

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

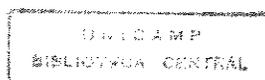
“MODELOS MATEMÁTICOS PARA REATOR DE LAMA TRIFÁSICO APLICADOS À
HIDROGENAÇÃO DO α -CRESOL”

Autor: Pedro Leite de Santana

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas, Junho de 1995



m. 00020349-7

UNIDADE	BC
	UNICAMP
	Sa 59m
	26107
	433/95
	0 x
	R\$ 11,00
	18/11/95
	CFD

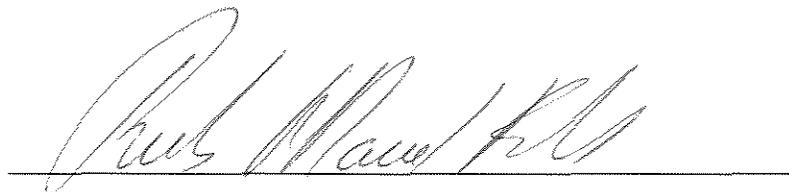
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa59m Santana, Pedro Leite de
Modelos matemáticos para reator de lama trifásico
aplicados à hidrogenação do o-cresol. / Pedro Leite de
Santana. – Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

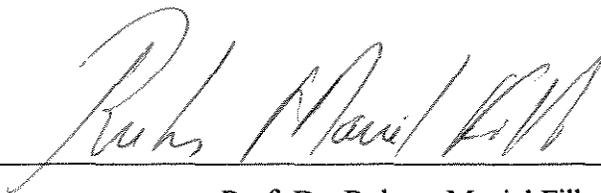
1. Hidrogenação. 2. Reatores químicos. 3. Modelos
matemáticos. 4. Simulação (computadores). 5. Massa -
Transferência. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado, defendida por Pedro Leite de Santana e aprovada pela comissão julgadora em 12 de Junho de 1995.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, positioned above a horizontal line. The signature appears to read 'Rubens Maciel Filho'.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
(Orientador)

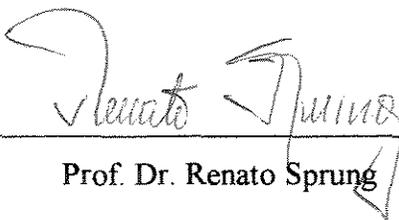
Tese defendida e aprovada em 12 de Junho de 1995, pela banca
examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



Prof. Dr. Ronaldo Guimarães Corrêa



Prof. Dr. Renato Sprung

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial aos meus PAIS, pessoas simples que sempre souberam compreender-me e apoiar-me em todas as minhas aspirações. A eles (João e Josefa) tudo devo.

Agradecimentos

São inúmeros! Sozinho nenhum homem vai a lugar algum. Declino os meus melhores agradecimentos:

A DEUS, pela Vida.

Ao Prof. Rubens Maciel Filho, pela orientação durante o desenvolvimento dos trabalhos, e pela cordialidade e confiança constantes.

Aos demais professores do Departamento de Processos Químicos, em especial à Professora Maria Regina.

A todos os “transeuntes da Sala 6” (Laboratório de Computação do DPQ). Vários amigos e colegas. Não cito nomes, para evitar algum esquecimento.

Aos contemporâneos sergipanos em Campinas: Gisélia, Sônia, Edilson, Roberto e Jailton. Pela amizade e pelo compartilhamento de idéias e inquietações.

Aos amigos Helenice e Carlos, pelo apoio e pela cordialidade.

Ao Professor Antônio Santos Silva, do Departamento de Matemática da Universidade Federal de Sergipe, pelos estímulos e pela orientação indelével, quando de minha Iniciação Científica.

Aos amigos Frederico e Rosemary, por tudo.

A todos que de forma direta ou indireta, sob as mais diversas formas (um estímulo, um conselho, uma sugestão, ...) contribuíram para a conclusão desta etapa de minha vida.

Ao CNPQ, pela bolsa de Estudo, sem a qual não me teria sido possível “migrar” de Sergipe para Campinas.

“Não faz muito tempo, gente célebre punha esta questão gasta e frívola: quem foi o maior homem? César? Alexandre? Tamerlão? Cromwell? ...

“Alguém respondeu: Isaac Newton, indubitavelmente. Quem o disse tinha razão, pois se a verdadeira grandeza consiste em receber do céu um gênio poderoso e em servir-se dele para se esclarecer a si próprio e aos seus semelhantes, um homem como o Sr. Newton, raro em cada dez séculos, é verdadeiramente um grande homem. Os políticos e conquistadores, que todo século não deixa de possuir, ordinariamente são apenas ilustres malfeitores. Devemos nosso respeito àquele que domina sobre os espíritos pela força da verdade, e não àqueles que os escravizam pela violência; àquele que conhece o Universo e não àqueles que o desfiguram.”

(“Cartas Inglesas”, VOLTAIRE, 1694-1778, filósofo do Iluminismo francês)

Conteúdo

1	Introdução e Organização da Tese	2
1.1	Introdução	2
1.2	Organização da Tese	3
2	Reatores Trifásicos	5
2.1	Introdução	5
2.2	Utilização dos Reatores Trifásicos	5
2.3	Reatores Trifásicos: Conceitos Básicos	7
2.4	Tipos de Reatores Trifásicos	8
2.4.1	Comparação entre Reatores com Partículas Estacionárias e com Partículas em movimento	11
2.4.2	Vantagens e Desvantagens dos Reatores Trifásicos	16
2.5	Fenômenos Fundamentais em Reatores Trifásicos	17
2.6	Modelagem Matemática de Reatores Trifásicos	20
2.7	Conclusões	24
3	Modelos Matemáticos	25
3.1	Introdução	25

3.2	Suposições Básicas	26
3.2.1	Balço de Momento	29
3.3	Observações acerca do Cálculo do Fator de Efetividade	29
3.3.1	Cinéticas não-lineares	30
3.4	Cinética de hidrogenação do o-Cresol	31
3.5	Correlações para o Cálculo dos Coeficientes de Transferência de massa	33
3.6	Correlações para o Cálculo dos Coeficientes de Transferência de Calor	35
3.6.1	Coeficiente Convectivo do Refrigerante	36
3.6.2	Coeficiente Convectivo dos Reagentes	38
3.7	MODELO I: Série de Tanques de Mistura Perfeita	40
3.7.1	Introdução	40
3.7.2	Equações do Modelo	41
3.7.3	Método de Newton-Raphson para Sistemas de Equações não-Lineares	48
3.7.4	Solução do Modelo-I	50
3.8	MODELO II: Reator Tubular sem Dispersão Axial	51
3.8.1	Introdução	51
3.8.2	Equações do Modelo	51
3.8.3	Método de Runge-Kutta-Gill	57
3.8.4	Solução do Modelo-II	58
3.9	MODELO III: Reator Tubular com Dispersão Axial	59
3.9.1	Introdução	59
3.9.2	Equações do Modelo	59
3.9.3	Shooting Método	65

3.9.4	Coeficientes de Dispersão Axial	66
3.9.5	Solução do Modelo-III	67
3.10	Conclusões	67
4	Avaliação dos Modelos	69
4.1	Introdução	69
4.2	Sistemática de Simulação	70
4.3	Dados Básicos para a Simulação	70
4.4	Condição Isotérmica	71
4.4.1	Efeito do Grau de Dispersão	71
4.4.2	Influência da Transferência de Massa	83
4.4.3	Estudo de Sensitividade: Principais Variáveis Operacionais	95
4.4.4	Influência da Partícula	117
4.5	Condição não-Isotérmica	128
4.6	Conclusões	155
5	Conclusões e Sugestões	159
A	Cálculo de Propriedades Físicas	161
A.1	Introdução	161
A.2	Densidade de Líquidos	162
A.2.1	Volume Específico de Líquidos Saturados	162
A.2.2	Volume Específico de Líquidos Resfriados	164
A.2.3	Densidade de Suspensões	165
A.3	Viscosidade de Líquidos	166

A.3.1	Viscosidade de Suspensões	167
A.4	Condutividade Térmica de Líquidos	167
A.4.1	Condutividade Térmica de Suspensões	168
A.5	Capacidade Calorífica de Líquidos	168
A.5.1	Capacidade Calorífica de Suspensões	169
A.6	Difusividade Molecular	170
A.7	Tensão Superficial	171
A.8	Solubilidade do Hidrogénio	171
A.9	Valores de Parâmetros	173
A.9.1	Sistemática de Cálculo	182
A.10	Entalpia da Reação	182
A.10.1	Efeito da Temperatura na Entalpia da Reação	183
A.11	Propriedades Físicas do Fluido Térmico	186
A.11.1	Massa Específica	186
A.11.2	Capacidade Calorífica	186
A.11.3	Viscosidade	186
A.11.4	Condutividade Térmica	188
A.12	Condutividade Térmica do Tubo do Reator	188
B	Características da Partícula Catalítica	189
C	Validação dos Métodos de Solução Propostos	191
C.1	Introdução	191
C.2	Solução Analítica para uma Cinética Linear	192

C.3	Comparação de Resultados: Solução Analítica <i>versus</i> Solução Numérica . . .	195
C.3.1	Modelo Plug Flow	196
C.3.2	Modelo com Dispersão	196
D	Sensitividade da Transferência de Massa	199
D.1	Transferência de Massa Gás-Líquido	200
D.2	Transferência de Massa Líquido-Sólido	201
E	Solução de Problemas de Valor de Contorno	203
E.1	Introdução	203
E.2	Métodos de Solução: Breve Discussão	203

Lista de Figuras

2.1	Reator de lama mecanicamente agitado.	9
2.2	Reator coluna de bolhas e lama.	10
2.3	Reator de leito fluidizado trifásico.	12
2.4	Reator de leito fixo submerso.	13
2.5	Reator em leito gotejante.	14
2.6	Gradientes de concentrações em um sistema trifásico.	18
3.1	Representação esquemática da série de tanques.	42
3.2	Representação esquemática do reator contínuo-tubular sem dispersão axial.	52
3.3	Representação esquemática do reator contínuo-tubular com dispersão axial.	60
4.1	Efeito de N no perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 103.76$, $\alpha_{ls} = 1978.06$ e $\alpha_R = 15$	74
4.2	Efeito de N no perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 10$, $\alpha_{ls} = 10$ e $\alpha_R = 10$	75
4.3	Efeito de N no perfil de concentração de H_2 dissolvido: $\alpha_{gl} = 103.76$, $\alpha_{ls} = 1978.06$ e $\alpha_R = 15$	77
4.4	Efeito de N no perfil de concentração de H_2 dissolvido: $\alpha_{gl} = 10$, $\alpha_{ls} = 10$ e $\alpha_R = 10$	78
4.5	Efeito da dispersão axial no perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 10$, $\alpha_{ls} = 10$ e $\alpha_R = 10$	79

4.6	Efeito da dispersão axial no perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 1$, $\alpha_{ls} = 1$ e $\alpha_R = 1$	80
4.7	Efeito da dispersão axial no perfil de concentração de H_2 dissolvido: $\alpha_{gl} = 10$, $\alpha_{ls} = 10$ e $\alpha_R = 10$	81
4.8	Efeito da dispersão axial no perfil de concentração de H_2 dissolvido: $\alpha_{gl} = 1$, $\alpha_{ls} = 1$ e $\alpha_R = 1$	82
4.9	Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{ls} = 100$ e $\alpha_R = 4$	84
4.10	Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{ls} = 100$ e $\alpha_R = 4$	86
4.11	Fator de efetividade catalítica: $\alpha_{ls} = 100$ e $\alpha_R = 4$	87
4.12	Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 1$ e $\alpha_R = 4$	88
4.13	Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 1$ e $\alpha_R = 4$	89
4.14	Fator de efetividade catalítica: $\alpha_{gl} = 1$ e $\alpha_R = 4$	90
4.15	Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 100$ e $\alpha_R = 4$	91
4.16	Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 100$ e $\alpha_R = 4$	92
4.17	Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 10$ e $\alpha_R = 4$	93
4.18	Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 10$ e $\alpha_R = 4$	94
4.19	Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gs} = 100$ e $\alpha_{ls} = 100$	96
4.20	Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 100$ e $\alpha_{ls} = 100$	97
4.21	Fator de efetividade catalítica: $\alpha_{gl} = 100$ e $\alpha_{ls} = 100$	98
4.22	Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{ls} = 1$ e $\alpha_{ls} = 1$	99
4.23	Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 1$ e $\alpha_{ls} = 1$	100
4.24	Efeito da temperatura no perfil de concentração de o-cresol.	101
4.25	Efeito da temperatura no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	102
4.26	Efeito da temperatura no fator de efetividade do catalisador.	104

4.27	Efeito do comprimento do reator no perfil de concentração de o-cresol.	105
4.28	Efeito do comprimento do reator no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	106
4.29	Efeito do diâmetro interno do reator no perfil de concentração de o-cresol. . .	107
4.30	Efeito do diâmetro interno do reator no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	108
4.31	Efeito da vazão de alimentação de líquido no perfil de concentração de o-cresol.	109
4.32	Efeito da vazão de alimentação de líquido no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	111
4.33	Efeito da vazão de alimentação de catalisador no perfil de concentração de o-cresol.	112
4.34	Efeito da vazão de alimentação de catalisador no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	113
4.35	Efeito da vazão de alimentação de gás no perfil de concentração de o-cresol. .	114
4.36	Efeito da vazão de alimentação de gás no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	115
4.37	Efeito do grau de saturação da alimentação de líquido no perfil de concentração de o-cresol.	116
4.38	Efeito do grau de saturação da alimentação de líquido no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	118
4.39	Efeito da pressão de hidrogênio no perfil de concentração de o-cresol.	119
4.40	Efeito da pressão de hidrogênio no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	120
4.41	Efeito do raio da partícula no perfil de concentração de o-cresol.	122
4.42	Efeito do raio da partícula no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	123
4.43	Efeito do raio da partícula no fator de efetividade.	124
4.44	Efeito da massa específica da partícula no perfil de concentração de o-cresol.	125

4.45	Efeito da massa específica da partícula no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	126
4.46	Efeito da massa específica da partícula no fator de efetividade.	127
4.47	Efeito da porosidade da partícula no perfil de concentração de o-cresol. . . .	129
4.48	Efeito da porosidade da partícula no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	130
4.49	Efeito da porosidade da partícula no fator de efetividade.	131
4.50	Efeito do fator de tortuosidade no perfil de concentração de o-cresol.	132
4.51	Efeito do fator de tortuosidade no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	133
4.52	Efeito do fator de tortuosidade no fator de efetividade.	134
4.53	Efeito do grau de dispersão no perfil de concentração de o-cresol.	136
4.54	Efeito do grau de dispersão no perfil de temperatura.	137
4.55	Efeito do grau de dispersão no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	138
4.56	Efeito da temperatura de alimentação no perfil de concentração de o-cresol. . .	139
4.57	Efeito da temperatura de alimentação no perfil de temperatura.	140
4.58	Efeito da temperatura de alimentação no fator de efetividade.	141
4.59	Efeito da temperatura de alimentação no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.	142
4.60	Efeito da correção de propriedades físicas no perfil de concentração de o-cresol.	143
4.61	Efeito da correção de propriedades físicas no perfil de temperatura.	144
4.62	Efeito da correção de propriedades físicas no fator de efetividade.	145
4.63	Variação do coeficiente de transferência de massa gás-líquido.	146
4.64	Variação do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido.	148
4.65	Variação da massa específica da suspensão.	149

4.66	Variação da capacidade calorífica da suspensão.	150
4.67	Variação da viscosidade da suspensão.	151
4.68	Variação da condutividade térmica da suspensão.	152
4.69	Efeito da temperatura de alimentação no perfil de concentração de o-cresol.	153
4.70	Efeito da temperatura de alimentação no perfil de temperatura.	154
4.71	Efeito da temperatura de alimentação no fator de efetividade.	156
4.72	Efeito da temperatura de alimentação no perfil de temperatura do refrigerante.	157
A.1	Massas específicas (o-cresol e isopropanol).	177
A.2	Capacidades caloríficas (o-cresol e isopropanol).	178
A.3	Condutividades térmicas (o-cresol e isopropanol).	179
A.4	Viscosidades (o-cresol e isopropanol).	180
A.5	Tensões superficiais (o-cresol e isopropanol).	181
A.6	Calor de reação (hidrogenação do o-cresol).	187

Lista de Tabelas

4.1	Valores-base para as simulações.	71
4.2	Relação entre α_{gl} e o grau de dispersão, $\alpha_{ls} = 1978.06$ e $\alpha_R = 4.39$	72
4.3	Relação entre α_{ls} e o grau de dispersão, $\alpha_{gl} = 103.76$ e $\alpha_R = 4.39$	72
4.4	Relação entre α_R e o grau de dispersão, $\alpha_{gl} = 100.76$ e $\alpha_{ls} = 1978.06$	73
A.1	Constantes de Antoine para o o-cresol e o isopropanol.	165
A.2	Constantes para cálculo da viscosidade.	166
A.3	Constantes da Lei de Henry para o hidrogênio.	172
A.4	Parâmetros para o o-cresol.	173
A.5	Parâmetros para o isopropanol.	174
A.6	Propriedades físicas do o-cresol.	174
A.7	Propriedades físicas do isopropanol.	175
A.8	Entalpias de formação do o-cresol e do 2-metil-ciclohexanol.	183
A.9	Propriedades críticas do 2-metil-ciclohexanol.	184
A.10	Parâmetros para capacidade calorífica de gás ideal (2-metil-ciclohexanol). . .	184
A.11	Variação da entalpia com a temperatura: hidrogenação do o-cresol.	185
B.1	Propriedades do catalisador Ni/SiO_2	190

C.1	Comparação: solução analítica vs. numérica para o modelo plug flow.	196
C.2	Comparação: solução analítica vs. numérica para o modelo de dispersão axial.	197
C.3	Comparação: solução analítica vs. numérica para diversos valores de Pe . . .	198
D.1	Sensitividade da transferência de massa gás-líquido.	200
D.2	Sensitividade da transferência de massa líquido-sólido.	202
D.3	Sensitividade da transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido com a temperatura.	202

Resumo

Apresentam-se neste trabalho a modelagem e a simulação de três modelos matemáticos para reator trifásico, aplicados à reação de hidrogenação do o-cresol. Os modelos são unidimensionais e considerados em estado estacionário.

É mostrada a formulação matemática dos modelos, considerando-se as equações que expressam os balanços de massa e de energia para cada um deles. No primeiro modelo o reator é considerado como uma série de tanques de mistura perfeita. No segundo modelo o reator é considerado como tubular com fluxo “empistonado”. No terceiro modelo o reator é considerado como tubular com dispersão axial.

