperaturas de Entrada na Conversão Final	117
6.10	Influência do Comprimento do Reator	117
6.11	Influência da Vazão de Fluido Refrigerante - $t_1 = 300$ °C	117
6.12	Influência da Vazão de Fluido Refrigerante - $t_1 = 275$ °C	117
6.13	Influência da Razão Molar Ar-Etanol à Entrada	117
7.1	Diâmetros Reais de Tubos - Schedule 40	120
7.2	Dados do Reator A	122
7.3	Dados do Reator B	122
7.4	Dados do Reator C	123

7.5	Dados do Reator D	123
7.6	Resultados da Otimização - Reator A - $Rm = 19$	125
7.7	Resultados da Otimização - Reator A - $Rm = 9$	126
7.8	Resultados da Otimização - Reator A - $Rm = 4$	127
7.9	Resultados da Otimização - Reator B - $Rm = 19$	128
7.10	Resultados da Otimização - Reator B - $Rm = 9$	129
7.11	Resultados da Otimização - Reator B - $Rm = 4$	130
7.12	Resultados da Otimização - Reator C - $Rm = 19$	131
7.13	Resultados da Otimização - Reator C - $Rm = 9$	132
7.14	Resultados da Otimização - Reator C - $Rm = 4$	133
7.15	Resultados da Otimização - Reator D - $Rm = 19$	134
7.16	Resultados da Otimização - Reator D - $Rm = 9$	135
7.17	Resultados da Otimização - Reator D - $Rm = 4$	137
7.18	Influência das Variáveis Otimizadas em Ψ	137
7.19	Dados do Reator para Simulação com o Modelo Heterogêneo	139
7.20	Simulação com o Modelo Homogêneo	139
7.21	Simulação com o Modelo Heterogêneo Simplificado	140
7.22	Simulação com o Modelo Heterogêneo Completo	140

Capítulo 1

Introdução

O projeto de reatores não-catalíticos consiste na definição de características geométricas e de condições de operação adequadas que assegurem uma conversão e um rendimento economicamente viáveis a um determinado processo. O projeto de reatores catalíticos em leito fixo, aplicados a reações exotérmicas, requer, além desses requisitos comuns, a necessidade de se evitar a ocorrência de “pontos quentes”, ou seja, regiões de taxa de reação e gradientes de temperatura elevados, que acarretam a desativação e/ou destruição do catalisador.

O objetivo deste trabalho é aplicar técnicas de simulação por computador em modelos de reatores catalíticos tubulares em leito fixo como forma de se definir regiões seguras de temperaturas, sob determinadas condições de operação. Nesses modelos a troca térmica entre o conteúdo do reator e um fluido refrigerante é realizada por uma camisa (ou carcaça) que envolve o reator (ou feixes de reatores tubulares), sendo o fluxo em contra-corrente.

Através dessa simulação são construídos gráficos da temperatura de entrada dos reagentes versus a temperatura de entrada do fluido refrigerante, onde se definem três regiões:

- região de extinção, onde a conversão e o rendimento são desprezíveis.
- região de ignição, onde ocorre a presença de “pontos quentes”.
- região de operação, onde o reator é operado com conversão e rendimento convenientes, sem a presença de fortes gradientes de temperatura.

Além da construção desses gráficos, é desenvolvido também um estudo da influência de cada variável do processo e uma otimização para a determinação do melhor conjunto de variáveis (condições de operação) dentre todos aqueles possíveis na região de operação.

O modelo de reator utilizado na simulação é de um sistema unidimensional (axial), pseudo-homogêneo, com escoamento empistonado (sem dispersão axial) em regime permanente. Outros modelos foram testados, como o heterogêneo e o de escoamento com dispersão axial, para comparação com o modelo anterior.

A reação química estudada na simulação é a oxidação do etanol a acetaldeído (com reação secundária para CO_2) em fase gasosa, sobre catalisador de cobre oxidado (não-poroso), baseada na Tese de Doutorado de J.C. Moura [9]. Entretanto, a validade do método de simulação e otimização é geral e pode ser facilmente estendido a outras reações.

Moura [9], em seu trabalho, utilizou um modelo cinético tipo Temkin para interpretar os dados experimentais, determinando os parâmetros desse modelo (constantes da taxa) através de um alisamento gráfico dos dados e de um posterior ajuste de curvas pelo método dos mínimos quadrados. Com o objetivo de se obter estimativas mais confiáveis desses parâmetros (já que o alisamento gráfico é um processo empírico) foi estudado o Método da Máxima Verossimilhança, que permite incluir os erros experimentais no ajuste, e sua aplicação aos dados experimentais obtidos por Moura.

Assim sendo, no presente trabalho apresenta-se:

- um estudo do método da Máxima Verossimilhança para ajuste de curvas.
- uma aplicação desse método aos dados experimentais obtidos por Moura, utilizando seu modelo cinético.
- simulação da cinética de oxidação do etanol a acetaldeído em um reator pseudo-homogêneo, escoamento empistonado, sistema unidimensional, para construção de gráficos de fases de temperaturas e otimização.
- comparação do modelo anterior com modelos mais sofisticados (modelo heterogêneo, modelo com dispersão axial de calor e massa).

Capítulo 2

Métodos de Ajuste de Curvas

Os métodos de ajuste de curvas são fundamentais para a verificação da validade e a determinação dos parâmetros de um dado modelo matemático que se aplica à análise de dados experimentais.

São aqui analisados três métodos : mínimos quadrados , mínimos quadrados ponderado e máxima verossimilhança.

2.1 Conceitos de Estatística

Tanto a determinação dos parâmetros como a qualidade do ajuste é analisada em termos estatísticos , sendo portanto essencial ressaltar alguns conceitos estatísticos importantes.

- **Função Densidade de Probabilidade** – A função Densidade de Probabilidade de uma variável aleatória contínua X é uma função $f(x)$ que satisfaz as seguintes condições:

$$f(x) \geq 0, \forall x \in \mathbb{R} \quad (2.1)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1 . \quad (2.2)$$

A probabilidade da variável aleatória X estar em um intervalo (a,b) é dada por :

$$p(a < x < b) = \int_a^b f(x) dx . \quad (2.3)$$

- **Esperança Matemática** – Denomina-se Esperança Matemática (ou Média ou Valor Médio ou Valor Esperado) de uma variável aleatória X ao número :

$$\mu = E(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx . \quad (2.4)$$

- Variância - Denomina-se Variância de uma variável aleatória X ao número :

$$\sigma^2 = V(x) = E[(x - E(x))^2] = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^2 f(x) dx . \quad (2.5)$$

- Desvio Padrão - A raiz quadrada da variância de uma variável aleatória X , tomada com o sinal positivo, é denominada Desvio Padrão de X .
- Distribuição Normal - Diz-se que uma variável aleatória X tem distribuição Normal quando sua função densidade de probabilidade é dada por :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad -\infty < x < +\infty, \quad (2.6)$$

onde $-\infty < \mu < +\infty$ e $\sigma > 0$.

A distribuição Normal possui média igual a μ e desvio padrão igual a σ . Se uma variável aleatória X tem distribuição Normal, então usa-se a notação $X : N(\mu; \sigma^2)$.

- Amostragem - A determinação exata das características (parâmetros) de uma certa população só é possível observando-se toda essa população. Sendo este procedimento impraticável em muitas situações (custo, tempo, destruição das amostras na análise), procura-se determinar estimativas desses parâmetros através da análise de apenas uma parte (representativa) da população, ou seja, de uma amostra.
- Estimador - É uma função das variáveis aleatórias que será utilizada para estimar algum parâmetro desconhecido.
- Estimativa - É um valor particular assumido pelo estimador.
- Estimador Não-Viciado - O estimador $\hat{\theta}$ de um parâmetro θ é chamado não-viciado para θ se $E(\hat{\theta}) = \theta$. Define-se o vício de $\hat{\theta}$ por $E(\hat{\theta} - \theta)$.

Exemplos de estimadores não-viciados para a média e a variância de uma amostra são :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (2.7)$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} . \quad (2.8)$$

- Melhor Estimador - O melhor estimador de um parâmetro θ é aquele que é não-viciado e possui a menor variância dentre todos os estimadores não-viciados para θ .
- Função de Verossimilhança - Seja X_1, \dots, X_N uma amostra aleatória da variável aleatória X e $f(X_1; \theta), \dots, f(X_N; \theta)$ as funções distribuição de probabilidade dessas

variáveis. Define-se a Função de Verossimilhança como a seguinte função da amostra e de θ :

$$L(X_1, \dots, X_N; \theta) = f(X_1; \theta) \cdots f(X_N; \theta) = \prod_{i=1}^N f(X_i; \theta). \quad (2.9)$$

Para uma determinada amostra a Função de Verossimilhança será dada como uma função apenas de θ .

Se a função distribuição de probabilidades de X_i for uma distribuição Normal, $X_i : N(\mu_i; \sigma_i^2)$, então a função de Verossimilhança será :

$$L(X_1, \dots, X_N; \theta) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^N \cdot \frac{1}{\prod_{i=1}^N \sigma_i} \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{(X_i - \mu_i)^2}{\sigma_i^2}}. \quad (2.10)$$

- Estimador de Máxima Verossimilhança - O estimador $\hat{\theta}$ é um estimador de Máxima Verossimilhança de θ se :

$$L(X_1, \dots, X_N; \hat{\theta}) = \max\{L(X_1, \dots, X_N; \theta), \forall \theta\}. \quad (2.11)$$

Para uma amostra particular trata-se de determinar o máximo de uma função de θ .

Pelo método da máxima verossimilhança escolhe-se como estimador aquele valor de θ que maximiza a probabilidade de se obter a amostra observada.

- Estimação por Intervalo - A estimação por intervalo para um dado parâmetro θ desconhecido é usualmente denominada Intervalo de Confiança para θ .

Quando se utiliza, para estimar θ , um estimador por ponto (como os definidos anteriormente), raramente o seu valor coincide com o do parâmetro. Uma maneira de se contornar esse problema é obter um intervalo estimador, que deve ser sempre função do estimador por ponto do parâmetro θ .

O intervalo de confiança é definido de tal forma que a probabilidade deste conter o parâmetro θ seja de $1 - \alpha$. Essa probabilidade de $1 - \alpha$ é chamada de nível de confiança do intervalo para o parâmetro θ .

Na determinação de vários parâmetros, além dos intervalos de confiança individuais, pode ser definida uma região de confiança, com dimensão igual ao número de parâmetros ajustados. A vantagem da região de confiança é a de mostrar a inter-dependência entre os parâmetros estimados.

Os métodos de ajuste de curvas são nada mais que estimadores dos parâmetros que se quer ajustar. A verificação do melhor modelo (melhor curva) será dada pela comparação dos desvios padrão dos parâmetros estimados. A escolha do método de ajuste (mínimos quadrados, mínimos quadrados ponderado, máxima verossimilhança) dependerá do conhecimento das funções distribuição de erros das variáveis experimentais.

2.2 Ajuste de Curvas

2.2.1 Modelos Matemáticos

O estudo de um problema físico usualmente envolve a formulação de um modelo matemático que consiste de uma ou mais relações (funções) entre duas ou mais variáveis experimentais e um ou mais parâmetros característicos.

Supondo que se tenha M relações F_k , Q variáveis $x_i^{(l)}$ e P parâmetros a_j , onde $Q > M$, o modelo matemático, na sua forma mais geral, será dado por:

$$F_k(x^{(1)}, \dots, x^{(Q)}; a_1, \dots, a_P) = 0, \quad k = 1, \dots, M. \quad (2.12)$$

Em muitos casos, M dessas variáveis (chamadas independentes) podem ser colocadas em evidência como funções das demais variáveis, da seguinte forma:

$$x^{(Q-M+k)} = f_k(x^{(1)}, \dots, x^{(Q-M)}; a_1, \dots, a_P), \quad k = 1, \dots, M. \quad (2.13)$$

Quando expresso na forma da equação 2.12 o modelo é chamado de implícito e quando na forma da equação 2.13 de explícito.

No caso dos modelos explícitos, estes serão chamados lineares em relação aos parâmetros quando puderem ser expressos da seguinte forma:

$$x^{(Q-M+k)} = \sum_{j=1}^P a_j \cdot g_{kj}(x^{(1)}, \dots, x^{(Q-M)}), \quad k = 1, \dots, M, \quad (2.14)$$

onde g_{kj} são funções quaisquer, independentes entre si, das variáveis $x^{(1)}, \dots, x^{(Q-M)}$. Em caso contrário, o modelo será não-linear em relação aos parâmetros.

2.2.2 Dados Experimentais

Em uma coleta de dados experimentais (amostragem), são obtidos N pontos, cada um composto por um conjunto de Q variáveis $(X_i^{(1)}, \dots, X_i^{(Q)})$, $i = 1, \dots, N$.

Em geral, admite-se que essas variáveis estejam sujeitas a erros experimentais dados por uma distribuição gaussiana (Normal).

Sendo $x_i^{(l)}$ os valores médios dessas distribuições e definindo-se os desvios por $\epsilon_i^{(l)} = X_i^{(l)} - x_i^{(l)}$, tem-se as distribuições Normais $X_i^{(l)} : N(x_i^{(l)}; \sigma_i^{(l)2})$ e $\epsilon_i^{(l)} : N(0; \sigma_i^{(l)2})$.

2.2.3 Princípio dos Métodos de Ajuste

O objetivo dos métodos de ajuste, quando aplicados a um modelo proposto, é encontrar estimativas dos parâmetros a_j e dos valores médios $x_i^{(l)}$, minimizando os desvios $\epsilon_i^{(l)}$.

Para simplificação, nas seções seguintes em que se apresentam os métodos de ajuste, considera-se o caso de um modelo envolvendo 2 variáveis $x^{(1)} = x$ e $x^{(2)} = y$ ($Q = 2$), sujeitas a 1 restrição ou função ($M = 1$). Entretanto, o princípio é válido para o caso geral.

Os dados experimentais consistem em um conjunto de N pontos (X_i, Y_i) . Os desvios são dados por $\epsilon_{x_i} = X_i - x_i$ e $\epsilon_{y_i} = Y_i - y_i$.

O método dos mínimos quadrados assume que os desvios padrão das variáveis X_i são todos nulos, ou seja, $\epsilon_{x_i} : N(0; 0)$, enquanto que os desvios padrão das variáveis Y_i são diferentes de zero e todos iguais, ou seja, $\epsilon_{y_i} : N(0; \sigma^2)$. Conseqüentemente, $x_i = X_i$ ou $\epsilon_{x_i} = 0$, e o ajuste é feito em relação aos desvios ϵ_{y_i} . O princípio do método baseia-se em uma minimização, em relação aos parâmetros a_j , da soma dos quadrados de todos os desvios ϵ_{y_i} , $\sum_{i=1}^N \epsilon_{y_i}^2$.

O método dos mínimos quadrados ponderado é uma generalização do método dos mínimos quadrados [8] e assume que os desvios padrão das variáveis X_i são todos nulos, ou seja, $\epsilon_{x_i} : N(0; 0)$, enquanto os desvios padrão das variáveis Y_i são todos diferentes de zero e diferentes entre si, ou seja, $\epsilon_{y_i} : N(0; \sigma_{y_i}^2)$. Analogamente, $x_i = X_i$ e o ajuste é feito em relação aos desvios ϵ_{y_i} . O princípio do método baseia-se em uma minimização, em relação aos parâmetros a_j , da soma dos quadrados ponderados de todos os desvios ϵ_{y_i} , $\sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot \epsilon_{y_i}^2$, onde $W_{y_i} = 1/\sigma_{y_i}^2$.

O método da máxima verossimilhança assume que os desvios padrão das variáveis X_i e Y_i são todos diferentes de zero e diferentes entre si, ou seja, $\epsilon_{x_i} : N(0; \sigma_{x_i}^2)$ e $\epsilon_{y_i} : N(0; \sigma_{y_i}^2)$. O princípio do método baseia-se em uma maximização da função de verossimilhança dada pela equação 2.47 em relação aos parâmetros a_j , estando os pontos a ser ajustados (x_i, y_i) relacionados por $F(x_i, y_i; a_1, \dots, a_P) = 0$.

O método da máxima verossimilhança engloba os demais como casos particulares.

2.3 Método dos Mínimos Quadrados

2.3.1 Definição

Dado um conjunto de N pontos experimentais (X_i, Y_i) e um modelo do tipo $y = f(x; a_1, \dots, a_P)$ que se supõe representar o conjunto de dados, o objetivo do método é determinar os parâmetros a_j do modelo. Supondo-se que a variável X seja isenta de erros e todo o erro experimental esteja em Y , define-se a função E por :

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^N (Y_i - y_i)^2, \quad (2.15)$$

onde :

$$y_i = f(x_i; a_1, \dots, a_P), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.16)$$

$$x_i = X_i, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.17)$$

O ajuste é feito pela minimização da equação 2.15 em relação aos parâmetros a_j :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_j} \right) = -2 \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i - y_i) \cdot \left(\frac{\partial f_i}{\partial a_j} \right) = 0, \quad j = 1, \dots, P, \quad (2.18)$$

onde $N > P$.

Uma interpretação gráfica do ajuste é dada pela figura 2.1.

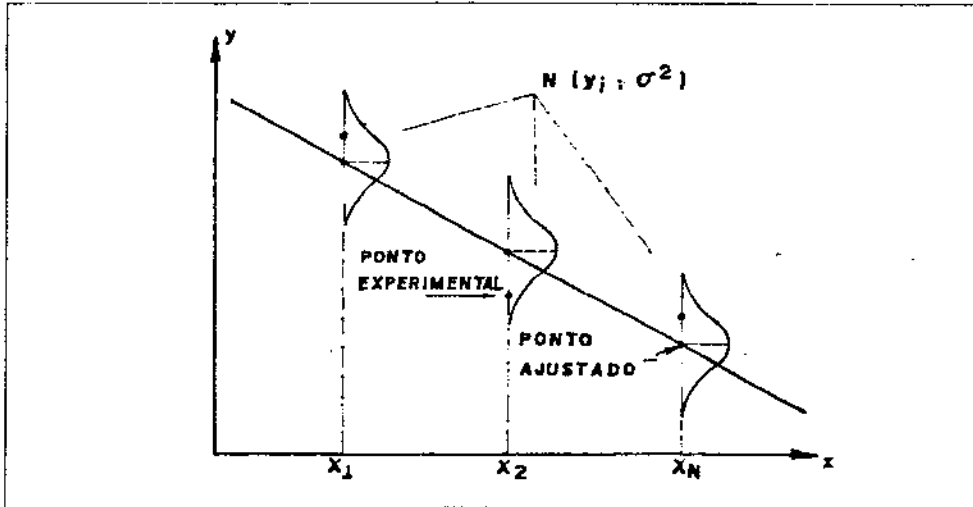


Figura 2.1: Método dos Mínimos Quadrados

2.3.2 Cálculo das Estimativas dos Parâmetros

A solução do sistema de equações 2.18 é a estimativa \hat{a}_j dos parâmetros a_j do modelo. No caso de um modelo linear o sistema de equações 2.18 torna-se :

$$\sum_{i=1}^N [Y_i - \sum_{k=1}^P \hat{a}_k \cdot g_k(X_i)] \cdot g_j(X_i) = 0, \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.19)$$

Definindo-se as matrizes :

$$R_{jk} = \sum_{i=1}^N g_j(X_i) \cdot g_k(X_i) \quad (2.20)$$

$$\hat{A}_k = \hat{a}_k \quad (2.21)$$

$$B_j = \sum_{i=1}^N Y_i \cdot g_j(X_i) \quad (2.22)$$

o sistema de equações 2.19 torna-se :

$$\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{A}} = \mathbf{B} \quad (2.23)$$

e as estimativas são dadas por :

$$\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.24)$$

No caso de modelos lineares , o estimador $\hat{\mathbf{A}}$ dado pela equação 2.24 é um estimador não-viciado dos parâmetros \mathbf{A} .

2.3.3 Cálculo dos Desvios Padrão dos Parâmetros

A matriz de variância-covariância do vetor \mathbf{A} , estimado pela equação 2.24, é dada por:

$$\mathbf{V} = \mathbf{R}^{-1} \cdot \sigma^2. \quad (2.25)$$

No caso de σ^2 ser desconhecido, pode ser estimado por:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{y}_i)^2}{N - P} = \frac{\hat{E}}{N - P}, \quad (2.26)$$

onde os valores de \hat{y}_i são os valores estimados para y_i após o ajuste. Se o modelo for válido, então $E(s^2) = \sigma^2$. Em caso contrário $E(s^2) > \sigma^2$.

As estimativas das variâncias dos parâmetros são dadas pelos elementos da diagonal de \mathbf{V} , e as estimativas dos desvios padrão por:

$$s_{a_j} = \sqrt{\mathbf{V}_{jj}}. \quad (2.27)$$

2.3.4 Intervalos de Confiança

Intervalos de confiança individuais para os parâmetros a_j , com nível de confiança de $(1 - \alpha) \cdot 100\%$, são dados por:

$$\hat{a}_j - t(N - P, 1 - \alpha/2) \cdot s_{a_j} \leq a_j \leq \hat{a}_j + t(N - P, 1 - \alpha/2) \cdot s_{a_j}, \quad j = 1, \dots, P \quad (2.28)$$

onde $t(N - P, 1 - \alpha/2)$ é o ponto da distribuição t de Student para $(1 - \alpha/2) \cdot 100\%$ de confiança com $N - P$ graus de liberdade.

A região de confiança (dimensão P) para os parâmetros é dada por:

$$(\mathbf{A} - \hat{\mathbf{A}})^t \cdot \mathbf{R} \cdot (\mathbf{A} - \hat{\mathbf{A}}) \leq P \cdot s^2 \cdot F(P, N - P, 1 - \alpha), \quad (2.29)$$

onde $F(P, N - P, 1 - \alpha)$ é o ponto da distribuição $F(P, N - P)$ para teste de variâncias com nível de confiança de $(1 - \alpha) \cdot 100\%$ e com graus de liberdade P e $N - P$.

2.4 Método dos Mínimos Quadrados Ponderado

2.4.1 Definição

Dado um conjunto de N pontos experimentais (X_i, Y_i) e um modelo do tipo $y = f(x; a_1, \dots, a_P)$ que se supõe representar o conjunto de dados, o objetivo do método é determinar os parâmetros a_j do modelo. Supondo-se que a variável X seja isenta de erros e todo o erro experimental esteja em Y , sendo a cada ponto Y_i atribuído um desvio padrão σ_{y_i} , define-se a função E por:

$$E = \sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot \epsilon_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot (Y_i - y_i)^2, \quad (2.30)$$

onde :

$$W_{y_i} = \frac{1}{\sigma_{y_i}^2}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.31)$$

$$y_i = f(x_i; a_1, \dots, a_P), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.32)$$

$$x_i = X_i, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.33)$$

O ajuste é feito pela minimização da equação 2.30 em relação aos parâmetros a_j :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_j} \right) = -2 \cdot \sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot (Y_i - y_i) \cdot \left(\frac{\partial f_i}{\partial a_j} \right) = 0, \quad j = 1, \dots, P, \quad (2.34)$$

onde $N > P$.

O método dos mínimos quadrados ponderado é uma generalização do método dos mínimos quadrados. A dedução do método pode ser encontrada na referência [8] pag. 108.

2.4.2 Cálculo das Estimativas dos Parâmetros

A solução do sistema de equações 2.34 é a estimativa \hat{a}_j dos parâmetros a_j do modelo. No caso de um modelo linear, o sistema de equações 2.34 torna-se :

$$\sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot [Y_i - \sum_{k=1}^P \hat{a}_k \cdot g_k(X_i)] \cdot g_j(X_i) = 0, \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.35)$$

Definindo-se as matrizes :

$$R_{jk} = \sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot g_j(X_i) \cdot g_k(X_i) \quad (2.36)$$

$$\hat{A}_k = \hat{a}_k \quad (2.37)$$

$$B_j = \sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot Y_i \cdot g_j(X_i) \quad (2.38)$$

o sistema de equações 2.35 torna-se :

$$\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{A}} = \mathbf{B} \quad (2.39)$$

e as estimativas são dadas por :

$$\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{B} \quad (2.40)$$

No caso de modelos lineares, o estimador $\hat{\mathbf{A}}$ dado pela equação 2.40 é um estimador não-viciado dos parâmetros \mathbf{A} .

2.4.3 Cálculo dos Desvios Padrão dos Parâmetros

A matriz de variância-covariância do vetor \mathbf{A} , estimado pela equação 2.40, é dada por :

$$\mathbf{V} = \mathbf{R}^{-1} . \quad (2.41)$$

No caso de não se conhecer os valores exatos de cada variância $\sigma_{y_i}^2$, mas somente seus valores relativos (que são usados no cálculo de W_{y_i}), a equação 2.41 é multiplicada pela estimativa de σ^2 , dada por :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot (Y_i - \hat{y}_i)^2}{N - P} = \frac{\hat{E}}{N - P} , \quad (2.42)$$

onde os valores de \hat{y}_i são os valores estimados para y_i após o ajuste.

Nesse caso, a equação 2.41 torna-se :

$$\mathbf{V} = \mathbf{R}^{-1} \cdot s^2 . \quad (2.43)$$

As estimativas das variâncias dos parâmetros são dadas pelos elementos da diagonal de \mathbf{V} , e as estimativas dos desvios padrão por :

$$s_{a_j} = \sqrt{V_{jj}} . \quad (2.44)$$

2.4.4 Intervalos de Confiança

Intervalos de confiança individuais para os parâmetros a_j , com nível de confiança de $(1 - \alpha) \cdot 100\%$, são dados por :

$$\hat{a}_j - t(N - P, 1 - \alpha/2) \cdot s_{a_j} \leq a_j \leq \hat{a}_j + t(N - P, 1 - \alpha/2) \cdot s_{a_j} , \quad j = 1, \dots, P \quad (2.45)$$

onde $t(N - P, 1 - \alpha/2)$ é o ponto da distribuição t de Student para $(1 - \alpha/2) \cdot 100\%$ de confiança com $N - P$ graus de liberdade.

A região de confiança (dimensão P) para os parâmetros é dada por :

$$(\mathbf{A} - \hat{\mathbf{A}})^t \cdot \mathbf{V}^{-1} \cdot (\mathbf{A} - \hat{\mathbf{A}}) \leq P \cdot F(P, N - P, 1 - \alpha) , \quad (2.46)$$

onde $F(P, N - P, 1 - \alpha)$ é o ponto da distribuição $F(P, N - P)$ para teste de variâncias com nível de confiança de $(1 - \alpha) \cdot 100\%$ e com graus de liberdade P e $N - P$.

2.5 Método da Máxima Verossimilhança

2.5.1 Definição

Dado um conjunto de N pontos experimentais (X_i, Y_i) , com erros sujeitos a distribuições Normais com desvios padrão (σ_x, σ_y) , e um modelo do tipo $F(x, y; a_1, \dots, a_P) = 0$, que se supõe representar o conjunto de dados, o objetivo do método é determinar os parâmetros a_j do modelo.

O ajuste é feito pela maximização, em relação aos parâmetros a_j e aos valores médios x_i e y_i , da função de verossimilhança dada por :

$$L = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^{2N}} \cdot \frac{1}{\prod_{i=1}^N \sigma_{x_i} \sigma_{y_i}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(X_i - x_i)^2}{\sigma_{x_i}^2} + \frac{(Y_i - y_i)^2}{\sigma_{y_i}^2} \right]}, \quad (2.47)$$

onde :

$$F(x_i, y_i; a_1, \dots, a_P) = 0, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.48)$$

A maximização da equação 2.47 corresponde à minimização da função S [7,8] dada por :

$$S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [W_{x_i} \cdot (X_i - x_i)^2 + W_{y_i} \cdot (Y_i - y_i)^2], \quad (2.49)$$

onde :

$$W_{x_i} = \frac{1}{\sigma_{x_i}^2}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.50)$$

$$W_{y_i} = \frac{1}{\sigma_{y_i}^2}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.51)$$

$$F(x_i, y_i; a_1, \dots, a_P) = 0, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.52)$$

A minimização da função S , sujeita às N restrições $F(x_i, y_i; a_1, \dots, a_P) = 0$, requer o uso de multiplicadores de Lagrange λ_i [5] :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right) + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_i} \right) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.53)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y_i} \right) + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial y_i} \right) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.54)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_j} \right) + \sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial a_j} \right) = 0, \quad j = 1, \dots, P \quad (2.55)$$

$$F(x_i, y_i; a_1, \dots, a_P) = 0, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.56)$$

Sendo S independente (de forma explícita) dos parâmetros a_j ($(\frac{\partial S}{\partial a_j}) = 0$) e considerando que cada ponto (x_i, y_i) é independente dos demais ($(\frac{\partial F_i}{\partial x_j}) = 0$ e $(\frac{\partial F_i}{\partial y_j}) = 0$ para $i \neq j$), o sistema de equações 2.53 - 2.56 torna-se :

$$-W_{x_i} \cdot (X_i - x_i) + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_i} \right) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.57)$$

$$-W_{y_i} \cdot (Y_i - y_i) + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial y_i} \right) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.58)$$

$$F(x_i, y_i; a_1, \dots, a_P) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.59)$$

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial a_j} \right) = 0, \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.60)$$

O sistema de equações 2.57 - 2.60 pode ser colocado em forma matricial compacta, através da definição das seguintes matrizes :

$$\Sigma_X = \begin{bmatrix} \sigma_{x_1}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \sigma_{x_N}^2 \end{bmatrix} \quad \Sigma_Y = \begin{bmatrix} \sigma_{y_1}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \sigma_{y_N}^2 \end{bmatrix} \quad (2.61)$$

$$\epsilon_X = \begin{bmatrix} X_1 - x_1 \\ \vdots \\ X_N - x_N \end{bmatrix} \quad \epsilon_Y = \begin{bmatrix} Y_1 - y_1 \\ \vdots \\ Y_N - y_N \end{bmatrix} \quad \Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_N \end{bmatrix} \quad F = \begin{bmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_N \end{bmatrix} \quad (2.62)$$

$$F_X = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F_1}{\partial x_1} \right) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \left(\frac{\partial F_N}{\partial x_N} \right) \end{bmatrix} \quad F_Y = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F_1}{\partial y_1} \right) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \left(\frac{\partial F_N}{\partial y_N} \right) \end{bmatrix} \quad (2.63)$$

$$F_a = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F_1}{\partial a_1} \right) & \dots & \left(\frac{\partial F_1}{\partial a_P} \right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial F_N}{\partial a_1} \right) & \dots & \left(\frac{\partial F_N}{\partial a_P} \right) \end{bmatrix} \quad (2.64)$$

obtendo-se¹ :

$$-\Sigma_X^{-1} \cdot \epsilon_X + F_X^t \cdot \Lambda = 0 \quad (2.65)$$

$$-\Sigma_Y^{-1} \cdot \epsilon_Y + F_Y^t \cdot \Lambda = 0 \quad (2.66)$$

$$F = 0 \quad (2.67)$$

$$F_a^t \cdot \Lambda = 0. \quad (2.68)$$

No caso de ser possível colocar o modelo na forma explícita, $F(x, y; a_1, \dots, a_P) = y - f(x; a_1, \dots, a_P) = 0$, o sistema de equações 2.57 - 2.60 torna-se :

$$-W_{x_i} \cdot (X_i - x_i) - \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_i} \right) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.69)$$

$$-W_{y_i} \cdot (Y_i - y_i) + \lambda_i = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.70)$$

$$y_i = f(x_i; a_1, \dots, a_P), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.71)$$

$$-\sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial f_i}{\partial a_j} \right) = 0, \quad j = 1, \dots, P \quad (2.72)$$

¹ Observação : $\Sigma_X^t = \Sigma_X$, $\Sigma_Y^t = \Sigma_Y$, $F_X^t = F_X$ e $F_Y^t = F_Y$.

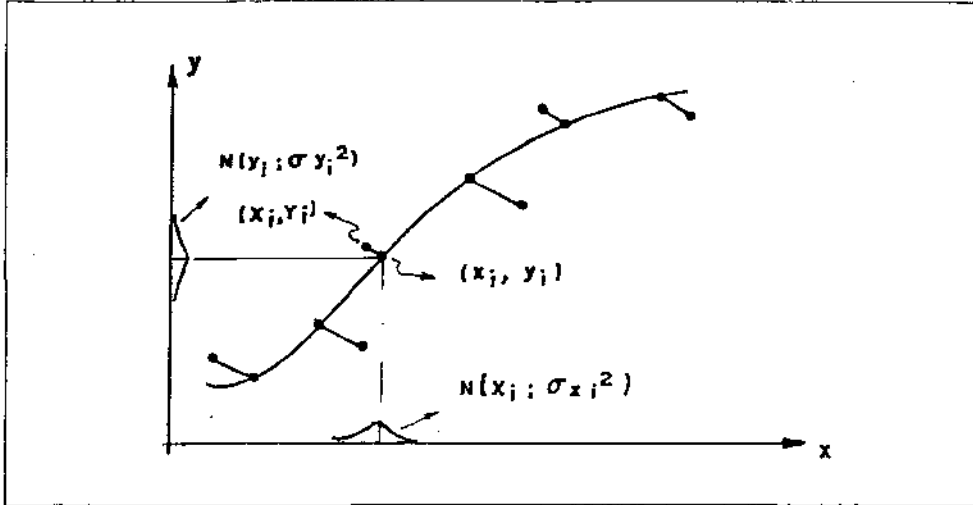


Figura 2.2: Método da Máxima Verossimilhança

e que pode ser rearranjado para :

$$\lambda_i = W_{y_i} \cdot (Y_i - y_i), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.73)$$

$$W_{x_i} \cdot (X_i - x_i) + W_{y_i} \cdot (Y_i - y_i) \cdot \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_i}\right) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.74)$$

$$y_i = f(x_i; a_1, \dots, a_P), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.75)$$

$$-\sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot (Y_i - y_i) \cdot \left(\frac{\partial f_i}{\partial a_j}\right) = 0, \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.76)$$

O método da máxima verossimilhança engloba os anteriores como casos particulares. No caso de todos os $\sigma_{x_i} = 0$, obtém-se o método dos mínimos quadrados ponderado, e se todos os $\sigma_{y_i} = \sigma$ obtém-se o método dos mínimos quadrados.

Uma interpretação gráfica do ajuste é dada pela figura 2.2.

2.5.2 Cálculo das Estimativas dos Parâmetros

O cálculo das estimativas dos parâmetros pelo método da máxima verossimilhança, no caso geral em que todos os desvios padrão σ_{x_i} e σ_{y_i} são diferentes de zero, é sempre não-linear, mesmo que o modelo matemático seja explícito e linear em relação aos parâmetros. Por exemplo, em um caso simples como $y = ax + b$ tem-se :

$$x_i = \frac{W_{x_i} \cdot X_i + W_{y_i} \cdot a \cdot (Y_i - b)}{W_{x_i} + W_{y_i} \cdot a^2}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.77)$$

$$y_i = \frac{W_{x_i} \cdot (a \cdot X_i + b) + W_{y_i} \cdot a^2 \cdot Y_i}{W_{x_i} + W_{y_i} \cdot a^2}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.78)$$

e o cálculo das estimativas dos parâmetros é dado pelo sistema não-linear :

$$\sum_{i=1}^N \frac{W_{x_i} \cdot W_{y_i} \cdot (Y_i - a \cdot X_i - b)}{W_{x_i} + W_{y_i} \cdot a^2} = 0 \quad (2.79)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{W_{x_i} \cdot W_{y_i} \cdot (Y_i - a \cdot X_i - b) \cdot (W_{x_i} \cdot X_i + W_{y_i} \cdot a \cdot (Y_i - b))}{(W_{x_i} + W_{y_i} \cdot a^2)^2} = 0. \quad (2.80)$$

Dessa forma , a solução do problema , em qualquer tipo de modelo , envolve um método iterativo. A resolução do sistema de equações 2.65 - 2.68 , pelo método de Newton-Raphson , é dada por :

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} -\Sigma_{\mathbf{x}}^{-1} \cdot \epsilon_{\mathbf{x}} + \mathbf{F}_{\mathbf{x}}^t \cdot \mathbf{A} \\ -\Sigma_{\mathbf{y}}^{-1} \cdot \epsilon_{\mathbf{y}} + \mathbf{F}_{\mathbf{y}}^t \cdot \mathbf{A} \\ \mathbf{F} \\ \mathbf{F} \mathbf{a}^t \cdot \mathbf{A} \end{bmatrix} \quad \Delta \zeta = \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{x} \\ \Delta \mathbf{y} \\ \Delta \mathbf{A} \\ \Delta \mathbf{A} \end{bmatrix} \quad (2.81)$$

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \Sigma_{\mathbf{x}}^{-1} + \Delta \mathbf{F}_{\mathbf{x}\mathbf{x}} & \Delta \mathbf{F}_{\mathbf{x}\mathbf{y}} & \mathbf{F}_{\mathbf{x}}^t & \Delta \mathbf{F}_{\mathbf{x}\mathbf{a}} \\ \Delta \mathbf{F}_{\mathbf{x}\mathbf{y}}^t & \Sigma_{\mathbf{y}}^{-1} + \Delta \mathbf{F}_{\mathbf{y}\mathbf{y}} & \mathbf{F}_{\mathbf{y}}^t & \Delta \mathbf{F}_{\mathbf{y}\mathbf{a}} \\ \mathbf{F}_{\mathbf{x}} & \mathbf{F}_{\mathbf{y}} & \mathbf{0} & \mathbf{F}_{\mathbf{a}} \\ \Delta \mathbf{F}_{\mathbf{x}\mathbf{a}}^t & \Delta \mathbf{F}_{\mathbf{y}\mathbf{a}}^t & \mathbf{F}_{\mathbf{a}}^t & \Delta \mathbf{F}_{\mathbf{a}\mathbf{a}} \end{bmatrix} \quad (2.82)$$

$$\mathbf{R}^{(n)} \cdot \Delta \zeta^{(n)} = -\mathbf{g}^{(n)} \quad (2.83)$$

$$\hat{\zeta}^{(n+1)} = \hat{\zeta}^{(n)} + \Delta \zeta^{(n)}, \quad (2.84)$$

onde :

$$\Delta \mathbf{x} = \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \vdots \\ \Delta x_N \end{bmatrix} \quad \Delta \mathbf{y} = \begin{bmatrix} \Delta y_1 \\ \vdots \\ \Delta y_N \end{bmatrix} \quad \Delta \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \Delta \lambda_1 \\ \vdots \\ \Delta \lambda_N \end{bmatrix} \quad \Delta \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \Delta a_1 \\ \vdots \\ \Delta a_P \end{bmatrix} \quad (2.85)$$

$$\Delta \mathbf{F}_{\mathbf{x}\mathbf{x}} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \cdot \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial x_1^2} \right) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_N \cdot \left(\frac{\partial^2 F_N}{\partial x_N^2} \right) \end{bmatrix} \quad (2.86)$$

$$\Delta \mathbf{F}_{\mathbf{y}\mathbf{y}} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \cdot \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial y_1^2} \right) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_N \cdot \left(\frac{\partial^2 F_N}{\partial y_N^2} \right) \end{bmatrix} \quad (2.87)$$

$$\Delta F_{xy} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \cdot \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial y_1 \partial x_1} \right) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_N \cdot \left(\frac{\partial^2 F_N}{\partial y_N \partial x_N} \right) \end{bmatrix} \quad (2.88)$$

$$\Delta F_{xa} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \cdot \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial a_1 \partial x_1} \right) & \cdots & \lambda_1 \cdot \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial a_r \partial x_1} \right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_N \cdot \left(\frac{\partial^2 F_N}{\partial a_1 \partial x_N} \right) & \cdots & \lambda_N \cdot \left(\frac{\partial^2 F_N}{\partial a_r \partial x_N} \right) \end{bmatrix} \quad (2.89)$$

$$\Delta F_{ya} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \cdot \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial a_1 \partial y_1} \right) & \cdots & \lambda_1 \cdot \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial a_r \partial y_1} \right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_N \cdot \left(\frac{\partial^2 F_N}{\partial a_1 \partial y_N} \right) & \cdots & \lambda_N \cdot \left(\frac{\partial^2 F_N}{\partial a_r \partial y_N} \right) \end{bmatrix} \quad (2.90)$$

$$\Delta F_{aa} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial a_1^2} \right) & \cdots & \sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial a_r \partial a_1} \right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial a_1 \partial a_r} \right) & \cdots & \sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial a_r^2} \right) \end{bmatrix} \quad (2.91)$$

O método converge quando $|\Delta \zeta^{(n)}| < \epsilon$.

A vantagem de se resolver o problema de forma simultânea, ou seja, encontrar os pontos ajustados (\hat{x}_i, \hat{y}_i) ao mesmo tempo que os parâmetros \hat{a}_j , é a de se necessitar de poucas iterações para convergir [4]. Entretanto, requer o uso de matrizes muito grandes $((3N + P) \times (3N + P))$ no caso).

Uma outra forma de resolução é a não-simultânea [2,6], onde as equações individuais de x_i , y_i e λ_i para cada ponto i são resolvidas separadamente em cada iteração do conjunto de valores de a_j :

$$\mathbf{J}_i = \begin{bmatrix} W_{x_i} + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial x_i^2} \right) & \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial y_i \partial x_i} \right) & \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_i} \right) \\ \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial x_i \partial y_i} \right) & W_{y_i} + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial y_i^2} \right) & \left(\frac{\partial F_i}{\partial y_i} \right) \\ \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_i} \right) & \left(\frac{\partial F_i}{\partial y_i} \right) & 0 \end{bmatrix} \quad (2.92)$$

$$\Delta \xi_i = \begin{bmatrix} \Delta x_i \\ \Delta y_i \\ \Delta \lambda_i \end{bmatrix} \quad (2.93)$$

$$\mathbf{G}_i = \begin{bmatrix} -W_{x_i} \cdot (X_i - x_i) + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_i} \right) \\ -W_{y_i} \cdot (Y_i - y_i) + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial y_i} \right) \\ F(x_i, y_i; a_1^{(n)}, \dots, a_r^{(n)}) \end{bmatrix} \quad (2.94)$$

$$\mathbf{J}_i^{(m)} \cdot \Delta \xi_i^{(m)} = -\mathbf{G}_i^{(m)} \quad (2.95)$$

$$\hat{x}_i^{(m+1)} = \hat{x}_i^{(m)} + \Delta x_i^{(m)}, \quad i = 1, \dots, N, \text{ converge quando } |\Delta x_i^{(m)}| < \epsilon \quad (2.96)$$

$$\hat{y}_i^{(m+1)} = \hat{y}_i^{(m)} + \Delta y_i^{(m)}, \quad i = 1, \dots, N, \quad \text{converge quando } |\Delta y_i^{(m)}| < \epsilon \quad (2.97)$$

$$\hat{\lambda}_i^{(m+1)} = \hat{\lambda}_i^{(m)} + \Delta \lambda_i^{(m)}, \quad i = 1, \dots, N, \quad \text{converge quando } |\Delta \lambda_i^{(m)}| < \epsilon \quad (2.98)$$

e em seguida resolve-se as equações para os parâmetros a_j , lembrando-se que agora $x_i = x_i(a_1, \dots, a_P)$, $y_i = y_i(a_1, \dots, a_P)$ e $\lambda_i = \lambda_i(a_1, \dots, a_P)$:

$$h_j = \sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial a_j} \right) \quad (2.99)$$

$$\Delta A_k = \Delta a_k \quad (2.100)$$

$$C_{jk} = \sum_{i=1}^N \left(\lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial a_k \partial a_j} \right) + \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial a_k} \right) \cdot \left(\frac{\partial F_i}{\partial a_j} \right) + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial x_i \partial a_j} \right) \cdot \left(\frac{\partial x_i}{\partial a_k} \right) + \lambda_i \cdot \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial y_i \partial a_j} \right) \cdot \left(\frac{\partial y_i}{\partial a_k} \right) \right) \quad (2.101)$$

$$\mathbf{C}^{(n)} \cdot \Delta \mathbf{A}^{(n)} = -\mathbf{h}^{(n)} \quad (2.102)$$

$$\hat{\mathbf{A}}^{(n+1)} = \hat{\mathbf{A}}^{(n)} + \Delta \mathbf{A}^{(n)} \quad (2.103)$$

Em cada iteração do conjunto de valores de a_j refaz-se o cálculo de x_i , y_i e λ_i para cada ponto i . O método converge quando $|\Delta \mathbf{A}^{(n)}| < \epsilon$.

A desvantagem dessa forma de resolução é o grande número de iterações necessárias à convergência.

Devido à não-linearidade, o estimador de máxima verossimilhança é um estimador viciado [3]. O vício é proporcional à matriz covariância dada pela equação 2.120, ou seja, $E(\hat{\mathbf{A}} - \mathbf{A}) \propto \mathbf{V}$, e dessa forma pode ser minimizado se na determinação experimental o número de pontos dados, N , for o maior possível. Se o modelo se ajustar bem aos dados experimentais, as variâncias dos parâmetros serão pequenas e, conseqüentemente, o vício diminuirá.

Para o caso dos métodos dos mínimos quadrados e mínimos quadrados ponderado, o vício existirá em todas as estimativas dos parâmetros se o modelo for não-linear em relação a pelo menos um deles [3].

2.5.3 Cálculo dos Desvios Padrão dos Parâmetros

Devido à não-linearidade, a matriz variância-covariância do vetor \mathbf{A} não pode ser calculada de forma exata. As matrizes \mathbf{R} e \mathbf{C} que aparecem no cálculo da estimativa dos parâmetros não podem ser utilizadas no cálculo de \mathbf{V} , porque não são aproximações lineares do modelo e contém termos (λ_i) que dependem das distribuições de erros de ϵ_x , e de ϵ_y .

Para se contornar esse problema utiliza-se uma aproximação linear do modelo $F(x, y; a_1, \dots, a_P) = 0$ em torno dos pontos estimados $(\hat{x}_i, \hat{y}_i; \hat{a}_1, \dots, \hat{a}_P)$ [5]:

$$F_i = \hat{F}_i + \left(\frac{\partial \hat{F}_i}{\partial x_i} \right) \cdot (x_i - \hat{x}_i) + \left(\frac{\partial \hat{F}_i}{\partial y_i} \right) \cdot (y_i - \hat{y}_i) + \sum_{j=1}^P \left(\frac{\partial \hat{F}_i}{\partial a_j} \right) \cdot (a_j - \hat{a}_j) = 0, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.104)$$

Colocando na forma matricial compacta e lembrando que :

$$x_i - \hat{x}_i = (X_i - \hat{x}_i) - (X_i - x_i) = \hat{\epsilon}_{x_i} - \epsilon_{x_i}, \quad (2.105)$$

$$y_i - \hat{y}_i = (Y_i - \hat{y}_i) - (Y_i - y_i) = \hat{\epsilon}_{y_i} - \epsilon_{y_i}, \quad (2.106)$$

obtém-se :

$$\mathbf{F} = \hat{\mathbf{F}} + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}} \cdot (\hat{\epsilon}_{\mathbf{x}} - \epsilon_{\mathbf{x}}) + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}} \cdot (\hat{\epsilon}_{\mathbf{y}} - \epsilon_{\mathbf{y}}) + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{a}} \cdot (\mathbf{A} - \hat{\mathbf{A}}) = \mathbf{0}. \quad (2.107)$$

Os pontos estimados obedecem ao sistema de equações 2.65 - 2.68 :

$$-\Sigma_{\mathbf{x}}^{-1} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}}^t \cdot \hat{\mathbf{A}} = \mathbf{0} \quad (2.108)$$

$$-\Sigma_{\mathbf{y}}^{-1} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}}^t \cdot \hat{\mathbf{A}} = \mathbf{0} \quad (2.109)$$

$$\hat{\mathbf{F}} = \mathbf{0} \quad (2.110)$$

$$\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{a}}^t \cdot \hat{\mathbf{A}} = \mathbf{0}. \quad (2.111)$$

Rearranjando as equações 2.108 e 2.109 :

$$\hat{\epsilon}_{\mathbf{x}} = \Sigma_{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}}^t \cdot \hat{\mathbf{A}} \quad (2.112)$$

$$\hat{\epsilon}_{\mathbf{y}} = \Sigma_{\mathbf{y}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}}^t \cdot \hat{\mathbf{A}}. \quad (2.113)$$

Multiplicando por $\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}}$ e $\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}}$, respectivamente, e somando :

$$\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{y}} = (\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}} \cdot \Sigma_{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}}^t + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}} \cdot \Sigma_{\mathbf{y}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}}^t) \cdot \hat{\mathbf{A}}. \quad (2.114)$$

Definindo $\hat{\mathbf{H}}$ por² :

$$\hat{\mathbf{H}} = (\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}} \cdot \Sigma_{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}}^t + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}} \cdot \Sigma_{\mathbf{y}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}}^t) \quad (2.115)$$

e utilizando a equação 2.114 obtém-se $\hat{\mathbf{A}}$:

$$\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot (\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{y}}). \quad (2.116)$$

Multiplicando por $\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{a}}^t$ e utilizando a equação 2.111 :

$$\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{a}}^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot (\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{y}}) = \mathbf{0}. \quad (2.117)$$

Substituindo as equações 2.107 e 2.110 na equação 2.117 e rearranjando :

$$\hat{\mathbf{A}} - \mathbf{A} = -(\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{a}}^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{a}})^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{a}}^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot (\hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{x}} \cdot \epsilon_{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{y}} \cdot \epsilon_{\mathbf{y}}), \quad (2.118)$$

²Observação : $\hat{\mathbf{H}}^t = \hat{\mathbf{H}}$.

que é uma expressão linear em ϵ_X e ϵ_Y . Sabendo que $V(\epsilon_X) = \Sigma_X$ e $V(\epsilon_Y) = \Sigma_Y$, e que $V(\mathbf{K} \cdot \mathbf{Z}) = \mathbf{K} \cdot V(\mathbf{Z}) \cdot \mathbf{K}^t$ (onde \mathbf{K} é independente de ϵ_X e ϵ_Y), obtém-se :

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= [-(\hat{\mathbf{F}}_a^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a)^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1}] \cdot (\hat{\mathbf{F}}_X \cdot V(\epsilon_X) \cdot \hat{\mathbf{F}}_X^t + \hat{\mathbf{F}}_Y \cdot V(\epsilon_Y) \cdot \hat{\mathbf{F}}_Y^t) \cdot \\ &\quad \cdot [-\hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a \cdot (\hat{\mathbf{F}}_a^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a)^{-1}] = \\ &= (\hat{\mathbf{F}}_a^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a)^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot (\hat{\mathbf{F}}_X \cdot \Sigma_X \cdot \hat{\mathbf{F}}_X^t + \hat{\mathbf{F}}_Y \cdot \Sigma_Y \cdot \hat{\mathbf{F}}_Y^t) \cdot \\ &\quad \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a \cdot (\hat{\mathbf{F}}_a^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a)^{-1} . \end{aligned} \quad (2.119)$$

Utilizando a equação 2.115 obtém-se finalmente :

$$\mathbf{V} = (\hat{\mathbf{F}}_a^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a)^{-1} . \quad (2.120)$$

Da equação 2.118 pode-se chegar à falsa conclusão que $E(\hat{\mathbf{A}} - \mathbf{A}) = \mathbf{0}$, pois $E(\epsilon_X) = \mathbf{0}$ e $E(\epsilon_Y) = \mathbf{0}$. No entanto, é preciso lembrar que a equação 2.118 é apenas uma aproximação linear.