A partir de programas computacionais implementados para a simulação de cada um dos modelos, são mostrados os principais resultados (gráficos e tabelas) os quais indicam a influência dos principais parâmetros sob a performance de cada um deles, permitindo uma comparação entre os três modelos estudados.

Nomenclatura

a – concentração adimensional do hidrogênio

a_g – área interfacial gás-líquido, cm^{-1}

a_p – área interfacial líquido-sólido, cm^{-1}

A – concentração da espécie química A , mol/cm^3 (hidrogênio)

b – concentração adimensional de o-cresol

B – concentração da espécie química B , mol/cm^3 (o-cresol)

C – concentração, mol/cm^3

C_p – capacidade calorífica, $J/g.K$

d – diâmetro, cm

D – difusividade, cm^2/s

D_{eq} – diâmetro equivalente, cm

D_{EL} – coeficiente de dispersão axial da fase líquida, cm^2/s

D_o – diâmetro interno do reator, cm

e – espessura da parede do reator, cm

e – rugosidade de uma superfície, cm

E_a – energia de ativação, J/mol

f – fator característico da geometria da partícula

g – aceleração da gravidade, $980 cm/s^2$

h_e – coeficiente externo de transferência de calor, $J/cm^2.s.K$

h_i – coeficiente interno de transferência de calor, $J/cm^2.s.K$

H_e – constante da lei de Henry, $atm/cm^3.mol$

k – constante da taxa de reação, $mol/g.s$

K – constante de adsorção, cm^3/g

K_L – coeficiente de transferência de massa gás-líquido, cm/s

K_s – coeficiente de transferência de massa líquido-sólido, cm/s

L – comprimento do reator, cm

M – massa molecular

N – número de reatores na série

$Nu = hD_{eq}/\lambda$ – número adimensional de Nusselt

P – pressão, atm

P_c – pressão crítica, bar

Pe_L – número adimensional de Péclet mássico da fase líquida

Pe_H – número adimensional de Péclet térmico da fase líquida

$Pr = C_p\mu/\lambda$ – número adimensional de Prandtl

Q – vazão, cm^3/s

R – constante dos gases, $J/mol.K$

R_A – taxa de reação, $mol/g.s$

$Re = D_{eq}u\rho/\mu$ – número adimensional de Reynolds

R_e – raio externo do reator, cm

R_i – raio interno do reator, cm

R_m – raio médio logarítmico do tubo do reator, cm

S – área superficial, cm^2

T – temperatura, K

T_b – temperatura normal de ebulição, K

T_c – temperatura crítica, K

u – velocidade superficial, cm/s

U – coeficiente global de transferência de calor, $J/cm^2.s.K$

V – volume, cm^3

V_c – volume crítico, cm^3/mol

w – concentração de catalisador, g/cm^3

x – coordenada espacial, cm

X – fração molar

z – coordenada espacial adimensional

Sobrescritos

* – equilíbrio termodinâmico (solubilidade)

Subscritos

A – relativo à espécie A

B – relativo à espécie B

e – grandeza efetiva

g – grandeza na fase gasosa

G – gás

i – índice do reator numa série

k – índice de iteração

l – grandeza na fase líquida

L – líquido

m – grandeza molecular

o – condições iniciais

p – relativo à partícula

R – relativo ao reator

r – relativo ao fluido térmico refrigerante

s – grandeza à superfície do catalisador

2ph – relativo a fluxo bifásico

Letras Gregas

α_{gl} – coeficiente adimensional de transferência de massa gás-líquido

α_{ls} – coeficiente adimensional de transferência de massa líquido-sólido

α_R – constante adimensional da taxa de reação (relativa ao hidrogênio)

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – parâmetros adimensionais do primeiro modelo

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ – parâmetros adimensionais do segundo modelo

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ – parâmetros adimensionais do terceiro modelo

ΔH – calor de reação, J/mol

$\Delta\rho$ – diferença de densidade entre o líquido e o gás, g/cm^3

ϵ_p – porosidade do catalisador

η_c – fator de efetividade do catalisador

θ – temperatura adimensional

λ – condutividade térmica, $J/cm.s.K$

λ_A – constante adimensional de adsorção (hidrogênio)

λ_B – constante adimensional de adsorção (o-cresol)

λ_{EL} – coeficiente de dispersão térmica axial da fase líquida, $J/s.K$

μ – viscosidade, $g/cm.s = Poise$

ν – coeficiente estequiométrico

ρ – massa específica, g/cm^3

σ – tensão superficial, $g.cm^2/s^2$

τ – fator de tortuosidade da partícula

ϕ – módulo de Thiele

Φ – módulo de Thiele Generalizado

ω – fator acêntrico

Capítulo 1

Introdução e Organização da Tese

1.1 Introdução

No decurso das três últimas décadas, sobretudo, a modelagem matemática e a simulação de diversos processos da indústria química transformou-se em um importante instrumento para o engenheiro que deve se ocupar com o projeto, o controle, a análise e a otimização dos mais variados processos químicos.

Com um modelo matemático que consiga descrever adequadamente um dado processo é possível visualizar-se o seu comportamento, quando sujeito a determinadas alterações em suas variáveis, permitindo assim, a tomada de decisões mais rápidas, de modo que se assegure a permanência das variáveis mais importantes (de maior influência para o processo considerado) em condições tais que garantam a otimidade do processo, como também a segurança da operação.

O grande desenvolvimento da modelagem matemática de processos não seria possível sem a sofisticação simultânea das ferramentas computacionais (surgimento sucessivo de software e hardware cada vez mais potentes).

A grande capacidade de processamento dos computadores atuais muitas vezes favorece a sofisticação do modelo matemático escolhido para representar um dado processo, numa tentativa de abarcar todos os fenômenos que lhe são relacionados. No entanto, quanto maior tal sofisticação, maior é o número de parâmetros requeridos para a resolução numérico-matemática das equações que descrevem o modelo, o que nem sempre se encontra disponível na prática.

Muitas vezes, um modelo mais simplificado de um dado processo, onde se consideram apenas os fenômenos de maior relevância e incorporam-se somente parâmetros cujos valores são conhecidos com razoável precisão, pode ser muito mais realístico e esclarecedor acerca do seu comportamento, quando comparado a um modelo altamente sofisticado, no qual se apresentam parâmetros de que não se dispõe, por vezes, nem mesmo de previsões confiáveis.

Na modelagem matemática de processos químicos deve-se seguir como diretriz básica um compromisso ponderado entre o grau de sofisticação do modelo matemático escolhido para representar o processo e a precisão dos dados disponíveis para a sua resolução (Hoffman, 1979).

Muitas vezes o aumento da sofisticação do modelo apenas acarreta um maior tempo de computação, sem que haja uma nítida diferenciação nos resultados finais, quando comparados com aqueles obtidos por um modelo mais simples. Na aplicação de modelos para o controle de processos esse aspecto é de crucial importância, porque os modelos precisam ser resolvidos em um curto intervalo de tempo (tempo real).

1.2 Organização da Tese

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento, a implementação computacional e a análise de modelos matemáticos determinísticos para a representação dos fenômenos mais importantes que ocorrem nos reatores trifásicos.

Tais sistemas são assim denominados por apresentarem no meio reacional mais de duas fases; no caso: sólido, líquido e gás. Ocorre, portanto, uma distinção nítida entre tais sistemas e os reatores gás-sólido heterogêneos (reatores de leito fixo, por exemplo). Na indústria química, petroquímica e correlatas são muito comuns os reatores trifásicos, caracterizando-se a presença de uma fase sólida, uma líquida e uma gasosa interagentes.

Como caso-estudo considera-se a reação de hidrogenação do o-cresol, sendo que os modelos, os procedimentos e as análises desenvolvidos são, evidentemente, de aplicação geral.

Este trabalho também serviu como base no desenvolvimento de um modelo matemático para um reator de hidrogenação industrial, em conjunto com a RHODIA-Paulínia (Grupo Rhône-Poulenc). Os procedimentos empregados encontram-se descritos num relatório separado intitulado "MODELAGEM MATEMÁTICA REATOR CHL".

No segundo capítulo desta dissertação é apresentada uma caracterização sucinta dos reatores trifásicos, juntamente com uma apreciação dos trabalhos sobre modelagem e simulação de reatores trifásicos constantes na literatura, e considerados mais relevantes para o contexto

deste trabalho.

No terceiro capítulo descrevem-se os três modelos matemáticos desenvolvidos, por meio da formulação das equações que expressam os balanços de massa e de energia. São também apresentados alguns conceitos que surgem na modelagem matemática de reatores catalíticos, como por exemplo, o cálculo do fator de efetividade catalítico, a estimativa dos coeficientes de transferência de massa e de calor e a derivação de uma expressão para a cinética intrínseca da reação.

No quarto capítulo são mostrados os resultados obtidos através de simulações computacionais dos três modelos matemáticos desenvolvidos para representar o processo de hidrogenação catalítica do o-cresol. É feita uma análise da influência dos principais parâmetros sobre a performance de cada um dos modelos, buscando-se, também, evidenciar as semelhanças e diferenças nos seus resultados.

No último capítulo da dissertação apresentam-se as principais conclusões frutíferas do estudo desenvolvido, e discutem-se algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos posteriores.

Nas seções finais são apresentados apêndices que descrevem a metodologia seguida no cálculo preditivo de propriedades físicas das espécies reagentes e alguns tópicos relacionados com o trabalho desenvolvido.

Capítulo 2

Reatores Trifásicos

2.1 Introdução

Nesta parte do trabalho é feita uma caracterização dos reatores trifásicos, do ponto de vista da sua utilização nos processos da indústria química e da modelagem matemática dos processos trifásicos.

De início são focalizados alguns aspectos relacionados com a utilização dos reatores trifásicos: os tipos comumente encontrados nos processos químicos industriais, suas vantagens e desvantagens frente aos tipos convencionais de reatores (tais como os reatores de leito fixo) e os fenômenos fundamentais que ocorrem em sistemas trifásicos.

Na parte final deste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica dos principais trabalhos existentes na literatura, relacionados com a modelagem matemática de reatores trifásicos contínuos.

2.2 Utilização dos Reatores Trifásicos

Os reatores trifásicos estão presentes em muitos processos das indústrias petroquímica, bi-química e correlatas, havendo uma tendência atual em preferi-los em comparação com os tipos mais convencionais (principalmente na indústria química).

Os reatores trifásicos se caracterizam pela presença de pelo menos três fases, que são: uma sólida, uma líquida e uma gasosa. Estas três fases distintas interagem de forma complexa,

fazendo-se necessário um melhor controle das condições reacionais, visando à obtenção de um dado grau de performance estabelecido. Tais condições de otimizabilidade podem ser encontradas através da simulação via modelagem matemática.

Importa realçar o fato de que o sucesso na modelagem de um reator trifásico está intrinsecamente ligado ao tratamento adequado dos fenômenos de transferência de calor e massa, juntamente com a própria cinética da reação química envolvida.

Gianetto e Silveston (1986) fornecem um retrospecto da utilização de reatores multifásicos a partir das primeiras décadas do século XX. Algumas aplicações remontam a tempos anteriores ao desenvolvimento da ciência da Engenharia Química como disciplina distinta, citando por exemplo, o tratamento de resíduos.

Alguns processos importantes na indústria química são: Síntese do Butadieno a partir do acetileno (Processo Reppe, comercializado na Alemanha, na década de 40); Hidrogenação de óleos vegetais em reatores de lama (importante processo comercial da indústria de alimentos desde a década de 10); Hidrotratamento de óleos lubrificantes (década de 50); Processo de Hidrodessulfuração (década de 60).

Ramachandran e Chaudhari (1979) destacam algumas aplicações mais recentes dos reatores trifásicos onde dois gases reagem na presença de um catalisador disperso num meio líquido inerte. São aplicações tais como: Remoção de gases poluentes (SO_2 , H_2S) por oxidação numa lama contendo carbono como catalisador; Síntese de hidrocarbonetos a partir da reação de CO e H_2 (Síntese de Fischer-Tropsch) em um reator de lama na presença de uma suspensão catalítica; Hidrogenação de acetileno; Oxidação de etileno a óxido de etileno.

A síntese de Fischer-Tropsch efetuada em reatores na forma de lama (slurry) vem sendo bastante estudada, e alguns trabalhos da literatura apontam algumas vantagens dessa forma de operação comparada ao processo convencional na fase vapor.

Os reatores catalíticos trifásicos vêm sendo utilizados em alguns processos industriais recentes, e suas aplicações vêm ganhando importância crescente nos últimos anos, sobretudo nas indústrias alimentícia e petroquímica. Ainda vale a pena lembrar, a aplicação de reatores trifásicos na forma de reator-absorvedor para remoção de poluentes, o que amplia sobremaneira sua importância, uma vez que permite relacioná-los ao que se pode chamar de “indústria ambiental”, nascida da constatação de que a natureza vem sendo fortemente agredida e da percepção de que se faz necessária a implementação de procedimentos na indústria química que garantam o tão propalado desenvolvimento sustentável. Nota-se, assim, que os reatores trifásicos têm um grande potencial em aplicações de controle ambiental, área que vem demandando esforço das pessoas envolvidas com a ciência da Engenharia Química.

Segundo Gianetto e Silveston (1986) é muito difícil traçar uma história precisa do desen-

volvimento das pesquisas acerca destes tipos de reatores. Eles citam a afirmação feita por Shaw (1979) de que os problemas envolvendo reatores multifásicos constituem, atualmente, um dos tópicos mais pesquisados na engenharia dos reatores químicos.

Estudos envolvendo reatores trifásicos têm sido conduzidos por importantes grupos de pesquisa, tanto em universidades, como também no ambiente de importantes companhias industriais. Desde a década de 80, o número de trabalhos publicados é bastante significativo.

2.3 Reatores Trifásicos: Conceitos Básicos

Um reator trifásico é um sistema no qual uma fase gasosa e uma fase líquida são contactadas com um catalisador na fase sólida, de modo que três fases estão presentes. Em muitas aplicações, a reação se dá entre o gás dissolvido e um reagente na fase líquida, na presença do catalisador sólido. Em outros casos o líquido funciona como um meio inerte, e a reação ocorre na superfície do sólido, entre os gases dissolvidos (Ramachandran e Chaudhari, 1983).

A análise teórica e o projeto de reatores trifásicos é um empreendimento bastante complicado, uma vez que vários fatores, muitas vezes, têm de ser considerados. São eles:

- Problemas de transferência de massa e calor;
- Difusão interna dos reagentes nas partículas de catalisador sólido;
- Não-linearidades envolvidas na cinética da reação;
- Problemas de mistura das diversas fases em contato;
- Molhamento parcial das partículas de catalisador em determinados sistemas;
- Características de escoamento dependentes do projeto e modo de operação do reator.

Nos anos 70 ocorreram avanços consideráveis na compreensão dos aspectos básicos dos sistemas trifásicos, os quais apontam para o desenvolvimento de procedimentos mais racionais para o projeto de tais sistemas. Estas informações acham-se espalhadas pela literatura especializada.

2.4 Tipos de Reatores Trifásicos

Ramachandran e Chaudhari (1983) e Gianetto e Silveston (1986) descrevem os principais tipos de reatores trifásicos, indicando os principais aspectos relacionados com a operação de tais sistemas; e também indicam onde um dado tipo encontra melhor aplicação, no que diz respeito à adequação para determinadas reações industriais. Todos estes autores classificam os reatores trifásicos em duas categorias principais:

- Reatores onde o catalisador sólido está suspenso e em movimento;
- Reatores com leito fixo de catalisador sólido.

Uma descrição sucinta dos principais tipos de reatores trifásicos é dada a seguir. Detalhes adicionais podem ser encontrados em Gianetto e Silveston (1986).

- Reatores com Sólidos em Movimento

- Reator de Lama Agitado – Constitui o tipo encontrado com mais frequência na prática industrial. É utilizado, por exemplo, em processos de hidrogenação, halogenação e oxidação, sendo também empregado largamente nos processos bioquímicos. Pode ser operado em batelada ou continuamente. Partículas sólidas de cerca de 0.1 mm de diâmetro com concentrações na ordem de gramas/litro são mantidas em suspensão na fase líquida por meio de agitação mecânica ou simplesmente pelo borbulhamento de gás. Este tipo de reator é caracterizado por uma baixa razão comprimento/diâmetro. Na Figura 2.1 representa-se esquematicamente um reator de lama mecanicamente agitado.
- Reator Coluna de Bolhas e Lama (Bubble Column Slurry Reactor) – Neste tipo de reator as partículas do sólido são suspensas por turbulência induzida, causada pela elevação das bolhas do gás, o qual é alimentado no fundo do reator. A mistura neste tipo de reator é menos intensa, comparando-se com os reatores mecanicamente agitados, e a razão comprimento/diâmetro é bem maior. A Figura 2.2 representa esquematicamente um reator coluna de bolhas e lama.
- Reator Trifásico de Leito Fluidizado (Fluidized Slurry Reactor) – Neste tipo de reator as partículas sólidas são suspensas devido ao movimento ascendente de ambas as fases. O tamanho das partículas é bem maior comparado ao do tipo coluna de bolhas, de modo a permitir uma velocidade razoável do líquido. A velocidade de ascensão do líquido deve ser menor que a velocidade de sedimentação (terminal) das partículas, a fim de evitar o arraste destas para fora do reator (no entanto, essa situação pode ser mantida, ocasionalmente, caso se deseje uma remoção parcial

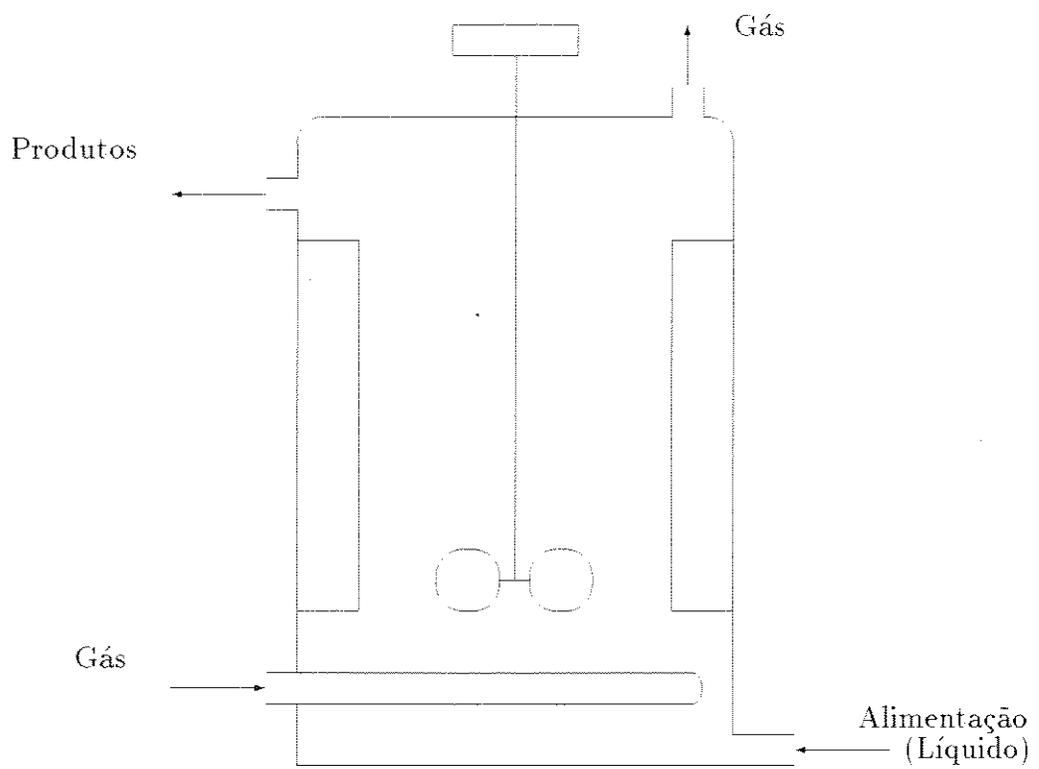


Figura 2.1: Reator de lama mecanicamente agitado.