No caso de não se conhecer os valores exatos de cada variância $\sigma_{x_i}^2$ e $\sigma_{y_i}^2$, mas somente seus valores relativos (que são usados no cálculo de W_{x_i} e W_{y_i}), a equação 2.120 é multiplicada pela estimativa de σ^2 , dada por [5] :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_{x_i} \cdot (X_i - \hat{x}_i)^2 + W_{y_i} \cdot (Y_i - \hat{y}_i)^2)}{N - P} = \frac{2 \cdot \hat{S}}{N - P} , \quad (2.121)$$

onde os valores de \hat{x}_i e \hat{y}_i são calculados após o ajuste. Nesse caso, a equação 2.120 torna-se :

$$\mathbf{V} = (\hat{\mathbf{F}}_a^t \cdot \hat{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{F}}_a)^{-1} \cdot s^2 . \quad (2.122)$$

As estimativas das variâncias dos parâmetros são dadas pelos elementos da diagonal de \mathbf{V} , e as estimativas dos desvios padrão por :

$$s_{a_j} = \sqrt{V_{jj}} . \quad (2.123)$$

2.5.4 Intervalos de Confiança

Intervalos de confiança individuais para os parâmetros a_j , com nível de confiança de $(1 - \alpha) \cdot 100\%$, são dados por :

$$\hat{a}_j - t(N - P, 1 - \alpha/2) \cdot s_{a_j} \leq a_j \leq \hat{a}_j + t(N - P, 1 - \alpha/2) \cdot s_{a_j} , j = 1, \dots, P \quad (2.124)$$

onde $t(N - P, 1 - \alpha/2)$ é o ponto da distribuição t de Student para $(1 - \alpha/2) \cdot 100\%$ de confiança com $N - P$ graus de liberdade

A região de confiança (dimensão P) para os parâmetros é dada por :

$$(\mathbf{A} - \hat{\mathbf{A}})^t \cdot \mathbf{V}^{-1} \cdot (\mathbf{A} - \hat{\mathbf{A}}) \leq P \cdot F(P, N - P, 1 - \alpha) , \quad (2.125)$$

onde $F(P, N - P, 1 - \alpha)$ é o ponto da distribuição $F(P, N - P)$ [8] para teste de variâncias com nível de confiança de $(1 - \alpha) \cdot 100\%$ e com graus de liberdade P e $N - P$.

2.5.5 Aplicação Numérica

Para aplicação na análise dos dados cinéticos da oxidação do etanol a acetaldeído foi desenvolvido um programa de computador que se encontra no Anexo I.

O programa utiliza o método da máxima verossimilhança por ser o mais genérico, englobando os métodos dos mínimos quadrados e dos mínimos quadrados ponderado como casos particulares.

O modelo matemático utilizado possui três variáveis e foi colocado na forma implícita como :

$$F(x, y, z; a_1, \dots, a_P) = z - f(x, y; a_1, \dots, a_P) = 0. \quad (2.126)$$

A forma implícita apresenta características superiores de convergência sobre a forma explícita. Nos casos limites em que $\sigma_{x_i} \rightarrow 0$ e/ou $\sigma_{y_i} \rightarrow 0$ as duas formas são equivalentes, mas no caso limite em que $\sigma_{z_i} \rightarrow 0$ a forma explícita (em z) não converge (foi testado no computador). A forma implícita converge em qualquer situação com relação aos valores dos desvios padrão.

Devido às limitações numéricas do computador nos casos limites em que os desvios padrão tendem a zero (divisão por zero), os sistemas de equações para a obtenção das estimativas dos parâmetros foram modificados para :

$$-\epsilon_X + \Sigma_X \cdot F_X^t \cdot A = 0 \quad (2.127)$$

$$-\epsilon_Y + \Sigma_Y \cdot F_Y^t \cdot A = 0 \quad (2.128)$$

$$-\epsilon_Z + \Sigma_Z \cdot F_Z^t \cdot A = 0 \quad (2.129)$$

$$F = 0 \quad (2.130)$$

$$F_a^t \cdot A = 0. \quad (2.131)$$

O programa utiliza a forma simultânea de resolução do sistema por requerer poucas iterações. Um programa semelhante utilizando a forma não-simultânea para a resolução do sistema apresentou problemas de convergência, em alguns casos necessitando de um número muito elevado de iterações e em outros nem convergindo.

O critério de convergência usado no método iterativo (Newton-Raphson) é $|\Delta \zeta^{(n)}| < \epsilon$, onde :

$$\epsilon = \begin{cases} |\zeta| \cdot \delta & \text{para } |\zeta| \cdot \delta > \nu \\ \nu & \text{para } |\zeta| \cdot \delta \leq \nu \end{cases} \quad (2.132)$$

e onde ζ é qualquer uma das variáveis x_i , y_i , z_i , λ_i ou a_j , sendo $\delta = 10^{-8}$ e $\nu = 10^{-10}$.

O cálculo da função matemática que representa o modelo foi colocado em uma sub-rotina separada, tornando o programa genérico. Para se testar outras formas de funções basta modificar esta sub-rotina.

O cálculo das derivadas é feito numericamente, evitando a necessidade de se ter que conhecer antecipadamente a forma da função $f(x, y; a_1, \dots, a_P)$. As equações usadas são:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right) = \frac{f(\xi + \Delta\xi) - f(\xi - \Delta\xi)}{2 \cdot \Delta\xi} + \Theta(\Delta\xi^2) \quad (2.133)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2}\right) = \frac{f(\xi + \Delta\xi) - 2f(\xi) + f(\xi - \Delta\xi)}{\Delta\xi^2} + \Theta(\Delta\xi^2) \quad (2.134)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial \zeta}\right) = \frac{f(\xi + \Delta\xi, \zeta + \Delta\zeta) - f(\xi - \Delta\xi, \zeta + \Delta\zeta) - f(\xi + \Delta\xi, \zeta - \Delta\zeta) + f(\xi - \Delta\xi, \zeta - \Delta\zeta)}{4 \cdot \Delta\xi \cdot \Delta\zeta} + \Theta(\Delta\xi \cdot \Delta\zeta) \quad (2.135)$$

$$\text{onde } \Delta\xi = \begin{cases} |\xi| \cdot \Delta & \text{para } |\xi| \cdot \Delta > \nu \\ \nu & \text{para } |\xi| \cdot \Delta \leq \nu \end{cases} \quad (2.136)$$

$$\text{onde } \Delta\zeta = \begin{cases} |\zeta| \cdot \Delta & \text{para } |\zeta| \cdot \Delta > \nu \\ \nu & \text{para } |\zeta| \cdot \Delta \leq \nu \end{cases} \quad (2.137)$$

sendo $\Delta = 10^{-4}$ e $\nu = 10^{-4}$.

A precisão utilizada pelo computador é de 16 dígitos (dupla precisão).

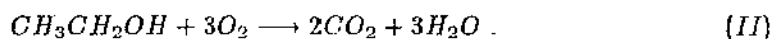
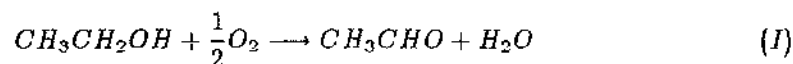
Capítulo 3

Cinética de Oxidação do Etanol a Acetaldeído

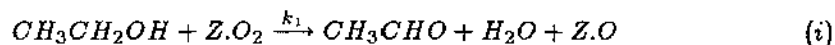
Neste capítulo são apresentadas as reações químicas envolvidas na oxidação catalítica do etanol, o mecanismo de adsorção e reação na superfície do catalisador, e o desenvolvimento das equações das taxas para os compostos que participam dessas reações. Em seguida, essas equações são aplicadas a um modelo de reator PFR isotérmico para a obtenção de um modelo matemático que é utilizado na análise e interpretação dos dados cinéticos de J.C. Moura [9]. Os métodos de ajuste aplicados foram o método dos mínimos quadrados e o método da máxima verossimilhança.

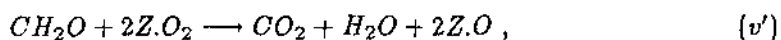
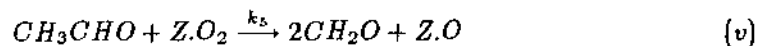
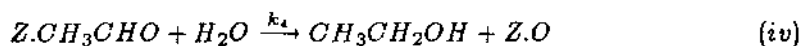
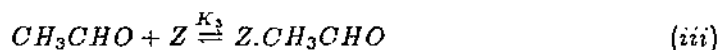
3.1 Reações Químicas Envolvidas

A oxidação catalítica do etanol a acetaldeído, tendo como catalisador cobre metálico superficialmente oxidado (não-poroso), segue as seguintes reações globais [9]:



O mecanismo de adsorção e reação na superfície do catalisador é baseado em um modelo tipo Temkin, em regime permanente, através das seguintes etapas [9]:





onde Z representa um sítio ativo desocupado e $Z.A$ representa um sítio ativo ocupado pela espécie química A na superfície do catalisador (adsorção).

As etapas ii' e v' são muito rápidas e como conseqüência a quantidade de moléculas de CH_2O na fase gasosa e de sítios $Z.O$ na superfície do catalisador será muito pequena:

$$P_{CH_2O} \cong 0 \quad (3.1)$$

$$\theta_O \cong 0, \quad (3.2)$$

onde :

P_j = Pressão parcial do composto j

θ_j = Fração da superfície de catalisador ocupada pelo composto j .

3.2 Equações das Taxas de Reação

A taxa global de reação de um composto que participa de uma ou mais reações é dada por :

$$r_j = \sum_{i=1}^n r^{(i)} \cdot \nu_j^{(i)}, \quad (3.3)$$

onde :

r_j = Taxa de reação do composto j por unidade de massa de catalisador

$r^{(i)}$ = Taxa da reação global i por unidade de massa de catalisador

$\nu_j^{(i)}$ = Coeficiente estequiométrico do composto j na reação global i .

Assim , em um sistema em regime permanente¹ , as reações globais I e II conduzem a :

$$r_{CH_3CH_2OH} = -r^{(1)} - r^{(2)} \quad (3.4)$$

$$r_{O_2} = -\frac{1}{2}r^{(1)} - 3r^{(2)} \quad (3.5)$$

$$r_{CH_3CHO} = r^{(1)} \quad (3.6)$$

¹A hipótese do estado estacionário é necessária porque as reações globais são combinações lineares das etapas elementares.

$$r_{CO_2} = 2r^{(2)} \quad (3.7)$$

$$r_{H_2O} = r^{(1)} + 3r^{(2)}, \quad (3.8)$$

que, eliminados $r^{(1)}$ e $r^{(2)}$, conduzem a :

$$-r_{CH_3CH_2OH} = r_{CH_3CHO} + \frac{1}{2}r_{CO_2} \quad (3.9)$$

$$-r_{O_2} = \frac{1}{2}r_{CH_3CHO} + \frac{3}{2}r_{CO_2} \quad (3.10)$$

$$r_{H_2O} = r_{CH_3CHO} + \frac{3}{2}r_{CO_2}. \quad (3.11)$$

Utilizando o mecanismo proposto i, ii, iii', iii, iv, v e v' as taxas de reação para os compostos envolvidos são :

$$r_{CH_3CH_2OH} = -r_{(1)} + r_{(4)} \quad (3.12)$$

$$r_{O_2} = -r_{(2)} \quad (3.13)$$

$$r_{CH_3CHO} = r_{(1)} - r_{(4)} - r_{(5)} \quad (3.14)$$

$$r_{CO_2} = 2r_{(5)} \quad (3.15)$$

$$r_{H_2O} = r_{(1)} - r_{(4)} + 2r_{(5)}, \quad (3.16)$$

onde $r_{(j)}$ é a taxa da etapa j do mecanismo por unidade de massa de catalisador.

O termo $r_{(4)}$ aparece na equação 3.14 porque a etapa iii está em equilíbrio (taxas das reações direta e inversa de iii muito maiores que a taxa de reação de iv), de tal forma que para cada mol de $Z.CH_3CHO$ consumido em iv deve ser consumido 1 mol de CH_3CHO em iii.

O termo $2r_{(5)}$ aparece nas equações 3.15 e 3.16 porque a etapa v' é muito mais rápida que a etapa v (etapa determinante), de tal forma que para cada mol de CH_3CHO transformado em v são formados 2 moles de CO_2 e 2 moles de H_2O em v'.

As taxas de cada etapa do mecanismo são dadas por :

$$r_{(1)} = k_1 \cdot P_{CH_3CH_2OH} \cdot \theta_{O_2} \quad (3.17)$$

$$r_{(2)} = k_2 \cdot P_{O_2} \cdot \theta_v \quad (3.18)$$

$$r_{(4)} = k_4 \cdot P_{H_2O} \cdot \theta_{CH_3CHO} \quad (3.19)$$

$$r_{(5)} = k_5 \cdot P_{CH_3CHO} \cdot \theta_{O_2}, \quad (3.20)$$

onde θ_v é a fração da superfície ativa de catalisador desocupada.

As constantes das equações das taxas seguem a lei de Arrhenius :

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad i = 1, 2, 4, 5, \quad (3.21)$$

onde E_i é a energia de ativação da etapa de reação i . As constantes das equações das taxas são sempre números positivos.

A etapa iii, em equilíbrio, fornece :

$$K_3 = \frac{\theta_{CH_3CHO}}{\theta_v \cdot P_{CH_3CHO}} \quad (3.22)$$

A constante de equilíbrio K_3 segue uma relação com a temperatura dada por :

$$K_3 = K_3^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right), \quad (3.23)$$

onde ΔH_3 é a entalpia de adsorção do CH_3CHO (etapa iii). A constante de equilíbrio também é um número positivo.

O balanço dos sítios ativos, ocupados e desocupados, é dado por :

$$\theta_v + \theta_{O_2} + \theta_{CH_3CHO} = 1. \quad (3.24)$$

As equações das taxas, para cada composto, devem ser colocadas em função de variáveis facilmente mensuráveis, no caso, as pressões parciais de cada composto.

Substituindo as equações 3.17 - 3.20, 3.13 - 3.15 na equação 3.10, obtém-se² :

$$2k_2 \cdot P_{O_2} \cdot \theta_v = k_1 \cdot P_{CH_3CH_2OH} \cdot \theta_{O_2} - k_4 \cdot P_{H_2O} \cdot \theta_{CH_3CHO} + 5k_5 \cdot P_{CH_3CHO} \cdot \theta_{O_2} \quad (3.25)$$

Resolvendo-se o sistema de equações 3.22, 3.24 e 3.25, chega-se às expressões para θ_v , θ_{O_2} e θ_{CH_3CHO} :

$$\theta_v = \frac{(k_1 \cdot P_A + 5k_5 \cdot P_D)}{[2k_2 \cdot P_B + k_4 \cdot K_3 \cdot P_D \cdot P_F + (1 + K_3 \cdot P_D) \cdot (k_1 \cdot P_A + 5k_5 \cdot P_D)]} \quad (3.26)$$

$$\theta_{O_2} = \frac{(2k_2 \cdot P_B + k_4 \cdot K_3 \cdot P_D \cdot P_F)}{[2k_2 \cdot P_B + k_4 \cdot K_3 \cdot P_D \cdot P_F + (1 + K_3 \cdot P_D) \cdot (k_1 \cdot P_A + 5k_5 \cdot P_D)]} \quad (3.27)$$

$$\theta_{CH_3CHO} = \frac{K_3 \cdot P_D \cdot (k_1 \cdot P_A + 5k_5 \cdot P_D)}{[2k_2 \cdot P_B + k_4 \cdot K_3 \cdot P_D \cdot P_F + (1 + K_3 \cdot P_D) \cdot (k_1 \cdot P_A + 5k_5 \cdot P_D)]} \quad (3.28)$$

onde :

$$\begin{array}{ll} A = CH_3CH_2OH & D = CH_3CHO \\ B = O_2 & E = CO_2 \\ C = N_2 & F = H_2O \end{array}$$

O N_2 aparece quando o oxidante utilizado é o ar.

Utilizando as equações 3.17, 3.19, 3.27 e 3.28 na equação 3.12 obtém-se :

$$r_{CH_3CH_2OH} = -r \quad (3.29)$$

²Equivale à aproximação do estado estacionário para a espécie $Z.O_2$, ou seja $\left(\frac{\partial \theta_{O_2}}{\partial t}\right) = 0$.

$$r = \frac{(2k_1 \cdot k_2 \cdot P_A \cdot P_D - 5k_4 \cdot K_3 \cdot k_5 \cdot P_D^2 \cdot P_F)}{[2k_2 \cdot P_D + k_4 \cdot K_3 \cdot P_D \cdot P_F + (1 + K_3 \cdot P_D) \cdot (k_1 \cdot P_A + 5k_5 \cdot P_D)]} \quad (3.30)$$

O rendimento instantâneo ou seletividade ϕ da reação em termos da formação de acetaldeído a partir do etanol é definido por :

$$\phi = \frac{r_{CH_3CHO}}{(-r_{CH_3CH_2OH})} \quad (3.31)$$

fornecendo :

$$\phi = 1 - \frac{r_{(5)}}{r_{(1)} - r_{(4)}} = 1 - \frac{k_5 \cdot P_D \cdot (2k_2 \cdot P_D + k_4 \cdot K_3 \cdot P_D \cdot P_F)}{(2k_1 \cdot k_2 \cdot P_A \cdot P_D - 5k_4 \cdot K_3 \cdot k_5 \cdot P_D^2 \cdot P_F)} \quad (3.32)$$

Utilizando as equações 3.29 e 3.31 nas equações 3.4 - 3.8 obtém-se :

$$r_{CH_3CH_2OH} = -r \quad (3.33)$$

$$r_{O_2} = -(3 - 2.5 \cdot \phi) \cdot r \quad (3.34)$$

$$r_{CH_3CHO} = \phi \cdot r \quad (3.35)$$

$$r_{CO_2} = 2 \cdot (1 - \phi) \cdot r \quad (3.36)$$

$$r_{H_2O} = (3 - 2 \cdot \phi) \cdot r \quad (3.37)$$

As equações 3.30 e 3.32 podem ser simplificadas. A taxa de regeneração do acetaldeído a etanol é muito pequena [9], de tal forma que o termo $k_4 \cdot P_{H_2O} \propto \delta$, onde δ é um número infinitesimal ($0 < \delta \ll 1$). Nas condições onde pouco CO_2 é formado (o objetivo é o CH_3CHO) o termo $k_5 \cdot P_{CH_3CHO} \propto \delta$. Desprezando-se os termos contendo $k_4 \cdot k_5 \cdot P_{H_2O} \cdot P_{CH_3CHO} \propto \delta^2$ obtém-se :

$$r = \frac{(2k_1 \cdot k_2 \cdot P_A \cdot P_D)}{[2k_2 \cdot P_D + k_4 \cdot K_3 \cdot P_D \cdot P_F + (1 + K_3 \cdot P_D) \cdot (k_1 \cdot P_A + 5k_5 \cdot P_D)]} \quad (3.38)$$

$$\phi = 1 - \frac{k_5 \cdot P_D}{k_1 \cdot P_A} \quad (3.39)$$

3.3 Análise dos Dados Cinéticos

3.3.1 Modelo Matemático para Reator PFR Isotérmico

Moura [9], em seu trabalho, utilizou um reator tubular isotérmico, em regime permanente, para obter os dados da oxidação do etanol sobre catalisador de cobre metálico oxidado.

O balanço de massa no reator para um composto j é dado por :

$$dF_j = r_j \cdot dW \quad (3.40)$$

onde :

W = Massa de Catalisador

r_j = Taxa de reação de j por unidade de massa de catalisador

F_j = Vazão molar de j .

Seendo A o reagente limite e definindo a conversão X por :

$$X = \frac{F_A^o - F_A}{F_A^o} \quad (3.41)$$

a equação 3.40 torna-se :

$$F_A^o \cdot dX = (-r_A) \cdot dW \quad (3.42)$$

que integrada passa a :

$$\frac{W}{F_A^o} = \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} , \quad (3.43)$$

onde F_A^o é a vazão molar de A na entrada.

Na situação estudada o reagente limite é o etanol e a alimentação consiste de uma mistura gasosa ar³-etanol. Utilizando-se a equação :

$$F_j = y_j \cdot F \quad (3.44)$$

e sabendo que :

$$y_A^o = \frac{1}{1 + Rm} \quad (3.45)$$

a equação 3.43 torna-se :

$$\frac{W}{F^o} = \frac{1}{1 + Rm} \cdot \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} , \quad (3.46)$$

onde :

F = Vazão molar total

F^o = Vazão molar total à entrada

Rm = Razão molar ar/etanol à entrada (alimentação)

y_j = Fração molar do composto j

y_A^o = Fração molar de A à entrada .

Para se integrar a equação 3.46 , r_A deve ser expresso como função de X . Supondo que o gás tenha comportamento ideal , tem-se :

$$P_j = y_j \cdot P , \quad (3.47)$$

onde P é a pressão total.

Definindo a seletividade global Φ por :

$$\Phi = \frac{1}{X} \cdot \int_0^X \phi \cdot dX , \quad (3.48)$$

³O ar possui composição molar de aproximadamente 21% de O_2 e 79% de N_2 .

utilizando as equações 3.33 - 3.37 , 3.40 , 3.41 e 3.44 e sabendo que o N_2 do ar não participa de nenhuma reação , ou seja :

$$r_{N_2} = 0 \quad (3.49)$$

chega-se a :

$$y_A = \frac{(1 - X)}{\gamma} \quad (3.50)$$

$$y_D = \frac{(0.21 \cdot Rm - 3 \cdot X + 2.5 \cdot X \cdot \Phi)}{\gamma} \quad (3.51)$$

$$y_C = \frac{0.79 \cdot Rm}{\gamma} \quad (3.52)$$

$$y_D = \frac{X \cdot \Phi}{\gamma} \quad (3.53)$$

$$y_E = \frac{2 \cdot X \cdot (1 - \Phi)}{\gamma} \quad (3.54)$$

$$y_F = \frac{X \cdot (3 - 2 \cdot \Phi)}{\gamma} \quad (3.55)$$

$$\gamma = 1 + Rm + X - \frac{1}{2} \cdot X \cdot \Phi . \quad (3.56)$$

Para se obter Φ como função de X utilizam-se as equações 3.39 , 3.47 , 3.48 , 3.50 e 3.53 :

$$\phi = \frac{d(X \cdot \Phi)}{dX} \quad (3.57)$$

$$\phi = 1 - \frac{k_5}{k_1} \cdot \frac{X \cdot \Phi}{(1 - X)} . \quad (3.58)$$

Sendo $\Phi = 1$ em $X = 0$ e definindo :

$$A_5 = \frac{k_5}{k_1} \quad (3.59)$$

chega-se a :

$$\Phi = \frac{1}{X \cdot (1 - A_5)} \cdot [(1 - X)^{A_5} - (1 - X)] . \quad (3.60)$$

Nas condições experimentais testadas por Moura a seletividade Φ manteve-se muito próxima de 1. Assim , pode-se fazer a aproximação :

$$\Phi \approx 1 . \quad (3.61)$$

Além disso, devido à pouca formação de CO_2 , o termo $k_5 \cdot P_{CH_3CHO}$ é muito pequeno em relação aos demais⁴ e pode ser desprezado. Utilizando esta aproximação, a equação 3.38 resulta em:

$$\frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{r} = \frac{1}{k_1 \cdot P_A} + \frac{1}{2k_2 \cdot P_B} + \frac{k_4 \cdot K_3 \cdot P_D \cdot P_F}{2k_1 \cdot k_2 \cdot P_A \cdot P_B} + \frac{K_3 \cdot P_D}{2k_2 \cdot P_B} \quad (3.62)$$

e aplicando as equações 3.47, 3.50, 3.51, 3.53, 3.55 e 3.61 na equação 3.62 obtém-se:

$$\frac{1}{r} = A_1 \cdot \frac{(1 + Rm + 0.5 \cdot X)}{(a - X)} + A_2 \cdot \frac{(1 + Rm + 0.5 \cdot X)}{(1 - X)} + A_3 \cdot \frac{X^2}{(a - X) \cdot (1 - X)} + A_4 \cdot \frac{X}{(a - X)} \quad (3.63)$$

onde:

$$A_1 = \frac{1}{k_2 \cdot P} \quad (3.64)$$

$$A_2 = \frac{1}{k_1 \cdot P} \quad (3.65)$$

$$A_3 = \frac{k_4 \cdot K_3}{k_1 \cdot k_2} \quad (3.66)$$

$$A_4 = \frac{K_3}{k_2} \quad (3.67)$$

$$a = 0.42 \cdot Rm \quad (3.68)$$

Substituindo a equação 3.63 na equação 3.46 obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{W}{F^o} = & \frac{A_1}{Rm + 1} \cdot [-(Rm + 1) \cdot \ln(1 - \frac{X}{a}) - 0.5 \cdot a \cdot \ln(1 - \frac{X}{a}) - 0.5 \cdot X] + \\ & + \frac{A_2}{Rm + 1} \cdot [-(Rm + 1) \cdot \ln(1 - X) - 0.5 \cdot \ln(1 - X) - 0.5 \cdot X] + \\ & + \frac{A_3}{Rm + 1} \cdot \left[\frac{a^2 \cdot \ln(1 - \frac{X}{a}) - \ln(1 - X)}{(a - 1)} + X \right] + \\ & + \frac{A_4}{Rm + 1} \cdot [-a \cdot \ln(1 - \frac{X}{a}) - X] \quad (3.69) \end{aligned}$$

A equação 3.69 é o modelo matemático que, quando aplicado ao conjunto de dados experimentais $(X_i, Rm_i, \frac{W}{F^o_i})$, permitirá estimar os parâmetros k_1, k_2, K_3 e k_4 . Sendo a equação 3.69 linear em relação aos parâmetros A_1, A_2, A_3 e A_4 , é preferível fazer o ajuste em relação a esses parâmetros e depois calcular k_1, k_2, K_3 e k_4 pelas equações 3.64, 3.65, 3.66 e 3.67. Como o jacobiano da transformação $A_j \rightarrow k_j$ possui determinante diferente de zero (em qualquer situação), os ajustes em A_j e k_j são equivalentes, isto é, conduzem ao mesmo (e único) resultado.

A equação 3.60 é o modelo matemático que, quando aplicado ao conjunto de dados experimentais (X_i, Φ_i) , permitirá estimar o parâmetro k_5 . Sendo linear a relação entre A_5 e k_5 pela equação 3.59 (sendo k_1 já estimado), os ajustes em A_5 e k_5 são equivalentes.

⁴Esta conclusão pode ser tirada das equações 3.39, 3.57 e 3.61.

Tabela 3.1: Temperatura = 300 °C — Pressão = 0.947 atm

X	Rm	$\frac{W}{F^{\circ}}$ (g·min/Nl)	Φ
0.0375	2.416	8.11	0.996
0.0416	2.415	9.96	0.993
0.0518	2.415	15.40	0.994
0.0622	2.416	23.63	0.994
0.0563	5.042	7.95	0.998
0.0748	5.046	15.84	0.995
0.1113	5.050	31.64	0.993
0.0667	9.246	7.98	0.997
0.1141	9.152	16.01	0.994
0.1367	9.183	24.03	0.994
0.1533	9.050	31.78	0.991

3.3.2 Dados Experimentais

Os dados experimentais obtidos por Moura [9] são apresentados nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3. A vazão molar na entrada F° é expressa em Normal litros/min (Nl/min), que é a vazão medida em condições padrão de temperatura e pressão (1 atm e 273.15 Kelvin).

Observação : Em todas as tabelas deste trabalho utiliza-se o ponto “.” para representar a separação decimal nos números.

3.3.3 Estimativas dos Parâmetros Obtidas por MOURA

Para a determinação de A_1 , A_2 , A_3 e A_4 Moura utilizou inicialmente um alisamento, colocando em gráficos os dados experimentais, e em seguida ajustou os dados alisados pela equação 3.69 com o método dos mínimos quadrados. Os resultados obtidos estão na tabela 3.4.

Para estimar o parâmetro A_5 Moura utilizou as equações 3.57 e 3.58, calculando as derivadas numericamente a partir dos dados de $\Phi \times X$. A vantagem é a linearidade do modelo em A_5 . Os resultados mostraram que A_5 praticamente não depende da temperatura, e estão na tabela 3.4.

Os dados da tabela 3.4 foram ajustados em função da temperatura, com o método dos mínimos quadrados, pelas equações 3.21 e 3.23 e os resultados estão na tabela 3.5. A conversão de unidades de massa para unidades de área superficial de catalisador foi feita utilizando-se a área superficial específica :

$$s_p = \frac{6}{\rho_p \cdot D_p}, \quad (3.70)$$

onde :

Tabela 3.2: Temperatura = 330 °C — Pressão = 0.947 atm

X	Rm	$\frac{W}{F_0}$ (g min/Nl)	Φ
0.0509	2.433	7.97	0.998
0.0736	2.396	15.89	0.996
0.0888	2.384	23.88	0.994
0.0968	2.382	31.58	0.992
0.0781	4.949	8.02	0.997
0.1070	4.754	15.99	0.994
0.1316	4.708	23.78	0.993
0.1540	4.682	32.04	0.992
0.1215	9.787	7.98	0.994
0.1691	9.571	15.86	0.988
0.2129	9.593	23.92	0.985
0.2512	9.560	31.97	0.984

Tabela 3.3: Temperatura = 360 °C — Pressão = 0.947 atm

X	Rm	$\frac{W}{F_0}$ (g min/Nl)	Φ
0.1563	2.429	8.01	0.990
0.1890	2.526	16.08	0.985
0.2070	2.397	23.84	0.983
0.2532	4.984	8.04	0.986
0.3040	4.790	15.98	0.968
0.3439	4.807	23.85	0.961
0.3754	4.787	31.95	0.956
0.3677	9.753	7.98	0.970
0.4709	9.627	15.97	0.960
0.5350	9.616	24.02	0.956
0.5646	9.256	31.77	0.950

Tabela 3.4: Estimativas de A_j , k_j e K_3 (Moura)

Item	300 °C	330 °C	360 °C
A_1	67.8642	80.1188	17.8705
A_2	73.1937	22.3959	3.25634
A_3	466701	116111	7381.49
A_4	4755.01	4853.41	915.011
A_5	0.138629	0.139979	0.139910
k_1 ($\frac{Nl}{g \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$)	0.014427	0.04715	0.32428
k_2 ($\frac{Nl}{g \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$)	0.01556	0.01318	0.05909
K_3 (atm^{-1})	73.988	63.968	54.068
k_4 ($\frac{Nl}{g \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$)	1.416	1.128	2.616
k_5 ($\frac{Nl}{g \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$)	0.00200	0.00660	0.04537

s_p = Área superficial específica (área/massa)

D_p = Diâmetro da partícula de catalisador

ρ_p = Massa específica do catalisador

e onde, no caso, as partículas de catalisador são cilindros de cobre com altura e diâmetro iguais, com:

$$\rho_p = 8.92 \text{ g/cm}^3$$

$$D_p = 1 \text{ mm}$$

3.3.4 Aplicação dos Métodos de Ajuste

Para a aplicação dos métodos de ajuste do capítulo 2 não foi feito nenhum alisamento nos dados.

Na determinação das estimativas dos parâmetros A_1 , A_2 , A_3 e A_4 , utilizando a equação 3.69, foram testados o método dos mínimos quadrados e o método da máxima verossimilhança com os desvios padrão:

$$\sigma_{X_i} = 0.01 \cdot X_i, [9] \text{ pag. 29 e 61} \quad (3.71)$$

$$\sigma_{Rm_i} = 0.01 \cdot Rm_i, [9] \text{ pag. 57} \quad (3.72)$$

$$\sigma_{\frac{W}{Fv_i}} = 0.02 \cdot \frac{W}{Fv_i}, [9] \text{ pag. 29} \quad (3.73)$$

Tabela 3.5: Ajustes dos Parâmetros em Função da Temperatura (Moura)

Item	k_i^o	E_i (kcal/gmol)
$k_1 \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}} \right)$	8.727×10^{12}	37361
$k_2 \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}} \right)$	4.537×10^4	15692
$k_4 \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}} \right)$	2.504×10^3	7140
$k_5 \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}} \right)$	1.221×10^{12}	37361
Item	K_3^o	ΔH_3 (kcal/gmol)
$K_3 \text{ (atm}^{-1}\text{)}$	2.740	-3762

Tabela 3.6: Ajuste pelo Método dos Mínimos Quadrados

Item	300 °C	330 °C	360 °C
A_1	22.9069	-2.03179	-93.9310
S_{A_1}	88.2754	73.1186	19.9039
A_2	73.4923	42.7861	12.1422
S_{A_2}	19.4719	15.9604	3.15872
A_3	383636	65972.6	4206.51
S_{A_3}	108064	34996.8	1009.05
A_4	12735.4	13485.2	5147.22
S_{A_4}	12930.4	6598.88	739.623
A_5	0.111522	0.110396	0.124249
S_{A_5}	0.0136760	0.00474330	0.00848989

Os resultados estão nas tabelas 3.6 e 3.7.

Para a determinação da estimativa de A_5 utilizou-se a equação 3.60, ajustada com o método dos mínimos quadrados. Os resultados estão na tabela 3.6. O método da máxima verossimilhança não foi aplicado ao ajuste de A_5 devido à falta de informação sobre os erros (desvios padrão) de Φ .

Os valores das tabelas 3.6 e 3.7 não foram ajustados em função da temperatura devido à existência de estimativas com valor negativo (vide item 3.3.5).

Tabela 3.7: Ajuste pelo Método da Máxima Verossimilhança

Item	300 °C	330 °C	360 °C
A_1	-48.9137	33.2501	-111.335
S_{A_1}	92.0820	45.9594	15.1965
A_2	91.7829	32.7738	15.4024
S_{A_2}	18.5959	9.51617	2.12703
A_3	279501	102222	3016.62
S_{A_3}	138993	32868.7	831.371
A_4	23617.7	8950.23	5842.65
S_{A_4}	15599.2	5302.97	614.931

Tabela 3.8: Erros Relativos — Temperatura = 300 °C

$\frac{W}{F^o}$ (g min/Nl)	Moura (%)	Mín. Quadr. (%)	Máx. Ver. (%)
8.11	-9.20	-3.42	0.28
9.96	-6.73	-2.36	-0.31
15.40	-4.77	-2.52	-2.92
23.63	-0.18	1.10	-0.21
7.95	-11.03	-4.87	-6.85
15.84	8.31	12.40	10.66
31.64	-5.54	-0.60	-0.10
7.98	5.02	10.27	3.59
16.01	-13.02	-7.06	-11.61
24.03	-6.80	-0.66	-2.84
31.78	-4.67	1.85	1.47

3.3.5 Observações e Conclusões

A comparação entre os valores experimentais de $\frac{W}{F^o}$ e os estimados pelos valores das tabelas 3.4, 3.6 e 3.7 estão nas tabelas 3.8, 3.9 e 3.10. O erro relativo é definido por :

$$e_r = \frac{\left(\frac{W}{F^o}\right)_{\text{exp.}} - \left(\frac{W}{F^o}\right)_{\text{calc.}}}{\left(\frac{W}{F^o}\right)_{\text{exp.}}} = \frac{W - \hat{W}}{\frac{W}{F^o}} \quad (3.74)$$

Pelas tabelas 3.6 e 3.7 verifica-se que alguns dos valores das estimativas de A_1 são negativos. Do ponto de vista estatístico não existe nenhum inconveniente nesse fato. Entretanto, do ponto de vista físico existe a restrição de que as constantes da taxa e as constantes de equilíbrio devem ser números positivos. Comparando-se os desvios padrão com os valores das estimativas, verifica-se que para intervalos com nível de 99% de confiança esses parâmetros podem ser positivos. Comparando-se os resultados do ajuste

Tabela 3.9: Erros Relativos — Temperatura = 330 °C

$\frac{W}{F^{\circ}}$ (g·min/Nl)	Moura (%)	Mín. Quadr. (%)	Máx. Ver. (%)
7.97	-9.11	-2.69	-3.15
15.89	-6.60	-8.55	-6.80
23.88	-3.77	-7.72	-6.12
31.58	5.74	1.80	2.94
8.02	6.66	3.27	6.04
15.99	13.79	10.01	11.49
23.78	10.46	7.63	7.52
32.04	4.95	3.84	1.85
7.98	5.25	-10.25	-2.59
15.86	11.55	2.17	5.31
23.92	5.16	0.48	-0.10
31.97	-4.92	-4.75	-9.12

Tabela 3.10: Erros Relativos — Temperatura = 360 °C

$\frac{W}{F^{\circ}}$ (g·min/Nl)	Moura (%)	Mín. Quadr. (%)	Máx. Ver. (%)
8.01	-31.97	-4.18	-1.60
16.08	5.56	4.08	3.65
23.84	13.62	1.33	-0.01
8.04	-24.15	-15.32	-17.00
15.98	-4.49	-12.24	-13.62
23.85	3.34	-8.52	-9.33
31.95	6.98	-6.23	-6.47
7.98	-7.91	-9.70	-16.69
15.97	-6.05	-12.96	-16.14
24.02	-3.76	-9.40	-10.31
31.77	0.13	-3.88	-3.34

pelos mínimos quadrados com os do ajuste pela máxima verossimilhança, verifica-se que os valores das estimativas são muito sensíveis aos valores dos erros experimentais.

Uma forma de se contornar esse problema é impor ao modelo a restrição $A_j > 0$, definindo-se :

$$A_j^* = A_j \quad (3.75)$$

e ajustando-se A_j^* no lugar de A_j . Como resultado, os valores que antes eram negativos passam a ser zero. As estimativas não nulas são ajustadas em função da temperatura pela eq. de Arrhenius. Infelizmente, como dois dos três valores de A_1 serão zero, e a eq. de Arrhenius requer dois parâmetros, o ajuste não pode ser feito.

Foram feitas ainda as seguintes observações e conclusões :

- As aproximações realizadas no modelo completo de r e ϕ são válidas. As aproximações realizadas para a integração da eq. 3.46 também são válidas nas condições em que os dados experimentais foram obtidos. Ajustes, utilizando integração numérica por Simpson, com a equação 3.30 mostraram que essas aproximações não alteram significativamente os resultados (os desvios começam a se tornar significativos apenas para valores muito altos de X e muito pequenos de Φ).
- Foram testados outros modelos cinéticos, sem sucesso, no entanto, em evitar a ocorrência de valores negativos nas estimativas dos parâmetros. Da análise teórica e dos resultados experimentais conclui-se que o modelo proposto é o mais adequado [9].
- Foi testado o modelo de reator tubular com dispersão axial para interpretar os dados e verificou-se que os reatores experimentais usados por Moura podem ser aproximados por um PFR.
- Para a obtenção de estimativas mais confiáveis dos parâmetros são necessários mais dados experimentais :
 - Uma ou mais temperaturas (abaixo de 300 °C e/ou entre 300 °C e 330 °C) para se fazer o ajuste com a temperatura e compensar a ocorrência das estimativas com valor negativo.
 - Mais pontos experimentais em uma mesma temperatura, para diminuir os desvios padrão dos parâmetros.
 - Em cada ponto (mesmas condições) repetir as medidas três ou mais vezes e estimar a média e o desvio padrão pelas equações 2.7 e 2.8, para poder aplicar o método da máxima verossimilhança.
- As estimativas obtidas por Moura não são as melhores do ponto de vista estatístico. Entretanto, das tabelas 3.8, 3.9 e 3.10 verifica-se que conduzem a desvios de W/F^0 pouco maiores que os obtidos pelos métodos dos mínimos quadrados e da máxima verossimilhança (com exceção de alguns pontos) e podem, portanto, ser utilizadas na simulação. Essas estimativas apresentam a vantagem de serem todas positivas, conduzindo a constantes da taxa e de equilíbrio positivas.

Capítulo 4

Modelos Matemáticos para Reatores–Trocadores de Calor

Neste capítulo apresentam-se o sistema de reação (reator–trocador) e os tipos de modelos matemáticos de reatores que foram utilizados na simulação : reator homogêneo sem dispersão axial , reator heterogêneo sem dispersão axial e reator homogêneo com dispersão axial.

Esses modelos matemáticos são genéricos , podendo ser utilizados para diversas reações. No caso , aplicam-se ao estudo da reação de oxidação do etanol sobre catalisador de cobre oxidado. Para isto é necessário o conhecimento das equações das taxas de reação de cada composto , descritas no capítulo 3 , e a entalpia de reação , para o cálculo da energia liberada.

Para a utilização dos modelos de reatores é necessário conhecer o coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e o fluido de troca térmica , e os coeficientes de transferência de calor e massa entre o meio reacional e a superfície das partículas do catalisador , que são calculados através de correlações. É ainda necessário o conhecimento das propriedades físicas dos compostos presentes no meio reacional e do fluido de troca térmica.

4.1 Sistema de Reação

O sistema em estudo consiste de um reator catalítico tubular , em leito fixo , com transferência de calor externa promovida por um fluido de troca térmica (fluido refrigerante) escoando em contra-corrente. O esquema do sistema de reação estudado está na figura 4.1 , onde :

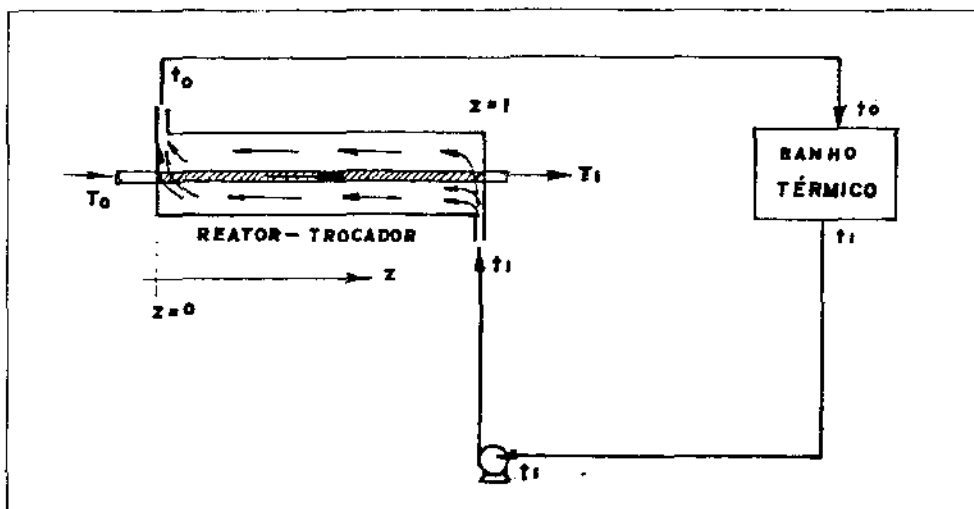


Figura 4.1: Sistema de Reação

- T_0 = Temperatura de entrada dos reagentes
- T_1 = Temperatura de saída dos reagentes–produtos
- t_0 = Temperatura de saída do fluido refrigerante
- t_1 = Temperatura de entrada do fluido refrigerante
- Z = Comprimento axial ao longo do reator
- L = Comprimento total do reator

O sistema de reação consiste de um reator–trocador e de um banho de fluido de troca térmica operando em circuito fechado. O reator–trocador consiste de um feixe de tubos metálicos, distribuídos em passo triangular, dentro de uma carcaça, formando um trocador carcaça–tubo. A massa reacional passa por dentro dos tubos, onde permanece o catalisador (sólido), e o fluido refrigerante circula pela carcaça, em contra-corrente.

No problema particular estudado os reagentes consistem de uma mistura gasosa ar-etanol e o catalisador é formado por partículas de cobre metálico superficialmente oxidado. Essas partículas possuem formato cilíndrico, com altura e diâmetro iguais. Como fluido refrigerante utilizou-se o óleo SYLTHERM-800 [17], utilizado industrialmente como fluido de troca térmica e que opera na faixa de -40 a 400 °C sob a forma líquida, com pressão de vapor inferior a 10 atm. O reator–trocador (feixe de tubos e carcaça) é construído em aço inox 304 (18–8).

4.2 Modelos de Reatores

Para a simulação matemática da operação do sistema de reação existem diversos tipos de modelos de reatores. Neste trabalho os modelos estudados seguem às seguintes restrições:

- Sistema Unidimensional , na direção axial ou longitudinal (eixo Z na figura 4.1) , desconsiderando perfis radiais
- Regime Permanente .

Para a obtenção das equações para a simulação utilizou-se [16] :

- balanço de massa dos reagentes e produtos
- balanço de energia dos reagentes e produtos
- balanço de energia do fluido de troca térmica .

O balanço da quantidade de movimento , que fornece a perda de carga no gás (pag. 32 da ref. [9]) , foi desprezado , pois $\frac{dV}{dZ}$ é muito pequeno em relação a P no caso dos gases (anexo D da ref. [9]).

O modelo de troca térmica considera uma transferência de calor radial entre fluido de troca - parede dos tubos - meio reacional e ausência de mudança de fase no fluido refrigerante e/ou nos reagentes-produtos (evaporação ou condensação).

4.2.1 Modelo Homogêneo sem Dispersão Axial (PFR)

As hipóteses básicas que caracterizam esse modelo são :

- Escoamento empistonado (sem dispersão axial de calor e massa).
- Reator pseudo-homogêneo (não considera a diferença de condições de T e y_j entre o meio reacional e as partículas de catalisador).

Para o sistema estudado , os balanços de massa fornecem :

$$\frac{dF_j}{dZ} = (N_t \pi R^2) \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot r_j , \quad (4.1)$$

onde $r_j = r_j(T, y_j)$ e :

- r_j = Taxa de reação do composto j por unidade de massa de catalisador
- F_j = Vazão molar do composto j
- N_t = Número de tubos do reator-trocador
- R = Raio interno dos tubos do reator-trocador
- ϵ_t = Porosidade do leito (fixo)
- ρ_p = Massa específica das partículas de catalisador .

Sendo A o reagente limite , a equação 4.1 fica :

$$(-r_A) = r \quad (4.2)$$

$$\frac{dF_A}{dZ} = (N_t \pi R^2) \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot (-r) , \quad (4.3)$$

com a condição inicial :

$$F_A(Z = 0) = F_A^0 . \quad (4.4)$$

Utilizando a definição de conversão dada pela equação 3.41 a equação 4.3 passa a :

$$F_A^0 \cdot \frac{dX}{dZ} = (N_t \pi R^2) \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot r , \quad (4.5)$$

com a condição inicial :

$$X(Z = 0) = 0 . \quad (4.6)$$

Os balanços de energia dos reagentes–produtos e do fluido de troca térmica fornecem:

$$\dot{M}_r \cdot cp_r \cdot \frac{dT}{dZ} = (N_t \pi R^2) \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot r \cdot (-\Delta H_R) - U \cdot (N_t 2 \pi R) \cdot (T - t) \quad (4.7)$$

$$- \dot{m}_f \cdot cp_f \cdot \frac{dt}{dZ} = U \cdot (N_t 2 \pi R) \cdot (T - t) , \quad (4.8)$$

com as condições de contorno :

$$T(Z = 0) = T_0 \quad (4.9)$$

$$t(Z = L) = t_1 , \quad (4.10)$$

onde :

T = Temperatura do meio reacional (reagentes–produtos)

t = Temperatura do fluido de troca térmica

U = Coeficiente global de troca térmica entre fluido refrigerante e reagentes–produtos

$(-\Delta H_R)$ = Entalpia de reação por mol de reagente limite

\dot{M}_r = Vazão mássica dos reagentes–produtos

\dot{m}_f = Vazão mássica do fluido refrigerante

cp_r = Capacidade calorífica por unidade de massa de reagentes–produtos

cp_f = Capacidade calorífica por unidade de massa de fluido refrigerante .

Sendo o regime permanente , pela conservação da massa tem-se (ao longo do reator):

$$\dot{M}_r \equiv \text{cte} \quad (4.11)$$

$$\dot{m}_f \equiv \text{cte} . \quad (4.12)$$

As equações 4.5 , 4.7 e 4.8 podem ser reordenadas para :

$$\frac{dX}{dz} = a_1 \cdot r \quad (4.13)$$

$$\frac{dT}{dz} = a_2 \cdot r - a_3 \cdot (T - t) \quad (4.14)$$

$$\frac{dt}{dz} = -a_4 \cdot (T - t), \quad (4.15)$$

com as condições de contorno :

$$X(z = 0) = 0 \quad (4.16)$$

$$T(z = 0) = T_0 \quad (4.17)$$

$$t(z = 1) = t_1, \quad (4.18)$$

onde :

$$z = \frac{Z}{L} \quad (4.19)$$

$$a_1 = \frac{N_t \cdot \pi R^2 \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot L}{F_A^0} \quad (4.20)$$

$$a_2 = \frac{N_t \cdot \pi R^2 \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot L \cdot (-\Delta H_R)}{\dot{M}_r \cdot c_{p_r}} \quad (4.21)$$

$$a_3 = \frac{N_t \cdot 2 \pi R \cdot U \cdot L}{\dot{M}_r \cdot c_{p_r}} \quad (4.22)$$

$$a_4 = \frac{N_t \cdot 2 \pi R \cdot U \cdot L}{\dot{m}_f \cdot c_{p_f}} \quad (4.23)$$

4.2.2 Modelo Heterogêneo sem Dispersão Axial

As hipóteses básicas que caracterizam esse modelo são :

- Escoamento empistonado (sem dispersão axial de calor e massa).
- Diferença de condições (T e y_j) e transferência de calor e massa entre o meio reacional e o catalisador.

Os balanços de massa fornecem :

$$\frac{dF_j}{dZ} = (N_t \pi R^2) \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot r_j \quad (4.24)$$

$$(N_t \pi R^2) \cdot a_v^c \cdot \mathcal{N}_j = (N_t \pi R^2) \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot r_j \quad (4.25)$$

$$\vec{\mathcal{N}}_j = y_j \cdot \sum_i \vec{\mathcal{N}}_i - \mathcal{D}_{j,r} \cdot c_T \cdot \vec{\nabla} y_j \quad (4.26)$$

$$\sum_j y_j = 1, \quad (4.27)$$

onde¹ $r_j = r_j(T_s, y_j^s)$ e :

¹O índice "s" indica superfície do catalisador.

a_v^c = Área superficial externa do catalisador por unidade de volume do reator
 c_T = Concentração molar total na fase gasosa
 y_j = Fração molar do composto j na fase gasosa
 y_j^s = Fração molar do composto j na superfície do catalisador
 T_s = Temperatura na superfície do catalisador
 $D_{j,r}$ = Difusividade do composto j no meio reacional
 N_j = Fluxo molar de j por unidade de área de transferência de massa .

A equação 4.24 representa o balanço de massa na direção axial, igualando a variação longitudinal da vazão molar F_j com o consumo ou produção devido à taxa de reação r_j no catalisador. A equação 4.25 representa o balanço de massa na direção radial, igualando a transferência de massa (molar) entre o meio reacional e a superfície do catalisador com o consumo ou produção devido à taxa de reação r_j no catalisador. Pela equação da continuidade, as variações de vazão molar radiais e longitudinais, para cada composto, são iguais. A equação 4.26 é a equação geral de transferência de massa (válida em qualquer situação).

Devido à geometria complicada e considerando que $\vec{N}_j = N_j \cdot \vec{e}_r$, no lugar do termo $D_{j,r} \cdot c_T \cdot \nabla y_j$ utiliza-se $k_{g,j} \cdot (y_j - y_j^s)$ na direção radial², onde $k_{g,j}$ é o coeficiente de transferência de massa do composto j entre o meio reacional e a superfície do catalisador (baseado na diferença de frações molares).

Utilizando também as relações³:

$$a_v = a_p \cdot (1 - \epsilon_l) \quad (4.28)$$

$$a_p = s_p \cdot \rho_p, \quad (4.29)$$

onde:

a_v = Área superficial de catalisador por unidade de volume de reator
 a_p = Área superficial de catalisador por unidade de volume de catalisador
 s_p = Área superficial de catalisador por unidade de massa de catalisador

as equações 4.25 e 4.26 tornam-se:

$$N_j \cdot s_p^c = r_j \quad (4.30)$$

$$N_j = y_j \cdot \sum_i N_i - k_{g,j} \cdot (y_j - y_j^s) \quad (4.31)$$

e que rearranjadas conduzem a:

$$r_j = y_j \cdot \sum_i r_i - s_p^c \cdot k_{g,j} \cdot (y_j - y_j^s) \quad (4.32)$$

²A equação 4.24 refere-se ao fluxo axial, enquanto que a equação 4.25 refere-se ao fluxo radial. Devido à equação da continuidade tem-se $dF_j \cdot \vec{e}_z = dF_j \cdot \vec{e}_r = N_j \cdot dA_r \cdot \vec{e}_r$.

³É importante lembrar a diferença entre as áreas superficiais total (importante para as taxas de reação) e externa (importante para os fenômenos de transferência de calor e massa).

Sendo A o reagente limite e usando a definição de conversão dada pela equação 3.41 a equação 4.24 passa a :

$$F_A^0 \cdot \frac{dX}{dZ} = (N_t \pi R^2) \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_l) \cdot r, \quad (4.33)$$

com a condição de contorno :

$$X(Z = 0) = 0. \quad (4.34)$$

O balanço de energia dos reagentes-produtos fornece :

$$\dot{M}_r \cdot c_{pr} \cdot \frac{dT}{dZ} = (N_t \pi R^2) \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_l) \cdot r \cdot (-\Delta H_R) - U \cdot (N_t 2 \pi R) \cdot (T - t) \quad (4.35)$$

$$h_s \cdot a_v^c \cdot (T_s - T) = \rho_p \cdot (1 - \epsilon_l) \cdot r \cdot (-\Delta H_R), \quad (4.36)$$

com a condição de contorno :

$$T(Z = 0) = T_0, \quad (4.37)$$

onde $r = r(T_s, y_j^s)$ e h_s é o coeficiente de transferência de calor entre o meio reacional e a superfície do catalisador.

Utilizando as equações 4.28 e 4.29 a equação 4.36 torna-se :

$$h_s \cdot s_p^c \cdot (T_s - T) = r \cdot (-\Delta H_R). \quad (4.38)$$

O balanço de energia do fluido de troca térmica fornece :

$$- \dot{m}_f \cdot c_{pf} \cdot \frac{dt}{dZ} = U \cdot (N_t 2 \pi R) \cdot (T - t), \quad (4.39)$$

com a condição de contorno :

$$t(Z = L) = t_1. \quad (4.40)$$

As equações 4.32 , 4.33 , 4.35 , 4.38 e 4.39 podem ser reordenadas para :

$$\frac{dX}{dz} = a_1 \cdot r \quad (4.41)$$

$$\frac{dT}{dz} = a_2 \cdot r - a_3 \cdot (T - t) \quad (4.42)$$

$$\frac{dt}{dz} = -a_4 \cdot (T - t) \quad (4.43)$$

$$(T_s - T) = a_5 \cdot r \quad (4.44)$$

$$(y_j - y_j^s) = a_{j+5} \cdot r \cdot \left[\frac{\sum_i r_i}{r} \cdot y_j - \frac{r_j}{r} \right], \quad (4.45)$$

onde $r = r(T_s, y_j^s)$ e $r_j = r_j(T_s, y_j^s)$, com as condições de contorno :

$$X(z = 0) = 0 \quad (4.46)$$

$$T(z = 0) = T_0 \quad (4.47)$$

$$t(z = 1) = t_1, \quad (4.48)$$

e onde :

$$z = \frac{Z}{L} \quad (4.49)$$

$$a_1 = \frac{N_t \cdot \pi R^2 \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_l) \cdot L}{F_A^0} \quad (4.50)$$

$$a_2 = \frac{N_t \cdot \pi R^2 \cdot \rho_p \cdot (1 - \epsilon_l) \cdot (-\Delta H_R) \cdot L}{\dot{M}_r \cdot cp_r} \quad (4.51)$$

$$a_3 = \frac{N_t \cdot 2 \pi R \cdot U \cdot L}{\dot{M}_r \cdot cp_r} \quad (4.52)$$

$$a_4 = \frac{N_t \cdot 2 \pi R \cdot U \cdot L}{\dot{m}_f \cdot cp_f} \quad (4.53)$$

$$a_5 = \frac{(-\Delta H_R)}{h_a \cdot s_p^c} \quad (4.54)$$

$$a_{j+5} = \frac{1}{k_{j_i} \cdot s_p^c} \quad (4.55)$$

O número de parâmetros a_{j+5} será igual ao número de compostos presentes no meio reacional.

As relações de y_j com X e as expressões para r_j dependerão das reações envolvidas (vide item 4.3.4).

4.2.3 Modelo Homogêneo com Dispersão Axial

As hipóteses básicas que caracterizam esse modelo são :

- Dispersão axial (longitudinal) de calor e massa devido à presença do catalisador :
 - turbulência e mistura na fase gasosa.
 - transmissão de calor axial devido à presença das partículas de catalisador.
- Reator pseudo-homogêneo (considera como idênticas as condições de T e y_j no catalisador e no meio reacional).

Os balanços de massa fornecem :

$$\frac{d}{dZ} [-D_L \cdot c_T \cdot (N_t \pi R^2) \cdot \frac{dy_j}{dZ} + F_j] = \rho_p \cdot (1 - \epsilon_l) \cdot (N_t \pi R^2) \cdot r_j, \quad (4.56)$$

com as condições de contorno :

$$-D_L \cdot c_T \cdot \left. \frac{dy_j}{dZ} \right|_{Z=0} + \frac{G_r}{M M_r} \cdot (y_j - y_j^0) = 0 \quad (4.57)$$

$$D_L \cdot \left. \frac{dy_j}{dZ} \right|_{Z=L} = 0, \quad (4.58)$$

onde :

D_L = Coeficiente de dispersão axial

G_r = Velocidade superficial mássica dos reagentes–produtos = $\frac{\dot{M}_r}{N_t \pi R^2}$

$M M_r$ = Massa molecular média dos reagentes–produtos

c_T = Concentração molar total no gás = $\frac{P}{R T}$

y_j^0 = Fração molar de j à entrada do sistema .

O balanço de energia dos reagentes–produtos fornece :

$$\begin{aligned} & - \frac{d}{dZ} [k_L \cdot N_t \pi R^2 \cdot \frac{dT}{dZ}] + \dot{M}_r \cdot c_{p_r} \cdot \frac{dT}{dZ} = \\ & = \rho_p \cdot (1 - \epsilon_t) \cdot (N_t \pi R^2) \cdot r \cdot (-\Delta H_R) - U \cdot (N_t 2 \pi R) \cdot (T - t), \end{aligned} \quad (4.59)$$

com as condições de contorno :

$$-k_L \cdot \left. \frac{dT}{dZ} \right|_{Z=0} + G_r \cdot \int_{T_0}^T c_{p_r} \cdot dT = 0 \quad (4.60)$$

$$k_L \cdot \left. \frac{dT}{dZ} \right|_{Z=L} = 0, \quad (4.61)$$

onde :

k_L = Condutividade térmica efetiva na direção axial .

O balanço de energia do fluido de troca térmica fornece :

$$- \dot{m}_f \cdot c_{p_f} \cdot \frac{dt}{dZ} = U \cdot (N_t 2 \pi R) \cdot (T - t), \quad (4.62)$$

com a condição de contorno :

$$t(Z = L) = t_1. \quad (4.63)$$

4.3 Equações da Taxa e Entalpia das Reações

4.3.1 Reações Estudadas

Na simulação realizada neste trabalho foi estudada a cinética de oxidação do etanol a acetaldeído , utilizando ar como agente oxidante. As reações e as etapas do mecanismo estão descritas no item 3.1.

4.3.2 Equações da Taxa

As equações para r , ϕ e r_j utilizadas na simulação são descritas pelas equações 3.33 - 3.39 e 3.49.

Os valores numéricos para o cálculo das constantes das taxas e das constantes de equilíbrio são dados pela tabela 3.5 (Moura).

A conversão de unidades de massa para unidades de área do catalisador é dada por :

$$r_j = R_j \cdot s_p^t, \quad (4.64)$$

onde :

r_j = Taxa de reação de j por unidade de massa de catalisador

R_j = Taxa de reação de j por unidade de área superficial de catalisador

s_p^t = Área superficial específica total da partícula de catalisador (área/massa) .

Para partículas não-porosas (caso do cobre metálico) tem-se :

$$s_p^t = s_p^e \quad (4.65)$$

e para o caso particular de partículas com formato esférico ou cilíndrico equilátero (altura igual ao diâmetro) :

$$s_p^e = \frac{6}{\rho_p \cdot D_p}, \quad (4.66)$$

onde D_p é o diâmetro das partículas de catalisador.

4.3.3 Entalpia de Reação

Sendo uma reação química dada por :

$$\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0, \quad (4.67)$$

a entalpia de reação, a uma temperatura de referência (padrão) T_0 , é dada por⁴ :

$$\Delta H_R(T_0) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{f_i}(T_0), \quad (4.68)$$

onde :

$\Delta H_{f_i}(T_0)$ = Entalpia de formação do composto A_i a T_0 .

A variação com a temperatura T é dada por :

$$\frac{d}{dT}(\Delta H_R) = \Delta C_p, \quad (4.69)$$

⁴Geralmente $T_0 = 25$ °C.

onde :

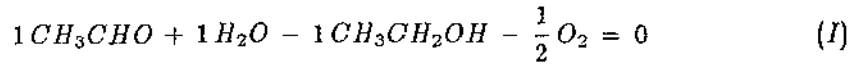
$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i \cdot C_{p_i} , \quad (4.70)$$

sendo C_{p_i} a capacidade calorífica em unidades molares.

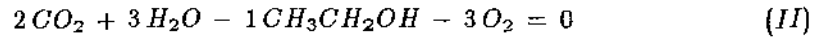
A integração da equação 4.69 fornece :

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_0) + \int_{T_0}^T \left[\sum_i \nu_i \cdot C_{p_i}(T) \right] \cdot dT . \quad (4.71)$$

Para o caso estudado da oxidação do etanol tem-se :



$$\Delta H_{R_I}(25^\circ\text{C}) = -45.2879 \text{ kcal/gmol etanol} , \quad (4.72)$$



$$\Delta H_{R_{II}}(25^\circ\text{C}) = -309.2677 \text{ kcal/gmol etanol} . \quad (4.73)$$

A entalpia global será dada por :

$$\Delta H_R = \phi \cdot \Delta H_{R_I} + (1 - \phi) \cdot \Delta H_{R_{II}} . \quad (4.74)$$

As expressões para o cálculo de C_p para cada composto estão no item 4.5.

4.3.4 Aplicação aos Modelos de Reatores

No meio reacional estarão presentes 6 substâncias : etanol , oxigênio , nitrogênio , acetaldeído , dióxido de carbono e água. Em princípio os balanços de massa (equações diferenciais) de cada composto devem ser feitos individualmente , mas devido às inter-relações de estequiometria é possível colocar os balanços em função de um composto só (em geral o reagente limite , no caso o etanol). Assim , os balanços de massa individuais podem ser substituídos pela equação diferencial da conversão e as composições molares y_j são expressas como funções de X .

Modelo Homogêneo sem Dispersão Axial — Para o modelo homogêneo sem dispersão axial as relações de y_j com X são dadas pelas equações 3.50 - 3.55 , conforme foi deduzido no item 3.3.1. As relações de Φ e ϕ com X são dadas , respectivamente, pelas equações 3.60 e 3.58.

Modelo Heterogêneo sem Dispersão Axial — Para o modelo heterogêneo sem dispersão axial as temperaturas e composições molares na superfície do catalisador e no meio reacional serão diferentes.

Tanto r como ϕ serão calculados nas condições superficiais do catalisador (não-poroso). A relação de ϕ com as frações molares y_j^s será dada pelas equações 3.39 e 3.47, onde se utiliza y_j^s no lugar de y_j .

As relações de y_j com X continuam sendo dadas pelas equações 3.50 – 3.55, conforme pode ser deduzido da equação 4.24, das equações das taxas 3.33 – 3.37 e 3.49 e das equações 3.41, 3.44 e 3.48.

A relação de Φ com X não será dada pela equação 3.60, devendo ser calculada da equação 3.48 e da integração das equações 4.41 – 4.45, pois ϕ não é mais função de y_j , mas sim de y_j^s . Entretanto, devido à pequena diferença entre y_j e y_j^s nas condições testadas (partículas de catalisador não-porosas), a equação 3.60 pode ser utilizada como aproximação.

As equações para $\frac{r_i}{r}$ e $\frac{\sum_i r_i}{r}$ são dadas por :

$$\frac{r_A}{r} = -1 \quad (4.75)$$

$$\frac{r_B}{r} = -(3 - 2.5 \cdot \phi) \quad (4.76)$$

$$\frac{r_C}{r} = 0 \quad (4.77)$$

$$\frac{r_D}{r} = \phi \quad (4.78)$$

$$\frac{r_E}{r} = 2 \cdot (1 - \phi) \quad (4.79)$$

$$\frac{r_F}{r} = (3 - 2 \cdot \phi) \quad (4.80)$$

$$\frac{\sum_i r_i}{r} = (1 - 0.5 \cdot \phi) \quad (4.81)$$

Modelo Homogêneo com Dispersão Axial — Para o modelo homogêneo com dispersão axial as relações de y_j com X não serão as mesmas usadas nos dois modelos anteriores. Devido aos efeitos de mistura, as frações molares y_j na fase gasosa serão dependentes das condições de dispersão do reator, e serão obtidas da equação 3.44 e da integração das equações 4.56, 4.59 e 4.62. Nesse caso, não existe nenhuma vantagem em utilizar y_j como função de X .

4.4 Correlações de Transferência

Para o cálculo da transferência de calor e massa são necessários os valores dos coeficientes de película h (transferência de calor no fluido de troca térmica, parede do reator-trocador, meio reacional e partícula do catalisador) e k_g (transferência de massa entre o meio reacional e a partícula de catalisador).

Os coeficientes h e k_g são definidos pelas equações :

$$\text{fluxo de calor : } q = h \cdot (T - T_s) \quad (4.82)$$

$$\text{fluxo de massa : } N_j = k_{g_j} \cdot (y_j - y_j^s) = k_{c_j} \cdot (c_j - c_j^s), \quad (4.83)$$

onde, para gases ideais, tem-se :

$$k_{c_j} = k_{g_j} \cdot \frac{R \cdot T_{\text{gás}}}{P} = k_{g_j} \cdot \frac{R \cdot T}{P}. \quad (4.84)$$

Esses valores são calculados através de correlações semi-empíricas e utilizam os seguintes grupos adimensionais :

Reynolds	$Re = \frac{\rho \cdot D}{\mu}$
Prandtl	$Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{k}$
Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}}$
Nusselt	$Nu = \frac{h \cdot D}{k}$
Sherwood	$Sh = \frac{k_c \cdot D}{D_{AB}}$

Em alguns grupos adimensionais aparece um comprimento característico D , que é escolhido de acordo com a geometria do sistema, podendo ser o diâmetro (interno) dos tubos D , o diâmetro da partícula do catalisador D_p , ou um *diâmetro equivalente* D^c .

Para partículas não esféricas utiliza-se o *diâmetro de partícula equivalente*, que pode ser definido de diversas formas (igual ao diâmetro de uma esfera de mesmo volume, mesma área superficial, etc.). Para um cilindro com diâmetro e altura iguais a D_p tem-se :

$$\text{esfera com mesmo volume que a partícula} \quad D_p^c = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot D_p \quad (4.85)$$

$$\text{esfera com mesma área superficial que a partícula} \quad D_p^c = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot D_p \quad (4.86)$$

Para o espaço entre a carcaça e os tubos, onde escoo o fluido de troca térmica, o diâmetro equivalente para transferência de calor é definido por :

$$D_c^c = \frac{\text{Área de escoamento}}{\text{Perímetro de troca térmica}} = \frac{D_c^2 - N_t \cdot D_o^2}{N_t \cdot D_o} \quad (4.87)$$

onde :

$$D_c = \text{Diâmetro interno da carcaça}$$

$$D_o = \text{Diâmetro externo dos tubos}$$

4.4.1 Correlações para o Cálculo de U

O coeficiente global de troca térmica U é dado por⁵ :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_p} + \frac{1}{h_{oi}} \quad (4.88)$$

Os coeficientes de transferência de calor h_i , h_p e h_{oi} são calculados pelas correlações a seguir :

Coeficiente de película h_i —

O coeficiente de película no reator h_i é dado pela correlação de Leva :

- para aquecimento ou $T < t$:

$$Nu = \begin{cases} 0.813 \cdot Re^{0.90} \cdot e^{-6.0 \cdot \frac{D_p^e}{D}} & \text{para } \frac{D_p^e}{D} < 0.35 \\ 0.125 \cdot \frac{D}{D_p^e} \cdot Re^{0.75} & \text{para } 0.35 < \frac{D_p^e}{D} < 0.60 \end{cases} \quad (4.89)$$

- para resfriamento ou $T > t$:

$$Nu = 3.50 \cdot Re^{0.70} \cdot e^{-4.6 \cdot \frac{D_p^e}{D}}, \quad (4.90)$$

onde :

$$D_p^e = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot D_p \quad (\text{partícula cilíndrica}) \quad (4.91)$$

$$G_r = \frac{4 \cdot \dot{M}_r}{N_t \cdot \pi D^2} \quad (4.92)$$

$$Re = \frac{G_r \cdot D_p^e}{\mu_r} \quad (4.93)$$

$$Nu = \frac{h_i \cdot D}{k_r}, \quad (4.94)$$

e onde :

D = Diâmetro interno dos tubos do reator-trocador

G_r = Velocidade superficial mássica dos reagentes-produtos

k_r = Condutividade térmica do meio reacional

μ_r = Viscosidade do meio reacional .

A correlação de Leva [10,11] , que na sua forma completa é dada pelas equações 4.89 e 4.90 , apresenta problemas de descontinuidade quando $T = t$. Para a simulação de reatores com tubos de pequeno diâmetro ($\frac{1}{8}$ de polegada) não há inconvenientes ,

⁵Baseado na área *interna* dos tubos.

entretanto para tubos maiores (1 polegada) ocorrem sérias discrepâncias nos perfis de temperatura e na posição do "burn-out". Para evitar este problema e considerando que na maior parte dos casos o reator (ou a maior parte dele) opera na faixa $T > t$ (mesmo quando $T_0 < t_1$, pois devido à reação exotérmica existe forte liberação de energia) utiliza-se apenas a parte de resfriamento da correlação de Leva, dada pela equação 4.90.

O coeficiente h_i é calculado da equação 4.94 após a avaliação do número de Nusselt Nu .

Coefficiente de transferência de calor h_p —

O coeficiente de transferência de calor h_p da parede dos tubos é dado por :

$$h_p = \begin{cases} \frac{2}{D \cdot \ln(D_o/D)} \cdot \frac{a \cdot (T_p^{m+1} - t_p^{m+1})}{(m+1) \cdot (T_p - t_p)} & \text{para } T_p \neq t_p \\ \frac{2 \cdot k_i(T_p)}{D \cdot \ln(D_o/D)} & \text{para } T_p = t_p \end{cases}, \quad (4.95)$$

onde a condutividade térmica dos tubos do reator segue uma expressão do tipo :

$$k_i(T) = a \cdot T^m \quad (4.96)$$

e as temperaturas da parede dos tubos do lado interno (reator) e do lado externo (carcaça), T_p e t_p , são calculadas por :

$$t_p = t + \frac{U}{h_{oi}} \cdot (T - t) \quad (4.97)$$

$$T_p = t_p + \frac{U}{h_p} \cdot (T - t). \quad (4.98)$$

Devido à necessidade de se conhecer U e h_{oi} para o cálculo de h_p , esses coeficientes são calculados simultaneamente através de um processo iterativo. Inicia-se o cálculo com $T_p = T$ e $t_p = t$ e utiliza-se o método das substituições sucessivas (converge, em média, em menos de 5 iterações).

Coefficiente de película h_{oi} —

O coeficiente de película do lado da carcaça h_{oi} é dado pelo conjunto de equações :

$$Nu = j_h \cdot Re \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (4.99)$$

$$j_h = j_h^o \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{0.14} \quad (4.100)$$

$$j_h^o = \left\{ Re^{-9.36} + \left[\frac{Re^{1.6}}{7.831 \times 10^{-14}} + \left(\frac{1.969 \times 10^6}{Re} \right)^8 \right]^{-\frac{3}{5}} \right\}^{\frac{1}{12}}, \quad \frac{L}{D_c} > 60 \quad (4.101)$$

onde $\mu = \mu_f(t)$ e $\mu_p = \mu_f(t_p)$ e :

$$D_c^c = \frac{D_c^2 - N_t \cdot D_o^2}{N_t \cdot D_o} \quad (4.102)$$

$$G_f = \frac{4 \cdot \dot{m}_f}{\pi \cdot (D_c^2 - N_t \cdot D_o^2)} \quad (4.103)$$

$$Re = \frac{G_f \cdot D_c^c}{\mu_f} \quad (4.104)$$

$$Pr = \frac{cp_f \cdot \mu_f}{k_f} \quad (4.105)$$

$$Nu = \frac{h_o \cdot D_c^c}{k_f} \quad (4.106)$$

$$h_{oi} = h_o \cdot \frac{D_o}{D} \quad (4.107)$$

onde :

G_f = Velocidade superficial mássica do fluido de troca térmica

cp_f = Capacidade calorífica do fluido de troca térmica

k_f = Condutividade térmica do fluido de troca térmica

μ_f = Viscosidade do fluido de troca térmica .

A equação 4.101 possui as seguintes assíntotas :

$$j_h^o = Re^{-0.78} \quad \text{para } Re < 2100 \text{ e } \frac{L}{D_c^c} > 60 \quad (4.108)$$

$$j_h^o = 0.023 \cdot Re^{-0.2} \quad \text{para } Re > 10000 \text{ e } \frac{L}{D_c^c} > 60 \quad (4.109)$$

O coeficiente h_{oi} é calculado das equações 4.106 e 4.107 após a avaliação do número de Nusselt Nu .

4.4.2 Correlações para o Cálculo de h_s e k_{g_j}

Os coeficientes de transferência de calor h_s e massa k_{g_j} entre o meio reacional e a superfície das partículas de catalisador são dados por :

Coeficiente de Película h_s —

$$Nu = j_h \cdot Re \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (4.110)$$

$$\epsilon_t \cdot j_h = \frac{0.357}{Re^{0.359}}, \quad 3 < Re < 2000, \quad (4.111)$$

onde :

$$D_p^c = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot D_p \quad (4.112)$$

$$G_r = \frac{4 \cdot \dot{M}_r}{N_t \cdot \pi D^2} \quad (4.113)$$

$$Re = \frac{G_r \cdot D_p^c}{\mu_r} \quad (4.114)$$

$$Pr = \frac{c_{p_r} \cdot \mu_r}{k_r} \quad (4.115)$$

$$Nu = \frac{h_s \cdot D_p^c}{k_r} \quad (4.116)$$

Coefficiente de Película k_{g_1} —

$$Sh = j_d \cdot Re \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.117)$$

$$\epsilon_1 \cdot j_d = \frac{0.357}{Re^{0.359}}, \quad 3 < Re < 2000, \quad (4.118)$$

onde :

$$D_p^c = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot D_p \quad (4.119)$$

$$G_r = \frac{4 \cdot \dot{M}_r}{N_t \cdot \pi D^2} \quad (4.120)$$

$$Re = \frac{G_r \cdot D_p^c}{\mu_r} \quad (4.121)$$

$$Sc_j = \frac{\mu_r}{\rho_r \cdot D_{j,r}} \quad (4.122)$$

$$Sh_j = \frac{k_{c_j} \cdot D_p^c}{D_{j,r}} \quad (4.123)$$

$$k_{g_1} = k_{c_j} \cdot \frac{P}{RT} \quad (4.124)$$

4.5 Propriedades Físicas

As propriedades físicas importantes que devem ser conhecidas para a simulação numérica são as seguintes :

- Massa Específica (ρ)
- Capacidade Calorífica (cp)
- Viscosidade (μ)
- Condutividade Térmica (k)
- Difusividade (\mathcal{D}_{AB}) .

Essas propriedades são calculadas através de correlações da literatura [12,17,18].

4.5.1 Propriedades Físicas dos Reagentes-Produtos [12]

As propriedades físicas de cada composto são calculadas utilizando-se a teoria molecular dos gases e o potencial de Lennard-Jones (Stockmayer para compostos polares).

As propriedades físicas do meio reacional são calculadas pelas regras de mistura , de tal forma que :

$$\rho_r = \rho_m \quad (4.125)$$

$$cp_r = cp_m \quad (4.126)$$

$$\mu_r = \mu_m \quad (4.127)$$

$$k_r = k_m \quad (4.128)$$

$$\mathcal{D}_{j,r} = \mathcal{D}_{j,m} . \quad (4.129)$$

Massa específica

Para um composto (gás ideal) :

$$\rho = \frac{P \cdot MM}{R \cdot T} . \quad (4.130)$$

Para uma mistura :

$$\rho_m = \frac{P \cdot MM_m}{R \cdot T} , \quad (4.131)$$

onde :

$$MM_m = \sum_i y_i \cdot MM_i . \quad (4.132)$$

Capacidade calorífica

Para um composto :

$$C_p = C_p^{(0)} + C_p^{(1)} \cdot T + C_p^{(2)} \cdot T^2 + C_p^{(3)} \cdot T^3 , \quad (4.133)$$

onde os coeficientes $C_p^{(0)}$, $C_p^{(1)}$, $C_p^{(2)}$ e $C_p^{(3)}$ para cada composto são dados na tabela 4.1, nas unidades :

$$\begin{aligned} [C_p] &= \text{cal/gmol.K} \\ [T] &= \text{K} \end{aligned}$$

Para uma mistura :

$$C_{p_m} = \sum_i y_i \cdot C_{p_i} \quad (4.134)$$

Para converter a capacidade calorífica de unidades molares C_{p_m} para unidades de massa c_{p_m} utiliza-se a relação :

$$c_{p_m} = \frac{C_{p_m}}{MM_m} \quad (4.135)$$

onde MM_m é calculado pela equação 4.132 e MM_i é expresso em g/gmol.

Viscosidade

Para um composto (gás) :

$$\mu = 26.69 \cdot \frac{(MM \cdot T)^{\frac{1}{2}}}{\sigma^2 \cdot \Omega_V} \quad (4.136)$$

$$\Omega_V(\text{Lennard-Jones}) = \frac{A}{T_*^B} + \frac{C}{e^{D T_*}} + \frac{E}{e^{F T_*}} \quad (4.137)$$

$$T_* = \frac{k_B \cdot T}{\epsilon} \quad (4.138)$$

$$\text{para gases polares : } \Omega_V(\text{Stockmayer}) = \Omega_V(\text{Lennard-Jones}) + 0.2 \cdot \frac{\delta^2}{T_*} \quad (4.139)$$

onde :

$$\begin{aligned} A &= 1.16145 & D &= 0.77320 \\ B &= 0.14874 & E &= 2.16178 \\ C &= 0.52487 & F &= 2.43787 \end{aligned}$$

nas unidades :

$$\begin{aligned} [\mu] &= 10^{-6} \text{ g/cm.s} \\ [T] &= \text{K} \\ [MM_i] &= \text{g/gmol} \end{aligned}$$

e os parâmetros ϵ/k_B , σ e δ são dados na tabela 4.1.

Para uma mistura :

$$\mu_m = \sum_i \frac{y_i \cdot \mu_i}{\sum_j y_j \cdot \phi_{ij}} \quad (4.140)$$

$$\phi_{ij} = \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot S_{ij} \cdot A_{ij} \quad (4.141)$$

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{1 + (T_{*i} \cdot T_{*j})^{\frac{1}{2}} + (\delta_i \cdot \delta_j)/4}{[1 + T_{*i} + \delta_i^2/4]^{\frac{1}{2}} \cdot [1 + T_{*j} + \delta_j^2/4]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.142)$$

para δ_i e $\delta_j < 0.1$: $S_{ij} = S_{ji} = 1$

$$A_{ij} = m_{ij} \cdot M_{ij}^{-\frac{1}{2}} \cdot \left\{ 1 + \frac{(M_{ij} - M_{ij}^{0.45})}{\left[2 \cdot (1 + M_{ij}) + \frac{(1 + M_{ij}^{0.45}) \cdot m_{ij}^{-\frac{1}{2}}}{(1 + m_{ij})} \right]} \right\} \quad (4.143)$$

$$M_{ij} = \frac{MM_i}{MM_j} \quad (4.144)$$

$$m_{ij} = \left[\frac{4}{(1 + M_{ij}^{-1}) \cdot (1 + M_{ij})} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (4.145)$$

Condutividade térmica

Para um composto (gás) :

$$\frac{k \cdot MM}{\mu} = Cp + \frac{5}{4} \cdot R \quad (4.146)$$

nas unidades :

$$\begin{aligned} [k] &= \text{cal/cm.s.K} \\ [\mu] &= \text{g/cm.s} \\ [Cp] &= \text{cal/gmol.K} \\ [MM] &= \text{g/gmol} \\ R &= 1.987 \text{ cal/gmol.K} \end{aligned}$$

Para uma mistura :

$$k_m = \sum_i \frac{y_i \cdot k_i}{\sum_j y_j \cdot A_{ij}} \quad (4.147)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j} \cdot \left(\frac{MM_j}{MM_i} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \frac{T + S_i}{T + S_j} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \cdot \frac{T + S_{ij}}{T + S_i} \quad (4.148)$$

$$S_i = 1.5 \cdot T_b \quad (4.149)$$

$$S_{ij} = S_{ji} = C_s \cdot (S_i \cdot S_j)^{\frac{1}{2}} \quad (4.150)$$

para gases não-polares : $C_s = 1$
para gases polares (δ_i e/ou $\delta_j > 0.1$) : $C_s = 0.733$

onde T_b é a temperatura de ebulição normal (à pressão atmosférica) para o composto i e está tabelada em 4.1.

Difusividade

Para um composto i difundindo em um composto j (gás) :

$$D_{i,j} = D_{j,i} = 1.858 \times 10^{-3} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{(\frac{1}{MM_i} + \frac{1}{MM_j})^{\frac{1}{2}}}{P \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_D} \quad (4.151)$$

$$\Omega_D(\text{Lennard-Jones}) = \frac{A}{T_*^B} + \frac{C}{e^D T_*} + \frac{E}{e^F T_*} + \frac{G}{e^H T_*} \quad (4.152)$$

$$T_* = \frac{k_B \cdot T}{\epsilon_{ij}} \quad (4.153)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \cdot \epsilon_j)^{\frac{1}{2}} \quad (4.154)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_i + \sigma_j) \quad (4.155)$$

$$\text{para gases polares : } \Omega_D(\text{Stockmayer}) = \Omega_D(\text{Lennard-Jones}) + 0.19 \cdot \frac{\delta_{ij}^2}{T_*} \quad (4.156)$$

$$\delta_{ij} = (\delta_i \cdot \delta_j)^{\frac{1}{2}} \quad (4.157)$$

onde :

$A = 1.06036$	$E = 1.03587$
$B = 0.15610$	$F = 1.52996$
$C = 0.19300$	$G = 1.76474$
$D = 0.47635$	$H = 3.89411$

nas unidades :

$$\begin{aligned} [D_{i,j}] &= \text{cm}^2/\text{s} \\ [MM] &= \text{g/gmol} \\ [T] &= \text{K} \\ [P] &= \text{atm} \end{aligned}$$

e os parâmetros ϵ/k_B , σ e δ são dados na tabela 4.1.

Para um composto j difundindo em uma mistura (gasosa) :

$$D_{j,m} = \frac{N_j - y_j \cdot \sum_i N_i}{\sum_i \frac{1}{D_{j,i}} \cdot [y_i \cdot N_j - y_j \cdot N_i]} \quad (4.158)$$

e as expressões para N_i são calculadas em função das taxas r_i pela equação 4.30.

Tabela 4.1: Parâmetros para o Cálculo das Propriedades Físicas

Composto	MM (g/gmol)	$C_p^{(0)}$	$C_p^{(1)} \times 10^3$	$C_p^{(2)} \times 10^6$	$C_p^{(3)} \times 10^9$
CH_3CH_2OH	46.069	2.153	51.13	-20.04	0.328
O_2	31.999	6.713	-8.79×10^{-4}	4.170	-2.544
N_2	28.013	7.440	-3.240	6.400	-2.790
CH_3CHO	44.054	1.843	43.53	-24.04	5.685
CO_2	44.010	4.728	17.54	-13.38	4.097
H_2O	18.015	7.701	0.4595	2.521	-0.859

Composto	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ^a	μ_p (Debyes)	T_b (K)
CH_3CH_2OH	4.31	431	0.3	1.69	351.5
O_2	3.467	106.7	0.0	0.0	90.2
N_2	3.798	71.4	0.0	0.0	77.4
CH_3CHO	3.728 ^b	592.3 ^c	0.74 ^d	2.5	293.6
CO_2	3.941	195.2	0.0	0.0	194.7
H_2O	2.52	775	1.0	1.85	373.2

$$^a \delta = \frac{\mu_p^2}{2\epsilon\sigma^3}$$

^b Estimado [12].

^c Estimado [12].

^d Estimado [12].

4.5.2 Propriedades Físicas do Fluido de Troca Térmica [17]

Massa específica

$$\rho_f = A + B \cdot T, \quad (4.159)$$

onde :

$$\begin{aligned} A &= 957.29 \\ B &= -0.90194 \end{aligned} \quad (4.160)$$

nas unidades :

$$\begin{aligned} [\rho_f] &= \text{kg/m}^3 \\ [T] &= \text{°C} \end{aligned}$$

válida na faixa :

$$T \in [0; 400] \text{ °C} .$$

Capacidade calorífica

$$cp_f = A + B \cdot T, \quad (4.161)$$

onde :

$$\begin{aligned} A &= 1607.4 \\ B &= 1.5184 \end{aligned} \quad (4.162)$$

nas unidades :

$$\begin{aligned} [cp_f] &= \text{J/kg.°C} \\ [T] &= \text{°C} \end{aligned}$$

válida na faixa :

$$T \in [0; 400] \text{ °C} .$$

Viscosidade

$$\ln \mu_f = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3}, \quad (4.163)$$

onde :

$$\begin{aligned} A &= -6.59078 \\ B &= 4.76969 \times 10^3 \\ C &= -9.96854 \times 10^5 \\ D &= 1.07523 \times 10^8 \end{aligned} \quad (4.164)$$

nas unidades :

$$\begin{aligned} [\mu_f] &= \text{cp} = \text{g/cm.s} \\ [T] &= \text{K} \end{aligned}$$

válida na faixa :

$$T \in [-45; 375] \text{ } ^\circ\text{C} .$$

Condutividade térmica

$$k_f = A + B \cdot T , \quad (4.165)$$

onde :

$$\begin{aligned} A &= 0.13943 \\ B &= -1.5666 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (4.166)$$

nas unidades :

$$\begin{aligned} [k_f] &= \text{w/m.}^\circ\text{C} \\ [T] &= \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

válida na faixa :

$$T \in [0; 400] \text{ } ^\circ\text{C} .$$

4.5.3 Condutividade Térmica dos Tubos do Reator [18]

A condutividade térmica dos tubos do reator , considerados como de aço inox 304 (18-8), é dada por :

$$k_t = a \cdot T^m , \quad (4.167)$$

onde :

$$\begin{aligned} a &= 1.4031 \\ m &= 0.410266 \end{aligned} \quad (4.168)$$

nas unidades :

$$\begin{aligned} [k_t] &= \text{w/m.K} \\ [T] &= \text{K} \end{aligned}$$

válida na faixa :

$$T \in [0; 500] \text{ } ^\circ\text{C} .$$

Capítulo 5

Métodos de Cálculo para Equações Diferenciais

A simulação de reatores requer a resolução de um sistema de equações diferenciais (balanços de massa e energia) e de equações ordinárias (transferência de calor e massa). Existem diversos métodos de resolução de equações diferenciais [19,20,21] :

- Métodos de Runge–Kutta
- Métodos de Predição–Correção
- Métodos das Diferenças Finitas
- Métodos da Colocação Ortogonal
- Métodos dos Elementos Finitos .

Neste trabalho foram estudados dois métodos : o método de Runge–Kutta de 4^a ordem e o método dos elementos finitos (com aproximação linear). Verificou-se que o método dos elementos finitos é o mais adequado para a simulação numérica.

Devido às equações diferenciais de balanço de massa e energia e às equações de transferência de calor e massa serem não-lineares em relação às variáveis a determinar , é necessária a utilização de métodos iterativos para a resolução do problema.

5.1 Método de Runge–Kutta de 4^a Ordem

5.1.1 Definição

Para uma equação diferencial ordinária de 1^a ordem da forma :

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) , \quad (5.1)$$

com a condição inicial :

$$y(x = x_0) = y_0 , \quad (5.2)$$

a integração pelo método de Runge-Kutta de 4^a ordem é dada pelas equações :

$$x_{i+1} = x_i + h \quad (5.3)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} \cdot [K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4] , \quad (5.4)$$

onde :

$$K_1 = h \cdot f(x_i, y_i) \quad (5.5)$$

$$K_2 = h \cdot f(x_i + h/2, y_i + K_1/2) \quad (5.6)$$

$$K_3 = h \cdot f(x_i + h/2, y_i + K_2/2) \quad (5.7)$$

$$K_4 = h \cdot f(x_i + h, y_i + K_3) . \quad (5.8)$$

O erro de truncamento do método é da ordem¹ de h^5 , ou seja , $e_r = K \cdot h^5$.

Para $f(x, y)$ independente de y o método de Runge-Kutta de 4^a ordem recai no método de Simpson com intervalo de integração igual a $\frac{h}{2}$.

5.1.2 Aplicação à Simulação de Reatores

O método é facilmente estendido para um sistema de equações diferenciais , definindo-se as constantes K_i para cada variável a integrar. Para o sistema de três equações diferenciais :

$$\frac{dX}{dz} = f(X, T, t) \quad (5.9)$$

$$\frac{dT}{dz} = g(X, T, t) \quad (5.10)$$

$$\frac{dt}{dz} = q(X, T, t) , \quad (5.11)$$

com as condições iniciais :

$$X(z = 0) = X_0 \quad (5.12)$$

$$T(z = 0) = T_0 \quad (5.13)$$

$$t(z = 0) = t_0 , \quad (5.14)$$

onde $0 \leq z \leq 1$ e $h = \frac{1}{M}$, sendo M o número de intervalos , o método de cálculo será dado por :

$$z_{i+1} = z_i + h \quad (5.15)$$

$$X_{i+1} = X_i + \frac{1}{6} \cdot [KX_1 + 2KX_2 + 2KX_3 + KX_4] \quad (5.16)$$

¹O método de Runge-Kutta de ordem n considera os termos da série de Taylor até a n -ésima derivada.

$$T_{i+1} = T_i + \frac{1}{6} \cdot \{KT_1 + 2KT_2 + 2KT_3 + KT_4\} \quad (5.17)$$

$$t_{i+1} = t_i + \frac{1}{6} \cdot \{Kt_1 + 2Kt_2 + 2Kt_3 + Kt_4\}, \quad (5.18)$$

onde :

$$KX_1 = h \cdot f(X_i, T_i, t_i) \quad (5.19)$$

$$KT_1 = h \cdot g(X_i, T_i, t_i) \quad (5.20)$$

$$Kt_1 = h \cdot q(X_i, T_i, t_i) \quad (5.21)$$

$$KX_2 = h \cdot f(X_i + KX_1/2, T_i + KT_1/2, t_i + Kt_1/2) \quad (5.22)$$

$$KT_2 = h \cdot g(X_i + KX_1/2, T_i + KT_1/2, t_i + Kt_1/2) \quad (5.23)$$

$$Kt_2 = h \cdot q(X_i + KX_1/2, T_i + KT_1/2, t_i + Kt_1/2) \quad (5.24)$$

$$KX_3 = h \cdot f(X_i + KX_2/2, T_i + KT_2/2, t_i + Kt_2/2) \quad (5.25)$$

$$KT_3 = h \cdot g(X_i + KX_2/2, T_i + KT_2/2, t_i + Kt_2/2) \quad (5.26)$$

$$Kt_3 = h \cdot q(X_i + KX_2/2, T_i + KT_2/2, t_i + Kt_2/2) \quad (5.27)$$

$$KX_4 = h \cdot f(X_i + KX_3, T_i + KT_3, t_i + Kt_3) \quad (5.28)$$

$$KT_4 = h \cdot g(X_i + KX_3, T_i + KT_3, t_i + Kt_3) \quad (5.29)$$

$$Kt_4 = h \cdot q(X_i + KX_3, T_i + KT_3, t_i + Kt_3) \quad (5.30)$$

O método de Runge-Kutta se aplica apenas a problemas de condições iniciais (mesmo ponto) e no caso da simulação de reatores tem-se um problema de condições de contorno (pontos diferentes) com :

$$X(z = 0) = X_0 \quad (5.31)$$

$$T(z = 0) = T_0 \quad (5.32)$$

$$t(z = 1) = t_1 \quad (5.33)$$

Para se adaptar o método de Runge-Kutta a esse tipo de problema utiliza-se um método iterativo para encontrar o valor inicial $t(z = 0) = t_0$ que corresponda a $t(z = 1) = t_1$, ou seja, $t^{\text{calc}}(z = 1) = t^{\text{dado}}(z = 1)$.

Um método adequado para esse problema é o Método Modificado da Falsa Posição, conforme esquematizado na figura 5.1, e que não requer o cálculo de derivadas² de

²O método de Newton-Raphson requer esse cálculo.