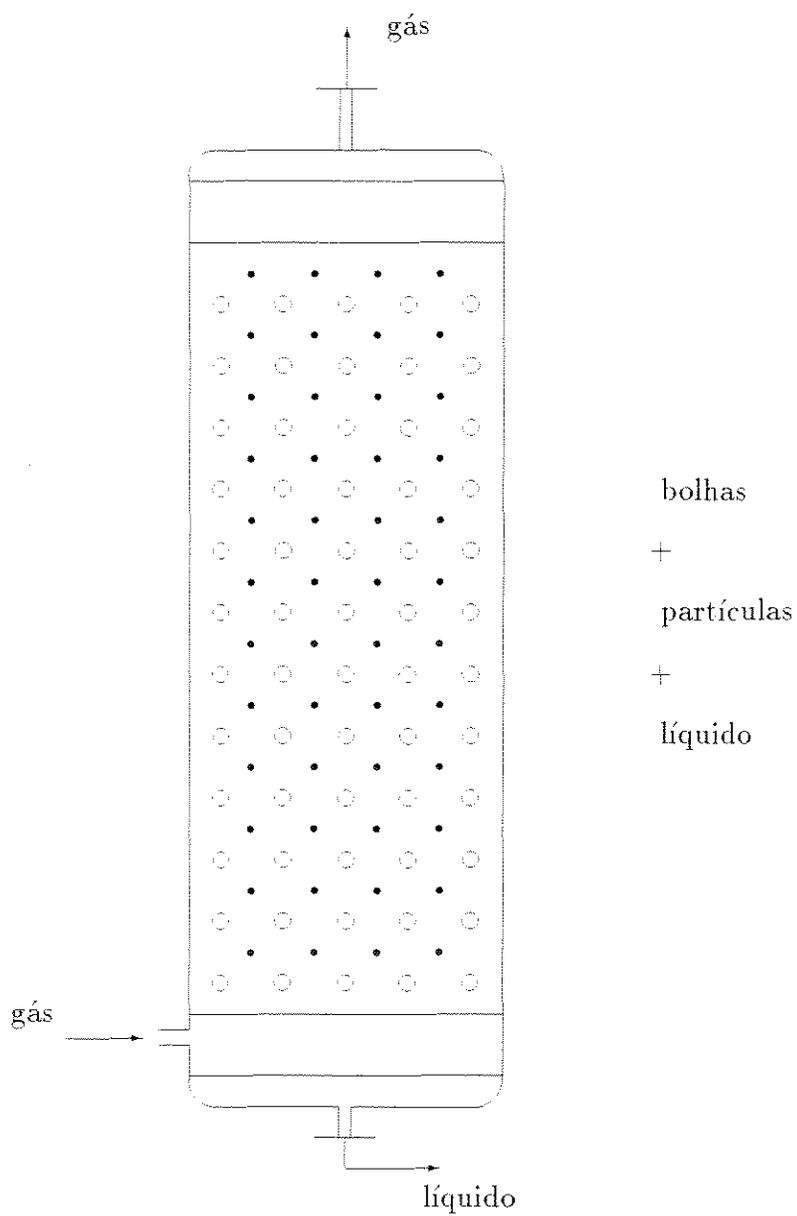


Figura 2.2: Reator coluna de bolhas e lama.

do catalisador quando este precisa ser regenerado frequentemente). Estes reatores são caracterizados por uma maior razão comprimento/diâmetro comparando-se àquela encontrada nos reatores agitados mecanicamente. A Figura 2.3 representa esquematicamente um reator de leito fluidizado trifásico.

- Reatores com Sólido Estacionário

- Reator de Leito Fixo Submerso com Borbulhamento de Gás – Num reator deste tipo o gás move-se para cima na forma de bolhas discretas, através de um leito fixo de partículas cheio de líquido. O diâmetro das partículas sólidas varia em geral de 1 a 5 *mm*, sendo consideravelmente maior que os tamanhos encontrados nos reatores onde há movimentação do sólido. Estes reatores são sempre operados continuamente, e são empregados preferencialmente quando se deseja um bom molhamento do catalisador, garantindo-se alta eficiência da reação, seletividade e estabilidade térmica; possíveis de serem alcançados quando a difusão intrapartícula não é processo significativamente importante. A Figura 2.4 representa esquematicamente um reator de leito fixo submerso.
- Reator em Leito Gotejante (Trickle Bed Reactor) – Neste tipo de reator as fases gasosa e líquida fluem descendentemente através de um leito estacionário de partículas de catalisador. A fase líquida flui na forma de filme. A velocidade superficial do gás é da ordem de 0.1 a 0.3 *m/s*; baixa o suficiente para que não haja interações mecânicas entre o gás e o líquido. A velocidade do líquido é bem menor (1 a 8×10^{-3} *m/s*) precisando, contudo, ser suficiente para o molhamento externo das partículas de catalisador. Há uma tendência recente para a adoção de velocidades mais altas das fases fluidas, o que proporciona melhor molhamento do sólido e mais altos coeficientes de transferência de massa entre o meio reagente e a partícula. A Figura 2.5 representa esquematicamente um reator em leito gotejante.

2.4.1 Comparação entre Reatores com Partículas Estacionárias e com Partículas em movimento

Ramachandran e Chaudhari (1983) fornecem uma comparação destas duas categorias principais de reatores trifásicos, abordando aspectos ligados à taxa global de reação, transferência de calor e massa e manipulação do catalisador.

Devido à natureza altamente heterogênea de um sistema trifásico, um grande número de passos devem ser completados antes que as espécies reagentes possam ser convertidas em produtos. Os principais passos envolvidos são: transferência de massa do gás para o líquido, transferência de massa do líquido para a superfície do catalisador, e difusão dentro dos poros

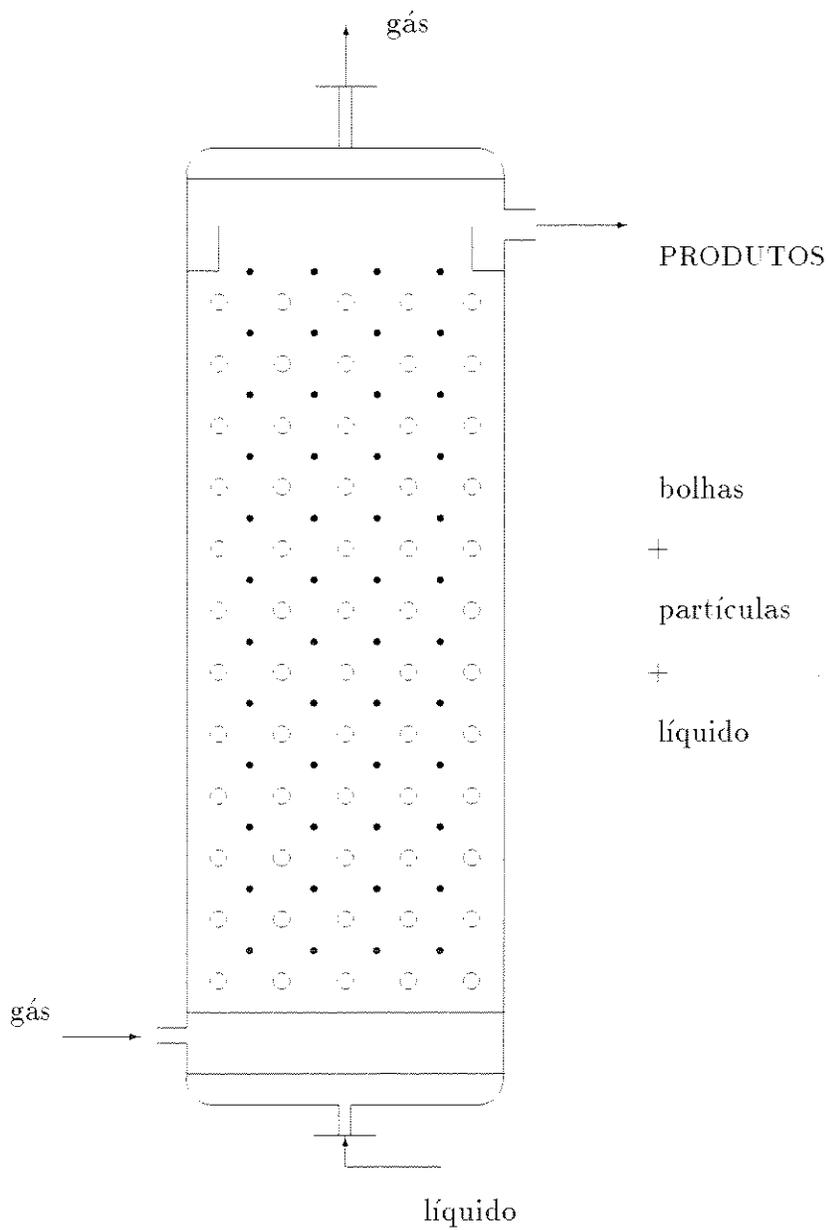


Figura 2.3: Reator de leito fluidizado trifásico.

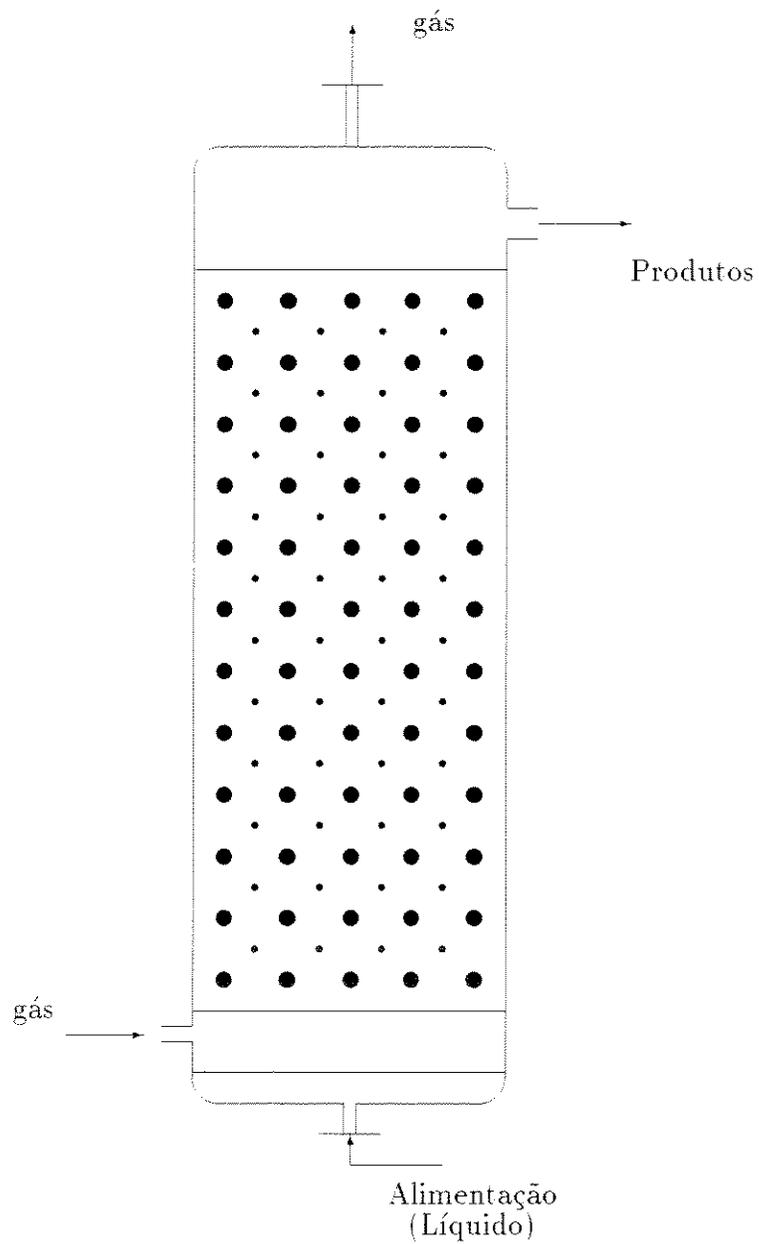


Figura 2.4: Reator de leito fixo submerso.

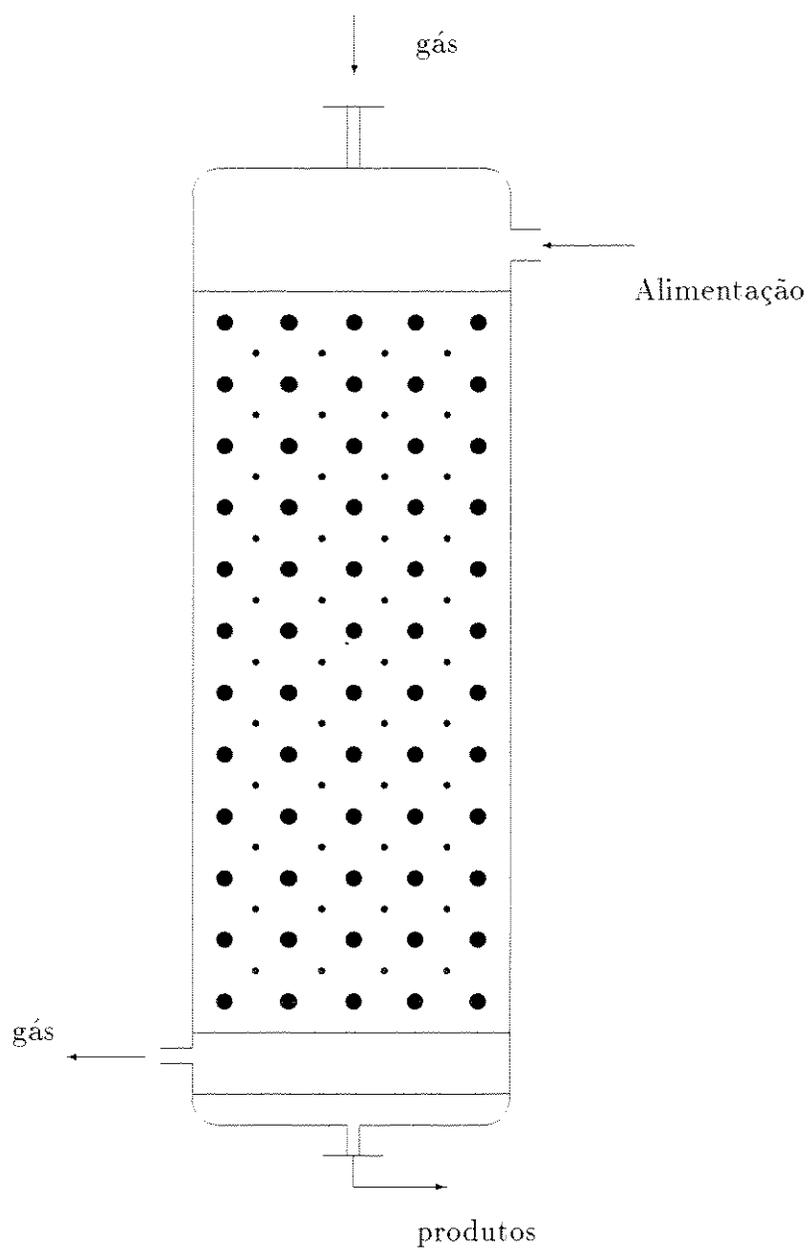


Figura 2.5: Reator em leito gotejante.

de catalisador acompanhada pela reação química. Invariavelmente, a taxa global de reação em reatores trifásicos é limitada por estes fatores.

As taxas dos processos de transferência de massa (especialmente quando a difusão intrapartícula é considerada) são comumente mais rápidas em reatores de lama que em reatores de leito fixo. Isto ocorre porque pequenas partículas podem ser usadas em reatores de lama, o que garante taxas de difusão líquido-sólido e de difusão intrapartícula mais altas, conduzindo a uma utilização mais efetiva do catalisador.

A carga de catalisador (quantidade por unidade de volume do reator) é, no entanto, menor em sistemas de lama. Como a taxa de reação é também proporcional à carga de catalisador, a taxa de reação por unidade de volume do reator é maior em reatores de leito estacionário.

Além da transferência de massa, a taxa de reação é também influenciada pela maneira como as fases gasosa e líquida são contactadas. São possíveis duas situações extremas: fluxo empistonado (plug-flow) e mistura perfeita (backmixing). Em fluxo empistonado a concentração de um reagente decresce monotonicamente da entrada para a saída do reator, enquanto num reator de mistura perfeita a concentração é a mesma através de todo o reator e igual à de saída. Nota-se que mistura perfeita geralmente diminui a performance do reator.

Em um reator de lama a fase líquida é geralmente bem misturada, ao passo que, em um reator com leito fixo, o comportamento do fluxo de líquido aproxima-se do modelo empistonado. Assim, se se deseja uma alta conversão do reagente líquido, deve-se dar preferência à operação com leito fixos ao invés dos reatores de lama.

Tabelas indicando vantagens e desvantagens destas duas classes de reatores trifásicos, bem como critérios que permitem a escolha de um dado tipo de operação para os reatores de leito fixo, podem ser encontrados na literatura (Gianetto e Silveston, 1986).

No que diz respeito à transferência de calor, nota-se que esta é mais eficiente em reatores de lama que em reatores com leito fixo, de modo que o controle de temperatura é mais fácil nos primeiros. Isto conduz a temperaturas uniformes nas partículas de catalisador, o que elimina a formação de pontos quentes ("hot spots"). O alto "holdup" de líquido em reatores de lama também facilita o melhor controle da temperatura, graças à alta capacidade calorífica da fase líquida (Ramachandran e Chaudhari, 1983).

A separação do catalisador apresenta dificuldades na operação contínua de reatores de lama, sobretudo devido aos problemas de filtração, ao passo que em reatores de leito fixo este problema não é encontrado. No entanto, a manipulação do catalisador é mais fácil em reatores de lama, comparando-se aos de leito fixo, devido ao estado suspenso das partículas. Para processos onde remoção frequente e substituição do catalisador devem ser efetuadas

os reatores com leito fixo são inadequados, pois a substituição do catalisador normalmente requer o interrompimento e a desmontagem do reator (Ramachandran e Chaudhari, 1983).

2.4.2 Vantagens e Desvantagens dos Reatores Trifásicos

Em alguns processos da Engenharia Química torna-se impossível a operação em fase homogênea, o que ocorre devido à impossibilidade de elevar-se a temperatura num nível tal a manter todas as substâncias na fase gasosa ou elevar-se a pressão de modo a mantê-los na fase líquida, ou ainda quando se deseja facilitar a manipulação do catalisador. É exatamente nestes casos que surgem os sistemas trifásicos.

Nos processos da indústria química, em geral, temperaturas baixas são desejáveis, havendo mesmo uma forte tendência no desenvolvimento de processos cujas temperaturas e pressões sejam as mais baixas possíveis.

Dentro destas diretrizes pode-se incluir a utilização dos reatores trifásicos, aos quais são apontadas as seguintes vantagens:

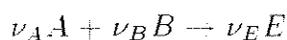
1. Economia de energia (por operarem em mais baixas temperaturas);
2. Prevenção de perda de reagentes e/ou produtos termossensíveis;
3. Prevenção de perda de catalisador e/ou suporte (sobretudo no que diz respeito aos sistemas em que ocorrem reações enzimáticas);
4. Melhor seletividade, devido à eliminação de reações laterais pela ação dissolvente do líquido e pela ocorrência de temperaturas mais baixas;
5. Alta efetividade catalítica, pois é possível trabalhar com partículas de dimensões reduzidas;
6. Melhor controle de temperatura (com a eliminação de pontos quentes), devido às maiores condutividade térmica e capacidade calorífica do líquido;
7. Flexibilidade de “design”, permitindo maior liberdade na escolha das formas geométricas dos equipamentos e dos parâmetros de operação.

Como principais desvantagens dos reatores trifásicos são apontados o aumento da resistência à transferência de massa (devido sobretudo à baixa difusividade em líquidos), o decréscimo da taxa de reação química (porque temperaturas menores são utilizadas) e também as baixas solubilidades em líquidos.

2.5 Fenômenos Fundamentais em Reatores Trifásicos

Um reator trifásico é um sistema altamente heterogêneo, uma vez que os reagentes são alimentados em diferentes fases. Portanto, um sistema deste tipo caracteriza-se por um certo número de passos envolvendo transferência de calor e massa, os quais podem afetar seriamente o comportamento e a performance do reator.

Nos reatores trifásicos comumente encontrados na prática a reação que ocorre pode ser representada pelo seguinte esquema:



As espécies reagentes A estão presentes na fase gasosa, enquanto as espécies B estão presentes na fase líquida, sendo que a reação tem lugar à superfície do catalisador sólido. Na equação, ν_A , ν_B e ν_E representam os coeficientes estequiométricos das respectivas espécies químicas envolvidas na reação.

Pode ocorrer, em alguns casos, que ambos os reagentes (A e B) estejam presentes na fase gasosa (o que é o caso, por exemplo, da síntese de metanol pelo processo Fischer-Tropsch e da oxidação de dióxido de enxofre em um meio aquoso com um catalisador de carbono ativado).

Os passos que ocorrem antes que as espécies presentes na fase gasosa possam ser convertidas em produtos sobre os sítios ativos do catalisador são os seguintes (Ramachandran e Chaudhari, 1983):

1. Transporte de A da fase gasosa para a interface gás-líquido;
2. Transporte de A da interface gás-líquido para o líquido;
3. Transporte de A e B do líquido para a superfície do catalisador;
4. Difusão interna dos reagentes nos poros do catalisador;
5. Adsorção dos reagentes sobre os sítios ativos do catalisador;
6. Reação das espécies adsorvidas com formação dos produtos.

A Figura 2.6 representa um esquema com os gradientes de concentração em um sistema trifásico.

No caso de reações reversíveis e de produtos voláteis, devem ser considerados passos adicionais, tais como, dessorção e transporte dos produtos no sentido contrário ao dos reagentes.

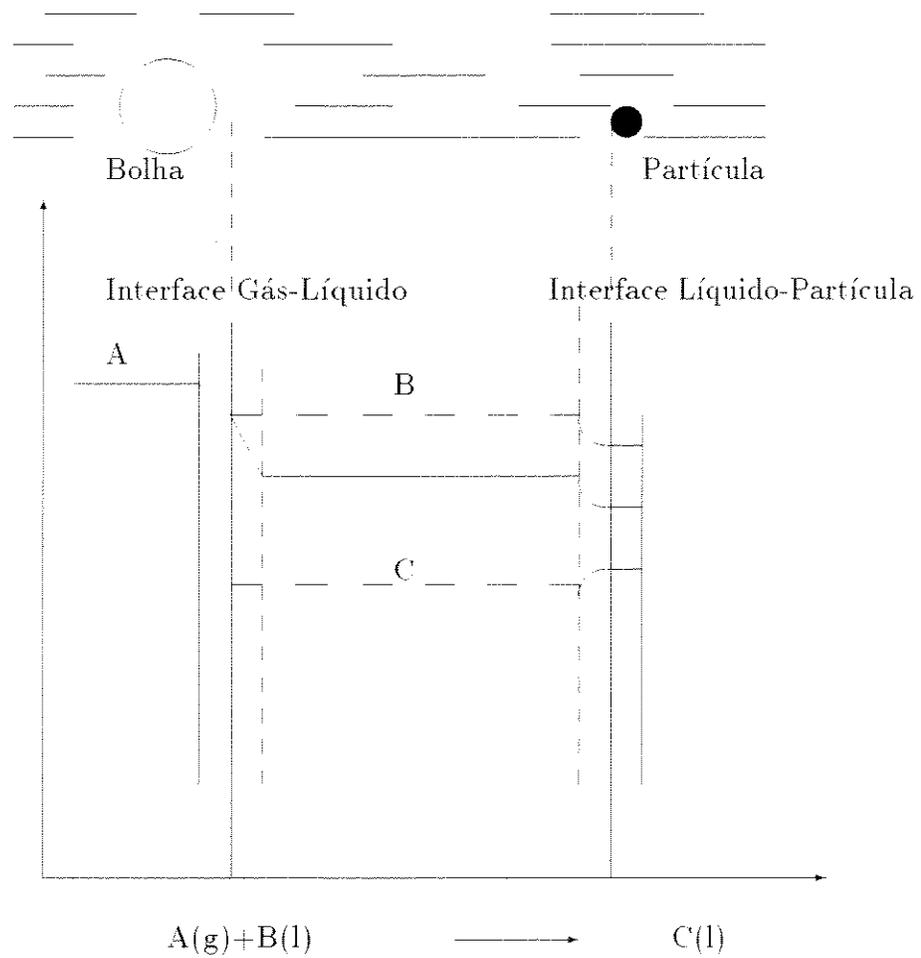


Figura 2.6: Gradientes de concentrações em um sistema trifásico.

Tudo isto pode tornar muito mais complexa a análise completa dos fenômenos que ocorrem em um reator trifásico.

A fim de se estudar a performance de um reator trifásico, faz-se necessária uma análise minuciosa destes processos, bem como, a solução de equações que predigam o efeito da transferência de massa sobre a taxa de reação (Ramachandran e Chaudhari, 1983).

Para que se possa fazer uma estimativa da taxa de reação é necessário o conhecimento da cinética intrínseca da reação, assim como, das taxas de transferência de massa dos reagentes envolvidos.

As solubilidades das espécies gasosas no líquido são parâmetros que têm também uma grande importância na análise de reatores trifásicos. Em geral considera-se a solubilidade do gás no líquido como sendo quantificada pela lei de Henry. Isto significa supor que existe equilíbrio termodinâmico na interface líquido-gás.

A lei de Henry é uma das formas preferidas para expressar a solubilidade de um gás em um líquido. Esta lei estabelece que a solubilidade do gás é proporcional a sua pressão parcial, representando-se como:

$$p_A = HA^* \quad (2.1)$$

Onde: p_A é a pressão parcial do gás sobre o líquido (ou solução) em equilíbrio com a concentração A^* do soluto no líquido, e H é a constante da lei de Henry.

Embora as constantes da lei de Henry sejam meios adequados de se correlacionar os dados de solubilidade para diversos sistemas, deve-se ter em mente que a lei de Henry é uma lei válida para soluções ideais, aplicada apenas a uma faixa de soluções diluídas. A constante da lei de Henry, em geral, depende fortemente da temperatura, aumentando com esta, o que corresponde a um decréscimo da solubilidade do gás.

As taxas de transferência de massa dependem do tipo, geometria, e tamanho do reator, assim como do tamanho das partículas de catalisador e das condições de operação, dentre outras variáveis que influenciam o processo de forma global.

A temperatura e a composição da alimentação afetam a cinética da reação química, enquanto outras variáveis do sistema influenciam os fenômenos de transporte.

Segundo Gianetto e Silveston (1986) é necessária muita habilidade para estimar as concentrações de reagentes e produtos, temperatura e distribuição de catalisador ativo dentro do reator a fim de que possam ser encontrados meios que garantam a otimização tanto da conversão como da seletividade.

O projeto de um reator trifásico requer, de um modo geral, independentemente do tipo de reator em questão, o conhecimento das seguintes condições (Gianetto e Silveston, 1986):

- Regimes de fluxo e hidrodinâmica;
- Queda de pressão ao longo do reator;
- Holdup das fases e áreas interfaciais;
- Resistências à transferência de massa e calor;
- Fenômenos de dispersão e de mistura;
- Distribuição de tempo de residência das fases e fenômenos de agregação.

Entende-se por fenômenos de agregação aqueles associados ao grau de micromistura entre as moléculas das espécies reagentes.

Os fenômenos envolvidos nos sistemas trifásicos são inúmeros e bastante complexos, de modo que a modelagem matemática com base em princípios e equações básicas da engenharia química constitui uma tarefa difícil.

2.6 Modelagem Matemática de Reatores Trifásicos

Grande parte dos trabalhos sobre reatores trifásicos, apresentados na literatura, está relacionada com estudos cinéticos de reações químicas que ocorrem em sistemas trifásicos, em que o principal interesse é o estabelecimento de uma equação para a taxa intrínseca de reação. Podem ser citados os seguintes estudos:

1. Hidrogenação do crotonaldeído, catalisada por $Pd - Al_2O_3$ (Kenney e Sedriks, 1972);
2. Hidrogenação do álcool alílico, catalisada por $Pd - Al_2O_3$ (Ruether e Puri, 1973);
3. Oxidação de soluções aquosas de ácido fórmico, catalisada por $CuO.ZnO$ (Baldi *et al.*, 1974);
4. Hidrogenação de acetona, catalisada por $Ni - Raney$ (Lemcoff e Jameson, 1975);
5. Oxidação de dióxido de enxofre em lamelas de carbono ativado (Komiya e Smith, 1975);

6. Hidrogenação de glucose, catalisada por $Ni - Raney$ (Brahme e Doraiswamy, 1976);
7. Oxidação de soluções aquosas de ácido acético, catalisada por $CuO.ZnO$ (Levec e Smith, 1976);
8. Hidrogenação seletiva de fenilacetileno a estireno, catalisada por $Pd - Al_2O_3$ (Mochizuki e Matsui, 1976);
9. Oxidação de etanol na fase líquida, catalisada por $Pd - Al_2O_3$ (Hsu e Ruether, 1978);
10. Síntese de butenodiol (Kale *et al.*, 1981);
11. Hidrogenação de o-cresol, catalisada por $Ni - SiO_2$ (Hichri *et al.*, 1991)

Outros tipos de estudo sobre reatores trifásicos que aparecem com frequência na literatura estão ligados ao problema da transferência de massa, analisando seu efeito sobre a performance global do reator, visando ao estabelecimento de correlações que permitam uma predição segura dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, dentre os quais podem ser citados:

1. Goto *et al.* (1976): estudo do papel da transferência de massa nos reatores em leito gotejante;
2. Ruether e Puri (1973): estudo dos efeitos da transferência de massa em reações de hidrogenação em reatores de lama;
3. Sylvester *et al.* (1979): estudo dos efeitos da transferência de massa e da reação química na remoção de poluentes em reatores-absorvedores de lama trifásicos;
4. Alper *et al.* (1980): estudo do mecanismo de absorção de gás em reatores de lama catalíticos;
5. Chaudhari e Gholap (1987): estudo da transferência de massa gás-líquido em reatores tipo autoclaves.

No que concerne à modelagem matemática de reatores trifásicos contínuos os modelos existentes são relativamente em pequeno número, quase sempre aplicados a tipos cinéticos de reações mais simples, que permitem, comumente, uma solução analítica. De modo geral são considerados modelos isotérmicos.

Os estudos sobre a modelagem matemática de reatores trifásicos concentram-se sobretudo nos três tipos mais utilizados nos processos industriais, que são: Reatores de lama (slurry

reactors), Reatores em leito gotejante (trickle bed reactors) e Reatores coluna de bolhas e lama (bubble column slurry reactors).

Shah (1979), Rodrigues *et al.* (1981), Ramachandran e Chaudhari (1983) e Gianetto e Silveston (1986) apresentam compilações extensas, onde estão reunidos os principais resultados obtidos por diversos pesquisadores, sobre a modelagem matemática e o projeto de reatores catalíticos trifásicos.

Satterfield (1975) apresenta um importante artigo de revisão (estado da arte), sobre reatores em leito gotejante. É feita uma comparação destes com os demais tipos de reatores trifásicos. Correlações para coeficientes de transferência de massa, estudos hidrodinâmicos, e alguns modelos para projeto e análise são discutidos.

Goto e Smith (1975a,b) apresentam estudos sobre a performance de reatores em leito gotejante, onde se faz uma avaliação dos efeitos de transferência de massa e cinéticos com base em experimentos sobre a oxidação de soluções aquosas de ácido fórmico.

Goto e Smith (1978) fazem um estudo comparativo da performance de reatores em leito gotejante e reatores de lama, utilizando um modelo cinético de primeira ordem para a oxidação de dióxido de enxofre. Consideram-se apenas os balanços de massa, de modo que uma solução analítica é obtida.

Chaudhari e Ramachandran (1980) apresentam uma compilação sucinta dos principais resultados existentes na literatura com relação aos reatores de lama (slurry reactors). É feita uma análise teórica geral da predição de taxas globais dos diversos tipos de cinéticas em reatores de lama, com a incorporação de todos os efeitos de transporte. Algumas das principais correlações que podem ser usadas para a predição dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido são revistas; e por fim é feita uma comparação entre os reatores de lama e demais tipos de reatores trifásicos, apontando-se suas vantagens e desvantagens.

Em artigo recente, Deckwer e Schumpe (1993) apresentam os principais resultados existentes na literatura sobre os reatores coluna de bolhas e lama (bubble column slurry reactors). É feita uma comparação das principais correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa e de mistura (dispersão axial), com recomendações específicas para sua utilização. Os autores mostram um diagrama esquemático onde se relacionam os principais fenômenos que devem ser considerados na modelagem e no projeto de reatores coluna de bolhas e lama.

Com a utilização crescente de reatores trifásicos (processos conduzidos em temperaturas mais baixas) têm surgido alguns trabalhos sobre a modelagem matemática de tais sistemas, onde a preocupação básica é o desenvolvimento de modelos com base em princípios

fundamentais (balanços de massa, energia e momentum).

Uma aproximação que tem sido adotada em alguns casos é a utilização de modelos de células de mistura, em que se visualiza o reator como consistindo de uma série de reatores idealizados, mais facilmente tratáveis, e com a possibilidade da incorporação de maiores complexidades fenomenológicas sem o aumento das dificuldades matemáticas para a solução do modelo.

Ramachandran e Smith (1979) apresentam pela primeira vez um modelo de células de mistura em série para um reator em leito gotejante, mostrando a utilidade desta nova aproximação com a aplicação à oxidação do ácido fórmico. A influência do parâmetro N (número de células) é considerada.

Turner e Mills (1990) apresentam uma comparação entre um modelo de dispersão axial e um modelo de células de mistura, para o projeto e a simulação de um reator coluna de bolhas e lama, aplicados à reação de Fischer-Tropsch.

Torvik e Svendsen (1990) apresentam um modelo matemático para reatores do tipo tanque agitado e do tipo coluna de bolhas, baseado em princípios fundamentais, onde os parâmetros são de natureza fundamental, podendo sempre ser obtidos da literatura geral sobre fluido-dinâmica. Eles apontam, também, a importância da modelagem matemática como passo valioso, pois os modelos mais comuns para os reatores trifásicos usam predominantemente informações de cunho empírico, obtidos a partir de experimentos em escala piloto, o que torna, em princípio, o projeto bastante difícil, com complicações para a realização de ampliações de escala (scale-up).

Poucos modelos consideram o comportamento não-isotérmico dos sistemas trifásicos. Em geral trata-se apenas das equações que expressam os balanços de massa.

Öztürk *et al.* (1988) e Kodra e Levec (1991) apresentam modelos para a síntese de metanol na fase líquida (reator em leito gotejante e reator coluna de bolhas e lama), onde o balanço de energia é levado em conta e o sistema é considerado adiabático.

Turner e Mills (1990) apresentam um modelo não-isotérmico para a reação de Fischer-Tropsch, onde se considera a transferência de calor para a parede dos tubos com uma temperatura de parede constante.

Modelos em que aparece uma equação para um fluido refrigerante não são encontrados na literatura.

2.7 Conclusões

Neste capítulo foi apresentada de uma maneira sucinta uma caracterização dos reatores trifásicos (classificação dos principais tipos existentes, discussão dos fenômenos presentes em tais sistemas e destaque de suas principais vantagens e desvantagens).

Fez-se também uma compilação dos trabalhos mais relevantes sobre a modelagem matemática de reatores trifásicos, e pôde-se notar que, apesar de sua importância, há um número relativamente pequeno de publicações em comparação com as que tratam de reatores do tipo leito fixo (reações gás-sólido), por exemplo.