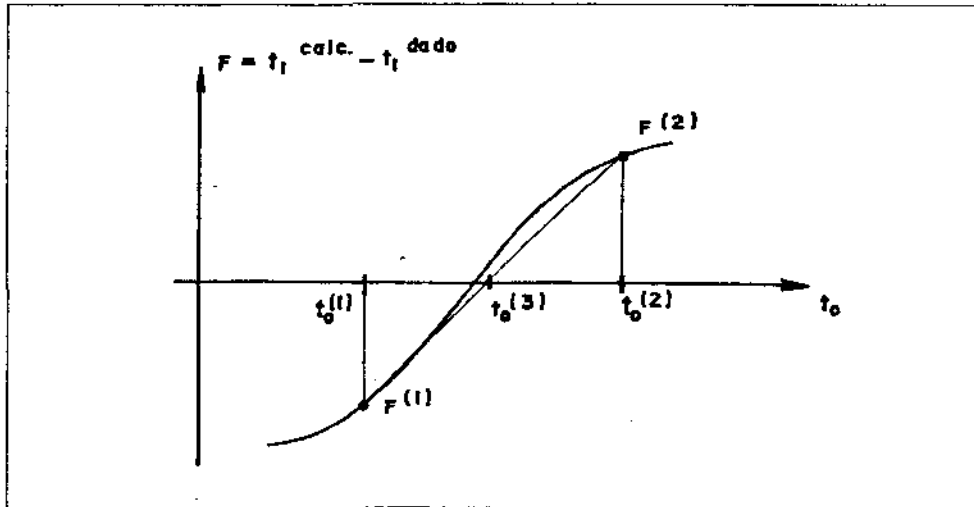


Figura 5.1: Método Modificado da Falsa Posição

t_1 em relação a t_0 . Consiste em estimar um intervalo $(t_0^{(1)}, t_0^{(2)})$ que contenha a raiz ($F^{(1)} \cdot F^{(2)} < 0$) e diminuí-lo gradativamente até um limite δ , da seguinte forma:

$$t_{0(i+1)}^{(3)} = t_{0(i)}^{(1)} - \frac{F_{(i)}^{(1)}}{(F_{(i)}^{(2)} - F_{(i)}^{(1)})} \cdot (t_{0(i)}^{(2)} - t_{0(i)}^{(1)}), \quad (5.34)$$

onde:

$$F_{(0)}^{(1)} = F(t_{0(i)}^{(1)}) \quad (5.35)$$

$$F_{(0)}^{(2)} = F(t_{0(i)}^{(2)}) \quad (5.36)$$

$$F_{(i+1)}^{(3)} = F(t_{0(i+1)}^{(3)}) \quad (5.37)$$

$F = t_1^{\text{calc}} - t_1^{\text{dado}}$ para um certo t_0

t_1^{calc} = valor calculado de t_1 pelo método de Runge-Kutta

i = iteração de cálculo

e o novo intervalo será dado por:

$$t_{0(i+1)}^{(1)} = t_{0(i+1)}^{(3)} \quad F_{(i+1)}^{(1)} = F_{(i+1)}^{(3)} \quad (5.38)$$

$$\begin{cases} \text{se } F_{(i)}^{(1)} \cdot F_{(i+1)}^{(3)} < 0 \Rightarrow t_{0(i+1)}^{(2)} = t_{0(i)}^{(1)} & F_{(i+1)}^{(2)} = F_{(i)}^{(1)} \\ \text{se } F_{(i)}^{(1)} \cdot F_{(i+1)}^{(3)} > 0 \Rightarrow t_{0(i+1)}^{(2)} = t_{0(i)}^{(2)} & F_{(i+1)}^{(2)} = \frac{1}{2} \cdot F_{(i)}^{(2)} \end{cases} \quad (5.39)$$

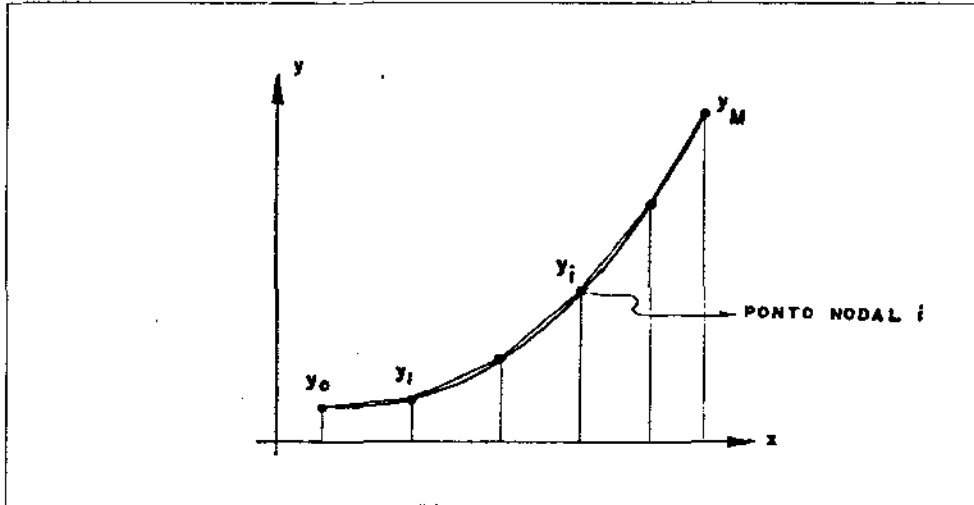


Figura 5.2: Método dos Elementos Finitos

O método converge quando um (ou ambos) dos seguintes critérios de convergência for satisfeito :

$$|F_{(i+1)}^{(3)}| < \epsilon \quad (5.40)$$

$$|t_{0,i+1}^{(2)} - t_{0,i+1}^{(1)}| < \delta , \quad (5.41)$$

onde δ e ϵ são números infinitesimais ($0 < \delta \ll 1$ e $0 < \epsilon \ll 1$).

5.2 Método dos Elementos Finitos

5.2.1 Definição

O método dos elementos finitos aproxima a função a ser determinada por um conjunto de segmentos de reta , conforme a figura 5.2.

A equação diferencial :

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) , \quad (5.42)$$

com a condição de contorno (ou inicial) :

$$y(x = x_0) = y_0 , \quad (5.43)$$

é transformada em um sistema matricial da forma :

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{Y} = \mathbf{Q} , \quad (5.44)$$

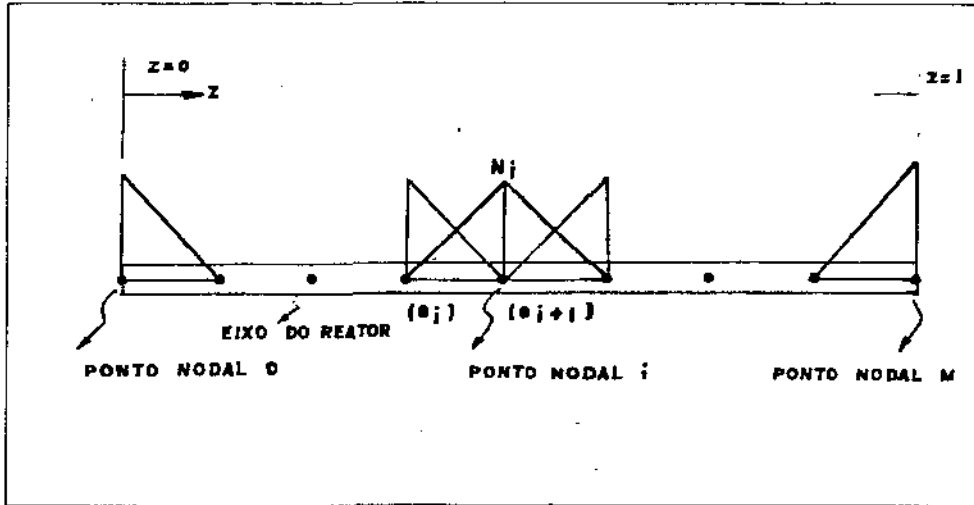


Figura 5.3: Discretização do Intervalo

onde \mathbf{Y} é o vetor dos pontos da função a determinar. O método dos elementos finitos permite encontrar \mathbf{K} e \mathbf{Q} , sendo a solução \mathbf{Y} dada pela resolução do sistema matricial dado pela equação 5.44.

A divisão do domínio x (discretização) em intervalos (elementos), separados por pontos nodais (onde serão determinados os valores de y), conduz às funções moldadas, conforme a figura 5.3.

As funções moldadas para o elemento e_i são definidas por :

$$\text{para } x_{i-1} \leq x \leq x_i \left\{ \begin{array}{l} N_1^{(e_i)} = 1 - \frac{(x-x_{i-1})}{h_i} \\ N_2^{(e_i)} = \frac{(x-x_{i-1})}{h_i} \end{array} \right. , \quad (5.45)$$

onde $1 \leq i \leq M$ e $h_i = x_i - x_{i-1}$, sendo M o número de elementos.

Em cada elemento e_i é feita uma interpolação linear ($x_{i-1} \leq x \leq x_i$):

$$\begin{aligned} y^{(e_i)} &= y_{i-1} + \frac{(y_i - y_{i-1})}{(x_i - x_{i-1})} \cdot (x - x_{i-1}) = \\ &= \frac{y_{i-1} \cdot (x_i - x) + y_i \cdot (x - x_{i-1})}{(x_i - x_{i-1})} = \\ &= N_1^{(e_i)} \cdot y_{i-1} + N_2^{(e_i)} \cdot y_i . \end{aligned} \quad (5.46)$$

A função $y(x)$ será aproximada pela soma dessas interpolações em todos os elementos e_i :

$$y(x) = \sum_{e_i=1}^M y^{(e_i)} =$$

$$= \sum_{e_i=1}^M [N_1^{(e_i)} \cdot y_{i-1} + N_2^{(e_i)} \cdot y_i] = \sum_{i=0}^M N_i \cdot y_i, \quad (5.47)$$

onde :

- para o ponto nodal $i = 0$:

$$N_0 = N_1^{(e_1)} = 1 - \frac{(x - x_0)}{h_1}, \quad x_0 \leq x \leq x_1 \quad (5.48)$$

- para o ponto nodal $1 \leq i \leq M - 1$:

$$N_i = N_1^{(e_{i+1})} + N_2^{(e_i)} \quad (5.49)$$

ou :

$$N_i = \begin{cases} \frac{x - x_{i-1}}{h_i} & , \text{ para } x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ 1 - \frac{x - x_i}{h_{i+1}} & , \text{ para } x_i \leq x \leq x_{i+1} \end{cases} \quad (5.50)$$

- para o ponto nodal $i = M$:

$$N_M = N_2^{(e_M)} = \frac{(x - x_{M-1})}{h_M}, \quad x_{M-1} \leq x \leq x_M. \quad (5.51)$$

No caso de problemas unidimensionais como na equação 5.42 , a solução será dada pelo método de Galerkin , que consiste em minimizar o resíduo $\epsilon(x)$ dado por :

$$\begin{aligned} \epsilon(x) &= \left[\frac{dy}{dx} - f(x, y) \right]^{\text{calc}} - \left[\frac{dy}{dx} - f(x, y) \right]^{\text{real}} = \\ &= \left[\frac{dy}{dx} - f(x, y) \right]^{\text{calc}} \end{aligned} \quad (5.52)$$

através da anulação dos produtos ortogonais desse resíduo por todas as funções N_i no intervalo de integração :

$$\int_{x_0=a}^{x_M=b} N_i \cdot \epsilon(x) \cdot dx = 0, \quad i = 0, \dots, M \quad (5.53)$$

ou :

$$\int_{x_0=a}^{x_M=b} N_i \cdot \left[\frac{dy}{dx} - f(x, y) \right] \cdot dx = 0, \quad i = 0, \dots, M. \quad (5.54)$$

A função $y(x)$ será dada pela equação 5.47 , de tal forma que $\frac{dy}{dx}$ resulta em :

$$\frac{dy}{dx} = \sum_{i=0}^M y_i \cdot \frac{dN_i}{dx}, \quad (5.55)$$

onde :

- para o ponto nodal $i = 0$:

$$\frac{dN_0}{dx} = -\frac{1}{h_1}, \quad x_0 \leq x \leq x_1 \quad (5.56)$$

- para o ponto nodal $1 \leq i \leq M - 1$:

$$\frac{dN_i}{dx} = \begin{cases} \frac{1}{h_i} & , \text{ para } x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ -\frac{1}{h_{i+1}} & , \text{ para } x_i \leq x \leq x_{i+1} \end{cases} \quad (5.57)$$

- para o ponto nodal $i = M$:

$$\frac{dN_M}{dx} = \frac{1}{h_M}, \quad x_{M-1} \leq x \leq x_M. \quad (5.58)$$

Como $f(x, y)$ é uma função qualquer, para a aplicação nas equações 5.53 ou 5.54 faz-se uma linearização de f , tal como com y :

$$f = \sum_{i=0}^M N_i \cdot f_i, \quad (5.59)$$

onde em cada elemento e_i tem-se :

$$f^{(e_i)} = N_1^{(e_i)} \cdot f_{i-1} + N_2^{(e_i)} \cdot f_i \quad (5.60)$$

$$f_i = f(x_i, y_i). \quad (5.61)$$

As equações 5.47, 5.59 e 5.54 podem ser colocadas em forma matricial compacta definindo-se :

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_0 \\ \vdots \\ y_M \end{bmatrix} \quad \mathbf{N} = \begin{bmatrix} N_0 \\ \vdots \\ N_M \end{bmatrix} \quad \mathbf{F} = \begin{bmatrix} f_0 \\ \vdots \\ f_M \end{bmatrix}, \quad (5.62)$$

tornando-se :

$$y(x) = \mathbf{N}^t \cdot \mathbf{Y} \quad (5.63)$$

$$f(x, y) = \mathbf{N}^t \cdot \mathbf{F} \quad (5.64)$$

$$\int_{x_0=a}^{x_M=b} \mathbf{N}^t \cdot \left[\frac{d}{dx} (\mathbf{N}^t \cdot \mathbf{Y}) - \mathbf{N}^t \cdot \mathbf{F} \right] \cdot dx = 0, \quad (5.65)$$

que pode ser rearranjada para :

$$\left[\int_{x_0=a}^{x_M=b} \mathbf{N}^t \cdot \frac{d\mathbf{N}^t}{dx} \cdot dx \right] \cdot \mathbf{Y} = \left[\int_{x_0=a}^{x_M=b} \mathbf{N}^t \cdot \mathbf{N}^t \cdot dx \right] \cdot \mathbf{F}. \quad (5.66)$$

O sistema dado pela equação 5.66 será o sistema procurado dado pela equação 5.44 após a inclusão das condições de contorno, onde a matriz \mathbf{K} e o vetor \mathbf{Q} serão dados por :

$$\mathbf{K} = \int_{x_0=a}^{x_M=b} \mathbf{N}^t \cdot \frac{d\mathbf{N}^t}{dx} \cdot dx \quad (5.67)$$

$$\mathbf{Q} = \left[\int_{x_0=a}^{x_M=b} \mathbf{N}^t \cdot \mathbf{N}^t \cdot dx \right] \cdot \mathbf{F} \quad (5.68)$$

Sem a inclusão das condições de contorno o sistema dado pela equação 5.66 é indeterminado (a matriz \mathbf{K} dada pela equação 5.67 possui determinante nulo). Assim, no ponto onde é dada a c.c. a linha (ou equação) é substituída pela identidade $y_i = y_{\text{dado}}$. No caso da equação 5.42 a c.c. é dada em $x = x_0$ e a matriz \mathbf{K} e o vetor \mathbf{Q} tornam-se :

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & -1 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.69)$$

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} y_0 \\ \frac{h_1}{3} \cdot (f_0 + 2f_1) + \frac{h_2}{3} \cdot (2f_1 + f_2) \\ \vdots \\ \frac{h_i}{3} \cdot (f_{i-1} + 2f_i) + \frac{h_{i+1}}{3} \cdot (2f_i + f_{i+1}) \\ \vdots \\ \frac{h_{M-1}}{3} \cdot (f_{M-2} + 2f_{M-1}) + \frac{h_M}{3} \cdot (2f_{M-1} + f_M) \\ - \frac{h_M}{3} \cdot (f_{M-1} + 2f_M) \end{bmatrix} \quad (5.70)$$

Sendo f uma função qualquer de y e x , o sistema deve ser resolvido por métodos iterativos.

5.2.2 Aplicação à Simulação de Reatores

Para o sistema de três equações diferenciais dado por (modelo homogêneo) :

$$\frac{dX}{dz} = f(X, T, t) \quad (5.71)$$

$$\frac{dT}{dz} = g(X, T, t) \quad (5.72)$$

$$\frac{dt}{dz} = q(X, T, t), \quad (5.73)$$

com as condições de contorno :

$$X(z = 0) = X_e = 0 \quad (5.74)$$

$$T(z = 0) = T_e = T_0 \quad (5.75)$$

$$t(z = 1) = t_e = t_1, \quad (5.76)$$

a aplicação do método dos elementos finitos conduz ao sistema de $3 \times (M + 1)$ equações :

- para o ponto nodal $i = 0$:

$$X_e - X_0 = 0 \quad (5.77)$$

$$T_e - T_0 = 0 \quad (5.78)$$

$$t_1 - t_0 - \frac{1}{3} \cdot [h_1 \cdot (2q_0 + q_1)] = 0 \quad (5.79)$$

- para o ponto nodal $1 \leq i \leq M - 1$:

$$X_{i+1} - X_{i-1} - \frac{1}{3} \cdot [h_i \cdot (f_{i-1} + 2f_i) + h_{i+1} \cdot (2f_i + f_{i+1})] = 0 \quad (5.80)$$

$$T_{i+1} - T_{i-1} - \frac{1}{3} \cdot [h_i \cdot (g_{i-1} + 2g_i) + h_{i+1} \cdot (2g_i + g_{i+1})] = 0 \quad (5.81)$$

$$t_{i+1} - t_{i-1} - \frac{1}{3} \cdot [h_i \cdot (q_{i-1} + 2q_i) + h_{i+1} \cdot (2q_i + q_{i+1})] = 0 \quad (5.82)$$

- para o ponto nodal $i = M$:

$$X_M - X_{M-1} - \frac{1}{3} \cdot [h_M \cdot (f_{M-1} + 2f_M)] = 0 \quad (5.83)$$

$$T_M - T_{M-1} - \frac{1}{3} \cdot [h_M \cdot (g_{M-1} + 2g_M)] = 0 \quad (5.84)$$

$$t_M - t_e = 0, \quad (5.85)$$

onde :

$$f_j = f(X_j, T_j, t_j) \quad (5.86)$$

$$g_j = g(X_j, T_j, t_j) \quad (5.87)$$

$$q_j = q(X_j, T_j, t_j). \quad (5.88)$$

Observação — Para não confundir t_1 , correspondente a t_i no ponto nodal $i = 1$, com t_1 , correspondente a $t(z = 1)$, utilizou-se nesta seção a notação $t(z = 1) = t_e$, $T(z = 0) = T_e$ e $X(z = 0) = X_e$, onde o índice e indica condição de entrada no sistema de reação.

Dessa forma, o sistema de três equações diferenciais foi transformado em um sistema de $3 \times (M + 1)$ equações ordinárias não-lineares. Para a sua resolução utiliza-se um processo iterativo de cálculo.

A extensão para o modelo heterogêneo é imediata, bastando acrescentar em cada ponto nodal i o conjunto de equações 4.44 e 4.45, correspondentes à transferência de calor e massa, calculadas nas condições desse ponto. Dessa forma, as três equações diferenciais 4.41 - 4.43, a equação de transferência de calor 4.44 e as seis equações de transferência de massa 4.45 (são 6 compostos) transformam-se em um conjunto de $10 \times (M + 1)$ equações ordinárias. O modelo heterogêneo pode ser simplificado considerando-se apenas a heterogeneidade na temperatura, isto é, $T_s \neq T$ e $y_j^s = y_j$. Nesse caso, as três equações diferenciais 4.41 - 4.43 e a equação 4.44 transformam-se em um conjunto de $4 \times (M + 1)$ equações ordinárias.

A extensão para o modelo homogêneo com dispersão axial é obtida através da definição de variáveis auxiliares w e v_j :

$$w = \frac{dT}{dZ} \implies \frac{d^2 T}{dZ^2} = \frac{dw}{dZ} \quad (5.89)$$

$$v_j = \frac{dy_j}{dZ} \implies \frac{d^2 y_j}{dZ^2} = \frac{dv_j}{dZ}, \quad (5.90)$$

obtendo-se duas equações ordinárias por ponto nodal para cada equação diferencial de 2^a ordem.

5.2.3 Métodos para Resolução de Sistemas de Equações

Para um sistema de N equações quaisquer $F_k(x_1, \dots, x_N) = 0$, com N variáveis x_j a determinar, a aplicação do método iterativo de Newton-Raphson é dada por:

$$\mathbf{J}^{(n)} \cdot \Delta \mathbf{x}^{(n+1)} = -\mathbf{F}^{(n)} \quad (5.91)$$

$$\mathbf{x}^{(n+1)} = \mathbf{x}^{(n)} + \Delta \mathbf{x}^{(n+1)}, \quad (5.92)$$

onde:

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_1(x_1, \dots, x_N) \\ \vdots \\ F_N(x_1, \dots, x_N) \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \end{bmatrix} \quad (5.93)$$

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial F_N}{\partial x_N} \end{bmatrix}. \quad (5.94)$$

O método converge quando:

$$|\Delta \mathbf{x}^{(n+1)}| < \delta, \quad (5.95)$$

onde δ é um número infinitesimal escolhido arbitrariamente ($0 < \delta \ll 1$).

Para acelerar a convergência, ou mesmo forçá-la em situações de não-convergência, utiliza-se o método da relaxação:

$$\mathbf{x}^{(n+1)} = \mathbf{x}^{(n)} + \omega \cdot \Delta \mathbf{x}^{(n+1)}. \quad (5.96)$$

Para sistemas de equações com problemas de divergência utiliza-se $0 < \omega < 1$.

Tabela 5.1: Comparação entre os Métodos de Runge-Kutta e Elementos Finitos

Item	Runge-Kutta	Elementos Finitos
Precisão	$\Theta(h^4)$	$\Theta(h^2)$
Convergência	Mais Lenta	Mais Rápida
Número de Cálculos por Ponto	4	1
Quantidade de Memória	Pequena	Muito Grande
Complexidade do Programa	Pequena	Grande
Aplicações	<ul style="list-style-type: none"> - problemas de condições iniciais - problemas de condições de contorno apenas com adaptação por métodos iterativos - modelos unidimensionais - modelo de reator homogêneo - extensão ao modelo de reator heterogêneo difícil - conveniente para sistemas de equações não-rígidos 	<ul style="list-style-type: none"> - problemas de condições iniciais e de contorno - modelos multidimensionais - qualquer tipo de geometria - qualquer tipo de modelo de reator - conveniente para sistemas de equações rígidos

5.3 Programa para Cálculo Numérico

Para a simulação numérica do reator-trocador foi escolhido o método dos elementos finitos, pelas suas qualidades superiores em relação ao método de Runge-Kutta de 4^a ordem e que estão comparados na tabela 5.1. No início dos trabalhos de simulação utilizou-se o método de Runge-Kutta de 4^a ordem, adaptado com o método modificado da falsa posição, pois trabalhava-se com um microcomputador (Itautec I-7000) com pequena capacidade de memória. Posteriormente, passou-se a trabalhar com o computador VAX da Unicamp, com maior capacidade de memória, tornando possível a utilização do método dos elementos finitos. A comparação dos resultados mostrou que o método dos elementos finitos é o mais adequado para a simulação.

De forma geral, os programas desenvolvidos foram subdivididos da seguinte maneira:

- Programa Principal — Executa a leitura dos dados, montagem do sistema matricial, cálculo iterativo com teste de convergência e impressão dos resultados. O programa principal utiliza as demais sub-rotinas para a montagem do sistema

matricial e sua resolução. Apresenta ainda os seguintes detalhes :

- Coeficiente de Relaxação ω - Utilizam-se três valores de ω , 1.0 , 0.5 e 0.25 , passando-se do maior valor para o menor e recomeçando-se o cálculo conforme for necessário para a convergência. O programa verifica se T está na faixa de -60 °C a 2000 °C e se t está na faixa de -40 °C a 400 °C. A saída de T e/ou t desses intervalos³ indica a divergência no cálculo iterativo , e que ocorre quase sempre quando as condições de operação favorecem o "burn-out".

Inicia-se o cálculo com $\omega = 1.0$. No caso de não-convergência (T e/ou t fora dos intervalos) recomeça-se o cálculo com $\omega = 0.5$. Repete-se esse processo até atingir $\omega = 0.25$, quando , se não convergir , desvia-se o programa para a sub-rotina de proteção contra erros.

- Refinamento no Cálculo - Os comprimentos dos elementos no método dos elementos finitos não precisam ser todos iguais. Existem determinadas regiões (região de "burn-out") ao longo do reator onde os gradientes de temperatura e conversão são muito maiores que nos demais. Para se melhorar a precisão nesses locais , que geralmente ocorrem logo à entrada do reator , é realizado um refinamento no cálculo.

São utilizados dois tipos de refinamento :

(i) - divisão do reator em duas partes : a primeira parte compreende os 10% iniciais do reator e a segunda os 90% restantes. O refinamento é feito na primeira parte , de tal forma que na segunda parte mantém-se o comprimento original dos elementos , enquanto que na primeira utilizam-se elementos com comprimento 10 vezes menor.

(ii) - divisão do reator em três partes : a primeira parte compreende o 1% inicial do reator , a segunda os 9% seguintes e a terceira os 90% restantes. O refinamento é feito na primeira e na segunda parte , de tal forma que na terceira parte mantém-se o comprimento original dos elementos , enquanto que na segunda utilizam-se elementos com comprimento 10 vezes menor e na primeira utilizam-se elementos com comprimento 100 vezes menor.

- Cálculo das Derivadas de T - Para a análise dos diagramas de fases $T_0 \times t_1$ é importante o cálculo das derivadas de T (ou T_s) em relação a z em certos pontos do reator (na entrada ou no ponto em que T ultrapassa t). Para se calcular essas derivadas numericamente , utilizando os valores obtidos de T (ou T_s) nos pontos nodais pelo método dos elementos finitos , utilizam-se as

³Não há a necessidade de serem rigorosamente esses valores.

expressões :

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=z_i} = \begin{cases} \frac{3T_{i-4} - 16T_{i-3} + 36T_{i-2} - 48T_{i-1} + 25T_i}{12h} \\ \frac{-T_{i-3} + 6T_{i-2} - 18T_{i-1} + 10T_i + 3T_{i+1}}{12h} \\ \frac{T_{i-2} - 8T_{i-1} + 8T_{i+1} - T_{i+2}}{12h} \\ \frac{-3T_{i-1} - 10T_i + 18T_{i+1} - 6T_{i+2} + T_{i+3}}{12h} \\ \frac{-25T_i + 48T_{i+1} - 36T_{i+2} + 16T_{i+3} - 3T_{i+4}}{12h} \end{cases} + \Theta(h^4) \quad (5.97)$$

$$\left. \frac{d^2T}{dz^2} \right|_{z=z_i} = \begin{cases} \frac{11T_{i-4} - 56T_{i-3} + 114T_{i-2} - 104T_{i-1} + 35T_i}{12h^2} \\ \frac{-T_{i-3} + 4T_{i-2} + 6T_{i-1} - 20T_i + 11T_{i+1}}{12h^2} \\ \frac{-T_{i-2} + 16T_{i-1} - 30T_i + 16T_{i+1} - T_{i+2}}{12h^2} \\ \frac{11T_{i-1} - 20T_i + 6T_{i+1} + 4T_{i+2} - T_{i+3}}{12h^2} \\ \frac{35T_i - 104T_{i+1} + 114T_{i+2} - 56T_{i+3} + 11T_{i+4}}{12h^2} \end{cases} + \Theta(h^3) \quad (5.98)$$

sendo os pontos igualmente espaçados por h . Devido a flutuações que ocorrem entre pontos nodais adjacentes, é conveniente utilizar um espaçamento h maior que o utilizado no método dos elementos finitos (dois ou mais pontos nodais) para o cálculo numérico das derivadas.

- Sub-rotina para a Resolução do Sistema Matricial — Utiliza a eliminação gaussiana, transformando a matriz em uma matriz triangular superior. Como a maior parte da matriz é composta por elementos nulos, o programa estoca na memória apenas alguns elementos por linha (vetores) e se utiliza deste fato para tornar mais rápida a resolução do sistema.
- Sub-rotina para o Cálculo das Equações e Derivadas — O método dos elementos finitos transforma um conjunto de k equações diferenciais num conjunto de $k \times (M + 1)$ equações ordinárias, que serão resolvidas pelo método de Newton-Raphson dado pelas equações 5.91 e 5.92 (ou 5.96). Esta sub-rotina calcula os valores dessas equações (\mathbf{F}) e de suas derivadas (\mathbf{J}) em relação às variáveis a determinar. Cada equação, correspondente a um determinado N_i , contém variáveis referentes apenas aos pontos nodais $i - 1$, i e $i + 1$, de tal forma que a matriz \mathbf{J} conterá muitos elementos nulos.
- Sub-rotina para o Cálculo da Taxa de Reação e das Seletividades — Para um dado valor de X e T (ou T_s), referentes ao ponto nodal i , e dada pressão P calcula-se os valores da taxa de reação r e das seletividades global Φ e instantânea ϕ (e os

valores das relações $\frac{r_i}{r}$ para o caso do modelo heterogêneo) , conforme descrito no capítulo 4.

- Sub-rotina para o Cálculo das Propriedades Físicas — Para um dado valor de T , t e X , referentes ao ponto nodal i , calcula-se as propriedades físicas dos reagentes- produtos , do fluido de troca térmica e a entalpia global de reação , conforme descrito no capítulo 4.
- Sub-rotina para o Cálculo dos Coeficientes de Transferência — Calcula-se , em cada ponto nodal i , os valores dos coeficientes de película e do coeficiente global de troca térmica U , os valores dos parâmetros para as equações diferenciais e os valores dos coeficientes de transferência de calor e massa para o modelo heterogêneo , conforme descrito no capítulo 4.
- Sub-rotina para Proteção contra Erros — No caso de não-convergência ou de T e/ou t estarem fora dos intervalos aceitáveis , mesmo com $\omega = 0.25$, o programa desvia-se para esta sub-rotina que imprime uma resposta indicando o tipo de problema encontrado.

Com relação aos modelos citados , foram desenvolvidos os seguintes programas :

- modelo homogêneo sem dispersão axial – programa completo , encontra-se no anexo II.
- modelo heterogêneo sem dispersão axial – programa simplificado , considera a heterogeneidade apenas em T (considera $y_j^s = y_j$).
- modelo heterogêneo sem dispersão axial – programa completo , encontra-se no anexo III.
- modelo homogêneo com dispersão axial – programa simplificado , considera os coeficientes de transferência de calor e massa , a entalpia de reação e as propriedades físicas da massa reacional como sendo constantes ao longo do reator (não variam com X e/ou T). As propriedades físicas da massa reacional foram consideradas iguais às do ar e as do catalisador iguais às do cobre metálico.

Capítulo 6

Diagramas de Fases de Temperaturas para Reatores–Trocadores de Calor

Neste capítulo aplica-se a simulação numérica, utilizando o método dos elementos finitos e o modelo de reator homogêneo sem dispersão axial, na construção de diagramas das temperaturas de entrada dos reagentes (T_0) e do fluido de troca térmica (t_1) (diagrama de fases de temperaturas) para a operação de reatores catalíticos–trocadores de calor em contra-corrente.

A utilização desses diagramas facilita o projeto dos reatores. Inicialmente, analisam-se os trabalhos de literatura [16], e em seguida faz-se um mapeamento para dois casos diferentes de reatores. O mapeamento consiste na construção do diagrama de fases pela simulação numérica de cada ponto (t_1, T_0) desse diagrama. Finalmente, com os resultados da simulação, analisa-se a influência de alguns parâmetros de projeto no comportamento do reator.

6.1 Introdução

Os reatores químicos catalíticos, em leito fixo, especialmente aqueles nos quais ocorrem reações altamente exotérmicas, devem ser operados com muito cuidado devido à existência de sensibilidade paramétrica com relação a flutuações em muitas das variáveis de operação. Esses reatores só podem ser operados em segurança dentro de uma faixa estreita das variáveis de operação, devido à possibilidade de “runaway”¹ como resultado dessa sensibilidade paramétrica. As duas variáveis de operação mais importantes são as temperaturas de entrada do fluido de troca térmica (t_1) e dos reagentes (T_0), no sentido

¹“Runaway” é uma expressão utilizada para designar a situação em que ocorre ignição e destruição do catalisador.

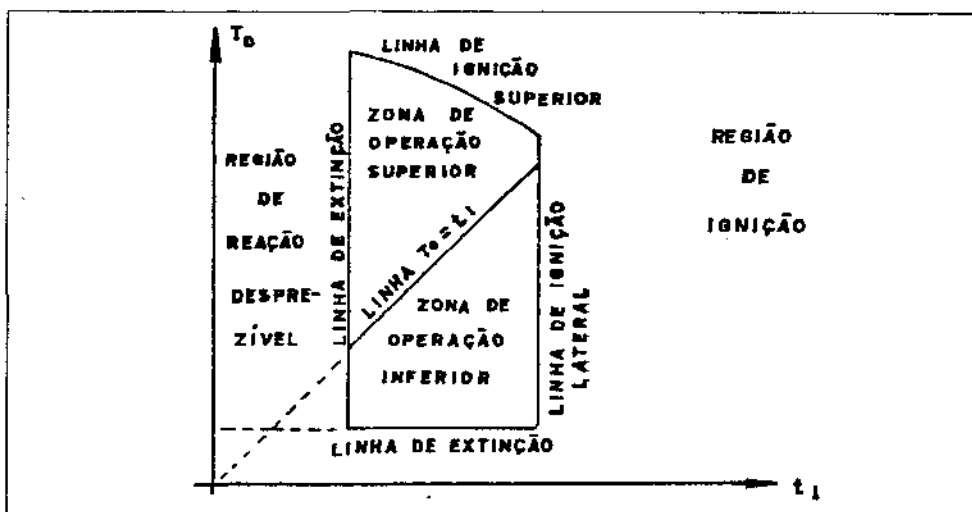


Figura 6.1: Diagrama de Fases $T_0 \times t_1$

de que são as variáveis mais suscetíveis a flutuações inesperadas durante a operação do reator (e também pela dependência exponencial da taxa de reação com a temperatura).

Uma forma conveniente para identificar a região de operação segura é construir um diagrama de fases das temperaturas de entrada do refrigerante (t_1) e da alimentação (T_0), na abscissa e na ordenada respectivamente, para um dado conjunto de parâmetros do sistema, conforme a figura 6.1. As temperaturas de entrada devem ser tais que ocorra alguma quantidade apreciável de reação, e, por outro lado, não conduzam a uma situação de "runaway". Entre esses dois extremos encontra-se a faixa de operação segura. São assim definidas três regiões nesse diagrama: a de reação desprezível, a de operação segura e a de ignição, na qual ocorre a situação de "runaway".

A linha que separa a região de segurança da região de reação desprezível é chamada de linha de extinção. A linha que separa a região de segurança da região de ignição é chamada de linha de ignição. Essas linhas de contorno são definidas exclusivamente como funções dos parâmetros do sistema.

Para uma dada reação, o projeto do reator deverá escolher os parâmetros operacionais e as temperaturas de entrada que forneçam o melhor desempenho possível. Esta escolha, entretanto, não é livre para reações altamente exotérmicas, devendo ser tal que não ocorram situações de "runaway", na qual a ignição espontânea da reação pode literalmente levar a uma explosão. A análise do plano de fases serve como instrumento para estudar o efeito relativo das diversas variáveis operacionais na estabilidade e desempenho do reator. A escolha adequada dos parâmetros de operação permitirá expandir a região de operação segura, simplificando os problemas de projeto.

No caso de reações altamente exotérmicas, é preferível utilizar um fluido de troca térmica (refrigerante) líquido a um gasoso (os reagentes são gasosos), pois permite um controle melhor da temperatura do reator e leva a uma faixa maior de condições seguras

de operação. Devido ao maior calor sensível do fluido refrigerante ($\dot{M}_r \cdot cp_r \ll \dot{m}_f \cdot cp_f$) o perfil de temperatura na camisa será mais suave que o do reator e a temperatura de entrada do refrigerante t_1 terá uma influência muito maior na estabilidade do reator que a temperatura de entrada dos reagentes T_0 .

A região de operação segura consiste de duas regiões distintas : uma região de operação superior , onde $T_0 \geq t_1$, e uma região de operação inferior , onde $T_0 < t_1$. Na região de operação inferior o reator é geralmente pouco sensível até mesmo para grandes flutuações na temperatura de alimentação (T_0) , o que não ocorre na região de operação superior. A sensibilidade paramétrica com relação a flutuações na temperatura de entrada do refrigerante (t_1) é mais ou menos a mesma nas duas regiões de operação. Isto , entretanto , não é nenhum problema já que existe um controle melhor na temperatura do refrigerante. A linha de ignição na região $T_0 \geq t_1$ é chamada de linha de ignição superior e aquela na região inferior $T_0 < t_1$ de linha de ignição lateral.

6.2 Resultados da Literatura [16]

6.2.1 Critérios para Construção de Diagramas de Fases

O trabalho da literatura utiliza o modelo homogêneo , equações 4.13 - 4.15 , utilizando uma cinética de reação simples (apenas uma reação , 1^a ordem) , e considerando todos os parâmetros e propriedades físicas como constantes (conseqüentemente a_1 , a_2 , a_3 e a_4 no modelo são constantes). A taxa de reação r_A é uma função somente de T e X , ou seja , $r_A = r_A(T, X)$.

A definição das linhas de ignição e extinção é feita da seguinte forma :

- Linha de Ignição Superior - $T_0 \geq t_1$

No ponto de ignição z_i deve-se ter :

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=z_i} > 0 \quad (6.1)$$

e

$$\left. \frac{d^2 T}{dz^2} \right|_{z=z_i} = 0 , \quad (6.2)$$

pois é o ponto de maior taxa efetiva (liberação - remoção de calor) de aumento de temperatura. Sendo o ponto de ignição um ponto de máximo de $\frac{dT}{dz}$, uma *condição suficiente* para a ignição é que na entrada do reator tenha-se :

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} > 0 \quad (6.3)$$

e

$$\left. \frac{d^2 T}{dz^2} \right|_{z=0} > 0 . \quad (6.4)$$

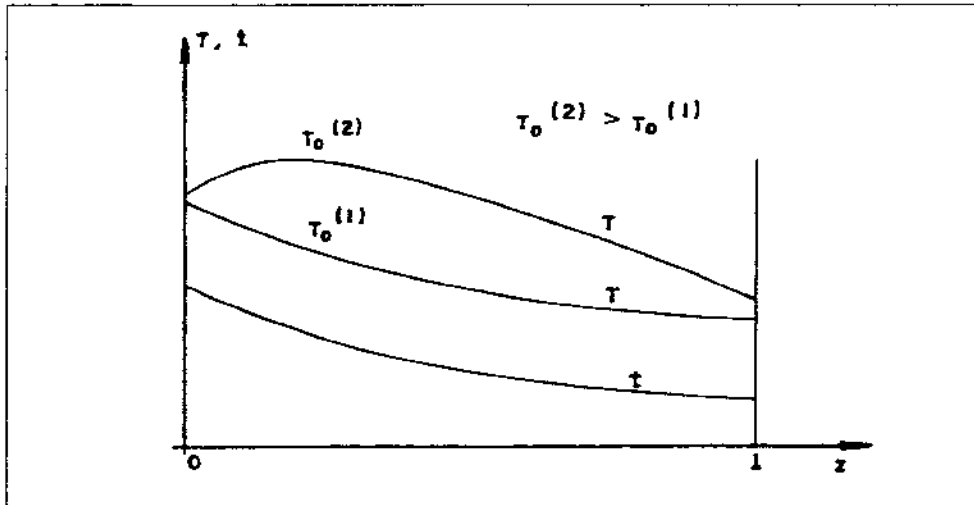


Figura 6.2: Perfil de Temperatura para o caso $T_0 \geq t_1$ sem ignição

A condição dada pela equação 6.3 é uma *condição necessária*, pois quando $\frac{dT}{dz}\bigg|_{z=0} < 0$ a curva $T \times z$ será sempre decrescente, ou seja, $\frac{dT}{dz} < 0 \forall z$ [16].

Perfis de temperatura para situações de ignição e não-ignição, na região $T_0 \geq t_1$, são dados nas figuras 6.2 e 6.3.

Para se utilizar as equações 6.3 e 6.4 deve-se conhecer o valor de t_0 (ou ao menos uma estimativa). Para isto, a integração das equações 4.13 - 4.15 conduz ao balanço de energia global:

$$(T_1 - T_0) = \frac{a_2}{a_1} \cdot X + \frac{a_3}{a_4} \cdot (t_1 - t_0). \quad (6.5)$$

- Utilizam-se as aproximações de ignição e conversão total, $X \cong 1$, e de $T_1 \cong t_1$, pois o ponto de ignição ocorre logo à entrada do reator e o calor sensível do fluido refrigerante é muito maior que o dos reagentes-produtos. Assim:

$$t_0 = t_1 + \frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{a_4}{a_3} + \frac{a_4}{a_3} \cdot (T_0 - t_1). \quad (6.6)$$

- Linha de Ignição Lateral - $T_0 < t_1$

Uma característica importante da região onde $T_0 < t_1$ é que os perfis das temperaturas dos reagentes-produtos e do fluido refrigerante sempre se interceptam, conforme as figuras 6.5 e 6.6. Assim, a parte do reator com $0 \leq z \leq z_c$ (onde $z = z_c$ é o ponto em que $T = t$) é equivalente a um pré-aquecedor. O restante do reator ($z_c \leq z \leq 1$) atua como um reator-trocador normal.

Outra característica importante é que, indiferentemente de operação segura ou ignição, ambos os perfis de T e t apresentam máximos. O máximo de t ocorre em

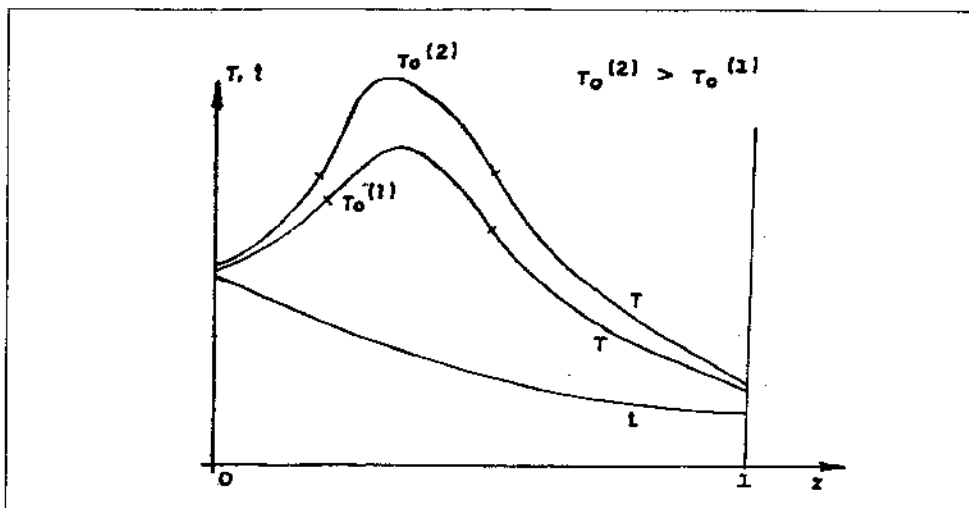


Figura 6.3: Perfil de Temperatura para o caso $T_0 \geq t_1$ com ignição

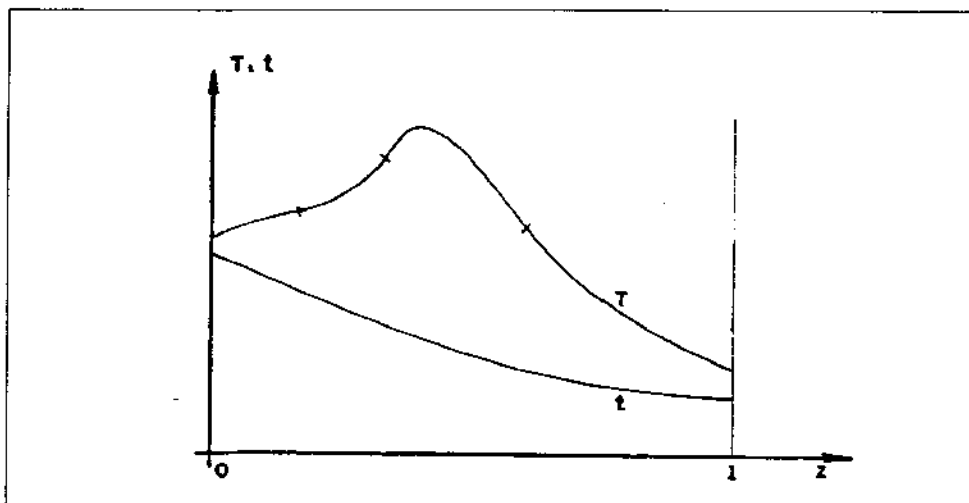


Figura 6.4: Perfil de Temperatura para o caso $T_0 \geq t_1$ com ignição

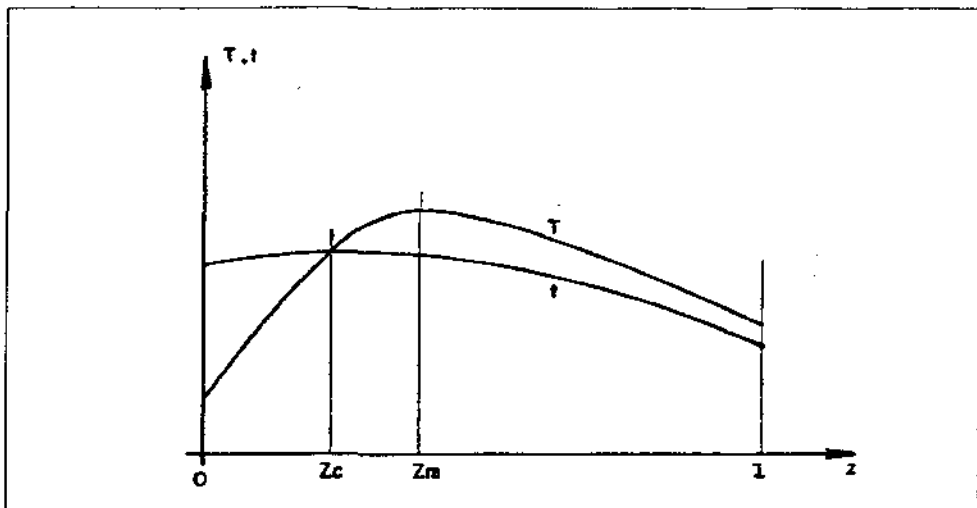


Figura 6.5: Perfil de Temperatura para o caso $T_0 < t_1$ sem ignição

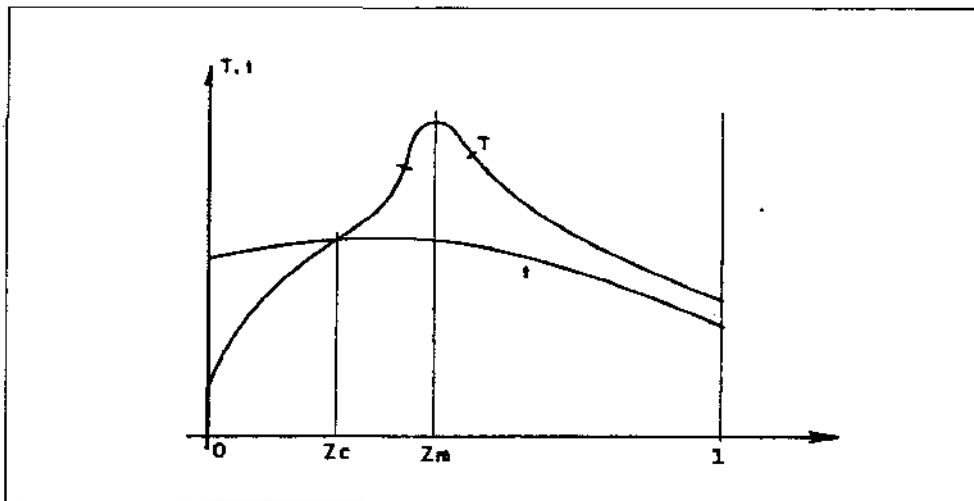


Figura 6.6: Perfil de Temperatura para o caso $T_0 < t_1$ com ignição

$z = z_c (T = t)$ conforme a equação 4.15. O máximo de T ocorre em $z = z_m$, dado por :

$$a_2 \cdot r_A - a_3 \cdot (T_m - t) = 0, \quad (6.7)$$

onde $r_A = r_A(T_m, X)$ e T_m é a temperatura máxima dos reagentes-produtos.

A predição do ponto de ignição é feita estimando a magnitude de T_m . Para se utilizar a equação 6.7 fazem-se aproximações :

$$t_{z=z_m} = t_1 \quad (6.8)$$

$$X_{z=z_m} = 0. \quad (6.9)$$

A hipótese dada pela equação 6.8 justifica-se por $T \gg t$ e t variar muito pouco ao longo do reator. A hipótese dada pela equação 6.9 justifica-se por z_m ser próximo a z_c e $X_{z=z_c} \approx 0$. Assim :

$$a_2 \cdot r_A(T_m, 0) - a_3 \cdot (T_m - t_1) = 0. \quad (6.10)$$

Observa-se da equação 6.10 que T_m só depende de t_1 e não de T_0 . Isto se deve a T_0 ser sempre menor que t_1 nessa região, onde, indiferentemente do valor de T_0 , a temperatura do reator sempre sobe ao nível da temperatura do refrigerante em z_c . Em outras palavras, a equação 6.10 mostra que na zona de operação inferior a temperatura de entrada do refrigerante é grandemente responsável pela ocorrência de ignição.