Tal fato pode ser tribuído às dificuldades na modelagem dos sistemas multifásicos, e também ao fato de que só recentemente suas vantagens parecem ter tido suficiente impacto econômico na prática industrial.

No próximo capítulo será feita a formulação de três modelos matemáticos para representar o processo de hidrogenação do o-cresol (caso-estudo considerado neste trabalho).

Capítulo 3

Modelos Matemáticos

3.1 Introdução

Nesta parte do trabalho são apresentados os modelos desenvolvidos para representar um reator trifásico, aplicados ao processo de hidrogenação do o-cresol. São desenvolvidas as equações fundamentais que descrevem os balanços de massa e de energia para os modelos propostos, para a representação de um Reator Trifásico Contínuo Tubular, que é o tipo de reator considerado neste trabalho.

São desenvolvidos três modelos para representar o processo contínuo de hidrogenação do o-cresol, cada um deles baseado em hipóteses particulares. No primeiro modelo, o reator é modelado através de uma sequência de tanques de mistura perfeita; no segundo, o reator é considerado como tubular sem dispersão axial; e no terceiro, adota-se também um modelo tubular, considerando-se, no entanto, o efeito de dispersão axial. Nos três casos o “holdup” das fases envolvidas é considerado constante.

Juntamente com o desenvolvimento das equações representativas dos três modelos propostos, são também apresentadas as suposições envolvidas na formulação de cada um dos modelos, sendo evidenciadas as hipóteses que são comuns a todos eles e aquelas que são particulares a cada um dos modelos. Apresentam-se, também, alguns conceitos básicos que surgem na modelagem matemática de reatores catalíticos, como é o caso, por exemplo, do cálculo do fator de efetividade, estimativa dos valores dos parâmetros de transferência de massa e da derivação de uma expressão para a cinética intrínseca da reação.

Para cada modelo desenvolvido, é apresentada uma discussão breve acerca do método numérico-matemático utilizado para a sua solução, via implementação de programas com-

putacionais na linguagem FORTRAN.

3.2 Suposições Básicas

A complexidade dos fenômenos que ocorrem em um reator trifásico torna necessária uma investigação detalhada destes, de modo a permitir uma simplificação nas equações a serem resolvidas, eliminando-se para um dado sistema aspectos que são pouco relevantes. Ou seja, faz-se prioritário um levantamento das hipóteses em que se baseia um dado modelo.

No desenvolvimento das equações para os modelos procurou-se considerar os seguintes passos envolvidos na reação:

1. Transferência de massa do hidrogênio da fase gasosa para a fase líquida;
2. Transferência de massa do hidrogênio da fase líquida para a superfície do catalisador;
3. Difusão do hidrogênio dentro da partícula catalítica, juntamente com a reação química.

A consideração da difusão do hidrogênio dentro da partícula associada com a reação química é feita utilizando-se a definição de fator de efetividade catalítica como função do módulo de Thiele Generalizado, sem a formulação de equações explícitas que dêem conta dos gradientes de concentração na partícula (modelo pseudo-homogêneo).

No caso do *o*-cresol, considera-se que para uma dada posição axial não há gradientes de concentração deste componente entre as fases líquida e sólida.

As equações do balanço de massa e de energia foram escritas a partir das suposições que seguem:

1. Alimentação de hidrogênio puro (ou em excesso); o que implica na não-necessidade de uma equação para dar conta de variações da concentração do hidrogênio na fase gasosa. Na realidade, não ocorre variação da concentração do componente gasoso na fase gasosa com o decurso da reação apenas nos casos em que se tem alimentação deste componente puro. No entanto, tal procedimento é em geral adotado quando o componente gasoso é alimentado como uma mistura na qual está presente em grande excesso ou quando a velocidade do gás é muito alta, de modo que a variação de sua concentração na fase gasosa é praticamente desprezível. Nestes casos necessita-se apenas de uma equação que descreva a variação da concentração do componente gasoso na fase líquida.

2. A reação química dentro da partícula é controlada pela difusão do hidrogênio.
3. O líquido e o sólido são tratados como um meio pseudo-homogêneo (slurry).
4. Supõe-se que a suspensão de partículas catalíticas possui uma distribuição homogênea, o que implica na não-necessidade de se considerar uma equação que leve em conta a variação da concentração de catalisador (como ocorre muito comumente na modelagem matemática de reatores coluna de bolha e lama, em que se considera um perfil para a distribuição de catalisador ao longo da coluna).

Supor que o hidrogênio controla a reação corresponde, de certa forma, a negligenciar as possíveis resistências difusionais para o componente líquido, considerando-se um fator de efetividade apenas para o hidrogênio.

Alguns estudos sobre resistências difusionais internas em reações de hidrogenação catalisadas heterogeneamente em solução mostram que algumas vezes se faz necessário considerar fatores de efetividade para ambos os reagentes (hidrogênio e reagente líquido). Ramachandran e Chaudhari (1983) citam os seguintes casos:

1. Oxidação de poluentes orgânicos em sistemas aquosos, onde ocorrem faixas de concentrações muito baixas, tendo-se que B_l (concentração do componente líquido na fase líquida) e A^* (solubilidade do gás no líquido) são de ordens de grandeza comparáveis;
2. Hidrogenação de óleos, onde B_l encontra-se geralmente em excesso em relação a A^* , mas no entanto, D_{eB}/D_{eA} (a razão entre as difusividades) é da ordem de 0.001;
3. Hidrodessulfuração de frações de petróleo, em que a concentração do composto organossulfuroso é comparável à de hidrogênio dissolvido, e também, a razão D_{eB}/D_{eA} é muito pequena.

Ramachandran e Chaudhari (1983) apresentam um critério possível de ser utilizado para supor desprezível gradientes de concentração intraparticulares do componente líquido (B), dado pela seguinte relação:

$$\frac{D_{eB}B_s}{\nu D_{eA}A_s} > 10 \quad (3.1)$$

Como na maioria dos casos a concentração de substrato (reagente líquido) é geralmente bem maior que a concentração de hidrogênio dissolvido, é comum negligenciarem-se resistências externas e internas para o reagente líquido, de modo que sua concentração é a mesma

na fase líquida (bulk), na superfície do catalisador e dentro da partícula (Ruether e Puri, 1973).

Num sistema deste tipo, a fim de se calcular a resistência difusional para o hidrogênio, a concentração do reagente líquido que aparece na expressão da taxa analítica pode ser combinada com as constantes da taxa cinética, permitindo que a efetividade seja expressa unicamente em termos da concentração de hidrogênio. Em outras palavras, o fator de efetividade passa a depender apenas da concentração de hidrogênio. Esta forma de calcular o fator de efetividade para uma dada reação é bastante convencional, ao tratar-se de reações catalíticas trifásicas. Diz-se, então, que a cinética da reação é do tipo pseudo-único componente.

A suposição de que o líquido mais as partículas formam um meio pseudo-homogêneo significa que nas equações do modelo não se incluem os balanços para a partícula, nem para a variação da concentração dentro da partícula (que são corrigidas através do fator de efetividade) nem para a temperatura (pois considera-se uniformidade de temperatura entre as fases do sistema). Assim, a variação da concentração de hidrogênio no interior da partícula é globalizada mediante a consideração de um fator de efetividade.

Para escrever o balanço de energia considera-se a mistura líquido-sólido como constituindo um único fluido pseudo-homogêneo, e quando da formulação do modelo leva-se em conta unicamente a fase lama (slurry), desprezando-se a contribuição da fase gasosa. Esta hipótese simplificadora é bastante razoável, pois a capacidade calorífica e a massa específica da fase gasosa são bem menores quando comparadas às da fase lama (suspensão).

Nos reatores de lama geralmente são desprezíveis os gradientes de temperatura entre a fase gasosa e o catalisador (bem diferentemente do que ocorre em reatores de leito fixo bifásicos). Isto ocorre devido aos altos coeficientes de transferência de calor. Semelhantemente, podem ser considerados desprezíveis os gradientes de temperatura intrapartícula. Verifica-se que mesmo para reações altamente exotérmicas (cerca de 100 kcal/mol) o parâmetro de termicidade da partícula, definido como $A^*(-\Delta H)D_{eA}/(\lambda_e T_s)$, poderá ser menor que 0.01 (Ramachandran e Chaudhari, 1980).

Portanto, no desenvolvimento dos modelos não se consideram gradientes de temperatura entre as três fases presentes no sistema (gás, líquido e sólido), as quais são tratadas como tendo uma mesma temperatura, cuja variação ocorre com o progresso da reação, resultando em um perfil axial de temperatura, da entrada para a saída do reator.

3.2.1 Balanço de Momento

A prática comum na modelagem matemática de reatores químicos consiste em considerar apenas as equações que expressam os balanços de massa e energia.

O princípio de conservação da quantidade de movimento (momento linear) é usado com menos frequência no projeto de reatores. De acordo com Smith (1981) há duas razões principais para isto: a primeira é que as mudanças de pressão dentro de um reator são geralmente bem menos importantes que as mudanças de composição e temperatura; a segunda é que a geometria de vários reatores é tão complicada que até agora o princípio de conservação do momento não pôde ser utilizado na predição detalhada de perfis de velocidade, ainda que tais informações sejam úteis para o projeto, como mostrado, por exemplo, nos trabalhos de McGreavy e Maciel Filho (1988) e Maciel Filho (1989), para reatores multitubulares de leito fixo.

Em muitas situações, o que se faz é utilizar uma correlação empírica específica para um determinado tipo de reator para o cálculo da queda de pressão (como é o caso, por exemplo, da equação de Ergun, comumente utilizada na modelização de reatores de leito fixo). A correlação empírica é resolvida simultaneamente com as demais equações do modelo.

Os modelos desenvolvidos neste trabalho não contemplam o balanço de momento.

3.3 Observações acerca do Cálculo do Fator de Efetividade

Quando a reação química ocorre na superfície dos poros simultaneamente com a difusão nos poros os processos deixam de ser estritamente consecutivos, de modo que ambos os aspectos (reação química e difusão) precisam ser considerados simultaneamente (Froment e Bischoff, 1990).

Paralelamente à reação química ocorrendo nos poros do catalisador deve ser considerada a difusão dos reagentes, o que conduz a equações diferenciais (balanços mássico e/ou térmico) que resolvidas fornecem o perfil de concentração e/ou temperatura dentro da partícula catalítica. Encontram-se na literatura soluções de tais perfis para o caso onde ocorrem reações cuja cinética segue uma lei de primeira ordem, e em geral para partículas de catalisadores com forma esférica, cilíndrica ou plana.

Nos cálculos práticos de engenharia das reações químicas é de grande utilidade o conceito de efetividade, introduzido historicamente por Thiele e Zeldowich, em trabalhos independen-

tes datando do ano de 1939. A definição do Fator de Efetividade é a seguinte:

$$\eta = \frac{R_A}{R_A(s)} \quad (3.2)$$

onde: R_A é a taxa média de reação considerando a resistência difusional e $R_A(s)$ é a taxa de reação considerando as concentrações na superfície externa do catalisador (isto é, desprezando-se as resistências difusionais dentro da partícula).

Outra prática comum é associar-se o fator de efetividade com o Módulo de Thiele ϕ , cuja expressão para uma reação de primeira ordem é relatada como segue:

$$\phi = f \sqrt{\frac{k_1 \rho_p}{D_e}} \quad (3.3)$$

onde: f é um fator dependente da geometria da partícula (razão entre o volume e a área externa da partícula), k_1 é a constante cinética da taxa de reação química (primeira ordem), ρ_p é a densidade da partícula catalítica; D_e é a difusividade efetiva do reagente nos poros do catalisador.

Na literatura encontram-se soluções detalhadas para o caso de cinética de primeira ordem, apresentando-se os clássicos gráficos de η versus ϕ . Um grande valor de ϕ significa um aumento nas resistências difusionais dentro da partícula (isto devido principalmente a um aumento do fator f relacionado com as características geométricas da partícula e/ou a uma diminuição no valor da difusividade efetiva), conduzindo, portanto, a baixos valores do fator de efetividade. Para baixos valores de ϕ o fator de efetividade aproxima-se da unidade, indicando que as resistências à difusão interna são desprezíveis. Com base nestes dois casos limites são apresentadas as chamadas soluções assintóticas para o cálculo do fator de efetividade do catalisador.

3.3.1 Cinéticas não-lineares

A solução analítica da equação que expressa o balanço de massa do reagente difundindo e reagindo dentro da partícula de catalisador é possível apenas quando se tem uma cinética de primeira ordem. Para os casos de cinéticas diferentes e mais complicadas faz-se necessária uma solução numérica.

No entanto, com o intuito de preservar a forma simples da relação entre o módulo de Thiele e o fator de efetividade, em 1965, Bischoff (simultaneamente com outros pesquisadores)

introduziu o conceito de Módulo de Thiele Generalizado, baseado no fato de que $\eta \rightarrow 1$ quando ϕ torna-se pequeno e $\eta \rightarrow \frac{1}{\phi}$ quando ϕ torna-se bem grande.

Na sua forma mais geral o módulo de Thiele generalizado é dado pela seguinte expressão:

$$\Phi = \frac{V}{S} \frac{R_A(s)\rho_p}{\sqrt{2}} \left[\int_{C_s^0}^{C_s^s} D_{eA} R_A(C_s) \rho_p dC_s \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

onde: Φ é o módulo de Thiele generalizado; V e S são o volume e a área superficial externa da partícula catalítica (para uma partícula esférica, por exemplo, $V/S = R_p/3$, com R_p representando o raio da partícula); ρ_p é a densidade da partícula catalítica; $R_A(s)$ é a taxa de reação considerando-se as concentrações na superfície externa do catalisador; D_{eA} é a difusividade efetiva de A (reagente limitante); C_s^s , é a concentração na superfície externa; C_s^0 , é a concentração no centro da partícula (considerada como sendo nula para o caso de reações irreversíveis ou um valor de equilíbrio ao se tratar de reações reversíveis).

O fator de efetividade é calculado através da seguinte expressão:

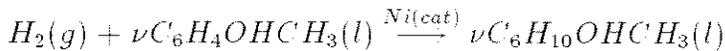
$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left[\coth(3\Phi) - \frac{1}{3\Phi} \right] \quad (3.5)$$

É importante ainda ressaltar o fato de que é bastante utilizado nos estudos sobre reações catalíticas trifásicas o conceito de um “Fator de Efetividade Global”, o qual na sua formulação conceitual incorpora os efeitos internos e externos à transferência de massa. Tal conceituação foi inicialmente proposta por Sylvester et al (1975), considerando-se apenas cinéticas de primeira ordem. Seguidamente, Ramachandran e Chaudhari (1979, 1980) adequaram tal conceituação para o caso de cinéticas não-lineares.

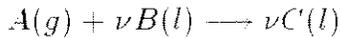
Neste trabalho adota-se a formulação usual acima explanada (Fator de Efetividade Catalítico), que leva em conta apenas as resistências devidas aos processos de transferência intraparticular, sendo as resistências externas computadas quando da formulação das equações do balanço de massa.

3.4 Cinética de hidrogenação do o-Cresol

A reação de hidrogenação do o-Cresol dando como produto o 2-metil-ciclohexanol pode ser escrita da seguinte forma:



ou numa notação simplificada:



onde: A representa o hidrogênio (componente gasoso), B o o-cresol (componente na fase líquida), e C o 2-metil-ciclohexanol (também na fase líquida); ν é o coeficiente estequiométrico para a reação de hidrogenação ($\nu = \frac{1}{3}$ no caso da hidrogenação do o-cresol).

A cinética de hidrogenação do o-cresol catalisada por Ni/SiO_2 foi estudada por Hichri *et al.* (1991).

Nos estudos experimentais estes autores procederam da seguinte maneira: assegurando-se antes de que os critérios para que se pudessem considerar resistências externas e internas desprezíveis eram satisfeitos, foram realizados ensaios para estudar a influência da concentração de hidrogênio (mantendo-se a concentração inicial de o-cresol constante) para três temperaturas diferentes ($T = 393, 403, 413 \text{ K}$). A fim de eliminar os possíveis efeitos de inibição dos produtos da reação, a taxa de reação inicial foi obtida por diferenciação numérica das curvas de concentração de o-cresol no líquido *versus* tempo, para o tempo zero ($t = 0$). Fez-se o mesmo estudo em relação à concentração de o-cresol em pressões parciais iniciais de hidrogênio constantes, para as mesmas temperaturas.

Analisando um certo número de modelos possíveis para representar a cinética de hidrogenação do o-cresol, para os propósitos de modelagem os autores adotam um modelo de reação onde o hidrogênio e o o-cresol são adsorvidos sobre sítios catalíticos diferentes, sem dissociação do hidrogênio, e onde a reação entre as espécies adsorvidas é o passo limitante da reação. Tal modelo conduz à seguinte equação para a taxa cinética da reação:

$$R_A = k \frac{K_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A)(1 + K_B C_B)} \quad (3.6)$$

onde:

R_A	taxa de reação, ($kmol/kg\text{-cat}\cdot s$)
k	constante da taxa de reação, ($kmol/kg\cdot s$)
K_A, K_B	constantes de adsorção, (m^3/kg)
C_A	concentração de hidrogênio, $kmol/m^3$
C_B	concentração de o-cresol, $kmol/m^3$

A variação das constantes cinéticas e de adsorção com a temperatura (expressas nas

unidades acima) é relatada pelas seguintes expressões:

$$k = 5.46 \times 10^5 \exp(-82220/RT) \quad (3.7)$$

$$K_A = 10.55 \exp(5003/RT) \quad (3.8)$$

$$K_B = 7.54 \times 10^{-3} \exp(16325/RT) \quad (3.9)$$

Os autores destacam uma boa concordância do valor obtido para a energia de ativação ($E_a = 82.2 \text{ kJ/mol}$) com valores referenciados na literatura para a mesma reação de hidrogenação.

As expressões obtidas por Hichri *et al.* (1991) foram adotadas como equações das taxas requeridas para a modelagem matemática desenvolvida neste trabalho. A única alteração foi no sentido de transformá-las para unidades CGS (bastante usual na literatura que trata da modelagem de reatores trifásicos). Deste modo as constantes passam a ser dadas por:

$$k = 5.46 \times 10^5 \exp(-82220/RT) \quad (3.10)$$

$$K_A = 1.055 \times 10^4 \exp(5003/RT) \quad (3.11)$$

$$K_B = 7.54 \exp(16325/RT) \quad (3.12)$$

3.5 Correlações para o Cálculo dos Coeficientes de Transferência de massa

O estudo de reatores de lama (slurry reactors) requer a determinação de vários coeficientes de transporte, pois, para que se complete a reação, é necessário que se dê a transferência do gás da fase gasosa para a fase líquida e desta para a superfície do catalisador. Para o caso de gás puro ou com solubilidade razoável (no caso de misturas), estudos mostram que não é necessário considerar resistência à transferência no lado do gás.