Rearranjando a equação 6.10 tem-se :

$$t_1 = T_m - \frac{a_2}{a_3} \cdot r_A(T_m, 0). \quad (6.11)$$

Esta equação possui um máximo quando $\frac{dt_1}{dT_m} = 0$, para um certo valor de T_m . Este resultado, entretanto, é contraditório do ponto de vista físico do sistema. Pela conservação da energia deve-se ter :

$$\begin{aligned} \text{Para } T_0 \equiv \text{cte} : \frac{dT_m}{dt_1} > 0, \forall T_m, t_1 \implies \\ \frac{dt_1}{dT_m} > 0, \forall T_m, t_1, \end{aligned} \quad (6.12)$$

isto é, quanto maior t_1 maior será o valor de T_m .

O comportamento anômalo da equação 6.11 para elevadas temperaturas T_m deve-se à falha da hipótese dada pela equação 6.9, $X_{z=z_m} = 0$. Assim, a condição de ignição na região onde $T_0 < t_1$ é a violação da equação 6.9. A linha de ignição será dada pela linha vertical que passa pelo ponto t_1 dado por :

$$t_1 = T_m - \frac{a_2}{a_3} \cdot r_A(T_m, 0) \quad (6.13)$$

$$\frac{dt_1}{dT_m} = 0. \quad (6.14)$$

• Linha de Extinção –

Por definição , quase nenhuma reação ocorre a temperaturas abaixo desta linha. Então , a geração de calor devido à reação é desprezível e o sistema de reação é equivalente a um trocador de calor em contra-corrente. Assim :

$$\frac{dT}{dz} = -a_3 \cdot (T - t) , T(z = 0) = T_0 \quad (6.15)$$

$$\frac{dt}{dz} = -a_4 \cdot (T - t) , t(z = 1) = t_1 . \quad (6.16)$$

Resolvendo-se o sistema de equações 6.15 e 6.16 obtém-se :

$$T_1 = \frac{T_0 \cdot e^{-(a_3-a_4)} + \frac{t_1}{(1 - a_4/a_3)} \cdot (1 - e^{-(a_3-a_4)})}{\left[1 + \frac{a_4}{a_3 - a_4} \cdot (1 - e^{-(a_3-a_4)}) \right]} \quad (6.17)$$

Para desenvolver uma expressão para a linha de extinção impõe-se , como uma forma prática , a condição de que a conversão de saída na região de extinção seja inferior a 1% , considerando o reator isotérmico a T_1 . A razão para escolher T_1 para representar a temperatura isotérmica é que T_1 será a maior dentre T_1 , T_0 e t_1 quando ocorrer uma quantidade de reação apreciável.

Nas condições de extinção , as concentrações praticamente não mudarão e então a taxa de reação será somente uma função de T_1 ($X \cong 0$).

Assim , a condição da região de extinção será :

$$X_1 = \int_0^1 \frac{dX}{dz} \cdot dz = \int_0^1 a_1 \cdot r_A(T_1, 0) \cdot dz = a_1 \cdot r_A(T_1, 0) < 0.01 \quad (6.18)$$

e para a linha de extinção tem-se :

$$a_1 \cdot r_A(T_1, 0) = 0.01 . \quad (6.19)$$

Como outro limite prático utiliza-se a temperatura mínima disponível , que em geral é a ambiente (~ 25 °C).

6.2.2 Análise dos Resultados

O objetivo do projeto de um reator-trocador é escolher parâmetros como :

- comprimento do reator (L)
- diâmetro interno dos tubos do reator (D)
- vazão mássica do fluido refrigerante (\dot{m}_f)
- vazão mássica da alimentação (\dot{M}_r)
- fração molar de entrada (y_A^0)
- temperaturas de entrada (T_0 e t_1) ,

de tal forma que uma saída ótima do produto seja obtida , e se evite um possível “run-away” devido às flutuações incontroláveis nas variáveis de operação. Se a reação é afetada por difusão , o tamanho das partículas de catalisador será um parâmetro adicional a ser considerado. O problema do projeto pode ser resumido em um problema de expandir as fronteiras da região de operação segura. Essa expansão , no entanto , não pode ser feita às custas de um aumento de volume do reator ou de uma diminuição da produtividade. Sendo as linhas de ignição e extinção definidas pelos parâmetros a_1 , a_2 , a_3 e a_4 , verifica-se que o melhor programa de projeto consiste em :

- Maximizar a_1
- Minimizar a_2
- Maximizar a_3 .

As variáveis de projeto estão interligadas nos parâmetros a_1 , a_2 , a_3 e a_4 . Contudo , pode-se ver facilmente que baixos y_A^o e D e altos U , independentemente dos valores das outras variáveis , conduzem a um melhor programa , embora baixos valores de y_A^o e D resultem em decréscimo de produtividade.

O diagrama de fases da figura 6.1 revela um ponto importante. Para uma dada temperatura de entrada do refrigerante , qualquer ponto na região de operação superior é mais sensível a flutuações de temperatura que um ponto na região de operação inferior, conforme a figura 6.7. Como se verifica nessa figura , é sempre melhor operar o reator na região de operação inferior que na região de operação superior do ponto de vista da sensibilidade. Esse fato conduz a uma interessante alternativa de projeto : um reator-trocador de calor em contra-corrente sem pré-aquecedor.

As vantagens de não se usar um pré-aquecedor são duas : eliminação do problema de sensibilidade com respeito a mudanças na temperatura de entrada dos reagentes e uma redução nos custos fixos devido à eliminação do pré-aquecedor. Para se igualar a conversão de saída do reator utilizando alimentação fria com a do reator utilizando alimentação quente basta aumentar o comprimento do primeiro reator. Este acréscimo atinge apenas uma fração do pré-aquecedor em termos de tamanho e custo.

A sensibilidade com respeito à temperatura de entrada do refrigerante permanece quase a mesma para ambas as configurações (com ou sem pré-aquecedor , T_0 diferentes). O problema de sensibilidade com relação à temperatura de entrada do refrigerante é menos problemático que aquele com respeito à temperatura de alimentação , já que existe um controle muito melhor sobre a temperatura do refrigerante. Entretanto , evita-se a obtenção de conversões de saída elevadas , já que em torno desta região mesmo um pequeno desvio positivo na temperatura do refrigerante conduz ao “runaway” , como mostra a figura 6.8 , não importando qual for a temperatura de alimentação. Uma forma de se evitar isto é aumentar a taxa de remoção de calor do reator , através do aumento do valor de a_3 .

Foram feitas ainda as seguintes observações :

- O ponto de ignição é usualmente próximo à entrada do reator quando $T_0 \geq t_1$, deixando a maior parte do reator para simples troca de calor.

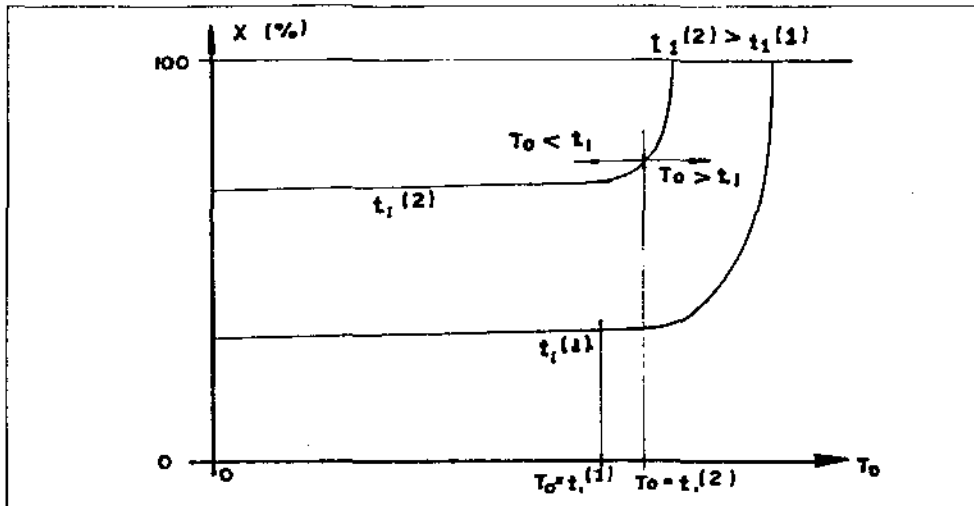


Figura 6.7: Influência da temperatura de entrada dos reagentes - T_0

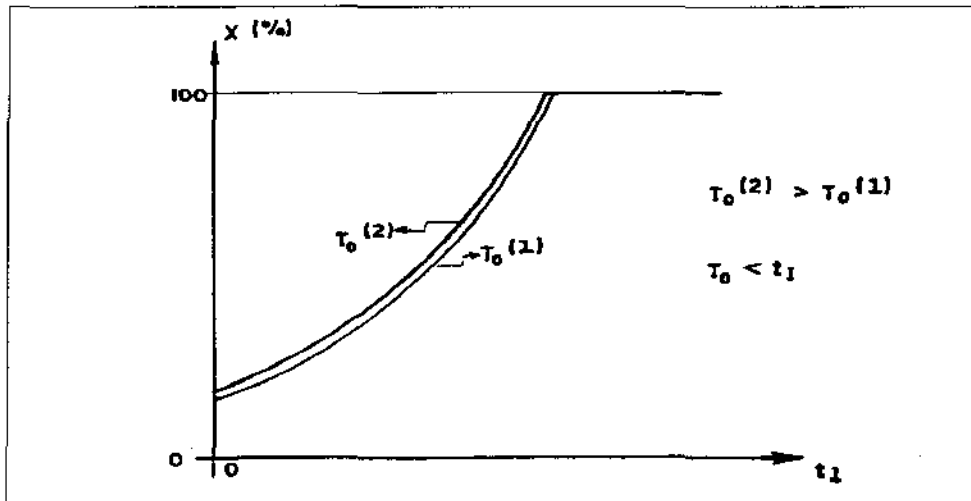


Figura 6.8: Influência da temperatura de entrada do fluido refrigerante - t_1

- A análise pode ser estendida para sistemas envolvendo reações paralelas e consecutivas. Nesses casos, entretanto, o procedimento torna-se mais complicado, pois o desempenho do reator será função da seletividade e da conversão.
- Para reatores com gradientes radiais significativos os efeitos são de reduzir a faixa de condição de operação segura. Os efeitos de dispersão axial, embora desprezíveis nas condições de operação típicas, são de aumentar um pouco a faixa segura.

Os resultados obtidos na literatura foram confirmados pela simulação numérica, utilizando a mesma cinética de reação e os mesmos dados do reator-trocador [16].

6.3 Construção de Diagramas de Fases

6.3.1 Critérios de Construção

O método anterior, descrito na literatura [16], é um método aproximado, visando evitar a integração numérica das equações diferenciais. Como neste trabalho não existe esse inconveniente, podem ser utilizados critérios mais gerais, rigorosos e exatos para definir as linhas de extinção e ignição.

A ignição é definida pela presença no perfil de temperatura do reator de um ponto onde a taxa $\frac{dT}{dz}$ seja um máximo local na região de resfriamento. Assim:

$$T \geq t \quad (6.20)$$

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=z_i} > 0 \quad (6.21)$$

$$\left. \frac{d^2 T}{dz^2} \right|_{z=z_i} = 0 \quad (6.22)$$

$$\left. \frac{d^3 T}{dz^3} \right|_{z=z_i} < 0 \quad (6.23)$$

As linhas de ignição e extinção serão definidas por:

- Linha de Ignição Superior - $T_0 \geq t_1$ -

Como *condição necessária* para a ignição deve-se ter, à entrada do reator:

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} > 0, \quad (6.24)$$

pois do contrário a curva $T \times z$ será sempre decrescente e não apresentará ponto de ignição [16].

Da equação 6.23 verifica-se que uma *condição suficiente* para a ignição, à entrada do reator, é dada por:

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} > 0 \quad (6.25)$$

$$\left. \frac{d^2 T}{dz^2} \right|_{z=0} > 0 . \quad (6.26)$$

O conjunto de equações 6.25 e 6.26 não é uma *condição suficiente e necessária*, podendo acontecer de $\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} > 0$ e $\left. \frac{d^2 T}{dz^2} \right|_{z=0} < 0$ e ocorrer ignição, conforme a figura 6.4. Nestes casos é importante uma verificação do perfil de $\frac{dT}{dz} \times z$.

• Linha de Ignição Lateral - $T_0 < t_1$ -

O critério para esta região é o mesmo do anterior, com a adaptação de medir as derivadas no ponto onde T ultrapassa t ($T = t$) e que corresponde ao ponto de máximo de t (z_c). O princípio se baseia nas condições de definição do ponto de ignição, principalmente $T \geq t$.

Assim, como *condição necessária* tem-se:

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=z_c} > 0 \quad (6.27)$$

e como *condição suficiente* tem-se:

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=z_c} > 0 \quad (6.28)$$

$$\left. \frac{d^2 T}{dz^2} \right|_{z=z_c} > 0 . \quad (6.29)$$

A porção do reator compreendida no intervalo $0 \leq z \leq z_c$ equivale a um pré-aquecedor.

• Linha de Extinção -

O critério para definir a linha de extinção é de que a conversão de saída seja igual a 1%, ou seja:

$$X = 0.01, \forall T_0, t_1 . \quad (6.30)$$

A vantagem desses critérios sobre os da literatura é de permitir a dependência de a_1, a_2, a_3 e a_4 com a temperatura e a conversão, e a utilização de outros modelos de reatores. No caso do modelo heterogêneo, na definição do ponto de ignição substitui-se a temperatura dos reagentes-produtos pela temperatura do catalisador T_s , tornando-se:

$$T \geq t \quad (6.31)$$

$$\left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=z_i} > 0 \quad (6.32)$$

$$\left. \frac{d^2 T_s}{dz^2} \right|_{z=z_i} = 0 \quad (6.33)$$

$$\left. \frac{d^3 T_s}{dz^3} \right|_{z=z_i} < 0 . \quad (6.34)$$

6.3.2 Mapeamento com o Modelo Homogêneo

Para a construção dos diagramas de fases foi utilizado o modelo homogêneo sem dispersão axial, com as equações e correlações do capítulo 4. O programa de cálculo numérico utiliza o método dos elementos finitos e está descrito no item 5.3.

Foram simulados dois reatores, operando em condições distintas:

- Reator I - Os dados estão na tabela 6.1 e os resultados nas tabelas 6.3 e 6.4 e na figura 6.9.

Cada ponto do gráfico $T_0 \times t_1$ foi simulado com dois ou mais números de pontos nodais diferentes, e os resultados comparados para verificar se a precisão desejada foi atingida.

No caso da região de operação inferior, $T_0 < t_1$, verificou-se que a simulação sem refinamento (elementos iguais) com 100 e 200 elementos forneceu resultados concordantes para 3 ou 4 algarismos significativos (3 quando próximo da linha de ignição).

No caso da região de operação superior, $T_0 \geq t_1$, verificou-se a necessidade de um número muito maior de pontos nodais, devido à reação ocorrer em um pequeno trecho do reator e este portar-se como um simples trocador no restante (vide item 6.4). Assim, os resultados com 400 e 1000 elementos (sem refinamento) mostraram concordância de 2 a 3 algarismos significativos.

A precisão é menor quanto maior a diferença $(T_0 - t_1)$ e mais próximo o ponto da linha de ignição. Dessa forma, na região inferior próxima à linha de ignição utilizou-se o programa com refinamento 10 vezes maior nos primeiros 10% do reator, no caso com 200 elementos nesse trecho e 180 elementos nos 90% restantes. Na região superior utilizou-se o programa com maior refinamento, no caso com 200 elementos no primeiro 1% do reator, 180 nos 9% seguintes e 180 nos 90% restantes (mantém-se a relação de 1/10/100 entre os comprimentos dos elementos).

Na construção do diagrama foram usadas as simulações com o maior número de elementos.

- Reator II - Os dados estão na tabela 6.2 e os resultados nas tabelas 6.5 e 6.6 e na figura 6.10.

O reator II foi simulado com o programa com maior refinamento para todos os pontos do diagrama de fases, no caso com 200 elementos no primeiro 1% do reator, 180 nos 9% seguintes e 180 nos 90% restantes. O mapeamento para a construção do diagrama de fases utilizou alguns dos resultados obtidos da análise do diagrama do reator I (vide item 6.3.3).

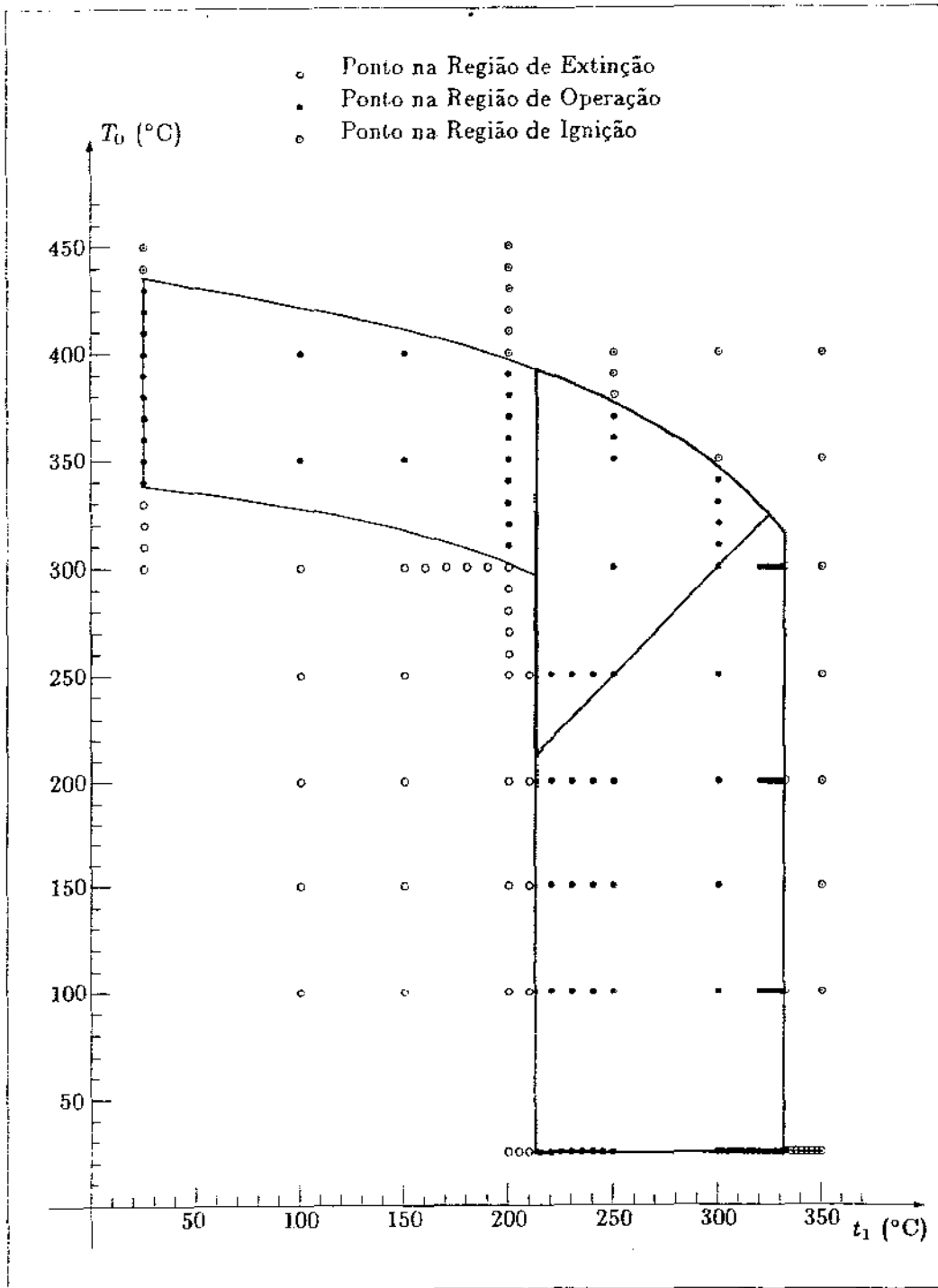


Figura 6.9: Diagrama de Fases de Reatores-Trocadores de Calor — Reator I

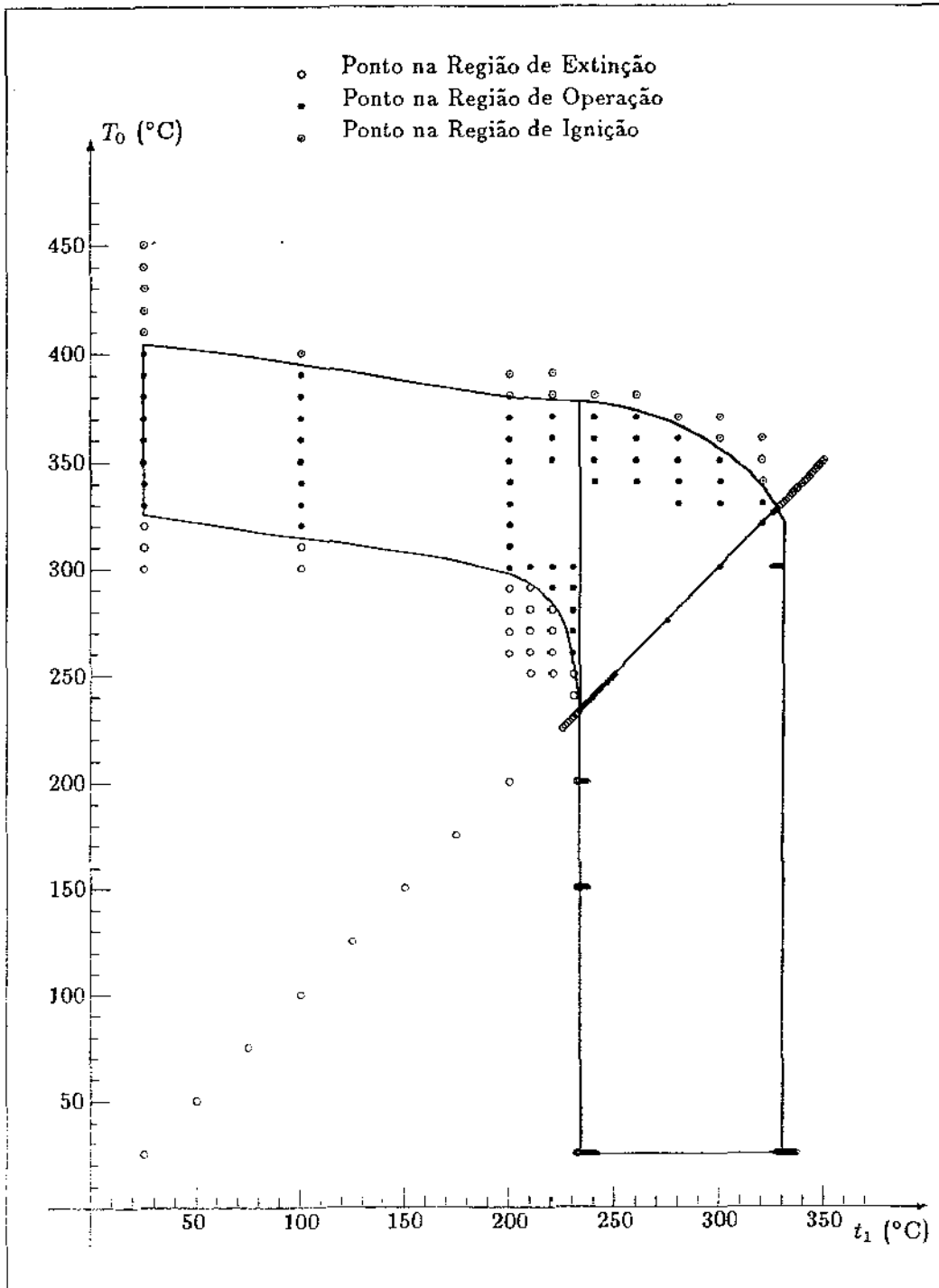


Figura 6.10: Diagrama de Fases de Reatores-Trocadores de Calor — Reator II

Tabela 6.1: Dados do Reator I

Dados Geométricos
Diâmetro Interno dos Tubos = 0.68326 cm ^a
Diâmetro Externo dos Tubos = 1.0287 cm
Número de Tubos do Reator = 2000
Diâmetro da Carcaça do Trocador = 60 cm
Comprimento do Reator Tubular = 3 m
Diâmetro das Partículas de Catalisador = 1 mm
Massa Específica das Partículas de Catalisador = 8.92 g/cm ³
Porosidade do Leito = 0.4103139013
Dados de Operação
Pressão de Operação = 1 atm
Vazão Volumétrica dos Reagentes = 200 Nm ³ /h
Vazão Volumétrica do Refrigerante = 200 m ³ /h
Razão Molar Ar-Etanol à Entrada = 9

^aTubo de 1/8 polegada Schedule 40

Tabela 6.2: Dados do Reator II

Dados Geométricos
Diâmetro Interno dos Tubos = 2.66446 cm ^a
Diâmetro Externo dos Tubos = 3.3528 cm
Número de Tubos do Reator = 2500
Diâmetro da Carcaça do Trocador = 240 cm
Comprimento do Reator Tubular = 3 m
Diâmetro das Partículas de Catalisador = 4 mm
Massa Específica das Partículas de Catalisador = 8.92 g/cm ³
Porosidade do Leito = 0.4103139013
Dados de Operação
Pressão de Operação = 1 atm
Vazão Volumétrica dos Reagentes = 5000 Nm ³ /h
Vazão Volumétrica do Refrigerante = 1250 m ³ /h
Razão Molar Ar-Etanol à Entrada = 49

^aTubo de 1 polegada Schedule 40

Tabela 6.3: Resultados da Simulação para o Diagrama de Fases - Reator I

T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região	T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região	T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região
100	100	Extinção	300	300	Operação	25	310.0	Operação
100	150	Extinção	300	350	Ignição	25	312.5	Operação
100	200	Extinção	300	400	Ignição	25	315.0	Operação
100	250	Operação	350	100	Operação	25	317.5	Operação
100	300	Operação	350	150	Operação	25	320.0	Operação
100	350	Ignição	350	200	Operação	25	322.5	Operação
100	400	Ignição	350	250	Operação	25	325.0	Operação
150	100	Extinção	350	300	Ignição	25	327.5	Operação
150	150	Extinção	350	350	Ignição	25	330.0	Operação
150	200	Extinção	350	400	Ignição	25	332.5	Ignição
150	250	Operação	400	100	Operação	25	335.0	Ignição
150	300	Operação	400	150	Operação	25	337.5	Ignição
150	350	Ignição	400	200	Ignição	25	340.0	Ignição
150	400	Ignição	400	250	Ignição	25	342.5	Ignição
200	100	Extinção	400	300	Ignição	25	345.0	Ignição
200	150	Extinção	400	350	Ignição	25	347.5	Ignição
200	200	Extinção	400	400	Ignição	25	350.0	Ignição
200	250	Operação	25	200	Extinção	25	330.00	Operação
200	300	Operação	25	205	Extinção	25	330.25	Operação
200	350	Ignição	25	210	Extinção	25	330.50	Operação
200	400	Ignição	25	215	Operação	25	330.75	Operação
250	100	Extinção	25	220	Operação	25	331.00	Operação
250	150	Extinção	25	225	Operação	25	331.25	Operação
250	200	Extinção	25	230	Operação	25	331.50	Operação
250	250	Operação	25	235	Operação	25	331.75	Ignição
250	300	Operação	25	240	Operação	25	332.00	Ignição
250	350	Ignição	25	245	Operação	100	200	Extinção
250	400	Ignição	25	250	Operação	100	210	Extinção
300	100	Extinção	25	300.0	Operação	100	220	Operação
300	150	Extinção	25	302.5	Operação	100	230	Operação
300	200	Extinção	25	305.0	Operação	100	240	Operação
300	250	Operação	25	307.5	Operação	100	250	Operação

Tabela 6.4: Resultados da Simulação para o Diagrama de Fases - Reator I

T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região	T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região	T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região
150	200	Extinção	200	322	Operação	280	200	Extinção
150	210	Extinção	200	324	Operação	290	200	Extinção
150	220	Operação	200	326	Operação	300	200	Extinção
150	230	Operação	200	328	Operação	310	200	Operação
150	240	Operação	200	330	Operação	320	200	Operação
150	250	Operação	200	332	Ignição	330	200	Operação
200	200	Extinção	300	320	Operação	340	200	Operação
200	210	Extinção	300	322	Operação	350	200	Operação
200	220	Operação	300	324	Operação	360	200	Operação
200	230	Operação	300	326	Operação	370	200	Operação
200	240	Operação	300	328	Operação	380	200	Operação
200	250	Operação	300	330	Operação	390	200	Operação
250	200	Extinção	300	332	Ignição	400	200	Ignição
250	210	Extinção	300	25	Extinção	410	200	Ignição
250	220	Operação	310	25	Extinção	420	200	Ignição
250	230	Operação	320	25	Extinção	430	200	Ignição
250	240	Operação	330	25	Extinção	440	200	Ignição
250	250	Operação	340	25	Operação	450	200	Ignição
300	150	Extinção	350	25	Operação	350	250	Operação
300	160	Extinção	360	25	Operação	360	250	Operação
300	170	Extinção	370	25	Operação	370	250	Operação
300	180	Extinção	380	25	Operação	380	250	Ignição
300	190	Extinção	390	25	Operação	390	250	Ignição
300	200	Extinção	400	25	Operação	400	250	Ignição
100	320	Operação	410	25	Operação	300	300	Operação
100	322	Operação	420	25	Operação	310	300	Operação
100	324	Operação	430	25	Operação	320	300	Operação
100	326	Operação	440	25	Ignição	330	300	Operação
100	328	Operação	450	25	Ignição	340	300	Operação
100	330	Operação	250	200	Extinção	350	300	Ignição
100	332	Ignição	260	200	Extinção			
200	320	Operação	270	200	Extinção			

Tabela 6.5: Resultados da Simulação para o Diagrama de Fases - Reator II

T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região	T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região	T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região
25	25	Extinção	243	243	Operação	25	234	Extinção
50	50	Extinção	244	244	Operação	25	235	Extinção
75	75	Extinção	245	245	Operação	25	236	Operação
100	100	Extinção	246	246	Operação	25	237	Operação
125	125	Extinção	247	247	Operação	25	238	Operação
150	150	Extinção	248	248	Operação	25	239	Operação
175	175	Extinção	249	249	Operação	25	240	Operação
200	200	Extinção	326	326	Operação	25	241	Operação
225	225	Extinção	327	327	Operação	25	242	Operação
250	250	Operação	328	328	Ignição	25	327	Operação
275	275	Operação	329	329	Ignição	25	328	Operação
300	300	Operação	330	330	Ignição	25	329	Operação
325	325	Operação	331	331	Ignição	25	330	Ignição
350	350	Ignição	332	332	Ignição	25	331	Ignição
375	375	Ignição	333	333	Ignição	25	332	Ignição
400	400	Ignição	334	334	Ignição	25	333	Ignição
226	226	Extinção	335	335	Ignição	25	334	Ignição
227	227	Extinção	336	336	Ignição	25	335	Ignição
228	228	Extinção	337	337	Ignição	25	336	Ignição
229	229	Extinção	338	338	Ignição	25	337	Ignição
230	230	Extinção	339	339	Ignição	150	232	Extinção
231	231	Extinção	340	340	Ignição	150	233	Extinção
232	232	Extinção	341	341	Ignição	150	234	Extinção
233	233	Operação	342	342	Ignição	150	235	Operação
234	234	Operação	343	343	Ignição	150	236	Operação
235	235	Operação	344	344	Ignição	150	237	Operação
236	236	Operação	345	345	Ignição	200	232	Extinção
237	237	Operação	346	346	Ignição	200	233	Extinção
238	238	Operação	347	347	Ignição	200	234	Operação
239	239	Operação	348	348	Ignição	200	235	Operação
240	240	Operação	349	349	Ignição	200	236	Operação
241	241	Operação	25	232	Extinção	200	237	Operação
242	242	Operação	25	233	Extinção	300	325	Operação

Para a verificação da ocorrência de ignição , além do critério das derivadas de T , utilizou-se :

- Diferença entre a temperatura máxima do reator e o maior valor das temperaturas de entrada (máximo entre T_0 e t_1) maior que 50 °C.
- Não convergência do programa.
- Análise do perfil de $\frac{dT}{dz} \times z$ (presença do ponto de ignição , conforme o item 6.3.1).

Verificou-se da simulação numérica que existe maior precisão em calcular $\frac{dT}{dz}$ pela expressão da equação diferencial dada pelo modelo do reator que pela equação 5.97. Analogamente , $\frac{d^2T}{dz^2}$ calculada numericamente com aqueles valores de $\frac{dT}{dz}$ é mais precisa que pela equação 5.98. Nas situações próximas ao “runaway” ocorre forte oscilação entre os pontos nodais adjacentes , fornecendo valores pouco confiáveis para os valores numéricos de $\frac{dT}{dz}$ e $\frac{d^2T}{dz^2}$ calculados (pelas equações 5.97 e 5.98) dos valores simulados de $T \times z$.

Nas simulações o valor da porosidade do leito foi escolhido de acordo com os resultados experimentais obtidos por Moura [9] , já que o catalisador tem a mesma geometria e é do mesmo material :

$$\begin{aligned} \rho_{Cu} &= 8.92 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{leito} &= 5.26 \text{ g/cm}^3 \end{aligned} \quad (6.35)$$

$$\rho_{leito} = \rho_{Cu} \cdot (1 - \epsilon_l) \implies \epsilon_l = 0.4103139013 \cong 0.41 . \quad (6.36)$$

A vazão dos reagentes gasosos na alimentação é medida em condições *normais*² (padrão) de temperatura e pressão , 273.15 Kelvin e 1 atmosfera. A conversão para vazão molar é dada por :

$$F^o = Q_{padrão} \cdot \rho_{padrão} \quad (6.37)$$

$$\rho_{padrão} = \frac{P_o}{R \cdot T_o} = \frac{1 \text{ atm}}{R \cdot 273.15 \text{ K}} . \quad (6.38)$$

6.3.3 Observações e Conclusões

Durante os trabalhos de simulação foram feitas determinadas observações que facilitam a construção dos diagramas de fases $T_0 \times t_1$:

²Nm³/h = Normal m³/h

Tabela 6.6: Resultados da Simulação para o Diagrama de Fases – Reator II

T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região	T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região	T_0 (°C)	t_1 (°C)	Região
300	326	Operação	260	200	Extinção	290	230	Operação
300	327	Operação	270	200	Extinção	300	230	Operação
300	328	Operação	280	200	Extinção	350	220	Operação
300	329	Operação	290	200	Extinção	360	220	Operação
300	330	Ignição	300	200	Operação	370	220	Operação
300	25	Extinção	310	200	Operação	380	220	Ignição
310	25	Extinção	320	200	Operação	390	220	Ignição
320	25	Extinção	330	200	Operação	340	240	Operação
330	25	Operação	340	200	Operação	350	240	Operação
340	25	Operação	350	200	Operação	360	240	Operação
350	25	Operação	360	200	Operação	370	240	Operação
360	25	Operação	370	200	Operação	380	240	Ignição
370	25	Operação	380	200	Ignição	340	260	Operação
380	25	Operação	390	200	Ignição	350	260	Operação
390	25	Operação	250	210	Extinção	360	260	Operação
400	25	Operação	260	210	Extinção	370	260	Operação
410	25	Ignição	270	210	Extinção	380	260	Ignição
420	25	Ignição	280	210	Extinção	330	280	Operação
430	25	Ignição	290	210	Extinção	340	280	Operação
440	25	Ignição	300	210	Operação	350	280	Operação
450	25	Ignição	250	220	Extinção	360	280	Operação
300	100	Extinção	260	220	Extinção	370	280	Ignição
310	100	Extinção	270	220	Extinção	330	300	Operação
320	100	Operação	280	220	Extinção	340	300	Operação
330	100	Operação	290	220	Operação	350	300	Operação
340	100	Operação	300	220	Operação	360	300	Ignição
350	100	Operação	230	230	Extinção	370	300	Ignição
360	100	Operação	240	230	Extinção	320	320	Operação
370	100	Operação	250	230	Extinção	330	320	Operação
380	100	Operação	260	230	Operação	340	320	Ignição
390	100	Operação	270	230	Operação	350	320	Ignição
400	100	Ignição	280	230	Operação	360	320	Ignição

- Para $T_0 \equiv \text{cte}$:

- Existe um único valor de t_1^c pertencente à linha de extinção , tal que :

todo ponto com $t_1 < t_1^c$ pertence à região de extinção
 todo ponto com $t_1 > t_1^c$ não pertence à região de extinção

- Existe um único valor de t_1^i pertencente à linha de ignição , tal que :

todo ponto com $t_1 > t_1^i$ pertence à região de ignição
 todo ponto com $t_1 < t_1^i$ não pertence à região de ignição

- Para $t_1 \equiv \text{cte}$:

- Existe um único valor de T_0^c pertencente à linha de extinção , tal que :

todo ponto com $T_0 < T_0^c$ pertence à região de extinção
 todo ponto com $T_0 > T_0^c$ não pertence à região de extinção

- Existe um único valor de T_0^i pertencente à linha de ignição , tal que :

todo ponto com $T_0 > T_0^i$ pertence à região de ignição
 todo ponto com $T_0 < T_0^i$ não pertence à região de ignição .

Assim , chegou-se às seguintes conclusões :

- As linhas de extinção e ignição possuem as propriedades :

$$\frac{dT_0}{dt_1} \leq 0 \quad (6.39)$$

$$\frac{dt_1}{dT_0} \leq 0 . \quad (6.40)$$

- O mapeamento para a construção do diagrama de fases será mais eficiente e informativo se for feito em diagonal , variando simultaneamente T_0 e t_1 , conforme a figura 6.13. Com dois pontos diferentes sobre linhas verticais ($t_1 \equiv \text{cte}$) ou horizontais ($T_0 \equiv \text{cte}$) somente se obtém informações sobre os pontos dessas linhas , enquanto que com dois pontos sobre uma diagonal ($\frac{dT_0}{dt_1} > 0$) obtém-se informação sobre o retângulo que compreende os pontos limites (conforme as observações anteriores).

Observou-se , pelos perfis de temperatura , que a maior parte do reator permanece a uma temperatura próxima a t_1 . Assim , a conversão final será muito influenciada pela temperatura de entrada do fluido refrigerante. Na região de operação superior , $T_0 \geq t_1$, principalmente quando t_1 é inferior a t_1^c de extinção da linha diagonal ($T_0 = t_1$) , a maior parte do reator se comporta como um trocador de calor , sendo a conversão final obtida unicamente pela alta taxa de reação que ocorre na entrada devido ao elevado valor da temperatura de entrada dos reagentes T_0 . Apesar dessa região estar dentro dos critérios do item 6.3.1 , a operação nessas condições não apresenta nenhum interesse econômico. Dessa forma , um novo limite prático para a linha de extinção será a linha vertical que passa por t_1 correspondente a $t_1^c = T_0^c$.

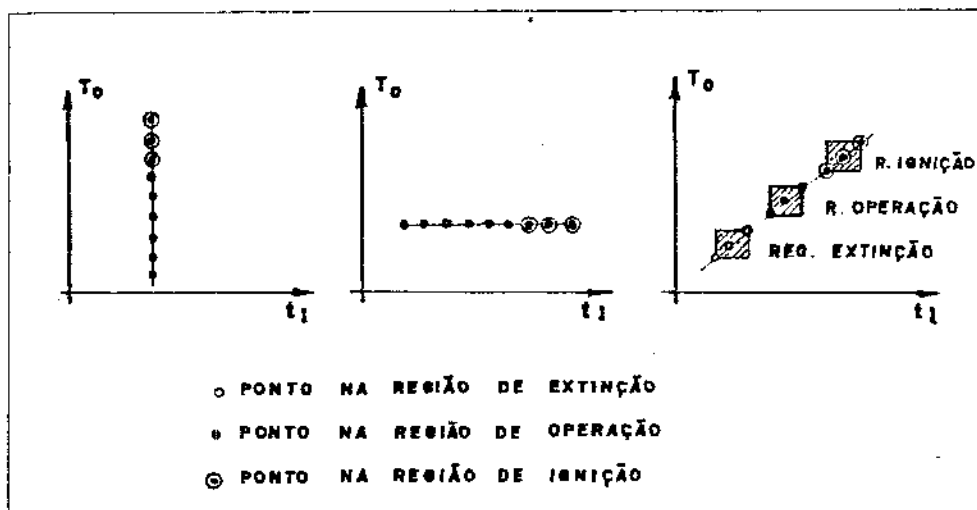


Figura 6.11: Mapeamento para Construção do Diagrama de Fases

6.4 Simulação com o Modelo Homogêneo

Das simulações do reator I, no item 6.3.2, foram feitas várias observações sobre a influência de determinadas variáveis no comportamento dos perfis de conversão e temperaturas do reator e do fluido refrigerante. O conhecimento dessa influência é importante para o estudo da otimização, pois permite restringir o número e a faixa das variáveis a serem otimizadas (facilitando o trabalho de simulação e otimização).

Os resultados mais importantes são examinados a seguir.

6.4.1 Influência da Temperatura de Entrada do Refrigerante

Para a simulação utilizou-se os dados do reator I, tabela 6.1, com $T_0 = 25$ °C. Para o cálculo numérico utilizou-se o programa sem refinamento, com 200 elementos. Os resultados estão na tabela 6.7.

Verifica-se que a conversão e a temperatura máxima do reator crescem progressivamente com o aumento de t_1 , sendo esse crescimento mais acentuado quanto mais próximo de t_1^i de ignição. A temperatura máxima do fluido refrigerante é pouco maior que t_1 (entrada) indicando que o perfil de temperatura $t \times z$ é muito suave (quase uma linha horizontal). O ponto de máximo de T ocorre próximo à entrada do reator e o valor de sua posição z_m vai diminuindo com o aumento de t_1 .

6.4.2 Influência da Temperatura de Entrada dos Reagentes

Para a simulação utilizou-se os dados do reator I, tabela 6.1, com $t_1 = 200$ °C. Para o cálculo numérico utilizou-se o programa com maior refinamento, com 200 elementos

no primeiro 1% do reator , 180 nos 9% seguintes e 180 nos 90% restantes. Os resultados estão na tabela 6.8.

Verifica-se que a conversão e a temperatura máxima do reator crescem progressivamente com o aumento de T_0 , sendo esse crescimento mais acentuado quanto mais próximo de T_0^i de ignição. Como a maior parte do reator permanece a uma temperatura próxima a t_1 , a conversão final será quase sempre determinada por essa temperatura (para valores não muito altos de T_0) , mas aumentando bruscamente quando T_0 se aproxima de T_0^i de ignição. A temperatura máxima do fluido refrigerante é pouco maior que t_1 (entrada) indicando que o perfil de temperatura $t \times z$ é muito suave (quase uma linha horizontal). O ponto de máximo de T ocorre , quase sempre , exatamente na entrada do reator (T sempre decrescente) , deslocando-se para o interior quando T_0 se aproxima de T_0^i de ignição.

4.3 Influência das Temperaturas de Entrada na Conversão Final

a a simulação utilizou-se os dados do reator I , tabela 6.1. Para o cálculo numérico utilizou-se o programa sem refinamento , com 200 elementos. Os resultados estão na tabela 6.9.

Verifica-se que , quando $T_0 \leq t_1$, a conversão final é praticamente determinada pela temperatura t_1 , com a temperatura T_0 influenciando muito pouco. A influência de T_0 torna significativa quando $T_0 > t_1$.

Influência do Comprimento do Reator

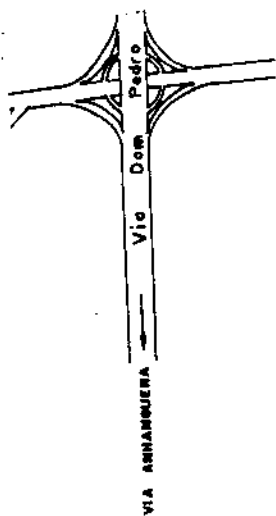
simulação utilizou-se os dados do reator I , tabela 6.1 , com exceção do comprimento do reator , que foi variável , com $T_0 = 25$ °C e $t_1 = 320$ °C. Para o cálculo numérico utilizou-se o programa sem refinamento , com diversos elementos. Os resultados estão na tabela 6.10.

Verifica-se que o aumento do comprimento do reator praticamente não interfere com o valor de máximo de T e sua posição , e que o acréscimo na conversão final torna-se cada vez menor quanto maior o comprimento. Sendo mais fácil aumentar a conversão pela variação de outros parâmetros do reator , é mais conveniente e econômico limitar o comprimento do reator , no caso entre 3 e 6 metros.

6.4.5 Influência da Vazão de Fluido Refrigerante

Para a simulação utilizou-se os dados do reator I , tabela 6.1 , com $T_0 = 25$ °C e $t_1 = 300$ e 275 °C. Para o cálculo numérico utilizou-se o programa sem refinamento , com 200 elementos. Os resultados para $t_1 = 300$ °C estão na tabela 6.11 e para $t_1 = 275$ °C estão na tabela 6.12. A ignição é representada por um traço “—”.

Verifica-se que a diminuição da vazão de fluido refrigerante provoca um aumento na conversão final e nas temperaturas máximas do reator e do fluido refrigerante , até atingir um valor onde ocorre ignição.



Quando a vazão de fluido refrigerante é muito alta , o perfil $t \times z$ será muito suave e o comportamento do reator será pouco influenciado por um aumento desta vazão. Entretanto , a utilização de vazões muito altas é anti-econômica. Por outro lado , a utilização de vazões muito baixas pode tornar a operação do reator menos segura (ignição). No caso , verifica-se que um valor ótimo para a relação $Q_r(\text{Nm}^3/\text{h})/Q_f(\text{m}^3/\text{h})$ está na faixa de 4 a 20.

6.4.6 Influência da Razão Molar Ar-Etanol à Entrada

Para a simulação utilizou-se os dados do reator 1 , tabela 6.1 , com $T_0 = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t_1 = 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Para o cálculo numérico utilizou-se o programa sem refinamento , com 500 elementos. Os resultados estão na tabela 6.13.

Verifica-se que a diminuição da razão molar ar-etanol à entrada provoca inicialmente um ligeiro decréscimo na conversão final , seguido de um aumento da mesma , e que se torna pronunciado próximo às condições de ignição. A diminuição da razão molar provoca também um aumento das temperaturas máximas do reator e do fluido refrigerante.