A maioria das correlações utilizadas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa gás-líquido são baseadas em dados experimentais obtidos a partir de sistemas sem sólidos presentes (gás-líquido). Como nos sistemas “slurry” (reatores de lama) uma fase sólida sempre está presente, tem-se uma incerteza na influência desta sobre o coeficiente de transferência de massa. Há estudos que verificam a influência da presença de sólidos para certas faixas de carga de catalisador utilizadas. No entanto, a maioria das informações existente na literatura mostram que o valor do coeficiente de transferência de massa gás-líquido é praticamente inafetado pela presença de partículas sólidas (Ramachandran e Chaudhari, 1980).

Neste trabalho, para a predição dos coeficientes de transferência de massa, utilizam-se as correlações referenciadas por Sylvester *et al.* (1979) e Froment e Bischoff (1990), as quais estão relatadas a seguir.

1. Transferência de Massa Gás-Líquido (aproximada como sendo o coeficiente de transferência de massa do lado do líquido, $K_L \cong k_L$)

- Cálculo de K_L :

$$K_L = 0.42 \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{D \rho_L}{\mu_L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

- Cálculo de a_g :

$$a_g = 2u_G \left(\frac{\rho_L g}{\sigma_L} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{-\frac{1}{4}} \quad (3.14)$$

2. Transferência de Massa Líquido-Sólido

- Cálculo de K_s :

$$K_s = \left(\frac{\Delta \rho \mu_L g}{\rho_L^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (3.15)$$

- Cálculo de a_p (para partículas esféricas):

$$a_p = \frac{6w}{\rho_p d_p} \quad (3.16)$$

Para as equações acima tem-se a seguinte nomenclatura:

K_L	coeficiente de transferência de massa gás-líquido (cm/s)
a_g	área interfacial gás-líquido (cm^{-1})
K_s	coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (cm/s)
a_p	área interfacial líquido-sólido (cm^{-1})
$\Delta\rho$	diferença de densidade entre o líquido e o gás ($\rho_L - \rho_G$) (g/cm^3)
μ_L	viscosidade do líquido ($dyn.s/cm^2 = Poise$)
g	aceleração da gravidade ($980 cm/s^2$)
σ_L	tensão superficial do líquido (dyn/cm)
D	difusividade do gás no líquido (cm^2/s)
u_G	velocidade superficial do gás (cm/s)
d_p	diâmetro da partícula de catalisador (cm)
w	massa de catalisador por volume de lama (g/cm^3)
ρ_p	densidade das partículas catalíticas (g/cm^3)

Como pode ser visto a partir da equação para o cálculo da área interfacial gás-líquido (a_g), a velocidade da fase gasosa (u_G) é uma variável importante, podendo ser afetada ao longo do reator pelo consumo do componente gasoso. Neste trabalho, considera-se que a alimentação de hidrogênio se dá em grande excesso estequiométrico, de modo que a variação deste componente pode ser negligenciada.

3.6 Correlações para o Cálculo dos Coeficientes de Transferência de Calor

Informações sobre os parâmetros de transferência de calor para reatores trifásicos são bastante limitadas. As correlações apresentadas na literatura são relacionadas, sobretudo, com reatores em leito gotejante e reatores coluna de bolhas e lama.

Algumas reações exotérmicas requerem a incorporação de um sistema eficiente para a remoção do calor do sistema (gerado pela reação química), de modo que para o projeto torna-se necessário o conhecimento do coeficiente de transferência de calor. O calor gerado por reação química pode ser removido através de tubos dentro do reator ou através das paredes do reator. O calor pode também ser removido por ebulição de um solvente (ou de um reagente), e neste caso seu ponto de ebulição é próximo da temperatura que se deseja (Ramachandran e Chaudhari, 1983).

Nos modelos tubulares (neste trabalho) considera-se que a mistura reagente troca calor com um fluido térmico numa configuração geométrica idêntica a um trocador de calor tubular. A mistura reagente flui através do tubo interno em co-corrente com o fluido térmico no tubo exterior. No caso do modelo Série de Tanques Agitados, consideram-se jaquetas de

refrigeração.

Na modelagem matemática de reatores químicos, a transferência de calor é tratada através da utilização de um coeficiente global de transferência de calor, U , definido como:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{e}{\lambda_w} \frac{R_i}{R_m} + \frac{R_i}{R_e} \frac{1}{h_e} \quad (3.17)$$

com a seguinte nomenclatura para as variáveis envolvidas:

U	Coefficiente global de transferência de calor, $J/cm^2.s.K$
h_e	Coefficiente de transferência de calor externo, $J/cm^2.s.K$ entre o fluido externo e a parede externa do reator
h_i	Coefficiente de transferência de calor interno, $J/cm^2.s.K$ entre o fluido interno e a parede interna do reator
R_i	Raio interno do reator, cm
e	Espessura da parede do reator, cm
$R_e = R_i + e$	Raio externo do reator, cm
R_m	Raio médio logarítmico do tubo do reator, cm
λ_w	Condutividade térmica da parede do reator, $J/cm.s.K$

O raio médio logarítmico do tubo do reator é definido por:

$$R_m = \frac{R_e - R_i}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \quad (3.18)$$

3.6.1 Coeficiente Convectivo do Refrigerante

O coeficiente de transferência de calor externo (do fluido térmico), h_e , pode ser estimado a partir de uma das clássicas correlações constantes na literatura sobre transferência de calor. Incropera e De Witt (1990) apresentam uma descrição das principais correlações disponíveis para predição dos coeficientes convectivos em fluxo laminar e turbulento. A correlação mais geral (englobando uma faixa maior de números de Reynolds) é aquela proposta por Gnielinski em 1975, dada pela seguinte expressão:

$$Nu = \frac{(f/8)(Re - 1000)Pr}{1 + 12.7(f/8)^{1.2}(Pr^{2.3} - 1)} \quad (3.19)$$

Esta correlação é válida para $0.5 \leq Pr \leq 2000$ e $2300 \leq Re \leq 5 \times 10^6$.

Nu número adimensional de Nusselt
 Re número adimensional de Reynolds
 Pr número adimensional de Prandtl

Os números adimensionais são funções da configuração geométrica, das condições de escoamento do sistema e das propriedades físicas dos fluidos. São relatados pelas seguintes equações:

$$Nu = \frac{hD}{\lambda} \quad (3.20)$$

$$Re = \frac{Du\rho}{\mu} \quad (3.21)$$

$$Pr = \frac{C_p\mu}{\lambda} \quad (3.22)$$

h coeficiente de transferência de calor
 D diâmetro característico
 λ condutividade térmica do fluido
 u velocidade superficial média
 ρ densidade do fluido
 μ viscosidade do fluido
 C_p capacidade calorífica do fluido
 f fator de fricção de Moody

No caso do escoamento ocorrer numa secção não-circular, deve-se utilizar a definição de diâmetro equivalente, expressa como:

$$D_{eq} = 4 \frac{S}{P} \quad (3.23)$$

onde: S representa a área da secção de escoamento e P o perímetro molhado.

A velocidade superficial média é calculada pela relação:

$$u = \frac{W}{\rho S} \quad (3.24)$$

onde: W é a vazão mássica (g/s), ρ a massa específica (g/cm^3) e S a área da seção de escoamento.

Na correlação de Gnielinski, f representa o fator de fricção de Moody (ou Darcy). Ele é correlacionado na literatura de acordo com o tipo de escoamento (função do número de Reynolds) e o grau de rugosidade da superfície de escoamento. A clássica correlação de Colebrook-White (proposta em 1939), é utilizada para a sua determinação:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \ln \left(\frac{2.51}{Re \sqrt{f}} + \frac{\epsilon}{3.7} \right) \quad (3.25)$$

onde: ϵ representa a rugosidade relativa da superfície de escoamento.

Como pode ser observado, a correlação de Colebrook-White é uma função implícita do número de Reynolds, requerendo um método do tipo Newton-Raphson para sua solução, o qual foi utilizado neste trabalho.

3.6.2 Coeficiente Convectivo dos Reagentes

A predição do coeficiente de transferência de calor interno (para a mistura trifásica que constitui os reagentes) é mais problemática, pelo fato de se ter mais de uma fase escoando. Este problema pode ser resolvido supondo-se um padrão de escoamento do tipo bifásico gás e líquido mais sólido (estes dois últimos como constituindo um pseudo-líquido).

Na predição do coeficiente convectivo de uma mistura bifásica (gás-líquido) utilizou-se uma simplificação da metodologia proposta por Chen (descrita por Stephan (1992)) para a descrição da transferência de calor em ebulição convectiva. Isto é feito eliminando-se o termo de ebulição e mantendo-se apenas o termo convectivo, associado com o fato de se ter um escoamento bifásico.

A metodologia de Chen assume que o coeficiente de transferência de calor é composto de dois componentes que são independentes: um para a formação de bolhas (h'_b) e outro para a convecção (h'_k). De modo que o coeficiente bifásico é dado por:

$$h_{2ph} = h'_b + h'_k \quad (3.26)$$

Não ocorrendo ebulição (supressão de h'_b), tem-se um coeficiente que considera apenas o caráter bifásico do escoamento, de modo que:

$$h_{2ph} = h'_k \quad (3.27)$$

O componente convectivo h'_k do coeficiente de transferência de calor é relacionado à transferência de calor para uma fase líquida simples. Devido à presença do gás, o coeficiente de transferência de calor h_k , que o líquido apresentaria se escoasse em fase simples, é aumentado por um fator $F > 1$:

$$h'_k = F h_k \quad (3.28)$$

Chen mostrou que o fator F está relacionado com o parâmetro de Lockart-Martinelli (caracterizador do tipo de escoamento bifásico), definido como:

$$X_{tt} = \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^{0.5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_V} \right)^{0.1} \left(\frac{1-X}{X} \right)^{0.9} \quad (3.29)$$

Onde: ρ_V e μ_V representam, respectivamente, a massa específica e a viscosidade da fase gasosa; ρ_L e μ_L representam, respectivamente, a massa específica e a viscosidade da fase líquida; e X representa a qualidade do fluxo bifásico (relação entre a massa de gás e a de líquido).

O fator F é expresso como segue:

$$F = 1 \quad (3.30)$$

para $1/X_{tt} \leq 0.1$

$$F = 2.35 \left(\frac{1}{X_{tt}} + 0.213 \right)^{0.736} \quad (3.31)$$

para $1/X_{tt} > 0.1$

A contribuição convectiva à transferência de calor é calculada a partir da equação de McAdams (1954) para um fluxo simples forçado:

$$h_k = 0.023 \frac{\lambda_L}{D} Re_L^{0.8} Pr^{0.4} \quad (3.32)$$

Assim, conhecendo-se F e h_k , fica determinado o coeficiente convectivo para a mistura bifásica, h_{2ph} .

A presença de partículas sólidas em sistemas trifásicos aumenta o coeficiente de transferência de calor, e as correlações baseadas em dados obtidos na ausência de sólidos podem ser usadas para predizê-lo na presença de sólidos, desde que se utilizem as propriedades médias para a lama em lugar das propriedades físicas do líquido (Ramachandran e Chaudhari, 1983).

3.7 MODELO I: Série de Tanques de Mistura Perfeita

3.7.1 Introdução

Neste modelo cada reator da série é considerado como tendo as fases perfeitamente misturadas.

Alguns trabalhos da literatura sobre remoção de gases poluentes mostram que os mesmos resultados são obtidos se for assumida a fase gasosa em plug-flow ou em mistura perfeita. Ramachandran e Chaudhari (1979), analisando a reação entre dois gases num reator de lama catalítico, notam o fato de que a influência do modelo de mistura da fase gasosa é desprezível para o caso de gases altamente ou fracamente solúveis, sendo importante apenas naqueles casos de solubilidade intermediária. Neste trabalho isto não tem relevância, pois considera-se alimentação com hidrogênio puro, e portanto, a solubilidade do hidrogênio na fase líquida não variará em função do modelo de mistura assumido para a fase gasosa.

A idéia de se aproximar um dado reator por uma série de reatores mais facilmente tratáveis (modelos de fluxo idealizado) é muito adequada na modelagem de reatores químicos. Nota-se, por exemplo, que nos estudos básicos sobre reatores químicos apreende-se a idéia de que um reator tubular com fluxo "empistonado" sempre pode ser aproximado por uma sequência de N tanques de mistura perfeita, de modo que o aumento de N conduz a uma conversão final que tende assintoticamente para a conversão que seria obtida num reator tubular (plug-flow) em que as condições de operação são idênticas às da série.

Tal procedimento é muitas vezes necessário devido à complexidade dos fenômenos envolvidos na modelagem de um dado sistema e traz a vantagem adicional de tornar mais fácil a resolução das equações matemáticas do modelo.

No caso dos reatores trifásicos, a literatura apresenta alguns estudos onde certos tipos de reatores são visualizados como uma série de N outros modelos idealizados de reatores.

Ramachandran e Smith (1979) apresentam a modelagem matemática para um reator em leito gotejante (trickle bed reactor), o qual é visualizado como consistindo de um número N de células de mistura, em cada uma das quais o líquido é completamente misturado e o gás se move em plug-flow. Desta forma, a performance de plug-flow para todo o reator de leito gotejante seria obtida para $N = \infty$, enquanto que $N = 1$ corresponderia a um reator de lama onde o líquido é agitado e o gás move-se em plug-flow. Essa sequência pode ser empregada para representar muitos reatores em determinadas situações práticas, dependendo do valor de N escolhido para simular o modelo. Este valor de N pode ser ajustado de modo a representar o comportamento de um reator específico.

A partir de dados operacionais para um dado reator pode-se proceder a um ajuste de N , de modo que um certo valor possa reproduzir a performance real do reator.

Uma vantagem deste tipo de abordagem consiste na representação matemática mais simples que se obtém para as equações do modelo. Como notado pelos autores acima citados, em estado estacionário, um modelo de células de mistura tem vantagem computacional (em termos de tempo de processamento) quando comparado ao modelo de dispersão, pois as equações para cada célula são um conjunto de equações algébricas, enquanto que para o modelo de dispersão tem-se um sistema de equações diferenciais de segunda ordem (problema de valor de contorno).

Uma outra facilidade introduzida pelo desenvolvimento de modelos discretos (por células de mistura) é o fato de ser possível considerar alterações na direção do fluxo, causadas por detalhes de construção mecânica. Também a correção das propriedades físicas com a temperatura é mais facilmente realizável neste tipo de modelagem, quando comparada com os modelos de dispersão.

3.7.2 Equações do Modelo

Na formulação do modelo, consideram-se as equações que descrevem os balanços de massa e energia, as quais são escritas considerando-se o i -ésimo tanque da série. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática da série de tanques.

Balanço de Massa

– Balanço de massa para H_2 (A) na fase líquida:

$$Q_{L,i}(A_{L,i-1} - A_{L,i}) + (K_L a_g)_i V_{R,i}(A_i^* - A_{L,i}) - (K_s a_p)_i V_{R,i}(A_{L,i} - A_{s,i}) = 0 \quad (3.33)$$

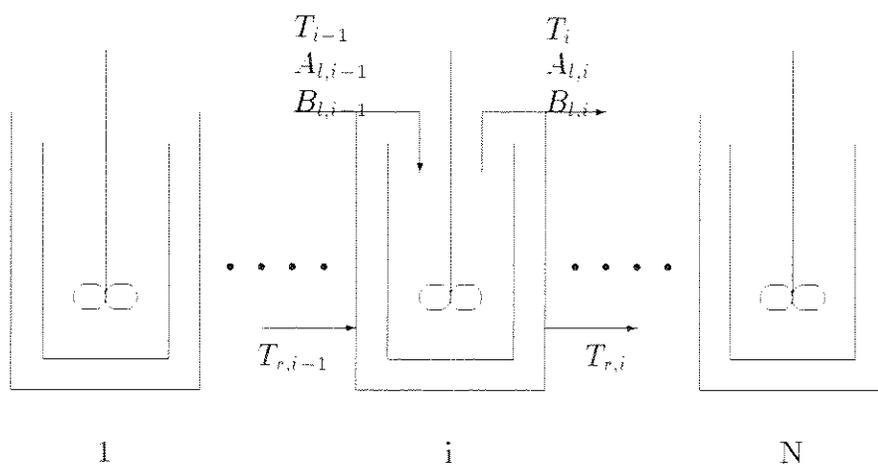


Figura 3.1: Representação esquemática da série de tanques.

– Balanço de massa para o H_2 no catalisador:

$$(K_s a_p)_i V_{R,i} (A_{l,i} - A_{s,i}) - V_{R,i} w \eta_{c,i} R_{A,i}(s) = 0 \quad (3.34)$$

– Balanço de massa para o o-Cresol (B)

$$Q_{l,i} (B_{l,i-1} - B_{l,i}) - \nu w \eta_{c,i} V_{R,i} R_{A,i}(s) = 0 \quad (3.35)$$

Balanço Térmico

No estabelecimento das equações do balanço térmico para cada tanque da série (regime estacionário) supõe-se propriedades médias para a mistura reagente, considerando-se que a contribuição dos gás dissolvido no líquido é desprezível (como anteriormente observado).

– Mistura Reagente

$$\frac{Q_{l,i}}{V_{R,i}} (T_{i-1} - T_i) + \frac{1}{\rho_l C_{pl}} (-\Delta H) w \eta_{c,i} R_{A,i}(s) + \frac{A_i U}{\rho_l C_{pl} V_{R,i}} (T_{r,i} - T_i) = 0 \quad (3.36)$$

– Fluido Térmico

$$\frac{Q_{r,i}}{V_{r,i}} (T_{r,i-1} - T_{r,i}) + \frac{U A_i}{C_{pr} V_{r,i} \rho_r} (T_i - T_{r,i}) = 0 \quad (3.37)$$

Nos termos que compõem as equações de balanço estão presentes as seguintes parcelas:

- Parcela de variação (concentração e temperatura);
- Parcela da taxa de reação química;
- Parcela de difusão gás-líquido para o hidrogênio;
- Parcela de difusão líquido-sólido para o hidrogênio;
- Parcela de geração de calor devido à reação química;
- Parcela de troca de calor com um fluido térmico refrigerante.

Adimensionalização

As equações acima podem ser escritas numa forma adimensionalizada, mediante a definição das seguintes variáveis adimensionais (o que visa facilitar a resolução numérica):

$$a = \frac{A}{A_o^*} \quad (3.38)$$

$$b = \frac{B}{B_o} \quad (3.39)$$

$$\theta = \frac{T}{T_o} \quad (3.40)$$

$$\theta_r = \frac{T_r}{T_{ro}} \quad (3.41)$$

A equação da taxa de reação de hidrogenação do o-Cresol, $R_A(s)$, em termos de concentrações adimensionais, é dada por:

$$R_A(s) = k \frac{\lambda_A \lambda_B a_s b_l}{(1 + \lambda_A a_s)(1 + \lambda_B b_l)} \quad (3.42)$$

Vale a pena ressaltar (como anteriormente exposto) que $b_s = b_l$, ou seja, a concentração de o-cresol na superfície e dentro do catalisador é a mesma da fase líquida, não havendo gradientes de concentração inter-fases.

Assim, as equações do balanço de massa e de energia podem ser escritas numa forma adimensional como segue:

$$(a_{l,i-1} - a_{l,i}) + \alpha_{gl,i}(a_i^* - a_{l,i}) - \alpha_{ls,i}(a_{l,i} - a_s) = 0 \quad (3.43)$$

$$\alpha_{ls,i}(a_{l,i} - a_{s,i}) - \eta_{c,i} \alpha_{R,i} \lambda_{A,i} \lambda_{B,i} \frac{a_{s,i} b_{l,i}}{(1 + \lambda_{A,i} a_{s,i})(1 + \lambda_{B,i} b_{l,i})} = 0 \quad (3.44)$$

$$(b_{l,i-1} - b_{l,i}) - q \alpha_{gl,i} \eta_{c,i} \lambda_{A,i} \lambda_{B,i} \frac{a_{s,i} b_{l,i}}{(1 + \lambda_{A,i} a_{s,i})(1 + \lambda_{B,i} b_{l,i})} = 0 \quad (3.45)$$

$$(\theta_{i-1} - \theta_i) + \alpha_{1,i} \eta_{c,i} \frac{\lambda_{A,i} \lambda_{B,i} a_{s,i} b_{l,i}}{(1 + \lambda_{A,i} a_{s,i})(1 + \lambda_{B,i} b_{l,i})} - \alpha_{2,i} (\delta \theta_{r,i} - \theta_i) = 0 \quad (3.46)$$

$$(\theta_{r,i-1} - \theta_{r,i}) + \alpha_{3,i} \left(\frac{\theta_i}{\delta} - \theta_{r,i} \right) = 0 \quad (3.47)$$

Os parâmetros que aparecem nas equações adimensionais são definidos como segue:

$$(\alpha_{gl})_i = \frac{(K_L a_g)_i V_{R,i}}{Q_{l,i}} \quad (3.48)$$

$$(\alpha_{ls})_i = \frac{(K_s a_p)_i V_{R,i}}{Q_{l,i}} \quad (3.49)$$

$$\alpha_{R,i} = \frac{w k_i V_{R,i}}{Q_{l,i} A_o^*} \quad (3.50)$$

$$\lambda_{A,i} = K_{A,i} A_o^* \quad (3.51)$$

$$\lambda_{B,i} = K_{B,i} B_{l,o} \quad (3.52)$$

$$q = \frac{\nu A_o^*}{B_{l,o}} \quad (3.53)$$

$$\alpha_{1,i} = \frac{(-\Delta H) k_i w}{T_o \rho_l C_{pl}} \quad (3.54)$$

$$\alpha_{2,i} = \frac{A_i U}{\rho_l C_{pl} Q_{l,i}} \quad (3.55)$$

$$\alpha_{3,i} = \frac{A_i U}{\rho_r C_{pr} Q_{r,i}} \quad (3.56)$$

$$\delta = \frac{T_{r,o}}{T_o} \quad (3.57)$$

Na formulação das equações está implícito o fato de que $Q_{l,i-1} = Q_{l,i}$ e $Q_{r,i-1} = Q_{r,i}$, o que significa considerar holdup's constantes em todos os tanques da série.

O parâmetro δ representa a razão entre as temperaturas de alimentação do fluido térmico e da mistura reagente (suspensão).

É preciso notar que o fator de efetividade é uma função da concentração de hidrogênio na superfície do catalisador (a menos daqueles casos onde se tem cinética de primeira ordem).

Neste trabalho o cálculo do fator de efetividade do catalisador para o caso da hidrogenação do o-cresol é feito utilizando-se a aproximação de Bischoff (módulo de Thiele Generalizado) para uma cinética não-linear, conforme já exposto.

A nomenclatura para as variáveis envolvidas nas equações do Modelo-I é a seguinte:

Q_l	vazão de lama que alimenta o reator
A_{lo}	concentração de hidrogênio na alimentação líquida
A_l	concentração de hidrogênio no efluente líquido
$K_L a_g$	coeficiente global de transferência de massa do hidrogênio (gás-líquido)
V_R	volume do reator
A^*	solubilidade do hidrogênio no líquido
$K_s a_p$	coeficiente de transferência de massa do hidrogênio (líquido-sólido)
A_s	concentração de hidrogênio na superfície do catalisador
w	carga (concentração) de catalisador por volume de suspensão
η_c	fator de efetividade do catalisador
$R_A(s)$	taxa de reação supondo as concentrações à superfície
B_{lo}	concentração de o-cresol na alimentação líquida
B_l	concentração de o-cresol no efluente líquido
ν	coeficiente estequiométrico para a hidrogenação do o-cresol
T_0	temperatura da alimentação
T	temperatura do efluente (temperatura da mistura reagente no reator)
ρ_l	massa específica da mistura reagente (lama)
C_{pl}	capacidade calorífica da mistura reagente (lama)
ΔH	entalpia da reação na temperatura de alimentação
R_A	taxa de reação
A	área efetiva de troca térmica
U	coeficiente global de troca térmica
ρ_r	massa específica do fluido térmico
C_{pr}	capacidade calorífica do fluido térmico
Q_r	vazão de alimentação do fluido térmico
V_r	volume de fluido térmico (jaqueta refrigerante)
T_r	temperatura do fluido térmico
T_{r0}	temperatura de alimentação do fluido térmico

De início o modelo pode ser resolvido com valores dos parâmetros constantes, sendo que um melhoramento posterior consiste em considerar a variação das propriedades físicas com a temperatura, de modo que ao passar-se de um tanque para outro da série sejam recalculadas todas as propriedades físicas e, portanto, corrigidos todos os parâmetros.

As equações que representam o balanço de massa e de energia formam um sistema de equações algébricas não-lineares, cuja resolução é obtida utilizando-se um método adequado, como o de Newton-Raphson, por exemplo, que é utilizado neste trabalho.

As incógnitas que devem ser solucionadas são:

- a_l , concentração adimensional de hidrogênio dissolvido no líquido;

- a_s , concentração adimensional de hidrogênio na superfície da partícula catalítica;
- b_l , concentração adimensional de o-cresol;
- θ , temperatura adimensional da fase líquida (lama) no reator;
- θ_r , temperatura adimensional do fluido térmico na jaqueta.

Na solução do Modelo-I (série de tanques de mistura perfeita) as equações são resolvidas de forma sequencial para cada tanque da série, de modo que o efluente do i -ésimo tanque corresponde à alimentação do $(i + 1)$ -ésimo. E, ao passar-se de um tanque para outro, pode-se, como citado, fazer uma correção de propriedades físicas e de parâmetros, considerando-se o efeito da temperatura sob estes. Isto pode ser de grande importância para os casos de reações fortemente exotérmicas, como mostrado por Maciel Filho (1989).

3.7.3 Método de Newton-Raphson para Sistemas de Equações não-Lineares

O método de Newton-Raphson para a resolução de sistemas de equações algébricas não-lineares é uma extensão da idéia utilizada para resolver uma única equação (expansão da função em série de Taylor).

Sendo uma equação:

$$f(x) = 0 \quad (3.58)$$

então, o método de Newton-Raphson é expresso pela seguinte fórmula iterativa:

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x)}{f'(x)} \quad (3.59)$$

onde: k indica o número da iteração, $f(x_k)$ o valor de $f(x)$ na k -ésima iteração, e $f'(x_k)$ o valor da derivada de $f(x)$ na k -ésima iteração.

A relação acima, dada uma aproximação inicial x_k , permite que se obtenha uma sequência de valores x que converge para o valor exato de uma raiz de $f(x)$ (desde que esta exista). Na prática interrompe-se a sequência de cálculos a partir do instante em que o valor obtido na $(k + 1)$ -ésima iteração difere daquele da k -ésima iteração apenas por um certo valor ϵ , pequeno o suficiente para garantir uma boa precisão.

Considerando-se um sistema de equações :

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad (3.60)$$

Uma solução de um sistema de equações como este (caso exista), será um conjunto de valores x_1, x_2, \dots, x_n , ou seja, um vetor \mathbf{x} .

A fórmula iterativa do método de Newton-Raphson para um conjunto de n equações é:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - \frac{\mathbf{f}(\mathbf{x}_k)}{\mathbf{F}'(\mathbf{x}_k)} \quad (3.61)$$

tendo-se a seguinte nomenclatura (diferente do caso de uma única equação):

\mathbf{x}_k	vetor solução da k -ésima iteração
\mathbf{x}_{k+1}	vetor solução da $(k + 1)$ -ésima iteração
$\mathbf{F}'(\mathbf{x}_k) \equiv \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)$	matriz Jacobiana calculada na k -ésima iteração
$\mathbf{f}(\mathbf{x}_k)$	vetor f calculado na k -ésima iteração

Pode-se fazer:

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)\mathbf{v} = -\mathbf{f}(\mathbf{x}_k) \quad (3.62)$$

sendo \mathbf{v} um vetor de incrementos.

Como \mathbf{J} é uma matriz e \mathbf{f} é um vetor de valores numéricos, então, o método de Newton-Raphson pode ser expresso na seguinte forma:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \mathbf{v} \quad (3.63)$$

onde o vetor \mathbf{v} é a solução do sistema linear.

O algoritmo do método de Newton-Raphson para sistema de equações não-lineares envolve as seguintes etapas:

1. Escolha de uma aproximação inicial;
2. Cálculo do vetor $\mathbf{f}(\mathbf{x}_k)$;
3. Cálculo da matriz Jacobiana $\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)$;
4. Solução do sistema linear $\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)\mathbf{v} = -\mathbf{f}(\mathbf{x}_k)$.

Como observação deve-se notar que o método de Newton-Raphson pode apresentar problemas do ponto de vista numérico-computacional, sobretudo no que diz respeito à aproximação inicial (nem sempre atinge-se a convergência) e quanto ao estabelecimento da matriz Jacobiana (por vezes é impraticável ou mesmo impossível a obtenção das derivadas analíticas das funções em relação às variáveis, o que obriga ao cálculo numérico das derivadas, sendo causa de mais instabilidades).

3.7.4 Solução do Modelo-I

Para a solução das equações que representam o modelo matemático, foi implementado um programa, que segue a seguinte sequência algorítmica:

- Leitura de arquivo de inicialização com dados para a simulação do programa, inclusive os parâmetros associados com o método numérico (tais como estimativas iniciais do método de Newton-Raphson e incrementos para cálculos de derivadas numéricas);
- Cálculo dos parâmetros operacionais a partir das variáveis de entrada;
- Predição de propriedades físicas;
- Predição dos coeficientes de transferência;
- Aplicação do método numérico para a solução das equações do modelo (“Loop” para resolução de um sistema de equações não-lineares, pelo método de Newton-Raphson):
 - Estabelecimento da matriz jacobiana, utilizando-se derivação numérica;
 - Resolução do sistema linear gerado, pelo método de eliminação de Gauss, para a obtenção dos incrementos do método de Newton-Raphson;
 - Soma dos incrementos com a atualização do vetor-raízes;
 - Verificação do critério de convergência;
 - Repetição do “Loop” em caso de não se ter atingido um grau de precisão pré-estabelecido.
- Impressão dos resultados (perfis de concentração e temperatura).

3.8 MODELO II: Reator Tubular sem Dispersão Axial

3.8.1 Introdução

Este modelo é desenvolvido segundo a suposição básica de que a mistura reagente escoar segundo um modelo de fluxo empistonado (plug-flow); isto é, não se considera o efeito de dispersão axial, nem também a existência de perfis radiais. Esta consideração é aceitável principalmente quando condições operacionais próximas das industriais são verificadas.

O processo reacional considerado é o mesmo, isto é, a hidrogenação catalítica do o-cresol.

Para escrever o balanço de energia considera-se a mistura líquido-sólido como um único fluido pseudo-homogêneo, e quando da formulação das equações do modelo leva-se em conta unicamente a fase lama (slurry), isto é, despreza-se a contribuição da fase gasosa frente à líquida, como já observado. A variação de temperatura ocorre devido ao calor de reação química e às trocas de calor com o fluido térmico. O balanço de energia expressa a variação da temperatura ao longo do comprimento do reator (perfil axial de temperatura). Na Figura 3.2 tem-se uma representação esquemática do reator contínuo-tubular sem dispersão axial.

3.8.2 Equações do Modelo

As equações do modelo consistem nas expressões do balanço de massa e de energia, as quais são dadas como segue:

Balanço de Massa

Supondo um modelo com escoamento do tipo empistonado (plug-flow), podem ser escritas as equações que descrevem o balanço de massa como segue:

- Balanço de massa para o hidrogênio (A) na fase líquida:

$$-u_l \frac{dA_l}{dx} + K_L a_g (A^* - A_l) = K_s a_p (A_l - A_s) \quad (3.64)$$

- Balanço de massa para o hidrogênio na fase sólida (igualdade entre a taxa de transferência de massa líquido-sólido e a taxa de reação química no catalisador sólido):

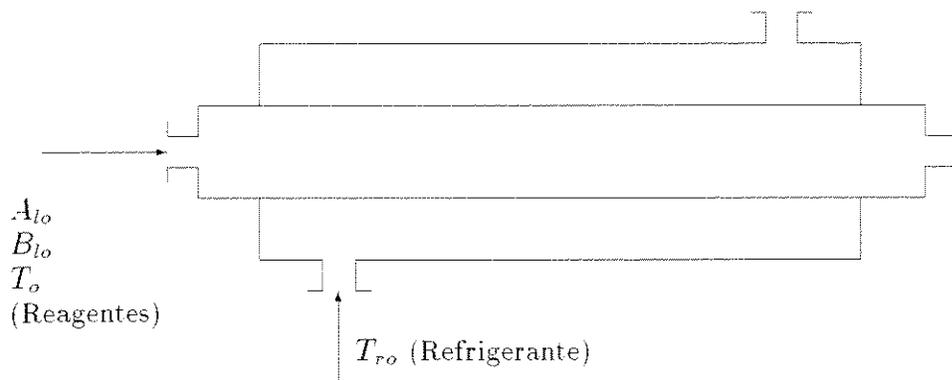


Figura 3.2: Representação esquemática do reator contínuo-tubular sem dispersão axial.

$$dV_R K_s a_p (A_l - A_s) = dV_R \eta_c w R_A(s) \quad (3.65)$$

$$K_s a_p (A_l - A_s) = \eta_c w R_A(s) \quad (3.66)$$

- Balanço de massa para o componente líquido (o-Cresol):

$$- u_l \frac{dB_l}{dx} = \nu \eta_c w R_A(s) \quad (3.67)$$

Balanço de Energia

Na formulação do balanço de energia o fluido térmico é considerado como escoando em uma configuração co-corrente com a mistura reagente.

As equações que expressam o balanço de energia para a mistura reagente e o fluido térmico (refrigerante) podem ser escritas como segue:

- Balanço de Energia para a fase lama (slurry):

$$u_l \rho_l C_{pl} \frac{dT}{dx} = (-\Delta H) \eta_c w R_A(s) - \frac{4U}{D_0} (T - T_r) \quad (3.68)$$

- Balanço de Energia para o fluido térmico:

$$\rho_r Q_r C_{pr} \frac{dT_r}{dx} = -U \pi D_0 (T_r - T) \quad (3.69)$$

Juntamente com as equações acima temos as seguintes condições iniciais (à entrada do reator), para $x = 0$:

$$A_l = A_{l_0} \quad (3.70)$$

$$B_l = B_{l_0} \quad (3.71)$$

$$T = T_0 \quad (3.72)$$

$$T_r = T_{r_0} \quad (3.73)$$

Nos termos que compõem as equações de balanço estão presentes as mesmas parcelas referenciadas para o Modelo-I, com a única diferença de que a parcela de variação é dada por uma derivada ao longo da direção axial.

Adimensionalização

As equações acima podem ser escritas numa forma adimensionalizada, mediante a utilização das variáveis adimensionais já definidas na formulação do Modelo-I, juntamente com o comprimento adimensional:

$$z = \frac{x}{L} \quad (3.74)$$

A equação da taxa de reação em termos de concentrações adimensionais à superfície do catalisador é dada pela equação:

$$R_A(s) = k \frac{\lambda_A \lambda_B a_s b_l}{(1 + \lambda_A a_s)(1 + \lambda_B b_l)} \quad (3.75)$$

Assim, as equações dos balanços de massa e de energia para o Modelo-II na forma adimensionalizada são escritas como segue:

$$\frac{da_l}{dz} = \alpha_{gl}(a^* - a_l) - \alpha_{ls}(a_l - a_s) \quad (3.76)$$

$$\alpha_{ls}(a_l - a_s) - \alpha_R \eta_c \frac{\lambda_A \lambda_B a_s b_l}{(1 + \lambda_A a_s)(1 + \lambda_B b_l)} = 0 \quad (3.77)$$

$$\frac{db_l}{dz} = -q \eta_c \alpha_R \frac{\lambda_A \lambda_B a_s a_l}{(1 + \lambda_A a_s)(1 + \lambda_B b_l)} \quad (3.78)$$

$$\frac{d\theta}{dz} = \beta_1 \eta_c \frac{\lambda_A \lambda_B a_s a_l}{(1 + \lambda_A a_s)(1 + \lambda_B b_l)} - \beta_2 (\theta - \delta \theta_r) \quad (3.79)$$

$$\frac{d\theta_r}{dz} = -\beta_3 \left(\theta_r - \frac{\theta}{\delta} \right) \quad (3.80)$$

Os parâmetros são dados por:

$$\alpha_{gl} = \frac{K_L a_b L}{u_l} \quad (3.81)$$

$$\alpha_{ls} = \frac{K_s a_p L}{u_l} \quad (3.82)$$

$$\alpha_R = \frac{wkL}{u_l A_o^*} \quad (3.83)$$

$$\lambda_A = K_A A_o^* \quad (3.84)$$

$$\lambda_B = K_B B_{lo} \quad (3.85)$$

$$q = \frac{\nu A_o^*}{B_{lo}} \quad (3.86)$$

$$\beta_1 = \frac{L}{T_o} \frac{wk(-\Delta H)}{u_l \rho_l C_{pl}} \quad (3.87)$$

$$\beta_2 = \frac{4UL}{D_0} \frac{1}{u_l \rho_l C_{pl}} \quad (3.88)$$

$$\beta_3 = \frac{LU \pi D_0}{\rho_r Q_r C_{pr}} \quad (3.89)$$

O parâmetro δ representa a relação entre as temperaturas de alimentação do fluido térmico refrigerante e da mistura líquida reagente ($\frac{T_{r0}}{T_o}$).