Tabela 6.7: Influência da Temperatura de Entrada do Refrigerante

t_1 (°C)	X (%)	Φ (%)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	$t_{\text{máx}}$ (°C)	$Z_{T_{\text{máx}}}$ (m)
300	33.9354	96.9613	309.2595	300.2224	0.195
302.5	35.9451	96.7243	312.8179	302.7390	0.195
305	38.0264	96.4693	316.4677	305.2565	0.180
307.5	40.1794	96.1947	320.5971	307.7753	0.180
310	42.4020	95.8986	324.8628	310.2951	0.180
312.5	44.6887	95.5796	329.1575	312.8158	0.180
315	47.0433	95.2346	333.6874	315.3378	0.180
317.5	49.4669	94.8603	338.5947	317.8610	0.165
320	51.9655	94.4519	344.5690	320.3858	0.165
322.5	54.5571	94.0014	351.5116	322.9133	0.165
325	57.2698	93.4972	359.5529	325.4456	0.165
327.5	60.1791	92.9140	368.9945	327.9823	0.165
330	63.8006	92.1165	382.9000	330.5311	0.180

Tabela 6.8: Influência da Temperatura de Entrada dos Reagentes

T_0 (°C)	X (%)	Φ (%)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	$t_{\text{máx}}$ (°C)	$Z_{T_{\text{máx}}}$ (m)
250	0.4603	99.9677	250.0000	200.0573	0.00000
260	0.4927	99.9654	260.0000	200.0686	0.00000
270	0.5451	99.9617	270.0000	200.0801	0.00000
280	0.6288	99.9558	280.0000	200.0918	0.00000
290	0.7603	99.9466	290.0000	200.1038	0.00000
300	0.9637	99.9322	300.0000	200.1163	0.00000
310	1.2730	99.9102	310.0000	200.1294	0.00000
320	1.7409	99.8769	320.0000	200.1435	0.00000
330	2.4521	99.8258	330.0000	200.1591	0.00000
340	3.5354	99.7471	340.0000	200.1770	0.00000
350	5.1636	99.6268	350.0000	200.1981	0.00000
360	7.5816	99.4433	360.0000	200.2242	0.00000
370	11.2396	99.1541	370.0478	200.2584	0.00015
380	17.2661	98.6444	383.2590	200.3090	0.00345
390	30.8320	97.3110	408.4381	200.4174	0.00855

Tabela 6.9: Influência das Temperaturas de Entrada na Conversão Final

t_1 (°C) ↓	T_0 (°C) →	150	200	250	300
	X (%) ↘				
150		0.0038	0.0049	0.0367	0.5872
200		0.4000	0.4126	0.4639	1.0756
250		7.8539	7.8937	7.9939	8.2596
300		34.0285	34.0891	34.1934	34.4261

Tabela 6.10: Influência do Comprimento do Reator

L (m)	N ^o de Elementos para o Cálculo	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$Z_{T_{m\acute{a}x}}$ (m)	$X_{Z_{T_{m\acute{a}x}}}$ (%)	$X_{sa\acute{i}da}$ (%)
3	200	344.57	0.165	15.40	51.97
30	200	341.82	0.150	20.28	83.94
90	600	342.52	0.150	20.58	94.65

Tabela 6.11: Influência da Vazão de Fluido Refrigerante - $t_1 = 300$ °C

Q_r (Nm ³ /h)	Q_f (m ³ /h)	$X_{sa\acute{i}da}$ (%)	Φ (%)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$t_{m\acute{a}x}$ (°C)
200	200	33.9354	96.9613	309.2595	300.2224
200	50	34.4227	96.9047	313.3334	300.9013
200	10	35.7448	96.7483	322.5982	304.7395
200	2	—	—	—	—
200	1	—	—	—	—

Tabela 6.12: Influência da Vazão de Fluido Refrigerante - $t_1 = 275$ °C

Q_r (Nm ³ /h)	Q_f (m ³ /h)	$X_{sa\acute{i}da}$ (%)	Φ (%)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$t_{m\acute{a}x}$ (°C)
200	200	17.7403	98.6024	277.8013	275.1074
200	50	17.8439	98.5932	278.7395	275.4282
200	10	18.1971	98.5616	281.2794	277.1925
200	2	20.1867	98.3808	295.6464	287.9600
200	1	—	—	—	—

Tabela 6.13: Influência da Razão Molar Ar-Etanol à Entrada

Rm	$X_{sa\acute{i}da}$ (%)	Φ (%)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$t_{m\acute{a}x}$ (°C)
999	45.3881	95.4790	400.0000	200.1859
499	44.9902	95.5364	400.0000	200.1892
199	44.5066	95.6056	400.0000	200.1994
99	46.0714	95.3791	400.0000	200.2189
9	80.0314	86.9500	474.9923	201.0223

Capítulo 7

Simulação e Otimização

Neste capítulo apresentam-se os resultados da otimização com o modelo homogêneo sem dispersão axial e os resultados da simulação com os modelos heterogêneo sem dispersão axial e homogêneo com dispersão axial.

Na otimização com o modelo de reator homogêneo sem dispersão axial foi estudada a influência de cinco variáveis : diâmetro dos tubos , pressão de operação , razão molar ar-etanol à entrada , vazão dos reagentes e temperatura de entrada do fluido refrigerante. Dessa otimização obteve-se o melhor conjunto dessas cinco variáveis para a operação do reator. As demais variáveis sofreram restrições , como forma de simplificar o estudo da otimização.

Nas simulações com os modelos heterogêneo sem dispersão axial e homogêneo com dispersão axial verificou-se os limites de validade do modelo homogêneo sem dispersão axial. Na simulação com o modelo heterogêneo sem dispersão axial utilizou-se o modelo completo descrito no capítulo 4 , e esse mesmo modelo simplificado desconsiderando a heterogeneidade nas composições. Na simulação com o modelo homogêneo com dispersão axial utilizou-se o modelo descrito no capítulo 4 , porém com simplificações no cálculo da condutividade térmica efetiva , do coeficiente global de troca térmica , da entalpia de reação e das propriedades físicas (conforme item 5.3) , obtendo-se apenas uma comparação qualitativa com o modelo homogêneo sem dispersão axial.

7.1 Otimização com o Modelo Homogêneo

Um dos objetivos da simulação é , além de prever condições adequadas de operação do reator , com rendimento satisfatório e sem risco de ocorrência de “runaway”, prever qual desses possíveis conjuntos de condições é o melhor. Esse processo é chamado de otimização.

Em um processo industrial , a variável a ser otimizada em geral é o custo unitário do produto (custo total por unidade do produto). O custo global pode ser expresso como :

$$C_T = C_F + C_{MF} + C_S , \quad (7.1)$$

onde :

$$\begin{aligned} C_T &= \text{Custos totais} \\ C_F &= \text{Custos fixos} \\ C_{MP} &= \text{Custos com matéria-prima} \\ C_S &= \text{Custos para separação e purificação do produto} . \end{aligned}$$

De uma maneira aproximada , o custo total será proporcional à quantidade de mistura reacional que entra no reator (ar + etanol) :

$$C_T = c \cdot F^o , \quad (7.2)$$

onde c é o custo total por unidade de massa de matéria-prima , pois quanto maior a quantidade de material a ser processado , maior será o gasto com matéria-prima , equipamentos de separação e processo.

A quantidade de produto final (acetaldeído) será dada por :

$$F_D = F_A^o \cdot \Phi \cdot X = F^o \cdot y_A^o \cdot \Phi \cdot X , \quad (7.3)$$

de tal forma que o custo unitário será dado por :

$$c_{\text{unit}} = \frac{C_T}{F_D} = c \cdot \frac{1}{y_A^o \cdot \Phi \cdot X} . \quad (7.4)$$

A minimização do custo unitário é equivalente à maximização da função Ψ dada por:

$$\Psi = y_A^o \cdot \Phi \cdot X \quad (7.5)$$

e , considerando que :

$$y_A^o = \frac{1}{1 + Rm} \quad (7.6)$$

chega-se a :

$$\Psi = \frac{X \cdot \Phi}{1 + Rm} . \quad (7.7)$$

O reator que fornecer o maior valor de Ψ , dado pela equação 7.7 , em condições adequadas de operação (região segura) , será o melhor reator.

Para a otimização utilizou-se o modelo homogêneo sem dispersão axial , conforme o modelo e as equações descritos no capítulo 4. O conjunto de variáveis que pode ser estudado na simulação é o seguinte :

- Parâmetros geométricos
 - (1) - diâmetro interno dos tubos (D)
 - (2) - diâmetro externo dos tubos (D_o)
 - (3) - número de tubos do reator-trocador (N_t)
 - (4) - diâmetro (interno) da carcaça (D_c)

Tabela 7.1: Diâmetros Reais de Tubos - Schedule 40

Diâmetro Nominal (polegadas)	Diâmetro Interno (polegadas)	Diâmetro Externo (polegadas)
1/2	0.622	0.840
1	1.049	1.32
1 1/2	1.610	1.90
2	2.067	2.38

- (5) - comprimento do reator-trocador (L)
- (6) - diâmetro das partículas de catalisador (D_p)
- (7) - massa específica das partículas de catalisador (ρ_p)
- (8) - porosidade do leito (ϵ_t)

- Parâmetros de operação

- (9) - pressão (P)
- (10) - vazão volumétrica dos reagentes (Q_r)
- (11) - vazão volumétrica do fluido de troca térmica (Q_f)
- (12) - razão molar ar-etanol à entrada (Rm)
- (13) - temperatura de entrada dos reagentes (T_0)
- (14) - temperatura de entrada do fluido de troca térmica (t_1)

Devido ao elevado número dessas variáveis (14), algumas delas sofreram restrições e o estudo de otimização concentrou-se nas mais importantes.

As variáveis que foram estudadas na otimização são :

- (1) - Diâmetro dos tubos

Como normalmente os tubos de trocadores e equipamentos industriais são padronizados, foram escolhidos quatro tipos mais comuns : 1/2, 1, 1 1/2 e 2 polegadas, schedule 40, e que apresentam os diâmetros reais dados na tabela 7.1.

- (2) - Pressão de operação

As pressões de operação escolhidas foram duas : 1 e 10 atm, valores que cobrem uma faixa normalmente utilizada industrialmente.

- (3) - Razão molar ar-etanol à entrada

As razões molares ar-etanol escolhidas foram três : 19, 9 e 4, que correspondem a valores de y_A^o de 5%, 10% e 20%, respectivamente. O valor mínimo de Rm é 2.38, correspondente a um valor de y_A^o de 29.6%. Abaixo deste valor de Rm ocorre ataque à camada de óxido do catalisador.

- (4) - Vazão dos reagentes

As vazões dos reagentes escolhidas foram quatro : 1320 , 1760 , 2200 e 2640 Nm³/h e que correspondem a vazões molares de 58.90 , 78.53 , 98.16 e 117.78 kgmol/h. Foi escolhida uma área de escoamento transversal de 0.600 m² , de tal forma que, considerando as diversas razões molares , essas vazões cobrem uma faixa de velocidades mássicas de \approx 2900–6400 kg/h.m² , valores adotados por Moura em sua simulação [9].

- (5) - Temperatura de entrada do fluido refrigerante

As temperaturas de entrada do refrigerante escolhidas foram cinco : 280 , 290 , 300 , 310 e 320 °C , valores que fornecem um rendimento satisfatório e dentro da região de operação segura , conforme se verificou da construção dos diagramas de fases.

As variáveis que sofreram restrições foram :

- Comprimento do reator

O comprimento do reator foi escolhido como 4 metros para garantir a relação $\frac{L}{D} > 60$ para todos os tipos de tubos usados na simulação (evitando os efeitos de turbulência de entrada).

- Diâmetro das partículas de catalisador

O diâmetro equivalente das partículas de catalisador foi escolhido tal que obedecesse à relação :

$$\frac{D_p^c}{D} = \frac{0.7}{4.6} \cong 0.1522 , \quad (7.8)$$

pois fornece o melhor coeficiente de película da correlação de Leva (resfriamento) dada pela equação 4.90 [13]. Com a equação 7.8 , utilizando $D_p^c = D_p$ ou

$D_p^c = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot D_p$ (caso da partícula cilíndrica) obtém-se uma diferença no valor de h_i de apenas 0.67% , enquanto a diferença entre esses dois valores de D_p^c é de 14.5%. Como essa diferença em h_i é muito menor que o erro da correlação de Leva, não existe inconveniente em se utilizar D_p no lugar de D_p^c na equação 7.8.

- Número de tubos

O número de tubos do reator foi escolhido de tal forma que todos os reatores possuíssem a mesma área transversal de 0.600 m² , para escoamento dos reagentes–produtos.

- Diâmetro da carcaça

O diâmetro da carcaça foi escolhido de tal forma que todos os reatores mantivessem, aproximadamente , a mesma proporção entre o diâmetro equivalente de troca térmica e o diâmetro externo dos tubos.

Tabela 7.2: Dados do Reator A

Diâmetro Interno dos Tubos ^a = 1.57988 cm
Diâmetro Externo dos Tubos = 2.1336 cm
Número de Tubos do Reator = 3061
Diâmetro da Carcaça do Trocador = 160 cm
Comprimento do Reator Tubular = 4 m

^aTubo de 1/2 polegada Schedule 40

Tabela 7.3: Dados do Reator B

Diâmetro Interno dos Tubos ^a = 2.66446 cm
Diâmetro Externo dos Tubos = 3.3528 cm
Número de Tubos do Reator = 1076
Diâmetro da Carcaça do Trocador = 150 cm
Comprimento do Reator Tubular = 4 m

^aTubo de 1 polegada Schedule 40

- Massa específica do catalisador e porosidade do leito

A massa específica do catalisador e a porosidade do leito foram escolhidas como sendo iguais às do trabalho de Moura [9] :

$$\begin{aligned} \rho_r &= 8.92 \text{ g/cm}^3 \\ \epsilon_t &= 0.4103139013 \cong 0.41 . \end{aligned} \quad (7.9)$$

- Vazão do fluido refrigerante

As vazões de fluido refrigerante foram escolhidas como sendo $\frac{1}{4}$ do valor das vazões de reagentes :

$$Q_f (\text{m}^3/\text{h}) = \frac{1}{4} \cdot Q_r (\text{Nm}^3/\text{h}) , \quad (7.10)$$

por não serem excessivamente elevadas (e portanto desnecessárias) e conduzirem a uma operação segura.

- Temperatura de entrada dos reagentes

A temperatura de entrada dos reagentes foi escolhida como sendo a temperatura ambiente média , ou seja , $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, por dispensar a necessidade de pré-aquecedor e trabalhar na região de operação inferior , onde é mais fácil de controlar a operação do reator.

Como foram utilizados quatro tipos de tubos , foram simulados quatro reatores diferentes , cujos dados estão nas tabelas 7.2 – 7.5.

Para a simulação numérica foi utilizado o programa com maior refinamento , com 200 elementos no primeiro 1% do reator , 180 elementos nos 9% seguintes e 180 elementos

Tabela 7.4: Dados do Reator C

Diâmetro Interno dos Tubos ^a = 4.0894 cm
Diâmetro Externo dos Tubos = 4.826 cm
Número de Tubos do Reator = 457
Diâmetro da Carcaça do Trocador = 140 cm
Comprimento do Reator Tubular = 4 m

^aTubo de 1 1/2 polegadas Schedule 40

Tabela 7.5: Dados do Reator D

Diâmetro Interno dos Tubos ^a = 5.25018 cm
Diâmetro Externo dos Tubos = 6.0452 cm
Número de Tubos do Reator = 277
Diâmetro da Carcaça do Trocador = 135 cm
Comprimento do Reator Tubular = 4 m

^aTubo de 2 polegadas Schedule 40

nos 90% restantes. Com as cinco variáveis estudadas foram feitas $4 \times 2 \times 3 \times 4 \times 5 = 480$ simulações, cujos resultados estão nas tabelas 7.6 – 7.17. Quando a diferença entre a temperatura máxima do reator $T_{m\acute{a}x}$ e a temperatura de entrada do refrigerante t_i ultrapassa 25 °C marca-se um sinal \uparrow ao lado do valor de Ψ , e quando essa diferença ultrapassa 50 °C marca-se um sinal \ddagger . O caso de ignição é representado com um traço “—”. Dessas tabelas e dos resultados das simulações foram feitas as seguintes observações:

- Influência da temperatura de entrada do refrigerante –

O aumento da temperatura de entrada do refrigerante provoca um aumento na conversão de saída e na temperatura máxima do reator. Observou-se que a temperatura máxima limite está entre 310 e 320 °C para as diversas condições testadas, sendo esse limite função de variáveis como a pressão, a vazão de refrigerante, a razão molar ar-etanol e, em menor escala, o diâmetro dos tubos do reator.

- Influência da pressão –

Nos casos estudados, o aumento da pressão de 1 para 10 atm teve o efeito de aumentar a conversão em todas as situações. Entretanto, aumentou também a temperatura máxima do reator e diminuiu o limite máximo seguro de temperatura de entrada do fluido refrigerante. Considerando que é possível aumentar o rendimento por outras formas, e a dificuldade prática em trabalhar com pressões altas, é preferível e mais seguro operar o reator a 1 atm de pressão.

- Influência da vazão de fluido refrigerante –

O aumento da vazão de fluido refrigerante provoca uma pequena diminuição na conversão de saída, mas em compensação aumenta consideravelmente os limites de operação segura, permitindo-se trabalhar com temperaturas de entrada do fluido refrigerante maiores e que compensam essa diminuição de conversão. Além disso, quanto maior a vazão maior a produção com menor custo fixo (custo de reatores).

- Influência da razão molar ar-etanol -

A diminuição da razão molar provoca diminuição da conversão de saída e aumento na temperatura máxima do reator (diminuição da região segura). Entretanto, conduz a um valor maior de Ψ , pois o produto sai mais concentrado.

- Influência do diâmetro dos tubos -

Nas condições estudadas, o aumento do diâmetro dos tubos provoca uma diminuição na conversão de saída, enquanto aumenta ligeiramente a temperatura máxima do reator (diminuição da região de segurança).

Observa-se pelos perfis de temperatura ($T \times z$) que, nas mesmas condições, quanto maior o diâmetro maior é a posição z no reator onde ocorre o ponto de máximo de T , que será também de maior valor. Ou seja, quanto menor o diâmetro mais próximo da entrada é o ponto de máximo da temperatura do reator. Este fato explica o menor rendimento para maiores diâmetros, mesmo quando a temperatura máxima muda pouco, pois o reator requer um comprimento maior para aquecer a massa reacional.

Esses resultados estão representados resumidamente na tabela 7.18. O sinal \uparrow indica aumento e o sinal \downarrow indica diminuição da variável. Um duplo sinal indica aumento ou diminuição maiores.

Tabela 7.6: Resultados da Otimização - Reator A - $Rm = 19$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1 \text{ atm}$			$P = 10 \text{ atm}$		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	27.2338	97.6936	1.3303	30.9538	97.2976	1.5059
1320	290	36.3909	96.6705	1.7590	39.9332	96.2266	1.9213
1320	300	47.4301	95.1762	2.2571	51.6881	94.4984	2.4422 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	24.1143	98.0073	1.1817	28.2726	97.5855	1.3795
1760	290	32.6760	97.1055	1.5865	36.6274	96.6418	1.7699
1760	300	42.9800	95.8194	2.0592	47.1868	95.2130	2.2464
1760	310	56.0752	93.7236	2.6278 †	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	21.7487	98.2350	1.0682	26.2449	97.7947	1.2833
2200	290	29.7365	97.4299	1.4486	33.9739	96.9569	1.6470
2200	300	39.2477	96.3149	1.8901	43.3976	95.7616	2.0779
2200	310	50.4717	94.6989	2.3898	56.4250	93.6581	2.6423 †
2200	320	68.1035	91.0434	3.1002 †	—	—	—
2640	280	19.8784	98.4092	0.9781	24.6385	97.9557	1.2067
2640	290	27.4206	97.6743	1.3391	31.9035	97.1924	1.5504
2640	300	36.4010	96.6693	1.7594	40.6921	96.1275	1.9558
2640	310	46.8996	95.2562	2.2337	51.5194	94.5265	2.4350 †
2640	320	59.3379	93.0875	2.7618 †	—	—	—

Tabela 7.7: Resultados da Otimização - Reator A - $Rm = 9$

Q_r (Nm ³ /h)	t_j (°C)	$P = 1$ atm			$P = 10$ atm		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	18.4490	98.5390	1.8179	20.0449	98.3939	1.9723
1320	290	24.6641	97.9531	2.4159	26.3128	97.7878	2.5731
1320	300	33.0333	97.0650	3.2064 †	37.4694	96.5386	3.6172 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	16.4819	98.7132	1.6270	18.2586	98.5561	1.7995
1760	290	22.2035	98.1919	2.1802	24.0028	98.0182	2.3527
1760	300	29.5889	97.4458	2.8833	32.1950	97.1598	3.1281 †
1760	310	—	—	—	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	14.9819	98.8428	1.4808	16.8992	98.6767	1.6676
2200	290	20.2186	98.3779	1.9891	22.1133	98.2004	2.1715
2200	300	26.7149	97.7469	2.6113	28.8137	97.5284	2.8102
2200	310	35.1774	96.8159	3.4057 †	46.2467	95.3533	4.4098 †
2200	320	—	—	—	—	—	—
2640	280	13.7910	98.9436	1.3645	15.8201	98.7707	1.5626
2640	290	18.6763	98.5186	1.8400	20.6622	98.3368	2.0319
2640	300	24.6790	97.9517	2.4173	26.7374	97.7446	2.6134
2640	310	32.0922	97.1713	3.1184	34.9674	96.8407	3.3863 †
2640	320	42.6543	95.8641	4.0890 †	—	—	—

Tabela 7.8: Resultados da Otimização - Reator A - $Rm = 4$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1$ atm			$P = 10$ atm		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	11.7199	99.1151	2.3232	12.3942	99.0598	2.4555
1320	290	15.6469	98.7857	3.0914	16.3847	98.7217	3.2351
1320	300	21.1160	98.2945	4.1512 †	22.8366	98.1313	4.4820 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	10.5154	99.2125	2.0865	11.2669	99.1519	2.2343
1760	290	14.0950	98.9181	2.7885	14.8989	98.8499	2.9455
1760	300	18.8286	98.5048	3.7094 †	20.0436	98.3940	3.9443 †
1760	310	27.7715	97.6379	5.4231 †	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	9.5911	99.2862	1.9045	10.4044	99.2214	2.0647
2200	290	12.8211	99.0245	2.5392	13.6684	98.9539	2.7051
2200	300	16.8867	98.6778	3.3327	17.8863	98.5894	3.5268
2200	310	22.1796	98.1941	4.3558 †	24.3328	97.9858	4.7685 †
2200	320	31.9651	97.1855	6.2131 †	—	—	—
2640	280	8.8561	99.3441	1.7596	9.7196	99.2760	1.9298
2640	290	11.8410	99.1052	2.3470	12.7300	99.0321	2.5214
2640	300	15.5520	98.7939	3.0729	16.5332	98.7088	3.2639
2640	310	20.1753	98.3819	3.9698	21.5150	98.2570	4.2280 †
2640	320	26.2034	97.7990	5.1253 †	31.9746	97.1845	6.2149 †

Tabela 7.9: Resultados da Otimização - Reator B - $Rm = 19$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1 \text{ atm}$			$P = 10 \text{ atm}$		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	21.8883	98.2218	1.0750	26.6092	97.7577	1.3006
1320	290	30.3677	97.3617	1.4783	34.9671	96.8408	1.6931
1320	300	40.9749	96.0902	1.9686	46.8850	95.2584	2.2331 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	18.8207	98.5055	0.9270	23.9523	98.0231	1.1739
1760	290	26.4469	97.7742	1.2929	31.3584	97.2530	1.5248
1760	300	35.7724	96.7450	1.7304	40.7892	96.1147	1.9602
1760	310	47.4791	95.1688	2.2593	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	16.6301	98.7003	0.8207	22.1137	98.2004	1.0858
2200	290	23.7056	98.0472	1.1621	28.9589	97.5130	1.4119
2200	300	32.3575	97.1415	1.5716	37.5339	96.5306	1.8116
2200	310	42.9352	95.8256	2.0571	49.4886	94.8568	2.3472 †
2200	320	58.4298	93.2702	2.7249 †	—	—	—
2640	280	14.9363	98.8467	0.7382	20.7270	98.3308	1.0191
2640	290	21.6047	98.2486	1.0613	27.1828	97.6988	1.3279
2640	300	29.7946	97.4237	1.4513	35.2431	96.8081	1.7059
2640	310	39.7658	96.2483	1.9137	45.8314	95.4144	2.1865 †
2640	320	52.6481	94.3360	2.4833 †	—	—	—

Tabela 7.10: Resultados da Otimização - Reator B - $Rm = 9$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1 \text{ atm}$			$P = 10 \text{ atm}$		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	15.2533	98.8196	1.5073	17.2666	98.6444	1.7033
1320	290	20.9990	98.3054	2.0643	23.1386	98.1022	2.2699
1320	300	29.2637	97.4806	2.8526 †	36.3943	96.6701	3.5182 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	13.2512	98.9888	1.3117	15.4386	98.8036	1.5254
1760	290	18.2504	98.5568	1.7987	20.4429	98.3571	2.0107
1760	300	24.6749	97.9521	2.4170	27.3036	97.6864	2.6672 †
1760	310	34.5006	96.8956	3.3430 †	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	11.8648	99.1032	1.1758	14.2089	98.9084	1.4054
2200	290	16.4426	98.7167	1.6232	18.7642	98.5106	1.8485
2200	300	22.2280	98.1895	2.1826	24.7333	97.9463	2.4225
2200	310	29.9017	97.4122	2.9128 †	35.0286	96.8335	3.3919 †
2200	320	—	—	—	—	—	—
2640	280	10.8110	99.1887	1.0723	13.2973	98.9850	1.3162
2640	290	15.1004	98.8326	1.4924	17.5576	98.6186	1.7315
2640	300	20.5000	98.3518	2.0162	23.0716	98.1087	2.2635
2640	310	27.4542	97.6708	2.6815	31.1004	97.2815	3.0255 †
2640	320	38.8102	96.3707	3.7402 †	—	—	—

Tabela 7.11: Resultados da Otimização - Reator B - $Rm = 4$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1 \text{ atm}$			$P = 10 \text{ atm}$		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	9.8295	99.2673	1.9515	10.6683	99.2002	2.1166
1320	290	13.4451	98.9726	2.6614	14.3858	98.8935	2.8453
1320	300	18.7668	98.5104	3.6974 †	21.1190	98.2942	4.1517 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	8.5698	99.3665	1.7031	9.4924	99.2940	1.8851
1760	290	11.6398	99.1216	2.3075	12.6111	99.0419	2.4981
1760	300	15.6388	98.7864	3.0898	16.8597	98.6802	3.3274
1760	310	21.4316	98.2649	4.2119 †	26.4261	97.7763	5.1677 †
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	7.7209	99.4325	1.5354	8.7148	99.3552	1.7317
2200	290	10.5000	99.2137	2.0835	11.5317	99.1304	2.2863
2200	300	14.0497	98.9219	2.7796	15.2269	98.8218	3.0095
2200	310	18.7385	98.5130	3.6920 †	20.6908	98.3341	4.0692 †
2200	320	26.3930	97.7797	5.1614 †	—	—	—
2640	280	7.0861	99.4813	1.4099	8.1440	99.3997	1.6190
2640	290	9.6721	99.2798	1.9205	10.7655	99.1924	2.1357
2640	300	12.9561	99.0133	2.5657	14.1671	98.9120	2.8026
2640	310	17.1944	98.6507	3.3925	18.8574	98.5022	3.7150 †
2640	320	23.1513	98.1010	4.5423 †	30.5912	97.3373	5.9553 †

Tabela 7.12: Resultados da Otimização - Reator C - $Rm = 19$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1$ atm			$P = 10$ atm		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	17.4989	98.6238	0.8629	23.1118	98.1048	1.1337
1320	290	25.2502	97.8949	1.2359	30.7440	97.3206	1.4960
1320	300	35.2153	96.8114	1.7046	41.6431	96.0012	1.9989 †
1320	310	51.9762	94.4500	2.4546 †	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	14.6603	98.8702	0.7247	20.7820	98.3256	1.0217
1760	290	21.6530	98.2440	1.0636	27.6429	97.6512	1.3497
1760	300	30.5811	97.3384	1.4884	36.8511	96.6145	1.7802
1760	310	42.7222	95.8548	2.0476	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	12.5988	99.0429	0.6239	19.1345	98.4771	0.9422
2200	290	19.0438	98.4853	0.9378	25.4916	97.8707	1.2474
2200	300	27.3073	97.6860	1.3338	33.8630	96.9697	1.6418
2200	310	38.1223	96.4573	1.8386	47.9056	95.1037	2.2780 †
2200	320	—	—	—	—	—	—
2640	280	11.0091	99.1728	0.5459	17.8648	98.5913	0.8807
2640	290	17.0006	98.6678	0.8387	23.8409	98.0340	1.1686
2640	300	24.7498	97.9447	1.2121	31.6376	97.2220	1.5379
2640	310	34.7647	96.8646	1.6837	43.1910	95.7902	2.0686 †
2640	320	50.2331	94.7376	2.3795 †	—	—	—

Tabela 7.13: Resultados da Otimização - Reator C - $Rm = 9$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1$ atm			$P = 10$ atm		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	12.5803	99.0445	1.2460	14.9707	98.8437	1.4798
1320	290	17.7726	98.5995	1.7524	20.2526	98.3747	1.9923
1320	300	25.1886	97.9010	2.4660	29.5839	97.4463	2.8828 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	10.7823	99.1911	1.0695	13.4092	98.9756	1.3272
1760	290	15.3860	98.8082	1.5203	18.0417	98.5755	1.7785
1760	300	21.5816	98.2508	2.1204	24.8248	97.9372	2.4313 †
1760	310	32.6121	97.1128	3.1671 †	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	9.4926	99.2940	0.9426	12.3279	99.0653	1.2213
2200	290	13.7182	98.9497	1.3574	16.5670	98.7058	1.6353
2200	300	19.3041	98.4617	1.9007	22.4867	98.1649	2.2074
2200	310	27.5649	97.6593	2.6920 †	38.5304	96.4061	3.7146 †
2200	320	—	—	—	—	—	—
2640	280	8.4883	99.3729	0.8435	11.5017	99.1328	1.1402
2640	290	12.4258	99.0572	1.2309	15.4523	98.8025	1.5267
2640	300	17.5908	98.6157	1.7347	20.8480	98.3195	2.0498
2640	310	24.7919	97.9405	2.4281	30.3410	97.3646	2.9541 †
2640	320	46.8323	95.2663	4.4615 ‡	—	—	—

Tabela 7.14: Resultados da Otimização - Reator C - $Rm = 4$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1 \text{ atm}$			$P = 10 \text{ atm}$		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	8.2127	99.3944	1.6326	9.2095	99.3164	1.8293
1320	290	11.4257	99.1390	2.2655	12.5074	99.0505	2.4777
1320	300	16.0736	98.7488	3.1745 †	17.8953	98.5886	3.5285 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	7.1148	99.4791	1.4156	8.2211	99.3937	1.6343
1760	290	9.9190	99.2602	1.9691	11.0861	99.1665	2.1987
1760	300	13.7345	98.9484	2.7180	15.2141	98.8229	3.0070
1760	310	19.8566	98.4112	3.9082 †	27.3320	97.6834	5.3398 ‡
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	6.3415	99.5381	1.2624	7.5435	99.4462	1.5004
2200	290	8.8919	99.3413	1.7667	10.1490	99.2418	2.0144
2200	300	12.2896	99.0684	2.4350	13.7637	98.9459	2.7237
2200	310	17.1763	98.6523	3.3890 †	20.0698	98.3916	3.9494 †
2200	320	28.4047	97.5716	5.5430 ‡	—	—	—
2640	280	5.7423	99.5834	1.1437	7.0280	99.4858	1.3984
2640	290	8.1040	99.4028	1.6111	9.4439	99.2978	1.8755
2640	300	11.2157	99.1560	2.2242	12.7329	99.0318	2.5219
2640	310	15.5016	98.7982	3.0631	17.8113	98.5961	3.5123 †
2640	320	22.6243	98.1517	4.4412 †	—	—	—

Tabela 7.15: Resultados da Otimização - Reator D - $Rm = 19$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1 \text{ atm}$			$P = 10 \text{ atm}$		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	14.9676	98.8440	0.7397	21.2772	98.2794	1.0456
1320	290	22.4372	98.1696	1.1013	28.7115	97.5393	1.4002
1320	300	32.4685	97.1290	1.5768	40.0439	96.2123	1.9264 †
1320	310	52.7884	94.3119	2.4893 †	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	12.1855	99.0770	0.6036	19.0623	98.4837	0.9387
1760	290	18.8485	98.5030	0.9283	25.7289	97.8469	1.2587
1760	300	27.7412	97.6410	1.3543	35.1289	96.8216	1.7006
1760	310	40.8442	96.1075	1.9627	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	10.1902	99.2385	0.5056	17.4688	98.6265	0.8614
2200	290	16.2160	98.7364	0.8006	23.6111	98.0564	1.1576
2200	300	24.3368	97.9854	1.1923	32.0298	97.1783	1.5563
2200	310	35.6408	96.7608	1.7243	48.7178	94.9782	2.3136 †
2200	320	—	—	—	—	—	—
2640	280	8.6886	99.3573	0.4316	16.2374	98.7346	0.8016
2640	290	14.1689	98.9118	0.7007	21.9854	98.2126	1.0796
2640	300	21.6795	98.2415	1.0649	29.7514	97.4283	1.4493
2640	310	31.9601	97.1861	1.5530	42.4176	95.8965	2.0339 †
2640	320	50.6314	94.6729	2.3967 †	—	—	—

Tabela 7.16: Resultados da Otimização - Reator D - $Rm = 9$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1 \text{ atm}$			$P = 10 \text{ atm}$		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	11.1153	99.1642	1.1022	13.8131	98.9418	1.3667
1320	290	16.1802	98.7395	1.5976	18.9961	98.4897	1.8709
1320	300	23.8673	98.0315	2.3397 †	29.2195	97.4853	2.8485 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	9.3516	99.3051	0.9287	12.3406	99.0642	1.2225
1760	290	13.8251	98.9408	1.3679	16.8751	98.6788	1.6652
1760	300	20.1372	98.3854	1.9812	24.0012	98.0184	2.3526 †
1760	310	33.8323	96.9733	3.2808 †	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	8.0649	99.4059	0.8017	11.2949	99.1496	1.1199
2200	290	12.1296	99.0815	1.2018	15.4137	98.8058	1.5230
2200	300	17.7308	98.6032	1.7483	21.4751	98.2608	2.1102
2200	310	26.8168	97.7364	2.6210 †	—	—	—
2200	320	—	—	—	—	—	—
2640	280	7.0660	99.4829	0.7029	10.4934	99.2143	1.0411
2640	290	10.8113	99.1887	1.0724	14.3096	98.8999	1.4152
2640	300	15.9296	98.7613	1.5732	19.7545	98.4206	1.9442
2640	310	23.5652	98.0609	2.3108	30.9271	97.3005	3.0092 †
2640	320	—	—	—	—	—	—

Dessa forma , chega-se à conclusão de que na otimização deve-se usar a temperatura mais alta possível (dentro da faixa segura) , a maior vazão de refrigerante , a menor razão molar e o menor diâmetro de tubos. Evitam-se os casos em que a diferença ($T_{\text{máx}} - t_1$) excede 25 °C e os pontos de t_1 vizinhos à situação de ignição.

Examinando-se as tabelas 7.6 - 7.17 , verifica-se que a melhor condição , segundo os critérios anteriores , é dada por :

$$\begin{aligned} t_1 &= 310 \text{ °C} \\ P &= 1 \text{ atm} \\ Q_r &= 2640 \text{ Nm}^3/\text{h} \\ Rm &= 4 \\ D &= \frac{1}{2} \text{ polegada (diâmetro nominal) ,} \end{aligned}$$

fornecendo :

$$\Psi = 3.9698 .$$

Finalizando , verifica-se ainda pela equação 7.7 e pela relação de Φ com X , que Ψ apresenta um máximo com a conversão , dado por :

$$\Psi = \frac{X \cdot \Phi}{1 + Rm} \quad (7.11)$$

$$\Phi = \frac{[(1 - X)^{A_5} - (1 - X)]}{[X \cdot (1 - A_5)]} \quad (7.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dX} = 0 &\implies X = \left[1 - A_5^{\frac{1}{1-A_5}} \right] \\ A_5 = 0.1399 &\implies X \cong 89.84\% . \end{aligned} \quad (7.13)$$

Assim , a melhor conversão de saída está em torno de 90%. Acima desse valor a produção de CO_2 é muito alta e compromete o rendimento de acetaldeído. Nas condições simuladas , entretanto , não se atingiu valores tão altos de conversão , pois requerem condições muito próximas da situação em que ocorre ignição.

7.2 Simulação com o Modelo Heterogêneo

O objetivo da simulação com o modelo heterogêneo é verificar até que ponto é válida a aplicação do modelo homogêneo. Como a reação se processa na superfície do catalisador, a diferença de condições entre este e o meio reacional provocará diferenças na taxa de reação , e portanto na conversão final e nos perfis de temperaturas.

Para a simulação numérica foram construídos dois programas , utilizando o modelo, as equações e correlações do capítulo 4 , conforme o item 5.3. No primeiro (modelo simplificado) considerou-se apenas a diferença entre as temperaturas do meio reacional e do catalisador , considerando idênticas as frações molares do meio reacional e da superfície do catalisador. No segundo (modelo completo) considerou-se tanto a diferença

Tabela 7.17: Resultados da Otimização - Reator D - $Rm = 4$

Q_r (Nm ³ /h)	t_1 (°C)	$P = 1 \text{ atm}$			$P = 10 \text{ atm}$		
		X (%)	Φ (%)	Ψ (%)	X (%)	Φ (%)	Ψ (%)
1320	280	7.3597	99.4603	1.4640	8.4822	99.3734	1.6858
1320	290	10.4872	99.2148	2.0810	11.7064	99.1162	2.3206
1320	300	15.2690	98.8182	3.0177 †	17.3975	98.6328	3.4319 †
1320	310	—	—	—	—	—	—
1320	320	—	—	—	—	—	—
1760	280	6.2932	99.5418	1.2529	7.5524	99.4455	1.5021
1760	290	9.0143	99.3317	1.7908	10.3484	99.2259	2.0536
1760	300	12.8814	99.0195	2.5510	14.6187	98.8737	2.8908 †
1760	310	19.7928	98.4170	3.8959 †	—	—	—
1760	320	—	—	—	—	—	—
2200	280	5.5198	99.6001	1.0995	6.8959	99.4959	1.3722
2200	290	7.9708	99.4132	1.5848	9.4176	99.2999	1.8703
2200	300	11.3568	99.1446	2.2519	13.0799	99.0031	2.5899
2200	310	16.5693	98.7056	3.2710 †	20.3569	98.3651	4.0048 †
2200	320	34.6917	96.8732	6.7214 ‡	—	—	—
2640	280	4.9175	99.6451	0.9800	6.3944	99.5341	1.2729
2640	290	7.1659	99.4752	1.4257	8.7168	99.3551	1.7321
2640	300	10.2276	99.2355	2.0299	12.0051	99.0918	2.3792
2640	310	14.6749	98.8689	2.9018 †	17.5279	98.6212	3.4573 †
2640	320	23.0389	98.1118	4.5208 †	—	—	—

Tabela 7.18: Influência das Variáveis Otimizadas em Ψ

Parâmetro	X	$T_{m\acute{a}x}$	Estabilidade	Ψ
↑ t_1	↑↑	↑↑	↓	↑
↑ P	↑↑	↑↑	↓	↑
↑ Q_r	↓	↓↓	↑↑	↓
↓ Rm	↓↓	↑↑	↓	↑
↑ D	↓↓	↑	↓	↓

de temperaturas como as diferenças de frações molares dos diversos compostos entre o meio reacional e a superfície do catalisador.

Os resultados da simulação, utilizando o método dos elementos finitos com 200 elementos (sem refinamento), estão nas tabelas 7.20, 7.21 e 7.22. O reator simulado é o mesmo reator I do capítulo 6, cujos dados estão na tabela 7.19.

Dessas tabelas foram feitas as seguintes observações:

- A diferença de temperatura entre o meio reacional e o catalisador é muito pequena na região de operação segura, tornando-se, porém, progressivamente maior quanto maiores as temperaturas de entrada (do fluido refrigerante ou dos reagentes).
- Comparando-se os resultados do modelo homogêneo (tabela 7.20) com os do modelo heterogêneo simples (tabela 7.21), verifica-se que este apresenta conversão final e temperaturas um pouco maiores. Essa diferença é muito pequena na região de operação segura e aumenta progressivamente quanto maior as temperaturas de entrada. Como resultado, os limites de temperatura da região de operação segura serão um pouco menores. A diferença entre esses limites, entretanto, é pequena, da ordem de 2.5–5.0 °C. A conversão final no modelo de reator heterogêneo é maior que a do homogêneo, como consequência da maior temperatura do catalisador e da maior taxa de reação daí resultante.
- Comparando-se os resultados do modelo heterogêneo simples com o completo, verifica-se que este apresenta conversão e temperaturas ligeiramente inferiores ao modelo simples. Essa diferença ocorre pelo fato das composições na superfície do catalisador serem tais que causam uma diminuição na taxa de reação e, portanto, na conversão final e nas temperaturas do catalisador e do reator.

Esses resultados mostram que a diferença entre os modelos é pequena e que o modelo homogêneo é aplicável nas condições simuladas e na região de interesse (região de operação segura). Isso é uma consequência de se utilizar um catalisador não-poroso (cobre metálico superficialmente oxidado) de tal forma que a resistência (pequena) à transferência de calor e massa entre o meio e a superfície do catalisador é o único fator importante. No caso de catalisadores porosos, entretanto, a resistência à transferência de calor e massa no interior das partículas será muito grande e o modelo homogêneo não será mais aplicável.

7.3 Simulação com o Modelo de Dispersão Axial

A presença do catalisador no meio reacional provoca, além de uma heterogeneidade de condições (diferenças de condições entre o meio e o catalisador), efeitos de turbulência e transmissão de calor (condução) que podem influenciar no comportamento do reator.

O objetivo dessa simulação com o modelo homogêneo com dispersão axial é verificar, de forma simplificada, se esses efeitos tem importância no sistema estudado.

O programa desenvolvido utiliza o método dos elementos finitos e um modelo físico simplificado, conforme descrito no capítulo 4 e no item 5.3.

Tabela 7.19: Dados do Reator para Simulação com o Modelo Heterogêneo

Dados Geométricos	
Diâmetro Interno dos Tubos ^a	= 0.68326 cm
Diâmetro Externo dos Tubos	= 1.0287 cm
Número de Tubos do Reator	= 2000
Diâmetro da Carcaça do Trocador	= 60 cm
Comprimento do Reator Tubular	= 3 m
Diâmetro das Partículas de Catalisador	= 1 mm
Massa Específica das Partículas de Catalisador	= 8.92 g/cm ³
Porosidade do Leito	= 0.4103139013
Dados de Operação	
Pressão de Operação	= 1 atm
Vazão Volumétrica dos Reagentes	= 200 Nm ³ /h
Vazão Volumétrica do Refrigerante	= 200 m ³ /h
Razão Molar Ar-Etanol à Entrada	= 9

^aTubo de 1/8 polegada Schedule 40

Tabela 7.20: Simulação com o Modelo Homogêneo

T_0 (°C)	t_1 (°C)	$X_{saída}$ (%)	Φ (%)	$T_{máx}$ (°C)	$t_{máx}$ (°C)
25	300	33.9354	96.9613	309.2595	300.2224
25	310	42.4020	95.8986	324.8628	310.2951
25	320	51.9655	94.4519	344.5690	320.3858
25	330	63.8006	92.1165	382.9000	330.5311
300	300	34.4261	96.9043	312.8681	300.2411
300	310	42.9261	95.8268	328.6506	310.3086
300	320	52.5724	94.3489	349.9317	320.4016
300	330	67.9023	91.0971	404.8745	330.5977
25	322.5	54.5571	94.0014	351.5116	322.9133
25	325	57.2698	93.4972	359.5529	325.4456
25	327.5	60.1791	92.9140	368.9945	327.9823

Tabela 7.21: Simulação com o Modelo Heterogêneo Simplificado

T_0 (°C)	t_1 (°C)	$X_{saída}$ (%)	Φ (%)	$T_{s,máx}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$t_{máx}$ (°C)
25	300	33.9978	96.9541	310.0453	309.5354	300.2229
25	310	42.5074	95.8842	326.5193	325.6733	310.2959
25	320	52.2232	94.4083	349.5428	347.8589	320.3878
25	330	—	—	—	—	—
300	300	34.4956	96.8961	314.2330	313.4806	300.2416
300	310	43.0513	95.8096	331.0307	330.0108	310.3096
300	320	53.0004	94.2754	357.7567	355.6200	320.4063
300	330	—	—	—	—	—
25	322.5	54.9831	93.9246	359.0174	356.9539	322.9183
25	325	58.1676	93.3222	371.4083	368.6718	325.4566
25	327.5	64.5459	91.9412	398.0217	393.9238	328.0430

Tabela 7.22: Simulação com o Modelo Heterogêneo Completo

T_0 (°C)	t_1 (°C)	$X_{saída}$ (%)	Φ (%)	$T_{s,máx}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$t_{máx}$ (°C)
25	300	33.9802	96.9561	309.9309	309.4249	300.2228
25	310	42.4801	95.8879	326.2206	325.3841	310.2959
25	320	52.1526	94.4203	348.3781	346.7515	320.3878
25	330	—	—	—	—	—
300	300	34.4757	96.8985	313.9966	313.2561	300.2416
300	310	43.0166	95.8143	330.5245	329.5205	310.3096
300	320	52.8618	94.2993	355.6468	353.6302	320.4054
300	330	—	—	—	—	—
25	322.5	54.8533	93.9481	357.0889	355.1306	322.9174
25	325	57.8446	93.3856	368.0885	365.5841	325.4536
25	327.5	62.7174	92.3642	391.4258	387.9685	328.0182

7.3.1 Influência da Dispersão Axial de Massa

O termo de dispersão axial D_L pode ser estimado através de correlações que incluem o número de Peclet :

$$Pe = \frac{u_z \cdot D_p}{D_L} \quad (7.14)$$

$$Re = \frac{\rho_r \cdot D_p}{\mu_r} \quad (7.15)$$

onde :

$$u_z = \frac{G_r}{\rho_r} \quad (7.16)$$

Para $Re > 10$ o número de Peclet para gases é constante e igual a 2 [13] :

$$Pe = 2, \text{ para } Re > 10. \quad (7.17)$$

Dessa forma, o efeito de mistura axial mantém-se proporcional à vazão e só é eliminado através de um projeto adequado do reator. Para reatores com $\frac{L}{D_p} \geq 100$ o efeito de dispersão longitudinal (axial) é desprezível [13].

Nas condições testadas na simulação e nas condições experimentais utilizadas por Moura na obtenção de seus dados [9] verificou-se que o efeito de dispersão axial de massa é desprezível.

7.3.2 Influência da Dispersão Axial de Calor

O termo de condutividade térmica efetiva k_L é mais difícil de ser estimado que o termo de dispersão axial de massa D_L . Uma equação citada na literatura [13] é :

$$k_L = \epsilon_t \cdot \left[k_r + \frac{D_p \cdot c_{p_r} \cdot G_r}{Pe \cdot \epsilon_t} + \frac{4 \cdot \sigma}{2 - \sigma} \cdot D_p \cdot (0.173) \cdot \frac{T^3}{100^4} \right] + (1 - \epsilon_t) \cdot \frac{h' \cdot k_s \cdot D_p}{[2 \cdot k_s + h' \cdot D_p]} \quad (7.18)$$

onde :

σ = emissividade do sólido (catalisador)

k_r = condutividade térmica do gás

k_s = condutividade térmica do sólido (catalisador)

h' = coeficiente de transferência de calor entre partículas adjacentes .

O termo de radiação é expresso em unidades inglesas (T em Rankine, D_p em pés, k_{rad} em Btu/h.ft.R).

A equação 7.18 é usualmente utilizada para o cálculo da condutividade térmica efetiva radial k_r , onde Pe é o número de Peclet radial $Pe_r = u_z \cdot D_p / D_r$. Entretanto, como o desenvolvimento teórico da equação 7.18 é genérico, pode ser utilizada para o cálculo de k_L , onde Pe será o número de Peclet axial $Pe_L = u_z \cdot D_p / D_L$.

Os catalisadores porosos usualmente utilizados na indústria apresentam uma condutividade térmica que se encontra na faixa de 0.15 - 0.60 kcal/h.m.K [13]. O cobre

metálico , entretanto , possui uma condutividade térmica muito elevada , aproximadamente 317 kcal/h.m.K na faixa simulada (300 - 360 °C). Dessa forma , o termo em k_s na equação 7.18 será dominante nas condições simuladas. Considerando uma forte interação entre as partículas adjacentes (alto h'), a equação 7.18 pode ser aproximada para :

$$k_L \approx (1 - \epsilon_1) \cdot k_s . \quad (7.19)$$

Utilizando-se a equação 7.19 na simulação e comparando-se com a situação em que $k_L = 0$ (sem dispersão axial de calor) observou-se uma diferença significativa no limite superior de segurança de t_1 (ignição) , sendo possível simular em temperaturas muito elevadas. Por exemplo , utilizando-se os dados do reator I , capítulo 6 , k_L dado pela equação 7.19 , para $T_0 = 25$ °C e $t_1 = 360$ °C obteve-se $T_{\text{máx}} = 392$ °C , com conversão final de 90%. Nas mesmas condições , utilizando-se $k_L = 0$, ocorre ignição.

Verifica-se assim que a dispersão térmica no caso do cobre é muito importante e merece ser considerada na simulação.

Para uma simulação mais rigorosa é necessário o conhecimento preciso do coeficiente h' . Esse coeficiente é a resultante da soma do coeficiente de convecção do fluido nas vizinhanças da partícula , da contribuição da radiação das partículas adjacentes , e da contribuição da condução das partículas em contato umas com as outras. A equação 7.19 é uma aproximação grosseira que despreza esse fato.

Capítulo 8

Conclusão

O método de ajuste da máxima verossimilhança apresenta muitas vantagens sobre os métodos dos mínimos quadrados e mínimos quadrados ponderado. Entretanto, requer informação adicional sobre os desvios padrão das variáveis em cada ponto experimental. A aplicação desses métodos de ajuste não conseguiu solucionar o problema da ocorrência de estimativas negativas para os parâmetros da equação da taxa quando aplicados aos dados experimentais de Moura sem alisamento [9]. Uma sugestão para tentar resolver esse problema é substituir o alisamento gráfico (processo empírico) por um alisamento calculado através de um método matemático, como o método "spline".

Os diagramas de fases de temperaturas mostraram-se muito úteis na compreensão e no estudo da operação do reator, indicando as variáveis mais importantes e facilitando o trabalho de otimização, devido ao grande número de parâmetros que podem ser variados. A otimização permite escolher o melhor conjunto possível dos parâmetros de projeto do reator catalítico.

O método dos elementos finitos apresenta grandes vantagens na simulação numérica de reatores catalíticos, com resfriamento externo em contra-corrente, pela facilidade que permite na aplicação dos mais variados modelos de reatores. Entretanto, devido à necessidade de armazenar uma grande quantidade de variáveis (os vetores dos pontos nodais e os elementos não nulos da matriz do sistema) esse método só pode ser usado quando se dispõe de microcomputadores com grande capacidade de memória.

O modelo de reator homogêneo sem dispersão axial, unidimensional, pode ser aplicado na simulação de reatores catalíticos com partículas de catalisador não-porosas e de baixa condutividade térmica. No caso de partículas porosas faz-se necessário o uso do modelo heterogêneo e no caso de partículas com alta condutividade térmica faz-se necessário o uso do modelo com dispersão térmica axial. Para reatores com tubos de elevado diâmetro, os gradientes radiais serão importantes e será necessário utilizar um modelo bidimensional.

Apêndice A

Programa de Ajuste de Curvas pelo Método da Máxima Verossimilhança

```

100 REM "Programa para Ajuste de Curvas Nao-linear"
110 REM
120 REM "Programa N#8"
130 REM
140 REM "Metodo da Maxima Verossimilhanca . com 2 Variaveis Indep
endentes"
150 REM
160 REM "Metodo de Ajuste Simultaneo das Variaveis xi,yi,zi e ai"
170 REM
180 REM "Ajuste com Calculo dos Desvios Padrao das Variaveis ai"
190 REM
200 OPTION TYPE=REAL.SIZE=REAL DOUBLE
210 DECLARE STRING CONSTANT FMA="<0>##"
220 DECLARE STRING CONSTANT FMB="####.#####"
230 DECLARE STRING CONSTANT FMC="#.#####↑↑↑↑"
240 INPUT "Numero de Pontos (dados) = ";N
250 INPUT "Numero de Parametros Ajustaveis = ";P
260 NP=4*N+P
270 DIM XD(N),YD(N),ZD(N)
280 DIM SX(N),SY(N),SZ(N)
290 DIM XA(N),YA(N),ZA(N),LA(N)
300 DIM A(P),KD(P),KA(P),SA(P)
310 DIM MR(NP,NP),MQ(NP,NP)
320 DIM MG(NP,1),MP(NP,1)
330 DIM MMAX(NP,NP),MO(NP,NP),MU(NP,NP)
340 DIM MX(N,N),MFX(N,N),MFXD(N,N)
350 DIM MY(N,N),MFY(N,N),MFYD(N,N)
360 DIM MZ(N,N),MFZ(N,N),MFZD(N,N)
370 DIM MF(N,N),MH(N,P),MHT(P,N)
380 DIM MV(N,N),MW(N,N)
390 DIM MT(P,P),MS(P,P)
400 DIM FA(P),FXA(P),FYA(P),FAA(P,P)
410 E=1E-2\H=1E-4\U=1E-6\G=1E-8\V=1E-10\W=1E-15
420 PRINT\PRINT
430 FOR I=1 TO N
440 PRINT "Ponto N#";\PRINT USING FMA,I
450 INPUT " X = ";XD(I)," Y = ";YD(I)," Z = ";ZD(I)
460 INPUT " SX= ";SX(I)," SY= ";SY(I)," SZ= ";SZ(I)
470 PRINT
480 NEXT I
490 PRINT
500 FOR I=1 TO N
510 PRINT "Para o Ponto N#";\PRINT USING FMA,I
520 PRINT "X = ";\PRINT USING FMB,XD(I);\PRINT " SX = ";\PRINT
USING FMB,SX(I)

```

```

530 PRINT "Y = "; \PRINT USING FMB, YD(I); \PRINT " SY = "; \PRINT
USING FMB, SY(I)
540 PRINT "Z = "; \PRINT USING FMB, ZD(I); \PRINT " SZ = "; \PRINT
USING FMB, SZ(I)
550 SLEEP 2
560 NEXT I
570 PRINT "Para correcao de algum dado digite C e ENTER"
580 INPUT C$
590 IF C$(1) = "C" THEN 650
600 INPUT "Ponto N#"; I
610 INPUT "X = "; XD(I), "SX = "; SX(I)
620 INPUT "Y = "; YD(I), "SY = "; SY(I)
630 INPUT "Z = "; ZD(I), "SZ = "; SZ(I)
640 GOTO 490
650 PRINT
660 PRINT "Estimativa dos Valores dos Parametros (Valores Iniciais)"
670 FOR J=1 TO P
680 PRINT "Para p = "; \PRINT USING FMA, J; \PRINT " A("; \PRINT
USING FMA, J; \PRINT ") = "; \INPUT KD(J)
690 NEXT J
700 FOR I=1 TO N
710 XA(I)=XD(I)\YA(I)=YD(I)\ZA(I)=ZD(I)\LA(I)=0
720 NEXT I
730 FOR J=1 TO P
740 KA(J)=KD(J)
750 NEXT J
760 IT=0
770 MAT MR=ZER
780 MAT MG=ZER
790 IT=IT+1
800 PRINT \PRINT "Iteracao N#"; \PRINT USING FMA, IT
810 FOR I=1 TO N
820 PRINT "*";
830 SX=SX(I)*SX(I)
840 SY=SY(I)*SY(I)
850 SZ=SZ(I)*SZ(I)
860 HX=H*ABS(XA(I)) \IF HX<H THEN HX=H
870 HY=H*ABS(YA(I)) \IF HY<H THEN HY=H
880 FOR J=1 TO P
890 A(J)=KA(J)
900 NEXT J
910 X=XA(I)\Y=YA(I)
920 GOSUB 2640 \Z=F\FXX=-2*F\FYY=-2*F
930 X=XA(I)+HX \GOSUB 2640 \FX=F\FXX=FXX+F

```

```

940 Y=YA(I)+HY\GOSUB 2640\FXY=F
950 X=XA(I)\GOSUB 2640\FY=F\FYY=FYY+F
960 X=XA(I)-HX\GOSUB 2640\FXY=FXY-F
970 Y=YA(I)\GOSUB 2640\FX=(FX-F)/(2*HX)\FXX=(FXX+F)/(HX*HX)
980 Y=YA(I)-HY\GOSUB 2640\FXY=FXY+F
990 X=XA(I)\GOSUB 2640\FY=(FY-F)/(2*HY)\FYY=(FYY+F)/(HY*HY)
1000 X=XA(I)+HX\GOSUB 2640\FXY=(FXY-F)/(4*HX*HY)
1010 X=XA(I)\Y=YA(I)
1020 DX=XD(I)-XA(I)\DY=YD(I)-YA(I)\DZ=ZD(I)-ZA(I)
1030 FOR J=1 TO P
1040 FAA(J,J)=-2*Z
1050 HA=H*ABS(KA(J))\IF HA<H THEN HA=H
1060 A(J)=KA(J)+HA\GOSUB 2640\FA(J)=F\FAA(J,J)=FAA(J,J)+F
1070 X=XA(I)+HX\GOSUB 2640\FXA(J)=F
1080 X=XA(I)-HX\GOSUB 2640\FXA(J)=FXA(J)-F
1090 X=XA(I)
1100 Y=YA(I)+HY\GOSUB 2640\FYA(J)=F
1110 Y=YA(I)-HY\GOSUB 2640\FYA(J)=FYA(J)-F
1120 Y=YA(I)
1130 IF J=P THEN 1200
1140 FOR K=J+1 TO P
1150 HB=H*ABS(KA(K))\IF HB<H THEN HB=H
1160 A(K)=KA(K)+HB\GOSUB 2640\FAA(J,K)=F
1170 A(K)=KA(K)-HB\GOSUB 2640\FAA(J,K)=FAA(J,K)-F
1180 A(K)=KA(K)
1190 NEXT K
1200 A(J)=KA(J)-HA\GOSUB 2640\FA(J)=(FA(J)-F)/(2*HA)\FAA(J,J)=(FA
A(J,J)+F)/(HA*HA)
1210 X=XA(I)+HX\GOSUB 2640\FXA(J)=FXA(J)-F
1220 X=XA(I)-HX\GOSUB 2640\FXA(J)=(FXA(J)+F)/(4*HX*HA)
1230 X=XA(I)
1240 Y=YA(I)+HY\GOSUB 2640\FYA(J)=FYA(J)-F
1250 Y=YA(I)-HY\GOSUB 2640\FYA(J)=(FYA(J)+F)/(4*HY*HA)
1260 Y=YA(I)
1270 IF J=P THEN 1340
1280 FOR K=J+1 TO P
1290 HB=H*ABS(KA(K))\IF HB<H THEN HB=H
1300 A(K)=KA(K)+HB\GOSUB 2640\FAA(J,K)=FAA(J,K)-F
1310 A(K)=KA(K)-HB\GOSUB 2640\FAA(J,K)=(FAA(J,K)+F)/(4*HA*HB)
1320 A(K)=KA(K)
1330 NEXT K
1340 A(J)=KA(J)
1350 NEXT J
1360 MR(I,I)=-1+SX*LA(I)*FXX
1370 MR(I,N+I)=SX*LA(I)*FXY

```

```

1380 MR(I,2*N+I)=0
1390 MR(I,3*N+I)=SX*FX
1400 MG(I,1)=DX+SX*LA(I)*FX
1410 MR(N+I,1)=SY*LA(I)*FXY
1420 MR(N+I,N+I)=-1+SY*LA(I)*FYY
1430 MR(N+I,2*N+I)=0
1440 MR(N+I,3*N+I)=SY*FY
1450 MG(N+I,1)=DY+SY*LA(I)*FY
1460 MR(2*N+I,1)=0
1470 MR(2*N+I,N+I)=0
1480 MR(2*N+I,2*N+I)=-1
1490 MR(2*N+I,3*N+I)=-SZ
1500 MG(2*N+I,1)=DZ-SZ*LA(I)
1510 MR(3*N+I,1)=-FX
1520 MR(3*N+I,N+I)=-FY
1530 MR(3*N+I,2*N+I)=1
1540 MR(3*N+I,3*N+I)=0
1550 MG(3*N+I,1)=ZA(I)-Z
1560 FOR J=1 TO P
1570 MR(I,4*N+J)=SX*LA(I)*FXA(J)
1580 MR(N+I,4*N+J)=SY*LA(I)*FYA(J)
1590 MR(2*N+I,4*N+J)=0
1600 MR(3*N+I,4*N+J)=-FA(J)
1610 MR(4*N+J,1)=-LA(I)*FXA(J)
1620 MR(4*N+J,N+I)=-LA(I)*FYA(J)
1630 MR(4*N+J,2*N+I)=0
1640 MR(4*N+J,3*N+I)=-FA(J)
1650 MG(4*N+J,1)=MG(4*N+J,1)-LA(I)*FA(J)
1660 FOR K=J TO P
1670 MR(4*N+J,4*N+K)=MR(4*N+J,4*N+K)-LA(I)*FAA(J,K)
1680 NEXT K
1690 NEXT J
1700 NEXT I
1710 FOR J=1 TO P
1720 FOR K=J TO P
1730 MR(4*N+K,4*N+J)=MR(4*N+J,4*N+K)
1740 NEXT K
1750 NEXT J
1760 MAT MMAX=ZER
1770 FOR I=1 TO NP
1780 MXM=0
1790 FOR J=1 TO NP
1800 AUX=ABS(MR(I,J))
1810 IF MXM<AUX THEN MXM=AUX
1820 NEXT J

```

```

1830 IF MXM=0 THEN 2600
1840 MMAX(I,I)=1/MXM
1850 NEXT I
1860 MAT MU=MMAX*MR
1870 MAT MD=INV(MU)
1880 MAT MQ=MD*MMAX
1890 MAT MP=MQ*MG
1900 MAT MP=(-1)*MP
1910 FOR I=1 TO N
1920 XA(I)=XA(I)+MP(I,1)
1930 YA(I)=YA(I)+MP(N+I,1)
1940 ZA(I)=ZA(I)+MP(2*N+I,1)
1950 LA(I)=LA(I)+MP(3*N+I,1)
1960 NEXT I
1970 FOR J=1 TO P
1980 KA(J)=KA(J)+MP(4*N+J,1)
1990 NEXT J
2000 CONV=0
2010 FOR I=1 TO N
2020 IF CONV=1 THEN 2110
2030 EX=G*ABS(XA(I))\IF EX<V THEN EX=V
2040 EY=G*ABS(YA(I))\IF EY<V THEN EY=V
2050 EZ=G*ABS(ZA(I))\IF EZ<V THEN EZ=V
2060 EL=G*ABS(LA(I))\IF EL<V THEN EL=V
2070 IF ABS(MP(I,1))>EX THEN CONV=1
2080 IF ABS(MP(N+I,1))>EY THEN CONV=1
2090 IF ABS(MP(2*N+I,1))>EZ THEN CONV=1
2100 IF ABS(MP(3*N+I,1))>EL THEN CONV=1
2110 NEXT I
2120 FOR J=1 TO P
2130 IF CONV=1 THEN 2160
2140 EA=G*ABS(KA(J))\IF EA<V THEN EA=V
2150 IF ABS(MP(4*N+J,1))>EA THEN CONV=1
2160 NEXT J
2170 IF CONV=1 THEN 770
2180 MAT MFX=ZER\MAT MFXD=ZER
2190 MAT MFY=ZER\MAT MFYD=ZER
2200 MAT MFZ=ZER\MAT MFZD=ZER
2210 FOR I=1 TO N
2220 MFX(I,I)=MR(3*N+I,I)\MFXD(I,I)=-MR(I,3*N+I)
2230 MFY(I,I)=MR(3*N+I,N+I)\MFYD(I,I)=-MR(N+I,3*N+I)
2240 MFZ(I,I)=MR(3*N+I,2*N+I)\MFZD(I,I)=-MR(2*N+I,3*N+I)
2250 FOR J=1 TO P
2260 MH(I,J)=MR(3*N+I,4*N+J)
2270 MHT(J,I)=MR(4*N+J,3*N+I)

```

```

2280 NEXT J
2290 NEXT I
2300 MAT MX=MFX*MF XD
2310 MAT MY=MFY*MF YD
2320 MAT MZ=MFZ*MF ZD
2330 MAT MF=MX+MY
2340 MAT MF=MF+MZ
2350 MAT MV=ZER
2360 FOR I=1 TO N
2370 IF MF(I,I)=0 THEN 2600
2380 MV(I,I)=1/MF(I,I)
2390 NEXT I
2400 MAT MW=MHT*MV
2410 MAT MT=MW*MH
2420 MAT MS=INV(MT)
2430 S=0\SX=0\SY=0\SZ=0
2440 FOR I=1 TO N
2450 WX=SX(I)*SX(I)\IF WX<W THEN WX=W
2460 WY=SY(I)*SY(I)\IF WY<W THEN WY=W
2470 WZ=SZ(I)*SZ(I)\IF WZ<W THEN WZ=W
2480 WX=1/WX\WY=1/WY\WZ=1/WZ
2490 DX=XD(I)-XA(I)\DY=YD(I)-YA(I)\DZ=ZD(I)-ZA(I)
2500 SX=SX+WX*DX*DX\SY=SY+WY*DY*DY\SZ=SZ+WZ*DZ*DZ
2510 NEXT I
2520 S=(SX+SY+SZ)/2
2530 PRINT\PRINT "A Solucao para o Problema eh : "
2540 PRINT
2550 FOR J=1 TO P
2560 PRINT "A("; \PRINT USING FMA,J;\PRINT ") = "; \PRINT USING FMC
,K A(J)
2570 SA(J)=SQR(2*S*MS(J,J)/(N-P))
2580 PRINT "SA("; \PRINT USING FMA,J;\PRINT ") = "; \PRINT USING FMC
C,SA(J)
2590 NEXT J
2600 PRINT\PRINT "Para novos valores iniciais de A(i) digite N e
ENTER"
2610 INPUT N$
2620 IF N$="N" THEN 650
2630 GOTO 2740
2640 A=0.42*Y
2650 B=1+Y
2660 C=LOG(1-X)
2670 D=LOG(1-X/A)
2680 F1=-(B*D+0.5*A*D+0.5*X)/B
2690 F2=-(B*C+0.5*C+0.5*X)/B

```



```
2700 F3=((A*A*D-C)/(A-1)+X)/B
2710 F4=-(A*D+X)/B
2720 F=A(1)*F1+A(2)*F2+A(3)*F3+A(4)*F4
2730 RETURN
2740 END
```

Apêndice B

Programa de Simulação de Reatores — Modelo Homogêneo sem Dispersão Axial

```

100 REM "Programa para Calculo de Reatores/Trocadores de Calor"
110 REM
120 REM "Programa N#6-A"
130 REM
140 REM "Regime Permanente - Sistema Unidimensional (Axial) - Esc
oamento Empistonado"
150 REM
160 REM "Modelo de Reator Homogeneo - Metodo dos Elementos Finito
s"
170 REM
180 REM "Trocador-Reator Carcaca-Tubo (Cilindrico) - Contra-Corre
nte - Passo Triangular"
190 REM
200 REM "Modelo para Oxidacao de Etanol a Acetaldeido - Catalisad
or de Cobre Oxidado"
210 REM
220 REM "Particulas de Catalisador de Formato Cilindrico Equilate
ro"
230 REM
240 OPTION TYPE=REAL,SIZE=REAL DOUBLE
250 DECLARE STRING CONSTANT FMA="###.###"
260 DECLARE STRING CONSTANT FMB="###.#####"
270 DECLARE STRING CONSTANT FMC="###.#####"
280 DECLARE STRING CONSTANT FMD="#####"
290 DIMENSION X(2001),TR(2001),TC(2001)
300 DIMENSION V(6003,10),R(6003)
310 DIMENSION PSI(11),UHI(11),U(11)
320 DIMENSION A(4),F(3),DF(3),JF(3,3)
330 DIMENSION B(5),E(5),K(5),Y(6),P(6)
340 DIMENSION SG(6),EP(6),DL(6),TB(6),CPA(4,6)
350 DIMENSION MM(6),CP(6),MI(6),KT(6)
360 DIMENSION DHRD(2),DHR(2),DCP(4,2)
370 PRINT \PRINT \PRINT \PRINT \PRINT \PRINT
380 PRINT " Programa para Calculo de Reatores/Trocadores de Calor
"
390 PRINT\PRINT
400 PRINT\PRINT "Dados Geometricos do Reator/Trocador"\PRINT
410 INPUT "Diametro Interno dos Tubos (cm) = ";DI
420 INPUT "Diametro Externo dos Tubos (cm) = ";DO
430 INPUT "Numero de Tubos do Reator = ";N
440 PRINT "Diametro Minimo da Carcaca do Trocador = ";SQR(12*N-3)
*DO/3;" cm"
450 PRINT "Diametro Maximo da Carcaca do Trocador = ";3*SQR(2*SQR
(3)*N/PI)*DO;" cm"
460 INPUT "Diametro da Carcaca do Trocador (cm) = ";DC

```

```

470 MXM=(DC*DC-N*DO*DO)/(N*DO)\IF MXM<DI THEN MXM=DI
480 PRINT "Comprimento Minimo do Reator Tubular = ";MXM*60/100;"
m"
490 INPUT "Comprimento do Reator Tubular (m) = ";LR
500 PRINT "Diametro Minimo das Particulas de Catalisador = ";0.5*
DI/((3/2)**(1/3));" mm"
510 PRINT "Diametro Maximo das Particulas de Catalisador = ";6*DI
/((3/2)**(1/3));" mm"
520 INPUT "Diametro das Particulas de Catalisador (mm) = ";DP
530 INPUT "Massa Especifica das Particulas de Catalisador (g/cm3)
= ";RP
540 PRINT "Porosidade Minima do Leito = ";1-PI*SQR(3)/6
550 PRINT "Porosidade Maxima do Leito = ";1-PI*SQR(3)/18
560 INPUT "Porosidade do Leito = ";EL
570 PRINT\PRINT "Dados de Operacao do Reator/Trocador"\PRINT
580 INPUT "Temperatura de Entrada dos Reagentes (C) = ";TRE
590 INPUT "Temperatura de Entrada do Refrigerante (C) = ";TCE
600 INPUT "Pressao de Operacao (atm) = ";PR
610 PRINT "Vazao Volumetrica Minima dos Reagentes = ";0.064*N*DI*
*2/DP;" Nm3/h"
620 PRINT "Vazao Volumetrica Maxima dos Reagentes = ";6.14*N*DI*
2/DP;" Nm3/h"
630 INPUT "Vazao Volumetrica dos Reagentes (Nm3/h) = ";QR
640 INPUT "Vazao Volumetrica do Refrigerante (m3/h) = ";QC
650 INPUT "Razao Molar Ar/Etanol na Entrada = ";RM
660 PRINT\INPUT "Numero de Intervalos p/ o Calculo = ";MO
670 D=1\W=3
680 M=MO+1\W=MO-2*0
690 DV=V*(2*D+1)\WV=V*W
700 R=1.987\T0=298.15\MMC=360
710 B(1)=8.727E12\B(2)=4.537E4\B(3)=2.74\B(4)=2.504E3\B(5)=1.221E
12
720 E(1)=-37361\E(2)=-15692\E(3)=3762\E(4)=-7140\E(5)=E(1)
730 MM(1)=46.069\MM(2)=31.999\MM(3)=28.013\MM(4)=44.054\MM(5)=44.
010\MM(6)=18.015
740 SG(1)=4.31\SG(2)=3.467\SG(3)=3.798\SG(4)=3.728\SG(5)=3.941\SG
(6)=2.52
750 EP(1)=431\EP(2)=106.7\EP(3)=71.4\EP(4)=592.3\EP(5)=195.2\EP(6
)=775
760 DL(1)=0.3\DL(2)=0\DL(3)=0\DL(4)=0.74\DL(5)=0\DL(6)=1.0
770 TB(1)=351.5\TB(2)=90.2\TB(3)=77.4\TB(4)=293.6\TB(5)=194.7\TB(
6)=373.2
780 CPA(1,1)=2.153\CPA(2,1)=5.113E-2\CPA(3,1)=-2.004E-5\CPA(4,1)=
3.28E-10
790 CPA(1,2)=6.713\CPA(2,2)=-8.79E-7\CPA(3,2)=4.17E-6\CPA(4,2)=-2

```

```

.544E-9
800 CPA(1,3)=7.44\CPA(2,3)=-3.24E-3\CPA(3,3)=6.4E-6\CPA(4,3)=-2.7
9E-9
810 CPA(1,4)=1.843\CPA(2,4)=4.353E-2\CPA(3,4)=-2.404E-5\CPA(4,4)=
5.685E-9
820 CPA(1,5)=4.728\CPA(2,5)=1.754E-2\CPA(3,5)=-1.338E-5\CPA(4,5)=
4.097E-9
830 CPA(1,6)=7.701\CPA(2,6)=4.595E-4\CPA(3,6)=2.521E-6\CPA(4,6)=-
8.59E-10
840 DHRO(1)=-45287.9\DHRO(2)=-309267.7
850 FOR I=1 TO 4
860 DCP(I,1)=CPA(I,6)+CPA(I,4)-0.5*CPA(I,2)-CPA(I,1)
870 DCP(I,2)=3*CPA(I,6)+2*CPA(I,5)-3*CPA(I,2)-CPA(I,1)
880 NEXT I
890 MME=(MM(1)+RM*(0.21*MM(2)+0.79*MM(3)))/(1+RM)
900 LR=LR*100
910 DP=DP/10
920 DE=(DC*DC-N*DO*DO)/(N*DO)
930 DPA=SQR(1.5)*DP
940 DPV=((1.5)**(1/3))*DP
950 S=6/(RP*DP)
960 A=B(5)/B(1)
970 TRE=TRE+273.15
980 TCE=TCE+273.15
990 T=273.15\P=1\MMR=MME\ROR=P*MMR/(82.05*T)
1000 T=TCE-273.15\RDC=0.95729-9.0194E-4*T
1010 WR=QR*ROR*1000/3.6
1020 WC=QC*RDC*1000/3.6
1030 GR=4*WR/(PI*N*DI*DI)
1040 GC=4*WC/(PI*(DC*DC-N*DO*DO))
1050 ALFA=1
1060 XE=0\H=1/MO\E=0.001\G=0.00001\GALHO=0
1070 FOR I=1 TO M
1080 X(I)=XE\TR(I)=(TRE+TCE)/2\TC(I)=(TRE+TCE)/2
1090 NEXT I
1100 TR(1)=TRE\TC(M)=TCE
1110 IT=0
1120 FOR I=1 TO V*M
1130 FOR J=1 TO OV+1
1140 V(I,J)=0
1150 NEXT J
1160 R(I)=0
1170 NEXT I
1180 IT=IT+1
1190 PRINT " Iteracao N# ";IT

```

```

1200 FOR I=1 TO M
1210 IF GALHO(>0 THEN 1260
1220 X=X(I)\TR=TR(I)\TC=TC(I)
1230 IF (TR<200 OR TC<233.15) THEN GALHO=1\GOTO 1260
1240 IF (TR>3000 OR TC>673.15) THEN GALHO=2\GOTO 1260
1250 IF X>1 THEN X(I)=1
1260 NEXT I
1270 IF GALHO=0 THEN 1300
1280 IF ALFA>0.1 THEN ALFA=0.5*ALFA\GOTO 1060
1290 GOSUB 4810\GOTO 2420
1300 X=X(1)\TR=TR(1)\TC=TC(1)\TPC=TC\TPR=TR
1310 GOSUB 3300
1320 FOR J=1 TO 3
1330 V(1,J)=0
1340 V(2,J)=0
1350 V(3,J)=-2*H*JF(3,J)/3
1360 FOR K=1 TO 3
1370 V(K,J+6)=0
1380 V(K+3,J)=-H*JF(K,J)/3
1390 NEXT K
1400 V(J,J)=V(J,J)-1
1410 V(J+3,J)=V(J+3,J)-1
1420 V(J+3,10)=F(J)+H*DF(J)/3
1430 NEXT J
1440 V(1,10)=F(1)-XE
1450 V(2,10)=F(2)-TRE
1460 V(3,10)=F(3)+2*H*DF(3)/3
1470 X=X(2)\TR=TR(2)\TC=TC(2)
1480 GOSUB 3300
1490 FOR J=1 TO 3
1500 V(1,J+3)=0
1510 V(2,J+3)=0
1520 V(3,J+3)=-H*JF(3,J)/3
1530 FOR K=1 TO 3
1540 V(K+3,J+3)=-4*H*JF(K,J)/3
1550 V(K+6,J)=-H*JF(K,J)/3
1560 NEXT K
1570 V(J+6,J)=V(J+6,J)-1
1580 V(J+3,10)=V(J+3,10)+4*H*DF(J)/3
1590 V(J+6,10)=F(J)+H*DF(J)/3
1600 NEXT J
1610 V(3,6)=V(3,6)+1
1620 V(3,10)=V(3,10)-F(3)+H*DF(3)/3
1630 FOR I=3 TO M-2
1640 X=X(I)\TR=TR(I)\TC=TC(I)

```

```

1650 GOSUB 3300
1660 IV=3*(I-1)
1670 FOR J=1 TO 3
1680 FOR K=1 TO 3
1690 V(IV+J-3,K+6)=-H*JF(J,K)/3
1700 V(IV+J,K+3)=-4*H*JF(J,K)/3
1710 V(IV+J+3,K)=-H*JF(J,K)/3
1720 NEXT K
1730 V(IV+J-3,J+6)=V(IV+J-3,J+6)+1
1740 V(IV+J+3,J)=V(IV+J+3,J)-1
1750 V(IV+J-3,10)=V(IV+J-3,10)-F(J)+H*DF(J)/3
1760 V(IV+J,10)=V(IV+J,10)+4*H*DF(J)/3
1770 V(IV+J+3,10)=F(J)+H*DF(J)/3
1780 NEXT J
1790 NEXT I
1800 X=X(M-1)\TR=TR(M-1)\TC=TC(M-1)
1810 GOSUB 3300
1820 FOR J=1 TO 3
1830 V(3*M-2,J+3)=-H*JF(1,J)/3
1840 V(3*M-1,J+3)=-H*JF(2,J)/3
1850 V(3*M,J+3)=0
1860 FOR K=1 TO 3
1870 V(3*M-9+K,J+6)=-H*JF(K,J)/3
1880 V(3*M-6+K,J+3)=-4*H*JF(K,J)/3
1890 NEXT K
1900 V(3*M-9+J,J+6)=V(3*M-9+J,J+6)+1
1910 V(3*M-9+J,10)=V(3*M-9+J,10)-F(J)+H*DF(J)/3
1920 V(3*M-6+J,10)=V(3*M-6+J,10)+4*H*DF(J)/3
1930 NEXT J
1940 V(3*M-2,4)=V(3*M-2,4)-1\V(3*M-2,10)=F(1)+H*DF(1)/3
1950 V(3*M-1,5)=V(3*M-1,5)-1\V(3*M-1,10)=F(2)+H*DF(2)/3
1960 X=X(M)\TR=TR(M)\TC=TC(M)
1970 GOSUB 3300
1980 FOR J=1 TO 3
1990 V(3*M-2,J+6)=-2*H*JF(1,J)/3
2000 V(3*M-1,J+6)=-2*H*JF(2,J)/3
2010 V(3*M,J+6)=0
2020 FOR K=1 TO 3
2030 V(3*M-6+K,J+6)=-H*JF(K,J)/3
2040 V(3*M-3+K,J)=0
2050 NEXT K
2060 V(3*M-6+J,J+6)=V(3*M-6+J,J+6)+1
2070 V(3*M-3+J,J+6)=V(3*M-3+J,J+6)+1
2080 V(3*M-6+J,10)=V(3*M-6+J,10)-F(J)+H*DF(J)/3
2090 NEXT J

```

```

2100 V(3*M-2,10)=V(3*M-2,10)-F(1)+2*H*DF(1)/3
2110 V(3*M-1,10)=V(3*M-1,10)-F(2)+2*H*DF(2)/3
2120 V(3*M,10)=TCE-F(3)
2130 GOSUB 2630
2140 FOR I=1 TO M
2150 IV=V*(I-1)
2160 X(I)=X(I)+ALFA*R(IV+1)
2170 TR(I)=TR(I)+ALFA*R(IV+2)
2180 TC(I)=TC(I)+ALFA*R(IV+3)
2190 NEXT I
2200 FOR I=1 TO M
2210 IV=V*(I-1)
2220 IF ABS(R(IV+1))>G THEN 1120
2230 IF ABS(R(IV+2))>E THEN 1120
2240 IF ABS(R(IV+3))>E THEN 1120
2250 NEXT I
2260 X=X(1)\TR=TR(1)\TC=TC(1)\TPC=TC\TPR=TR
2270 GOSUB 3300\PSI(1)=PSI\UHI(1)=U/HI\U(1)=U
2280 DTRZ=DF(2)
2290 FOR I=1 TO 10
2300 L=1+I*MO/10
2310 X=X(L)\TR=TR(L)\TC=TC(L)
2320 TPC=TC+(TR-TC)*U/HOI\TPR=TPC+(TR-TC)*U/HP
2330 GOSUB 3300\PSI(I+1)=PSI\UHI(I+1)=U/HI\U(I+1)=U
2340 NEXT I
2350 DTRZZ=(35*TR(1)-104*TR(2)+114*TR(3)-56*TR(4)+11*TR(5))/(12*H
 *H)
2360 TRM=TR(1)\IRM=1
2370 TCM=TC(1)\ICM=1
2380 FOR I=1 TO M
2390 IF TRM<TR(I) THEN TRM=TR(I)\IRM=I
2400 IF TCM<TC(I) THEN TCM=TC(I)\ICM=I
2410 NEXT I
2420 PRINT \PRINT \PRINT
2430 PRINT "          Posicao Axial   Conversao   Temperatura do Reat
or   Temperatura da Camisa"
2440 PRINT "          L(m)                X(%)                Tr(C)
          Tc(C)"
2450 FOR J=0 TO 10
2460 K=1+J*MO/10
2470 X=X(K)\TR=TR(K)\TC=TC(K)\PSI=PSI(J+1)\UHI=UHI(J+1)\U=U(J+1)
2480 PRINT "          ";\PRINT USING FMC,J*LR/1000;
2490 PRINT "          ";\PRINT USING FMB,X*100;
2500 PRINT "          ";\PRINT USING FMA,TR-273.15;
2510 PRINT "          ";\PRINT USING FMA,TC-273.15

```



```

2520 NEXT J
2530 PRINT
2540 PRINT "TR Maxima = ";\PRINT USING FMA,TRM-273.15;\PRINT " C
";
2550 PRINT " Posicao = ";\PRINT USING FMC,((IRM-1)/MO)*LR/100;\PR
INT " m ";
2560 PRINT " Conversao = ";\PRINT USING FMB,X(IRM)*100;\PRINT " %
";
2570 PRINT "TC Maxima = ";\PRINT USING FMA,TCM-273.15;\PRINT " C
";
2580 PRINT " Posicao = ";\PRINT USING FMC,((ICM-1)/MO)*LR/100;\PR
INT " m ";
2590 PRINT " Conversao = ";\PRINT USING FMB,X(ICM)*100;\PRINT " %
";
2600 PRINT "1# Derivada de TR na Entrada = ";\PRINT USING FMD,DTR
Z;\PRINT " Celsius/Comprimento Adimensional"
2610 PRINT "2# Derivada de TR na Entrada = ";\PRINT USING FMD,DTR
ZZ;\PRINT " Celsius/Comprimento Adimensional**2"
2620 GOTD 5020
2630 REM
2640 REM "Sub-Rotina para a Resolucao do Sistema Matricial"
2650 REM
2660 FOR K=1 TO W
2670 KV=V*(K-1)
2680 FOR L=1 TO V
2690 KM=KV+L
2700 MXM=ABS(V(KV+L,L))
2710 FOR I=L+1 TO V*(O+1)
2720 AUX=ABS(V(KV+I,L))
2730 IF MXM<AUX THEN MXM=AUX\KM=KV+I
2740 NEXT I
2750 IF KM=KV+L THEN 2790
2760 FOR J=L TO OV+1
2770 AUX=V(KM,J)\V(KM,J)=V(KV+L,J)\V(KV+L,J)=AUX
2780 NEXT J
2790 FOR I=L+1 TO V*(O+1)
2800 IF V(KV+I,L)=0 THEN 2850
2810 QUO=V(KV+I,L)/V(KV+L,L)
2820 FOR J=L+1 TO OV+1
2830 V(KV+I,J)=V(KV+I,J)-QUO*V(KV+L,J)
2840 NEXT J
2850 NEXT I\NEXT L
2860 FOR I=V+1 TO V*(O+1)
2870 FOR J=1 TO 2*V*O
2880 V(KV+I,J)=V(KV+I,J+V)

```

```

2890 NEXT J
2900 FOR J=1 TO V
2910 V(KV+I,2*V*0+J)=0
2920 NEXT J\NEXT I\NEXT K
2930 FOR K=1 TO OV-1
2940 KM=WV+K
2950 MXM=ABS(V(WV+K,K))
2960 FOR I=K+1 TO OV
2970 AUX=ABS(V(WV+I,K))
2980 IF MXM<AUX THEN MXM=AUX\KM=WV+I
2990 NEXT I
3000 IF KM=WV+K THEN 3040
3010 FOR J=K TO OV+1
3020 AUX=V(KM,J)\V(KM,J)=V(WV+K,J)\V(WV+K,J)=AUX
3030 NEXT J
3040 FOR I=K+1 TO OV
3050 IF V(WV+I,K)=0 THEN 3110
3060 QUO=V(WV+I,K)/V(WV+K,K)
3070 V(WV+I,K)=0
3080 FOR J=K+1 TO OV+1
3090 V(WV+I,J)=V(WV+I,J)-QUO*V(WV+K,J)
3100 NEXT J
3110 NEXT I\NEXT K
3120 R(V*M)=V(V*M,OV+1)/V(V*M,OV)
3130 FOR I=OV-1 TO 1 STEP -1
3140 SOM=0
3150 FOR J=I+1 TO OV
3160 SOM=SOM+V(WV+I,J)*R(WV+J)
3170 NEXT J
3180 R(WV+I)=(V(WV+I,OV+1)-SOM)/V(WV+I,I)
3190 NEXT I
3200 FOR K=W TO 1 STEP -1
3210 KV=V*(K-1)
3220 FOR I=V TO 1 STEP -1
3230 SOM=0
3240 FOR J=I+1 TO OV
3250 SOM=SOM+V(KV+I,J)*R(KV+J)
3260 NEXT J
3270 R(KV+I)=(V(KV+I,OV+1)-SOM)/V(KV+I,I)
3280 NEXT I\NEXT K
3290 RETURN
3300 REM
3310 REM "Sub-Rotina para o Calculo das Derivadas"
3320 REM
3330 GOSUB 3420\GOSUB 3760\GOSUB 4540

```

```

3340 F(1)=X\F(2)=TR\F(3)=TC
3350 DF(1)=A(1)*RA
3360 DF(2)=A(2)*RA-A(3)*(TR-TC)
3370 DF(3)=-A(4)*(TR-TC)
3380 JF(1,1)=A(1)*RAX\JF(1,2)=A(1)*RAT\JF(1,3)=0
3390 JF(2,1)=A(2)*RAX\JF(2,2)=A(2)*RAT-A(3)\JF(2,3)=A(3)
3400 JF(3,1)=0\JF(3,2)=-A(4)\JF(3,3)=A(4)
3410 RETURN
3420 REM
3430 REM "Sub-Rotina para o Calculo das Taxas de Reacao"
3440 REM
3450 T=TR\PR=PR
3460 IF ABS(X)<=1E-8 THEN PSI=1-A*X/2\GOTO 3500
3470 IF X=1 THEN PSI=0\FI=-1E9\GOTO 3520
3480 IF A=1 THEN PSI=-((1-X)*LOG(1-X)/X)\GOTO 3500
3490 PSI=((1-X)**A-(1-X))/(X*(1-A))
3500 DFI=(1-X)-A*X*PSI
3510 FI=DFI/(1-X)
3520 GM=1+RM+X-X*PSI/2
3530 Y(1)=(1-X)/GM
3540 Y(2)=(0.21*RM-3*X+2.5*X*PSI)/GM
3550 Y(3)=0.79*RM/GM
3560 Y(4)=X*PSI/GM
3570 Y(5)=2*X*(1-PSI)/GM
3580 Y(6)=(3*X-2*X*PSI)/GM
3590 IF (Y(1)=0 OR Y(2)<=0) THEN RA=0\RAT=0\RAX=0\RETURN
3600 FOR J=1 TO 5
3610 K(J)=EXP(LOG(B(J))+E(J)/(R*T))
3620 NEXT J
3630 FOR J=1 TO 6
3640 P(J)=P*Y(J)
3650 NEXT J
3660 FA=2*K(2)*P(2)+K(3)*K(4)*P(4)*P(6)+(1+K(3)*P(4))*(K(1)*P(1)+
5*K(5)*P(4))
3670 FT=2*K(2)*P(2)*E(2)+K(3)*K(4)*P(4)*P(6)*(E(3)+E(4))+K(3)*P(4)
)*(K(1)*P(1)+5*K(5)*P(4))*E(3)
3680 FT=FT+(1+K(3)*P(4))*(K(1)*P(1)*E(1)+5*K(5)*P(4)*E(5))
3690 FX=2*K(2)*(P(2)*(1-X-DFI/2)+P*(2.5*DFI-3*(1-X)))+K(3)*K(4)*P
*(P(6)*DFI+P(4)*(3*(1-X)-2*DFI))
3700 FX=FX+(K(1)*P(1)+5*K(5)*P(4))*(1-X-DFI/2+K(3)*P*DFI)+(1+K(3)
)*P(4)*(5*K(5)*P*DFI-K(1)*P*(1-X))
3710 RA=2*K(1)*K(2)*P(1)*P(2)/FA
3720 RAT=RA*(-(E(1)+E(2))+FT/FA)/(R*T*T)
3730 RAX=2*K(1)*K(2)*(P*(2.5*DFI-3*(1-X))/GM-P(2)*(1+FX/(GM*FA)))
P/(GM*FA)

```

```

3740 RA=S*RA/36000\RAT=S*RAT/36000\RAX=S*RAX/36000
3750 RETURN
3760 REM
3770 REM "Sub-Rotina para o Calculo das Propriedades Fisicas"
3780 REM
3790 REM "Fluido de Troca Termica : SYLTHERM-800"
3800 REM
3810 T=TC
3820 MIC=EXP(-6.59078+(4.76969E3+(-9.96854E5+1.07523E8/T)/T)/T)\M
IC=0.01*MIC
3830 CPC= 1607.4+1.5184*(T-273.15)\CPC=CPC/4186
3840 KTC=0.13943-1.5666E-4*(T-273.15)\KTC=0.01*KTC/4.186
3850 REM
3860 REM "Composto N#1 : Etanol - CH3CH2OH"
3870 REM "Composto N#2 : Oxigenio - O2"
3880 REM "Composto N#3 : Nitrogenio - N2"
3890 REM "Composto N#4 : Acetaldeido - CH3CHO"
3900 REM "Composto N#5 : Dioxido de Carbono - CO2"
3910 REM "Composto N#6 : Agua - H2O"
3920 REM
3930 T=TR
3940 FOR J=1 TO 6
3950 CP(J)=CPA(4, J)
3960 FOR K=3 TO 1 STEP -1
3970 CP(J)=CP(J)*T+CPA(K, J)
3980 NEXT K\NEXT J
3990 FOR J=1 TO 6
4000 TV=T/EP(J)
4010 OMV=1.16145/(TV**(.14874))+0.52487/EXP(.77320*TV)+2.16178/
EXP(2.43787*TV)
4020 OMV=OMV+0.2*DL(J)**2/TV
4030 MI(J)=2.669E-5*SQR(MM(J)*T)/(OMV*SG(J)**2)
4040 KT(J)=MI(J)*(CP(J)+1.25*R)/MM(J)
4050 NEXT J
4060 MMR=0\CPR=0
4070 FOR J=1 TO 6
4080 MMR=MMR+Y(J)*MM(J)
4090 CPR=CPR+Y(J)*CP(J)
4100 NEXT J
4110 CPR=CPR/MMR
4120 MIR=0
4130 FOR J=1 TO 6
4140 SOM=0
4150 FOR K=1 TO 6
4160 IF J=K THEN FJK=1\GOTO 4250

```

```

4170 MJK=MM(J)/MM(K)
4180 WJK=SQR(SQR(4/((1+1/MJK)*(1+MJK))))
4190 TVJ=T/EP(J)
4200 TVK=T/EP(K)
4210 IF (DL(J)<0.1 AND DL(K)<0.1) THEN SJK=1\GOTO 4230
4220 SJK=(1+SQR(TVJ*TVK)+DL(J)*DL(K)/4)/(SQR(1+TVJ+DL(J)**2/4)*SQ
R(1+TVK+DL(K)**2/4))
4230 AJK=WJK*(1+(MJK-MJK**0.45)/(2*(1+MJK)+(1+MJK**0.45)/((1+WJK)
*SQR(WJK))))/SQR(MJK)
4240 FJK=SQR(MI(J)/MI(K))*SJK*AJK
4250 SOM=SOM+Y(K)*FJK
4260 NEXT K
4270 MIR=MIR+Y(J)*MI(J)/SOM
4280 NEXT J
4290 KTR=0
4300 FOR J=1 TO 6
4310 SOM=0
4320 FOR K=1 TO 6
4330 IF J=K THEN AJK=1\GOTO 4400
4340 SJ=1.5*TB(J)
4350 SK=1.5*TB(K)
4360 CS=1
4370 IF (DL(J)>0.1 OR DL(K)>0.1) THEN CS=0.733
4380 SJK=CS*SQR(SJ*SK)
4390 AJK=(1+SQR((MI(J)/MI(K))*(MM(K)/MM(J))**(3/4)*((T+SJ)/(T+SK)
)))*2*(T+SJK)/(4*(T+SJ))
4400 SOM=SOM+Y(K)*AJK
4410 NEXT K
4420 KTR=KTR+Y(J)*KT(J)/SOM
4430 NEXT J
4440 REM
4450 REM "Reacao N#1 : Oxidacao de Etanol a Acetaldeido"
4460 REM "Reacao N#2 : Oxidacao de Etanol a Dioxido de Carbono"
4470 REM
4480 FOR J=1 TO 2
4490 DHR(J)=DHRD(J)
4500 FOR K=1 TO 4
4510 DHR(J)=DHR(J)+DCP(K,J)*(T**K-T0**K)/K
4520 NEXT K\NEXT J
4530 RETURN
4540 REM
4550 REM "Sub-Rotina para o Calculo dos Parametros das Equacoes D
iferenciais"
4560 REM
4570 RER=DPV*GR/MIR

```

```

4580 REM IF (TC)TR AND (DPV/DI)>0.35) THEN NUR=0.125*(DI/DPV)*(RE
R**0.75)\GOTO 4610
4590 REM IF TC)TR THEN NUR=0.813*(RER**0.90)*EXP(-6*DPV/DI)\GOTO
4610
4600 NUR=3.50*(RER**0.7)*EXP(-4.6*DPV/DI)
4610 HI=NUR*KTR/DI
4620 REC=DE*GC/MIC\PRC=CPC*MIC/KTC
4630 IF REC<2000 THEN NUA=(REC**0.22)*(PRC**(1/3))\GOTO 4660
4640 IF REC>20000 THEN NUA=0.023*(REC**0.8)*(PRC**(1/3))\GOTO 466
0
4650 NUA=REC*(PRC**(1/3))*(((REC**(-9.36))+((REC**1.6)/(7.831E-14
)+(1.969E6/REC)**8)**(-1.5))**(1/12))
4660 TPC0=TPC\TPR0=TPR
4670 T=TPC\MIP=EXP(-6.59078+(4.76969E3+(-9.96854E5+1.07523E8/T)/T
)/T)\MIP=0.01*MIP
4680 NUC=NUA*((MIC/MIP)**0.14)
4690 HO=NUC*KTC/DE\HOI=HO*DO/DI
4700 IF TPC=TPR THEN KTP=1.4031*(TPR**0.410266)\KTP=0.01*KTP/4.18
6\GOTO 4720
4710 KTP=1.4031*(TPR**1.410266-TPC**1.410266)/(1.410266*(TPR-TPC)
)\KTP=0.01*KTP/4.186
4720 HP=2*KTP/(DI*LOG(DO/DI))
4730 U=1/(1/HI+1/HP+1/HOI)
4740 TPC=TC+(TR-TC)*U/HOI\TPR=TPC+(TR-TC)*U/HP
4750 IF (ABS(TPC-TPC0))E OR ABS(TPR-TPR0)>E) THEN 4660
4760 A(1)=RP*(1-EL)*LR*MME*(1+RM)/GR
4770 A(2)=(FI*(-DHR(1))+(1-FI)*(-DHR(2)))*RP*(1-EL)*LR/(GR*CPR)
4780 A(3)=4*LR*U/(GR*CPR*DI)
4790 A(4)=4*LR*DI*U/(GC*CPC*DE*DO)
4800 RETURN
4810 REM
4820 REM "Sub-Rotina para Protecao Contra Erros"
4830 REM
4840 DTRZ=0\DTRZZ=0
4850 TRM=TRE\IRM=1
4860 TCM=TCE\ICM=M
4870 FOR K=1 TO 11
4880 UHI(K)=0\U(K)=0
4890 NEXT K
4900 IF GALHO=1 THEN 4960
4910 FOR K=1 TO 11
4920 L=1+(K-1)*MO/10
4930 X(L)=1\TR(L)=3000\TC(L)=673.15\PSI(K)=0
4940 NEXT K
4950 GOTO 5000

```

```
4960 FOR K=1 TO 11
4970 L=1+(K-1)*M0/10
4980 X(L)=0\TR(L)=200\TC(L)=233.15\PSI(K)=1
4990 NEXT K
5000 X(1)=XE\TR(1)=TRE\TC(M)=TCE\PSI(1)=1
5010 RETURN
5020 END
```

Apêndice C

Programa de Simulação de Reatores — Modelo Heterogêneo sem Dispersão Axial


```

100 REM "Programa para Calculo de Reatores/Trocadores de Calor"
110 REM
120 REM "Programa N#B-B"
130 REM
140 REM "Regime Permanente - Sistema Unidimensional (Axial) - Esc
oamento Empistonado"
150 REM
160 REM "Modelo de Reator Heterogeneo - Metodo dos Elementos Fini
tos"
170 REM
180 REM "Trocador-Reator Carcaca-Tubo (Cilindrico) - Contra-Corre
nte - Passo Triangular"
190 REM
200 REM "Modelo para Oxidacao de Etanol a Acetaldeido - Catalisad
or de Cobre Oxidado"
210 REM
220 REM "Particulas de Catalisador de Formato Cilindrico Equilate
ro"
230 REM
240 OPTION TYPE=REAL,SIZE=REAL DOUBLE
250 OPEN "HETERO.DAT" FOR OUTPUT AS FILE #12,ORGANIZATION SEQUENT
IAL,RECORDSIZE 132
260 DECLARE STRING CONSTANT FMA="####.####"
270 DECLARE STRING CONSTANT FMB="###.#####"
280 DECLARE STRING CONSTANT FMC="####.#####"
290 DECLARE STRING CONSTANT FMD="#####.#####"
300 DIMENSION X(1001),TR(1001),TC(1001),TS(1001),YP(6,1001)
310 DIMENSION V(10010,31),R(10010)
320 DIMENSION PSI(11),UHI(11),U(11)
330 DIMENSION A(11),F(10),EF(10),JF(10,10)
340 DIMENSION B(5),E(5),K(5),P(6),Y(6),YS(6)
350 DIMENSION CD(6),RAY(6),YX(6),FIY(6),CDY(6,6),SCDY(6)
360 DIMENSION SG(6),EP(6),DL(6),TB(6),CPA(4,6)
370 DIMENSION MM(6),CP(6),MI(6),KT(6),DF(6,6)
380 DIMENSION DFR(6),KY(6)
390 DIMENSION DHRO(2),DHR(2),DCP(4,2)
400 INPUT "Diametro Interno dos Tubos (cm) = ";DI
410 INPUT "Diametro Externo dos Tubos (cm) = ";DO
420 INPUT "Numero de Tubos do Reator = ";N
430 INPUT "Diametro da Carcaca do Trocador (cm) = ";DC
440 INPUT "Comprimento do Reator Tubular (m) = ";LR
450 INPUT "Diametro das Particulas de Catalisador (mm) = ";DP
460 INPUT "Massa Especifica das Particulas de Catalisador (g/cm3)
= ";RP
470 INPUT "Porosidade do Leito = ";EL

```

```

480 INPUT "Temperatura de Entrada dos Reagentes (C) = ";TRE
490 INPUT "Temperatura de Entrada do Refrigerante (C) = ";TCE
500 INPUT "Pressao de Operacao (atm) = ";PR
510 INPUT "Vazao Volumetrica dos Reagentes (Nm3/h) = ";QR
520 INPUT "Vazao Volumetrica do Refrigerante (m3/h) = ";QC
530 INPUT "Razao Molar Ar/Etanol na Entrada = ";RM
540 INPUT "Numero de Intervalos p/ o Calculo = ";MO
550 PRINT #1%\PRINT #1%\PRINT #1%\PRINT #1%\PRINT #1%
560 PRINT #1%, "Programa para Calculo de Reatores/Trocadores de Calor - Modelo Heterogeneo - NH2"
570 PRINT #1%\PRINT #1%
580 PRINT #1%\PRINT #1%, "Dados Geometricos do Reator/Trocador"\PRINT #1%
590 PRINT #1%, "Diametro Interno dos Tubos = ";DI;" cm"
600 PRINT #1%, "Diametro Externo dos Tubos = ";DO;" cm"
610 PRINT #1%, "Numero de Tubos do Reator = ";N
620 PRINT #1%, "Diametro Minimo da Carcaca do Trocador = ";SQR(12*N-3)*DO/3;" cm"
630 PRINT #1%, "Diametro Maximo da Carcaca do Trocador = ";3*SQR(2*SQR(3)*N/PI)*DO;" cm"
640 PRINT #1%, "Diametro da Carcaca do Trocador = ";DC;" cm"
650 MXM=(DC*DC-N*DO*DO)/(N*DO)\IF MXM<DI THEN MXM=DI
660 PRINT #1%, "Comprimento Minimo do Reator Tubular = ";MXM*60/100;" m"
670 PRINT #1%, "Comprimento do Reator Tubular = ";LR;" m"
680 PRINT #1%, "Diametro Minimo das Particulas de Catalisador = ";0.5*DI/((3/2)**(1/3));" mm"
690 PRINT #1%, "Diametro Maximo das Particulas de Catalisador = ";6*DI/((3/2)**(1/3));" mm"
700 PRINT #1%, "Diametro das Particulas de Catalisador = ";DP;" mm"
710 PRINT #1%, "Massa Especifica das Particulas de Catalisador = ";RP;" g/cm3"
720 PRINT #1%, "Porosidade Minima do Leito = ";1-PI*SQR(3)/6
730 PRINT #1%, "Porosidade Maxima do Leito = ";1-PI*SQR(3)/18
740 PRINT #1%, "Porosidade do Leito = ";EL
750 PRINT #1%\PRINT #1%, "Dados de Operacao do Reator/Trocador"\PRINT #1%
760 PRINT #1%, "Temperatura de Entrada dos Reagentes = ";TRE;" C"
770 PRINT #1%, "Temperatura de Entrada do Refrigerante = ";TCE;" C"
780 PRINT #1%, "Pressao de Operacao = ";PR;" atm"
790 PRINT #1%, "Vazao Volumetrica Minima dos Reagentes = ";0.064*N*DI**2/DP;" Nm3/h"
800 PRINT #1%, "Vazao Volumetrica Maxima dos Reagentes = ";6.14*N*

```

```

DI**2/DP; * Nm3/h
810 PRINT #1%, "Vazao Volumetrica dos Reagentes = ";QR; " Nm3/h"
820 PRINT #1%, "Vazao Volumetrica do Refrigerante = ";QC; " m3/h"
830 PRINT #1%, "Razao Molar Ar/Etanol na Entrada = ";RM
840 PRINT #1%\PRINT #1%, "Numero de Intervalos p/ o Calculo = ";MO
850 REM
860 O=1\VD=3\VE=7
870 V=VD+VE\M=MO+1\W=MO-2*D
880 DV=V*(2*O+1)\WV=V*W
890 REM
900 R=1.987\T0=298.15\MMC=360
910 B(1)=8.727E12\B(2)=4.537E4\B(3)=2.74\B(4)=2.504E3\B(5)=1.221E
12
920 E(1)=-37361\E(2)=-15692\E(3)=3762\E(4)=-7140\E(5)=E(1)
930 MM(1)=46.069\MM(2)=31.999\MM(3)=28.013\MM(4)=44.054\MM(5)=44.
010\MM(6)=18.015
940 SG(1)=4.31\SG(2)=3.467\SG(3)=3.798\SG(4)=3.728\SG(5)=3.941\SG
(6)=2.52
950 EP(1)=431\EP(2)=106.7\EP(3)=71.4\EP(4)=592.3\EP(5)=195.2\EP(6
)=775
960 DL(1)=0.3\DL(2)=0\DL(3)=0\DL(4)=0.74\DL(5)=0\DL(6)=1.0
970 TB(1)=351.5\TB(2)=90.2\TB(3)=77.4\TB(4)=293.6\TB(5)=194.7\TB(
6)=373.2
980 CPA(1,1)=2.153\CPA(2,1)=5.113E-2\CPA(3,1)=-2.004E-5\CPA(4,1)=
3.28E-10
990 CPA(1,2)=6.713\CPA(2,2)=-8.79E-7\CPA(3,2)=4.17E-6\CPA(4,2)=-2
.544E-9
1000 CPA(1,3)=7.44\CPA(2,3)=-3.24E-3\CPA(3,3)=6.4E-6\CPA(4,3)=-2.
79E-9
1010 CPA(1,4)=1.843\CPA(2,4)=4.353E-2\CPA(3,4)=-2.404E-5\CPA(4,4)
=5.685E-9
1020 CPA(1,5)=4.728\CPA(2,5)=1.754E-2\CPA(3,5)=-1.338E-5\CPA(4,5)
=4.097E-9
1030 CPA(1,6)=7.701\CPA(2,6)=4.595E-4\CPA(3,6)=2.521E-6\CPA(4,6)=
-8.59E-10
1040 DHRO(1)=-45287.9\DHRO(2)=-309267.7
1050 FOR I=1 TO 4
1060 DCP(I,1)=CPA(I,6)+CPA(I,4)-0.5*CPA(I,2)-CPA(I,1)
1070 DCP(I,2)=3*CPA(I,6)+2*CPA(I,5)-3*CPA(I,2)-CPA(I,1)
1080 NEXT I
1090 REM
1100 MME=(MM(1)+RM*(0.21*MM(2)+0.79*MM(3)))/(1+RM)
1110 LR=LR*100
1120 DP=DP/10
1130 DE=(DC*DC-N*DO*DO)/(N*DO)

```

```

1140 DPA=SQR(1.5)*DP
1150 DPV=((1.5)**(1/3))*DP
1160 SE=6/(RP*DP)
1170 ST=SE
1180 A=B(5)/B(1)
1190 TRE=TRE+273.15
1200 TCE=TCE+273.15
1210 T=273.15\P=1\MMR=MME\ROR=P*MMR/(82.05*T)
1220 T=TCE-273.15\ROC=0.95729-9.0194E-4*T
1230 WR=QR*ROR*1000/3.6
1240 WC=QC*ROC*1000/3.6
1250 GR=4*WR/(PI*N*DI*DI)
1260 GC=4*WC/(PI*(DC*DC-N*DO*DO))
1270 REM
1280 ALFA=1
1290 XE=0\H=1/MO\E=0.001\G=0.00001\GALHO=0
1300 FOR I=1 TO M
1310 X(I)=XE\TR(I)=(TRE+TCE)/2\TC(I)=(TRE+TCE)/2\TS(I)=(TRE+TCE)/
2
1320 YP(1,I)=1/(1+RM)\YP(2,I)=0.21*RM/(1+RM)\YP(3,I)=0.79*RM/(1+R
M)
1330 YP(4,I)=0\YP(5,I)=0\YP(6,I)=0
1340 NEXT I
1350 TR(1)=TRE\TC(M)=TCE\TS(1)=TRE
1360 REM
1370 FOR I=1 TO U*M
1380 FOR J=1 TO OV+1
1390 V(I,J)=0
1400 NEXT J
1410 R(I)=0
1420 NEXT I
1430 FOR I=1 TO M
1440 IF GALHO<>0 THEN 1490
1450 X=X(I)\TR=TR(I)\TC=TC(I)\TS=TS(I)
1460 IF (TS<213.15 OR TR<213.15 OR TC<233.15) THEN GALHO=1\GOTO 1
490
1470 IF (TS>1523.15 OR TR>1523.15 OR TC>673.15) THEN GALHO=2\GOTO
1490
1480 IF X>1 THEN X(I)=1
1490 NEXT I
1500 IF GALHO=0 THEN 1540
1510 IF ALFA>=0.5 THEN ALFA=0.5*ALFA\GOTO 1290
1520 GOSUB 7260\GOTO 3700
1530 REM
1540 X=X(1)\TR=TR(1)\TC=TC(1)\TS=TS(1)\TPC=TC\TPR=TR

```

```

1550 FOR J=1 TO 6
1560 YS(J)=YP(J,1)
1570 NEXT J
1580 GOSUB 4690
1590 FOR J=1 TO V
1600 V(1,J)=0
1610 V(2,J)=0
1620 V(3,J)=-2*H*JF(3,J)/3
1630 FOR K=1 TO VE
1640 V(K+VD,J)=-JF(K+VD,J)
1650 NEXT K
1660 FOR K=1 TO VD
1670 V(K,J+2*V)=0
1680 V(K+V,J)=-H*JF(K,J)/3
1690 NEXT K
1700 FOR K=1 TO VE
1710 V(K+VD,J+2*V)=0
1720 V(K+VD+V,J)=0
1730 NEXT K
1740 NEXT J
1750 FOR K=1 TO VD
1760 V(K,K)=V(K,K)-1
1770 V(K+V,K)=V(K+V,K)-1
1780 V(K+V,OV+1)=F(K)+H*EF(K)/3
1790 NEXT K
1800 V(1,OV+1)=F(1)-XE
1810 V(2,OV+1)=F(2)-TRE
1820 V(3,OV+1)=F(3)+2*H*EF(3)/3
1830 FOR K=1 TO VE
1840 V(K+VD,OV+1)=EF(K+VD)
1850 NEXT K
1860 REM
1870 X=X(2)\TR=TR(2)\TC=TC(2)\TS=TS(2)
1880 FOR J=1 TO 6
1890 YS(J)=YP(J,2)
1900 NEXT J
1910 GOSUB 4690
1920 FOR J=1 TO V
1930 V(1,J+V)=0
1940 V(2,J+V)=0
1950 V(3,J+V)=-H*JF(3,J)/3
1960 FOR K=1 TO VE
1970 V(K+VD,J+V)=0
1980 NEXT K
1990 FOR K=1 TO VD

```

```

2000 V(K+V, J+V)=-4*H*JF(K, J)/3
2010 V(K+2*V, J)=-H*JF(K, J)/3
2020 NEXT K
2030 FOR K=1 TO VE
2040 V(K+VD+V, J+V)=-JF(K+VD, J)
2050 V(K+VD+2*V, J)=0
2060 NEXT K
2070 NEXT J
2080 FOR K=1 TO VD
2090 V(K+2*V, K)=V(K+2*V, K)-1
2100 V(K+V, OV+1)=V(K+V, OV+1)+4*H*EF(K)/3
2110 V(K+2*V, OV+1)=F(K)+H*EF(K)/3
2120 NEXT K
2130 FOR K=1 TO VE
2140 V(K+VD+V, OV+1)=EF(K+VD)
2150 NEXT K
2160 V(3, V+3)=V(3, V+3)+1
2170 V(3, OV+1)=V(3, OV+1)-F(3)+H*EF(3)/3
2180 REM
2190 FOR I=3 TO M-2
2200 X=X(I)\TR=TR(I)\TC=TC(I)\TS=TS(I)
2210 FOR J=1 TO 6
2220 YS(J)=YP(J, I)
2230 NEXT J
2240 GOSUB 4690
2250 IV=V*(I-1)
2260 FOR J=1 TO V
2270 FOR K=1 TO VD
2280 V(IV+K-V, J+2*V)=-H*JF(K, J)/3
2290 V(IV+K, J+V)=-4*H*JF(K, J)/3
2300 V(IV+K+V, J)=-H*JF(K, J)/3
2310 NEXT K
2320 FOR K=1 TO VE
2330 V(IV+K+VD-V, J+2*V)=0
2340 V(IV+K+VD, J+V)=-JF(K+VD, J)
2350 V(IV+K+VD+V, J)=0
2360 NEXT K
2370 NEXT J
2380 FOR K=1 TO VD
2390 V(IV+K-V, K+2*V)=V(IV+K-V, K+2*V)+1
2400 V(IV+K+V, K)=V(IV+K+V, K)-1
2410 V(IV+K-V, OV+1)=V(IV+K-V, OV+1)-F(K)+H*EF(K)/3
2420 V(IV+K, OV+1)=V(IV+K, OV+1)+4*H*EF(K)/3
2430 V(IV+K+V, OV+1)=F(K)+H*EF(K)/3
2440 NEXT K

```

```

2450 FOR K=1 TO VE
2460 V(IV+K+VD,OV+1)=EF(K+VD)
2470 NEXT K
2480 NEXT I
2490 REM
2500 X=X(M-1)\TR=TR(M-1)\TC=TC(M-1)\TS=TS(M-1)
2510 FOR J=1 TO 6
2520 YS(J)=YP(J,M-1)
2530 NEXT J
2540 GOSUB 4690
2550 FOR J=1 TO V
2560 V(V*(M-1)+1,J+V)=-H*JF(1,J)/3
2570 V(V*(M-1)+2,J+V)=-H*JF(2,J)/3
2580 V(V*(M-1)+3,J+V)=0
2590 FOR K=1 TO VE
2600 V(V*(M-1)+K+VD,J+V)=0
2610 NEXT K
2620 FOR K=1 TO VD
2630 V(V*(M-3)+K,J+2*V)=-H*JF(K,J)/3
2640 V(V*(M-2)+K,J+V)=-4*H*JF(K,J)/3
2650 NEXT K
2660 FOR K=1 TO VE
2670 V(V*(M-3)+K+VD,J+2*V)=0
2680 V(V*(M-2)+K+VD,J+V)=-JF(K+VD,J)
2690 NEXT K
2700 NEXT J
2710 FOR K=1 TO VD
2720 V(V*(M-3)+K,K+2*V)=V(V*(M-3)+K,K+2*V)+1
2730 V(V*(M-3)+K,OV+1)=V(V*(M-3)+K,OV+1)-F(K)+H*EF(K)/3
2740 V(V*(M-2)+K,OV+1)=V(V*(M-2)+K,OV+1)+4*H*EF(K)/3
2750 NEXT K
2760 FOR K=1 TO VE
2770 V(V*(M-2)+K+VD,OV+1)=EF(K+VD)
2780 NEXT K
2790 V(V*(M-1)+1,V+1)=V(V*(M-1)+1,V+1)-1
2800 V(V*(M-1)+2,V+2)=V(V*(M-1)+2,V+2)-1
2810 V(V*(M-1)+1,OV+1)=F(1)+H*EF(1)/3
2820 V(V*(M-1)+2,OV+1)=F(2)+H*EF(2)/3
2830 REM
2840 X=X(M)\TR=TR(M)\TC=TC(M)\TS=TS(M)
2850 FOR J=1 TO 6
2860 YS(J)=YP(J,M)
2870 NEXT J
2880 GOSUB 4690
2890 FOR J=1 TO V

```

```

2900 V(V*(M-1)+1, J+2*V)=-2*H*JF(1, J)/3
2910 V(V*(M-1)+2, J+2*V)=-2*H*JF(2, J)/3
2920 V(V*(M-1)+3, J+2*V)=0
2930 FOR K=1 TO VE
2940 V(V*(M-1)+K+VD, J+2*V)=-JF(K+VD, J)
2950 NEXT K
2960 FOR K=1 TO VD
2970 V(V*(M-2)+K, J+2*V)=-H*JF(K, J)/3
2980 V(V*(M-1)+K, J)=0
2990 NEXT K
3000 FOR K=1 TO VE
3010 V(V*(M-2)+K+VD, J+2*V)=0
3020 V(V*(M-1)+K+VD, J)=0
3030 NEXT K
3040 NEXT J
3050 FOR K=1 TO VD
3060 V(V*(M-2)+K, K+2*V)=V(V*(M-2)+K, K+2*V)+1
3070 V(V*(M-1)+K, K+2*V)=V(V*(M-1)+K, K+2*V)+1
3080 V(V*(M-2)+K, OV+1)=V(V*(M-2)+K, OV+1)-F(K)+H*EF(K)/3
3090 NEXT K
3100 V(V*(M-1)+1, OV+1)=V(V*(M-1)+1, OV+1)-F(1)+2*H*EF(1)/3
3110 V(V*(M-1)+2, OV+1)=V(V*(M-1)+2, OV+1)-F(2)+2*H*EF(2)/3
3120 V(V*(M-1)+3, OV+1)=TCE-F(3)
3130 FOR K=1 TO VE
3140 V(V*(M-1)+K+VD, OV+1)=EF(K+VD)
3150 NEXT K
3160 REM
3170 GOSUB 4020
3180 FOR I=1 TO M
3190 IV=V*(I-1)
3200 X(I)=X(I)+ALFA*R(IV+1)
3210 TR(I)=TR(I)+ALFA*R(IV+2)
3220 TC(I)=TC(I)+ALFA*R(IV+3)
3230 TS(I)=TS(I)+ALFA*R(IV+4)
3240 SOM=0
3250 FOR J=1 TO 6
3260 IF R(IV+J+4)<((-YP(J, I)+G)/ALFA) THEN R(IV+J+4)=((-YP(J, I)+G)/ALFA)
3270 YP(J, I)=YP(J, I)+ALFA*R(IV+J+4)
3280 SQM=SQM+YP(J, I)
3290 NEXT J
3300 FOR J=1 TO 6
3310 YP(J, I)=YP(J, I)/SQM
3320 NEXT J
3330 NEXT I

```



```

3340 FOR I=1 TO M
3350 IV=V*(I-1)
3360 IF ABS(R(IV+1))>G THEN 1370
3370 IF ABS(R(IV+2))>E THEN 1370
3380 IF ABS(R(IV+3))>E THEN 1370
3390 IF ABS(R(IV+4))>E THEN 1370
3400 REM FOR J=1 TO 6
3410 REM IF ABS(R(IV+J+4))>G THEN 1370
3420 REM NEXT J
3430 NEXT I
2440 REM
3450 X=X(1)\TR=TR(1)\TC=TC(1)\TS=TS(1)\TPC=TC\TPR=TR
3460 FOR J=1 TO 6
3470 YS(J)=YP(J,1)
3480 NEXT J
3490 GOSUB 4690\PSI(1)=PSI\UHI(1)=U/HI\U(1)=U
3500 FOR I=1 TO 10
3510 L=1+I*MD/10
3520 X=X(L)\TR=TR(L)\TC=TC(L)\TS=TS(L)
3530 FOR J=1 TO 6
3540 YS(J)=YP(J,L)
3550 NEXT J
3560 TPC=TC+(TR-TC)*U/HOI\TPR=TPC+(TR-TC)*U/HP
3570 GOSUB 4690\PSI(I+1)=PSI\UHI(I+1)=U/HI\U(I+1)=U
3580 NEXT I
3590 DTSZ=(-25*TS(1)+48*TS(2)-36*TS(3)+16*TS(4)-3*TS(5))/(12*H)
3600 DTSZZ=(35*TS(1)-104*TS(2)+114*TS(3)-56*TS(4)+11*TS(5))/(12*H
 *H)
3610 TRM=TR(1)\IRM=1
3620 TCM=TC(1)\ICM=1
3630 TSM=TS(1)\ISM=1
3640 FOR I=1 TO M
3650 IF TRM<TR(I) THEN TRM=TR(I)\IRM=I
3660 IF TCM<TC(I) THEN TCM=TC(I)\ICM=I
3670 IF TSM<TS(I) THEN TSM=TS(I)\ISM=I
3680 NEXT I
3690 REM
3700 PRINT #1Z\PRINT #1Z\PRINT #1Z
3710 PRINT #1Z,"      Posicao Axial      Conversao      Selet. Acetal.
      Temper. Catalisador      ";
3720 PRINT #1Z,"Temper. Reator      Temper. Camisa      Coef.Glob.Troca
      Termica";
3730 PRINT #1Z,"      L(m)      X(%)      Psi(%)
      Ts(C)      ";
3740 PRINT #1Z,"      Tr(C)      Tc(C)      U(Kcal/h.

```

```

m2)
3750 FOR J=0 TO 10
3760 K=1+J*MO/10
3770 X=X(K)\TR=TR(K)\TC=TC(K)\TS=TS(K)\PSI=PSI(J+1)\UHI=UHI(J+1)\
U=U(J+1)
3780 PRINT #1%, " "; \PRINT #1% USING FMC, J*LR/1000;
3790 PRINT #1%, " "; \PRINT #1% USING FMB, X*100;
3800 PRINT #1%, " "; \PRINT #1% USING FMB, PSI*100;
3810 PRINT #1%, " "; \PRINT #1% USING FMA, TS-273.15;
3820 PRINT #1%, " "; \PRINT #1% USING FMA, TR-273.15;
3830 PRINT #1%, " "; \PRINT #1% USING FMA, TC-273.15;
3840 PRINT #1%, " "; \PRINT #1% USING FMA, U*36000
3850 NEXT J
3860 PRINT #1%
3870 PRINT #1%, "TS Maxima = "; \PRINT #1% USING FMA, TSM-273.15; \PR
INT #1%, " C ";
3880 PRINT #1%, " Posicao = "; \PRINT #1% USING FMC, ((ISM-1)/MO)*LR
/100; \PRINT #1%, " m ";
3890 PRINT #1%, " Conversao = "; \PRINT #1% USING FMB, X(ISM)*100; \P
RINT #1%, " %"
3900 PRINT #1%, "TR Maxima = "; \PRINT #1% USING FMA, TRM-273.15; \PR
INT #1%, " C ";
3910 PRINT #1%, " Posicao = "; \PRINT #1% USING FMC, ((IRM-1)/MO)*LR
/100; \PRINT #1%, " m ";
3920 PRINT #1%, " Conversao = "; \PRINT #1% USING FMB, X(IRM)*100; \P
RINT #1%, " %"
3930 PRINT #1%, "TC Maxima = "; \PRINT #1% USING FMA, TCM-273.15; \PR
INT #1%, " C ";
3940 PRINT #1%, " Posicao = "; \PRINT #1% USING FMC, ((ICM-1)/MO)*LR
/100; \PRINT #1%, " m ";
3950 PRINT #1%, " Conversao = "; \PRINT #1% USING FMB, X(ICM)*100; \P
RINT #1%, " %"
3960 PRINT #1%, "1# Derivada de TS na Entrada = "; \PRINT #1% USING
FMD, DTSZ; \PRINT #1%, " Celsius/Comprimento Adimensional"
3970 PRINT #1%, "2# Derivada de TS na Entrada = "; \PRINT #1% USING
FMD, DTSZZ; \PRINT #1%, " Celsius/Comprimento Adimensional**2"
3980 INPUT "Deseja novo calculo ? (S/N) "; MEM$
3990 IF MEM$="S" THEN 400
4000 CLOSE #1%
4010 GOTO 7480
4020 REM
4030 REM "Sub-Rotina para a Resolucao do Sistema Matricial"
4040 REM
4050 FOR K=1 TO W
4060 KV=V*(K-1)

```

```

4070 FOR L=1 TO V
4080 KM=KV+L
4090 MXM=ABS(V(KV+L,L))
4100 FOR I=L+1 TO V*(O+1)
4110 AUX=ABS(V(KV+I,L))
4120 IF MXM<AUX THEN MXM=AUX\KM=KV+I
4130 NEXT I
4140 IF KM=KV+L THEN 4180
4150 FOR J=L TO OV+1
4160 AUX=V(KM,J)\V(KM,J)=V(KV+L,J)\V(KV+L,J)=AUX
4170 NEXT J
4180 FOR I=L+1 TO V*(O+1)
4190 IF V(KV+I,L)=0 THEN 4240
4200 QUO=V(KV+I,L)/V(KV+L,L)
4210 FOR J=L+1 TO OV+1
4220 V(KV+I,J)=V(KV+I,J)-QUO*V(KV+L,J)
4230 NEXT J
4240 NEXT I\NEXT L
4250 FOR I=V+1 TO V*(O+1)
4260 FOR J=1 TO 2*V*O
4270 V(KV+I,J)=V(KV+I,J+V)
4280 NEXT J
4290 FOR J=1 TO V
4300 V(KV+I,2*V*O+J)=0
4310 NEXT J\NEXT I\NEXT K
4320 FOR K=1 TO OV-1
4330 KM=WV+K
4340 MXM=ABS(V(WV+K,K))
4350 FOR I=K+1 TO OV
4360 AUX=ABS(V(WV+I,K))
4370 IF MXM<AUX THEN MXM=AUX\KM=WV+I
4380 NEXT I
4390 IF KM=WV+K THEN 4430
4400 FOR J=K TO OV+1
4410 AUX=V(KM,J)\V(KM,J)=V(WV+K,J)\V(WV+K,J)=AUX
4420 NEXT J
4430 FOR I=K+1 TO OV
4440 IF V(WV+I,K)=0 THEN 4500
4450 QUO=V(WV+I,K)/V(WV+K,K)
4460 V(WV+I,K)=0
4470 FOR J=K+1 TO OV+1
4480 V(WV+I,J)=V(WV+I,J)-QUO*V(WV+K,J)
4490 NEXT J
4500 NEXT I\NEXT K
4510 R(U*M)=V(U*M,OV+1)/V(U*M,OV)

```

```

4520 FOR I=OV-1 TO 1 STEP -1
4530 SOM=0
4540 FOR J=I+1 TO OV
4550 SOM=SOM+V(WV+I,J)*R(WV+J)
4560 NEXT J
4570 R(WV+I)=(V(WV+I,OV+1)-SOM)/V(WV+I,I)
4580 NEXT I
4590 FOR K=W TO 1 STEP -1
4600 KV=V*(K-1)
4610 FOR I=V TO 1 STEP -1
4620 SOM=0
4630 FOR J=I+1 TO OV
4640 SOM=SOM+V(KV+I,J)*R(KV+J)
4650 NEXT J
4660 R(KV+I)=(V(KV+I,OV+1)-SOM)/V(KV+I,I)
4670 NEXT I\NEXT K
4680 RETURN
4690 REM
4700 REM "Sub-Rotina para o Calculo das Equacoes e Derivadas"
4710 REM
4720 GOSUB 5030\GOSUB 5770\GOSUB 6780
4730 F(1)=X\F(2)=TR\F(3)=TC\F(4)=TS
4740 FOR J=1 TO 6
4750 F(J+4)=YS(J)
4760 NEXT J
4770 EF(1)=A(1)*RA
4780 EF(2)=A(2)*RA-A(3)*(TR-TC)
4790 EF(3)=-A(4)*(TR-TC)
4800 EF(4)=A(5)*RA-(TS-TR)
4810 FOR J=1 TO 6
4820 EF(J+4)=A(J+5)*RA*(CD(J)-Y(J)*SCD)-(YS(J)-Y(J))
4830 NEXT J
4840 JF(1,1)=0\JF(1,2)=0\JF(1,3)=0\JF(1,4)=A(1)*RAT
4850 JF(2,1)=0\JF(2,2)=-A(3)\JF(2,3)=A(3)\JF(2,4)=A(2)*RAT
4860 JF(3,1)=0\JF(3,2)=-A(4)\JF(3,3)=A(4)\JF(3,4)=0
4870 JF(4,1)=0\JF(4,2)=1\JF(4,3)=0\JF(4,4)=A(5)*RAT-1
4880 FOR J=1 TO 6
4890 JF(1,J+4)=A(1)*RAY(J)
4900 JF(2,J+4)=A(2)*RAY(J)
4910 JF(3,J+4)=0
4920 JF(4,J+4)=A(5)*RAY(J)
4930 JF(J+4,1)=YX(J)*(1-A(J+5)*RA*SCD)
4940 JF(J+4,2)=0
4950 JF(J+4,3)=0
4960 JF(J+4,4)=A(J+5)*RAT*(CD(J)-Y(J)*SCD)

```

```

4970 FOR K=1 TO 6
4980 JF(J+4,K+4)=A(J+5)*(RAY(K)*(CD(J)-Y(J)*SCD)+RA*(CDY(J,K)-Y(J)
)*SCDY(K)))
4990 NEXT K
5000 JF(J+4,J+4)=JF(J+4,J+4)-1
5010 NEXT J
5020 RETURN
5030 REM
5040 REM "Sub-Rotina para o Calculo das Taxas de Reacao"
5050 REM
5060 T=TS\P=PR
5070 IF ABS(X)<=1E-8 THEN PSI=1-A*X/2\GOTO 5110
5080 IF X=1 THEN PSI=0\GOTO 5110
5090 IF A=1 THEN PSI=-((1-X)*LOG(1-X))/X\GOTO 5110
5100 PSI=((1-X)**A-(1-X))/(X*(1-A))
5110 GM=1+RM+X-X*PSI/2
5120 Y(1)=(1-X)/GM
5130 Y(2)=(0.21*RM-X*(3-2.5*PSI))/GM
5140 Y(3)=0.79*RM/GM
5150 Y(4)=X*PSI/GM
5160 Y(5)=2*X*(1-PSI)/GM
5170 Y(6)=X*(3-2*PSI)/GM
5180 IF (Y(1))>0 AND Y(2))>0 AND YS(1))>0 AND YS(2))>0 THEN 5240
5190 RA=0\RAT=0\FI=-1E9
5200 FOR J=1 TO 6
5210 CD(J)=0\RAY(J)=0\YX(J)=0
5220 NEXT J
5230 RETURN
5240 QSI=1-A*PSI*X/(1-X)
5250 GMX=1-0.5*QSI
5260 YX(1)=(-1-Y(1)*GMX)/GM
5270 YX(2)=(-(3-2.5*QSI)-Y(2)*GMX)/GM
5280 YX(3)=(-Y(3)*GMX)/GM
5290 YX(4)=(QSI-Y(4)*GMX)/GM
5300 YX(5)=(2*(1-QSI)-Y(5)*GMX)/GM
5310 YX(6)=(3-2*QSI)-Y(6)*GMX)/GM
5320 FI=1-A*YS(4)/YS(1)
5330 SCD=1-0.5*FI
5340 CD(1)=-1
5350 CD(2)=-3-2.5*FI)
5360 CD(3)=0
5370 CD(4)=FI
5380 CD(5)=2*(1-FI)
5390 CD(6)=3-2*FI
5400 FIY(1)=A*YS(4)/(YS(1)**2)

```

```

5410 FIY(2)=0
5420 FIY(3)=0
5430 FIY(4)=-A/YS(1)
5440 FIY(5)=0
5450 FIY(6)=0
5460 FOR J=1 TO 6
5470 SCDY(J)=-0.5*FIY(J)
5480 CDY(1,J)=0
5490 CDY(2,J)=2.5*FIY(J)
5500 CDY(3,J)=0
5510 CDY(4,J)=FIY(J)
5520 CDY(5,J)=-2*FIY(J)
5530 CDY(6,J)=-2*FIY(J)
5540 NEXT J
5550 FOR J=1 TO 5
5560 K(J)=EXP(LOG(B(J))+E(J)/(R*T))
5570 NEXT J
5580 FOR J=1 TO 6
5590 P(J)=P*YS(J)
5600 NEXT J
5610 FA=2*K(2)*P(2)+K(3)*K(4)*P(4)*P(6)+(1+K(3)*P(4))*(K(1)*P(1)+
5*K(5)*P(4))
5620 FT=2*K(2)*P(2)*E(2)+K(3)*K(4)*P(4)*P(6)*(E(3)+E(4))+K(3)*P(4
)*(K(1)*P(1)+5*K(5)*P(4))*E(3)
5630 FT=FT+(1+K(3)*P(4))*(K(1)*P(1)*E(1)+5*K(5)*P(4)*E(5))
5640 RA=2*K(1)*K(2)*P(1)*P(2)/FA
5650 RAT=RA*(-(E(1)+E(2))+FT/FA)/(R*T*T)
5660 RAY(1)=2*K(1)*K(2)*P(2)*P*(1-K(1)*P(1)*(1+K(3)*P(4))/FA)/FA
5670 RAY(2)=2*K(1)*K(2)*P(1)*P*(1-2*K(2)*P(2)/FA)/FA
5680 RAY(3)=0
5690 RAY(4)=-RA*P*(K(3)*K(4)*P(6)+K(3)*(K(1)*P(1)+5*K(5)*P(4))+(1
+K(3)*P(4))*5*K(5))/FA
5700 RAY(5)=0
5710 RAY(6)=-RA*P*K(3)*K(4)*P(4)/FA
5720 RA=ST*RA/36000\RAT=ST*RAT/36000
5730 FOR J=1 TO 6
5740 RAY(J)=ST*RAY(J)/36000
5750 NEXT J
5760 RETURN
5770 REM
5780 REM "Sub-Rotina para o Calculo das Propriedades Fisicas"
5790 REM
5800 REM "Fluido de Troca Termica : SYLTHERM-800"
5810 REM
5820 T=TC

```

```

5830 MIC=EXP(-6.59078+(4.76969E3+(-9.96854E5+1.07523E8/T)/T)/T)\M
IC=0.01*MIC
5840 CPC= 1607.4+1.5184*(T-273.15)\CPC=0.001*CPC/4.186
5850 KTC=0.13943-1.5666E-4*(T-273.15)\KTC=0.01*KTC/4.186
5860 REM
5870 REM "Composto N#1 : Etanol - CH3CH2OH"
5880 REM "Composto N#2 : Oxigenio - O2"
5890 REM "Composto N#3 : Nitrogenio - N2"
5900 REM "Composto N#4 : Acetaldeido - CH3CHO"
5910 REM "Composto N#5 : Dioxido de Carbono - CO2"
5920 REM "Composto N#6 : Agua - H2O"
5930 REM
5940 T=TR\P=PR
5950 FOR J=1 TO 6
5960 CP(J)=CPA(4,J)
5970 FOR K=3 TO 1 STEP -1
5980 CP(J)=CP(J)*T+CPA(K,J)
5990 NEXT K\NEXT J
6000 FOR J=1 TO 6
6010 TV=T/EP(J)
6020 OMV=1.16145/(TV**(.14874))+0.52487/EXP(0.77320*TV)+2.16178/
EXP(2.43787*TV)
6030 OMV=OMV+0.2*DL(J)**2/TV
6040 MI(J)=2.669E-5*SQR(MM(J)*T)/(OMV*SG(J)**2)
6050 KT(J)=MI(J)*(CP(J)+1.25*R)/MM(J)
6060 NEXT J
6070 FOR J=1 TO 6
6080 FOR K=J TO 6
6090 TD=T/SQR(EP(J)*EP(K))
6100 OMD=1.06036/(TD**0.15610)+0.19300/EXP(0.47635*TD)+1.03587/EX
P(1.52996*TD)+1.76474/EXP(3.89411*TD)
6110 OMD=OMD+0.19*DL(J)*DL(K)/TD
6120 DF(J,K)=1.858E-3*(T**1.5)*SQR(1/MM(J)+1/MM(K))/(P*((SG(J)+SG
(K))/2)**2*OMD)
6130 DF(K,J)=DF(J,K)
6140 NEXT K
6150 NEXT J
6160 MMR=0\CPR=0
6170 FOR J=1 TO 6
6180 MMR=MMR+Y(J)*MM(J)
6190 CPR=CPR+Y(J)*CP(J)
6200 NEXT J
6210 ROR=P*MMR/(82.05*T)
6220 CPR=CPR/MMR
6230 MIR=0

```

```

6240 FOR J=1 TO 6
6250 SOM=0
6260 FOR K=1 TO 6
6270 IF J=K THEN FJK=1\GOTO 6360
6280 MJK=MM(J)/MM(K)
6290 WJK=SQR(SQR(4/((1+1/MJK)*(1+MJK))))
6300 TVJ=T/EP(J)
6310 TVK=T/EP(K)
6320 IF (DL(J)<0.1 AND DL(K)<0.1) THEN SJK=1\GOTO 6340
6330 SJK=(1+SQR(TVJ*TVK)+DL(J)*DL(K)/4)/(SQR(1+TVJ+DL(J)**2/4)*SQ
R(1+TVK+DL(K)**2/4))
6340 AJK=WJK*(1+(MJK-MJK**0.45)/(2*(1+MJK)+(1+MJK**0.45)/(1+WJK)
*SQR(WJK)))/SQR(MJK)
6350 FJK=SQR(MI(J)/MI(K))*SJK*AJK
6360 SOM=SOM+Y(K)*FJK
6370 NEXT K
6380 MIR=MIR+Y(J)*MI(J)/SOM
6390 NEXT J
6400 KTR=0
6410 FOR J=1 TO 6
6420 SOM=0
6430 FOR K=1 TO 6
6440 IF J=K THEN AJK=1\GOTO 6510
6450 SJ=1.5*TB(J)
6460 SK=1.5*TB(K)
6470 CS=1
6480 IF (DL(J)>0.1 OR DL(K)>0.1) THEN CS=0.733
6490 SJK=CS*SQR(SJ*SK)
6500 AJK=(1+SQR((MI(J)/MI(K))*(MM(K)/MM(J))**(3/4)*((T+SJ)/(T+SK)
))**2*(T+SJK)/(4*(T+SJ)))
6510 SOM=SOM+Y(K)*AJK
6520 NEXT K
6530 KTR=KTR+Y(J)*KT(J)/SOM
6540 NEXT J
6550 FOR J=1 TO 6
6560 SOM=0
6570 FOR K=1 TO 6
6580 SOM=SOM+(Y(K)*CD(J)-Y(J)*CD(K))/DF(J,K)
6590 NEXT K
6600 IF SOM=0 THEN 6630
6610 DFR(J)=(CD(J)-Y(J)*SCD)/SOM
6620 GOTO 6670
6630 FOR K=1 TO 6
6640 SOM=SOM+Y(K)/DF(J,K)
6650 NEXT K

```



```

6660 DFR(J)=1/SOM
6670 NEXT J
6680 REM
6690 REM "Reacao N#1 : Oxidacao de Etanol a Acetaldeido"
6700 REM "Reacao N#2 : Oxidacao de Etanol a Dioxido de Carbono"
6710 REM
6720 FOR J=1 TO 2
6730 DHR(J)=DHR0(J)
6740 FOR K=1 TO 4
6750 DHR(J)=DHR(J)+DCP(K,J)*(T**K-T0**K)/K
6760 NEXT K\NEXT J
6770 RETURN
6780 REM
6790 REM "Sub-Rotina para o Calculo dos Parametros das Equacoes"
6800 REM
6810 RER=DPV*GR/MIR
6820 IF TC<=TR THEN NUR=3.50*(RER**0.7)*EXP(-4.6*DPV/DI)\GOTO 685
0
6830 IF (DPV/DI)>0.35 THEN NUR=0.125*(DI/DPV)*(RER**0.75)\GOTO 68
50
6840 NUR=0.813*(RER**0.90)*EXP(-6*DPV/DI)
6850 HI=NUR*KTR/DI
6860 REM
6870 REC=DE*GC/MIC\PRC=CPC*MIC/KTC
6880 IF REC<2000 THEN NUA=(REC**0.22)*(PRC**(1/3))\GOTO 6920
6890 IF REC>20000 THEN NUA=0.023*(REC**0.8)*(PRC**(1/3))\GOTO 692
0
6900 NUA=REC*(PRC**(1/3))*(((REC**(-9.36))+((REC**1.6)/(7.831E-14
)+((1.969E6/REC)**8)**(-1.5))**(1/12))
6910 REM
6920 TPC0=TPC\TPR0=TPR
6930 T=TPC\MIP=EXP(-6.59078+(4.76969E3+(-9.96854E5+1.07523E8/T)/T
)/T)\MIP=0.01*MIP
6940 NUC=NUA*((MIC/MIP)**0.14)
6950 HO=NUC*KTC/DE\HOI=HO*DO/DI
6960 REM
6970 IF TPC=TPR THEN KTP=1.4031*(TPR**0.410266)\KTP=0.01*KTP/4.18
6\GOTO 6990
6980 KTP=1.4031*(TPR**1.410266-TPC**1.410266)/(1.410266*(TPR-TPC)
)\KTP=0.01*KTP/4.186
6990 HP=2*KTP/(DI*LOG(DO/DI))
7000 REM
7010 U=1/(1/HI+1/HP+1/HOI)
7020 TPC=TC+(TR-TC)*U/HOI\TPR=TPC+(TR-TC)*U/HP
7030 IF (ABS(TPC-TPC0))>E OR ABS(TPR-TPR0)>E) THEN 6920

```

```

7040 REM
7050 RER=DPA*GR/MIR\PRR=CPR*MIR/KTR
7060 JH=0.357/(EL*(RER**0.359))\NUS=RER*(PRR**(1/3))*JH
7070 HS=NUS*KTR/DPA
7080 REM
7090 FOR J=1 TO 6
7100 IF DFR(J)=0 THEN KY(J)=0\GOTO 7150
7110 SCR=MIR/(ROR*DFR(J))
7120 JD=JH\SHS=RER*(ABS(SCR)**(1/3))*JD
7130 KC=SHS*DFR(J)/DPA
7140 KY(J)=KC*ROR/MMR
7150 NEXT J
7160 REM
7170 A(1)=RP*(1-EL)*LR*MME*(1+RM)/GR
7180 A(2)=(FI*(-DHR(1))+(1-FI)*(-DHR(2)))*RP*(1-EL)*LR/(GR*CPR)
7190 A(3)=4*LR*U/(GR*CPR*DI)
7200 A(4)=4*LR*DI*U/(GC*CPC*DE*DO)
7210 A(5)=(FI*(-DHR(1))+(1-FI)*(-DHR(2)))/(SE*HS)
7220 FOR J=1 TO 6
7230 A(J+5)=1/(SE*KY(J))
7240 NEXT J
7250 RETURN
7260 REM
7270 REM "Sub-Rotina para Protecao Contra Erros"
7280 REM
7290 DTSZ=0\DTSZZ=0
7300 TSM=TRE\ISM=1
7310 TRM=TRE\IRM=1
7320 TCM=TCE\ICM=M
7330 FOR K=1 TO 11
7340 UHI(K)=0\U(K)=0
7350 NEXT K
7360 IF GALHO=1 THEN 7420
7370 FOR K=1 TO 11
7380 L=1+(K-1)*MO/10
7390 X(L)=1\TS(L)=1523.15\TR(L)=1523.15\TC(L)=673.15\PSI(K)=0
7400 NEXT K
7410 GOTO 7460
7420 FOR K=1 TO 11
7430 L=1+(K-1)*MO/10
7440 X(L)=0\TS(L)=213.15\TR(L)=213.15\TC(L)=233.15\PSI(K)=1
7450 NEXT K
7460 X(1)=X\TS(1)=TRE\TR(1)=TRE\TC(M)=TCE\PSI(1)=1
7470 RETURN
7480 END

```

Bibliografia

- [1] Volk , W. - *Applied Statistics for Engineers* , 2nd Edition , McGraw-Hill , 1969
- [2] Southwell , W.H. - *Fitting Experimental Data* , Journal of Computational Physics , **4** , 465-474 , 1969
- [3] Box , M.J. - *Bias in Nonlinear Estimation* , J. Roy. Stat. Soc. , Series B , **Vol. 33** 171-190 , 1971
- [4] Powell , D.R. ; Macdonald , J.R. - *A Rapidly Convergent Iterative Method for the Solution of the Generalised Nonlinear Least Square Problem* , The Computer Journal, **Vol. 15** , N^o 2 , 148-155 , 1972
- [5] Britt , H.I. ; Luecke , R.H. - *The Estimation of Parameters in Nonlinear , Implicit Models* , Technometrics , **Vol. 15** , N^o 2 , 233-247 , 1973
- [6] Southwell , W.H. - *Fitting Data to Nonlinear Functions with Uncertainties in all Measurement Variables* , The Computer Journal , **Vol. 19** , N^o 1 , 69-73 , 1976
- [7] Anderson , T.F. ; Abrams , D.S. ; Grens II , E.A. - *Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models* , AIChE Journal , **Vol. 24** , N^o 1 , 20-29 , 1978
- [8] Draper , N.R. ; Smith , H. - *Applied Regression Analysis* , 2nd Edition , John Wiley & Sons Inc. , 1981
- [9] Moura , J.C. - *Oxidação de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Cobre Oxidado*, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica , Faculdade de Engenharia de Campinas , UNICAMP , 1984
- [10] Leva , M. ; Weintraub , M. ; Grummer , M. ; Clark , E.L. - *Cooling of Gases Through Packed Tubes* , Industrial & Engineering Chemistry , **Vol. 40** , N^o 4 , 747-752 , 1948
- [11] Leva , M. - *Packed-Tube Heat Transfer* , Industrial & Engineering Chemistry , **Vol. 42** , N^o 12 , 2498-2501 , 1950

- [12] Sherwood , T.K. ; Pigford , R.L. ; Wilke , C.R. - *Mass Transfer* , McGraw-Hill Engineering Series , 1975
- [13] Hill Jr. , C.G. - *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley & Sons Inc. , 1977
- [14] Reid , R.C. ; Prausnitz , J.M. ; Sherwood , T.K. - *The Properties of Gases and Liquids* , 3rd Edition , McGraw-Hill Book Company , 1977
- [15] Froment , G.F. ; Bischoff , K.B. - *Chemical Reactor Analysis and Design* , John Wiley & Sons Inc. , 1979
- [16] Akella , L.M. ; Lee , H.H. - *A Design Approach Based on Phase Plane Analysis : Countercurrent Reactor/Heat Exchanger with Parametric Sensitivity* , AIChE Journal , Vol. 29 , N^o 1 , 87-94 , 1983
- [17] *Information about SYLTHERM 800 Heat Transfer Liquid* , Dow Corning Corporation , 1984
- [18] Perry , R.H. ; Green , D. - *Perry's Chemical Engineers' Handbook* , 6th Edition , McGraw-Hill Book Company , 1984
- [19] Bronson , R. - *Moderna Introdução às Equações Diferenciais* , Coleção Schaum , McGraw-Hill do Brasil Ltda. , 1976
- [20] Segerlind , L.J. - *Applied Finite Element Analysis* , John Wiley & Sons Inc. , 1976
- [21] White , R.E. - *An Introduction to the Finite Element Method with Applications to Nonlinear Problems* , John Wiley & Sons Inc. , 1985