As condições iniciais para as equações adimensionalizadas, em $z = 0$, são escritas como segue:

$$a_l = a_{l_0} \quad (3.90)$$

$$b_l = 1 \quad (3.91)$$

$$\theta = 1 \quad (3.92)$$

$$\theta_r = 1 \quad (3.93)$$

A nomenclatura para as variáveis envolvidas na formulação das equações que descrevem o Modelo-II é dada a seguir:

u_l	velocidade superficial da fase líquida (lama)
ρ_l	massa específica da mistura reagente (lama)
C_{pl}	capacidade calorífica da mistura reagente (lama)
T	temperatura da mistura reagente
ΔH	entalpia da reação na temperatura de alimentação
x	distância ao longo do reator
$R_A(s)$	taxa de reação à superfície do catalisador
U	coeficiente global de troca térmica
w	carga de catalisador
D_0	diâmetro interno do reator
T_r	temperatura do fluido térmico
Q_r	vazão do fluido térmico
C_{pr}	capacidade calorífica do fluido térmico
L	comprimento do reator
z	comprimento adimensional
a	concentração adimensional de hidrogênio
b	concentração adimensional de o-Cresol

Do ponto de vista matemático, o modelo é expresso através de um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem mais uma equação algébrica não-linear, resultantes do balanço de massa e de energia, de modo que a formulação das equações do modelo resulta num problema de valor inicial.

A resolução das equações do modelo é obtida utilizando-se o Método de Runge-Kutta-Gill, sendo que no decurso do processo de integração faz-se também utilização do Método de Newton-Raphson para a solução da equação algébrica não-linear acoplada ao sistema de equações diferenciais, a qual deve ser resolvida a cada passo de integração.

3.8.3 Método de Runge-Kutta-Gill

O método de Runge-Kutta-Gill é um algoritmo de quarta ordem muito comumente utilizado para a solução numérica de problemas de valor inicial envolvendo uma ou mais equações diferenciais (sistemas). Seu algoritmo é sucintamente descrito a seguir.

Dado um sistema de equações diferenciais de primeira ordem:

$$\frac{dy_i(x)}{dx} = f_i(x, y_1, \dots, y_N), \quad i = 1, \dots, N \quad (3.94)$$

O algoritmo do método de Runge-Kutta-Gill é o seguinte:

$$y_i^{k+1} = y_i^k + \frac{1}{6}(K_i^1 + K_i^4) + \frac{1}{3}(bK_i^2 + dK_i^3) \quad (3.95)$$

$$K_i^1 = hf_i(x^k, y_1^k, \dots, y_N^k) \quad (3.96)$$

$$K_i^2 = hf_i(x^k + \frac{1}{2}h, y_1^k + \frac{1}{2}K_i^1, \dots, y_N^k + \frac{1}{2}K_i^1) \quad (3.97)$$

$$K_i^3 = hf_i(x^k + \frac{1}{2}h, y_1^k + aK_i^1 + bK_i^2, \dots, y_N^k + aK_i^1 + bK_i^2) \quad (3.98)$$

$$K_i^4 = hf_i(x^k + h, y_1^k + cK_i^2 + dK_i^3, \dots, y_N^k + cK_i^2 + dK_i^3) \quad (3.99)$$

$$x^{(k+1)} = x^k + h \quad (3.100)$$

O algoritmo acima, dada a solução num ponto x^k (y_i^k 's), integra o sistema de equações diferenciais, fornecendo a solução no ponto $x^{(k+1)}$, utilizando-se um passo h .

As constantes do método de Runge-Kutta-Gill (a , b , c e d) têm os seguintes valores:

$$a = \frac{\sqrt{2} - 1}{2}$$

$$b = \frac{2 - \sqrt{2}}{2}$$

$$c = -\frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$d = 1 + \frac{\sqrt{2}}{2}$$

3.8.4 Solução do Modelo-II

Para a solução das equações que representam o modelo matemático, foi implementado um programa, que segue o seguinte algoritmo:

- Leitura de arquivo de inicialização com dados para a simulação do programa, inclusive os parâmetros associados com o método numérico (integração numérica pelo método de Runge-Kutta-Gill, associado com o método de Newton-Raphson para a solução de equações algébricas não-lineares).
- Cálculo dos parâmetros operacionais a partir das variáveis de entrada;
- Predição de propriedades físicas;
- Predição dos coeficientes de transferência;
- Aplicação do método numérico de integração (Runge-Kutta-Gill) para a solução das equações do modelo ao longo do intervalo de integração ("Loop" de $z = 0$ até $z = 1$). A cada incremento do passo de integração utiliza-se o método de Newton-Raphson para a solução da equação algébrica associada ao problema de valor inicial;
- Impressão dos resultados (perfis de concentração e temperatura).

3.9 MODELO III: Reator Tubular com Dispersão Axial

3.9.1 Introdução

O terceiro modelo considera que a mistura líquida flui através do reator segundo um modelo com dispersão axial. As suposições em torno ao processo de hidrogenação do o-cresol são idênticas às dos dois primeiros modelos propostos.

Também para o caso do balanço térmico considera-se a ausência de gradientes de temperatura entre as diversas fases envolvidas; a mistura líquido-sólido é tratada como um fluido pseudo-homogêneo e despreza-se a contribuição da fase gasosa. A alteração fundamental em relação ao segundo modelo é o fato de se considerar a dispersão axial (mássica e térmica). O balanço de energia para o fluido térmico refrigerante, no entanto, é formulado adotando-se um modelo de fluxo empistonado (plug-flow). A Figura 3.3 é uma representação esquemática do reator contínuo-tubular com dispersão axial

3.9.2 Equações do Modelo

Considerando-se que ocorre dispersão axial da fase líquida pode-se, então, escrever as equações que expressam os balanços de massa e de energia como segue.

Balanço de Massa

- Balanço de massa para o hidrogênio (A) na fase líquida:

$$D_{EL} \frac{d^2 A_l}{dx^2} - u_l \frac{dA_l}{dx} + K_L a_g (A^* - A_l) = K_s a_p (A_l - A_s) \quad (3.101)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$x = 0 \longrightarrow -D_{EL} \left(\frac{dA_l}{dx} \right) = u_l (A_{l0} - A_l) \quad (3.102)$$

$$x = L \longrightarrow \frac{dA_l}{dx} = 0 \quad (3.103)$$

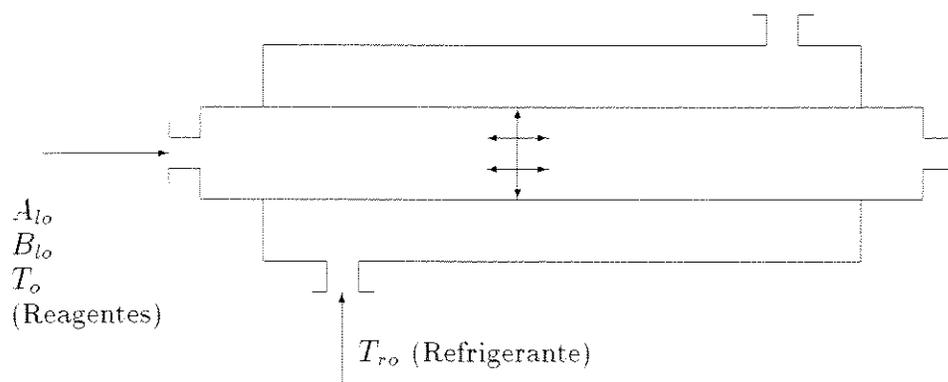


Figura 3.3: Representação esquemática do reator contínuo-tubular com dispersão axial.

- Balanço de massa para o hidrogênio na fase sólida (igualdade entre a taxa de transferência de massa líquido-sólido e a taxa de reação química no catalisador sólido):

$$dV_R K_s a_p (A_l - A_s) = dV_R \eta_c w R_A(s) \quad (3.104)$$

$$K_s a_p (A_l - A_s) = \eta_c w R_A(s) \quad (3.105)$$

- Balanço de massa para o componente líquido (o-cresol):

$$D_{EL} \frac{d^2 B_l}{dx^2} - u_l \frac{dB_l}{dx} = \nu \eta_c w R_A(s) \quad (3.106)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$x = 0 \longrightarrow -D_{EL} \left(\frac{dB_l}{dx} \right) = u_l (B_{l0} - B_l) \quad (3.107)$$

$$x = L \longrightarrow \frac{dB_l}{dx} = 0 \quad (3.108)$$

Balanço de Energia

Na formulação do balanço de energia, considera-se um modelo de dispersão axial para a fase líquida reagente, enquanto que para o fluido térmico é suposto um modelo de fluxo empistonado. As equações são escritas como segue:

- Balanço de Energia para a fase lama (slurry):

$$\lambda_{EL} \frac{d^2 T}{dx^2} - u_l \rho_l C_{pl} \frac{dT}{dx} + (-\Delta H) \eta_c w R_A(s) + \frac{4U}{D_0} (T - T_r) = 0 \quad (3.109)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$x = 0 \longrightarrow -\lambda_{LE} \left(\frac{dT}{dx} \right) = u_l \rho_l C_{pl} (T_0 - T) \quad (3.110)$$

$$x = L \longrightarrow \frac{dT}{dx} = 0 \quad (3.111)$$

- Balanço de Energia para o fluido térmico:

$$\rho_r Q_r C_{pr} \frac{dT_r}{dx} = -U\pi D_0(T_r - T) \quad (3.112)$$

Para o fluido térmico tem-se uma condição inicial:

$$x = 0 \longrightarrow T_r = T_{r0} \quad (3.113)$$

Nos termos que compõem as equações de balanço estão presentes as mesmas parcelas referenciadas para o Modelo-II, mais aquelas que consideram a dispersão axial na fase líquida para os reagentes (representada por uma derivada segunda ao longo da direção axial).

Adimensionalização

As equações acima podem ser escritas numa forma adimensionalizada, utilizando-se as variáveis adimensionais já definidas para os dois modelos anteriores.

A equação da taxa de reação em termos de concentrações adimensionais à superfície do catalisador é dada pela equação:

$$R_A(s) = k \frac{\lambda_A \lambda_B a_s b_l}{(1 + \lambda_A a_s)(1 + \lambda_B b_l)} \quad (3.114)$$

As equações dos balanços de massa e de energia (juntamente com suas condições de contorno), na forma adimensionalizada, podem ser escritas como segue:

$$\frac{1}{Pe_M} \frac{d^2 a_l}{dz^2} - \frac{da_l}{dz} + \alpha_{gl}(a^* - a_l) - \alpha_{ls}(a_l - a_s) = 0 \quad (3.115)$$

$$z = 0 \longrightarrow \frac{1}{Pe_M} \frac{da_l}{dz} = a_l - a_{li} \quad (3.116)$$

$$z = 1 \longrightarrow \frac{da_l}{dz} = 0 \quad (3.117)$$

$$\alpha_{ls}(a_l - a_s) - \alpha_R \eta_c \frac{\lambda_A \lambda_B a_s a_l}{(1 + \lambda_A a_s)(1 + \lambda_B b_l)} = 0 \quad (3.118)$$

$$\frac{1}{Pe_M} \frac{d^2 b_l}{dz^2} - \frac{db_l}{dz} - q \eta_c \alpha_R \frac{\lambda_A \lambda_B a_s a_l}{(1 + \lambda_A a_s)(1 + \lambda_B b_l)} = 0 \quad (3.119)$$

$$z = 0 \longrightarrow \frac{1}{Pe_M} \frac{db_l}{dz} = b_l - 1 \quad (3.120)$$

$$z = 1 \longrightarrow \frac{db_l}{dz} = 0 \quad (3.121)$$

$$\frac{1}{Pe_H} \frac{d^2 \theta}{dz^2} - \frac{d\theta}{dz} - \gamma_1 \eta_c \frac{\lambda_A \lambda_B a_s a_l}{(1 + \lambda_A a_s)(1 + \lambda_B b_l)} - \gamma_2 (\theta - \delta \theta_r) = 0 \quad (3.122)$$

$$z = 0 \longrightarrow -\frac{1}{Pe_H} \frac{d\theta}{dz} = 1 - \theta \quad (3.123)$$

$$z = 1 \longrightarrow \frac{d\theta}{dz} = 0 \quad (3.124)$$

$$\frac{d\theta_r}{dz} = -\gamma_3 \left(\theta_r - \frac{\theta}{\delta} \right) \quad (3.125)$$

$$z = 0 \longrightarrow \theta_r = 1 \quad (3.126)$$

Os parâmetros que aparecem nas equações acima são dados a seguir:

$$\alpha_{gl} = \frac{K_L a_b L}{u_l} \quad (3.127)$$

$$\alpha_{ls} = \frac{K_s a_p L}{u_l} \quad (3.128)$$

$$\alpha_R = \frac{wkL}{u_l A_o^*} \quad (3.129)$$

$$\lambda_A = K_A A_o^* \quad (3.130)$$

$$\lambda_B = K_B B_{lo} \quad (3.131)$$

$$q = \frac{\nu A_o^*}{B_{lo}} \quad (3.132)$$

$$Pe_M = \frac{u_l L}{D_{EL}} \quad (3.133)$$

$$Pe_H = \frac{L u_l \rho_l C_{pl}}{\lambda_{EL}} \quad (3.134)$$

$$\gamma_1 = \frac{L}{T_0} \frac{wk(-\Delta H)}{u_l \rho_s C_{ps}} \quad (3.135)$$

$$\gamma_2 = \frac{4UL}{D_0} \frac{1}{u_l \rho_s C_{ps}} \quad (3.136)$$

$$\gamma_3 = \frac{LU\pi D_0}{Q_r \rho_r C_{pr}} \quad (3.137)$$

O parâmetro δ representa a relação entre as temperaturas de alimentação do fluido térmico refrigerante e da mistura líquida reagente ($\frac{T_{r,o}}{T_c}$).

Uma comparação entre os parâmetros dos três modelos permite constatar a identidade de alguns deles para os três casos. Assim, por exemplo: $\beta_1 = \gamma_1$, $\beta_2 = \gamma_2$, $\beta_3 = \gamma_3$. Inclusive aqueles diretamente associados aos processos de transferência de massa e reação química (α_{gl} , α_{ls} e α_R , q , λ_A e λ_B , que são idênticos para os três modelos).

A nomenclatura para as variáveis envolvidas na formulação das equações que descrevem o Modelo-III é dada a seguir:

u_l	velocidade superficial do líquido (lama)
ρ_l	massa específica da mistura reagente (lama)
C_{pl}	capacidade calorífica da mistura reagente (lama)
T	temperatura da mistura reagente
ΔH	entalpia da reação na temperatura de alimentação
x	distância ao longo do reator
$R_A(s)$	taxa de reação à superfície
U	coeficiente global de troca térmica
w	carga de catalisador
D_0	diâmetro interno do reator
T_r	temperatura do fluido térmico
Q_r	velocidade superficial do fluido térmico
C_{pr}	capacidade calorífica do fluido térmico
D_{EL}	coeficiente de dispersão axial da fase líquida
$P_{\epsilon L}$	número de Péclet mássico da fase líquida
λ_{EL}	coeficiente de dispersão térmica axial da fase líquida
$P_{\epsilon H}$	número de Péclet térmico da fase líquida
L	comprimento do reator
z	comprimento adimensional
a	concentração adimensional de hidrogênio
b	concentração adimensional de o-Cresol

O modelo matemático é expresso por um sistema de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem mais uma equação diferencial de primeira ordem e uma equação algébrica não-linear, resultantes do balanço de massa e de energia. Assim, do ponto de vista matemático, a formulação das equações do modelo resulta num problema matemático bastante complexo.

A técnica matemática utilizada para a resolução das equações que representam esse modelo é o “Shooting Método”, descrito a seguir.

3.9.3 Shooting Método

O “shooting” método para a solução de problemas de valores de contorno consiste numa combinação dos métodos para a integração de problemas de valor inicial (Euler e Runge-Kutta, por exemplo) com os métodos para a determinação de raízes de equações algébricas (Newton-Raphson, por exemplo). Consiste num processo de tentativa e erro, em que partindo-se de um “chute” inicial para as condições de contorno num ponto do intervalo, faz-se a integração do sistema de equações até o outro ponto do intervalo, no qual se conhecem as condições de contorno (“alvo”). A sequência de “chutes” repete-se até que o “alvo” seja atingido (por

isso o nome de “shooting método”).

O “Shooting Método” consiste essencialmente numa implementação do método de Newton-Raphson multidimensional para a determinação de raízes. Ele determina as n raízes de n equações. As funções são obtidas pela integração de N equações diferenciais de x_1 até x_2 .

3.9.4 Coeficientes de Dispersão Axial

Os correlações publicadas na literatura tratam, sobretudo, das características de mistura em reatores em leito gotejante e colunas de bolha e lama. A adoção de uma correlação estabelecida para reatores coluna de bolha e lama está em maior coerência com o sistema reacional tratado neste trabalho (embora o sistema não se enquadre estritamente em nenhum dos tipos de reatores trifásicos referidos na literatura, a semelhança com colunas de bolha e lama é admissível).

Shah *et al.* (1978) apresentam uma revisão sobre as características de mistura em colunas de bolha e lama.

O efeito de dispersão na fase líquida depende principalmente do diâmetro da coluna e da velocidade do gás. Uma apreciação dos trabalhos constantes na literatura mostram que a dependência do coeficiente de dispersão axial em relação à velocidade do líquido e a suas propriedades físicas, como a viscosidade, a tensão superficial, e a densidade, por exemplo, não se encontra estabelecida (Ramachandran e Chaudhari, 1983).

Neste trabalho utiliza-se a correlação proposta por Deckwer *et al.* (1974), dada como segue (em unidades CGS):

$$D_{EL} = 2.70 D_o^{1.4} u_G^{0.3} \quad (3.138)$$

onde: D_{EL} é coeficiente de dispersão axial da fase líquida, (cm^2/s); D_o é o diâmetro interno do reator (cm); u_G é a velocidade superficial do gás (cm/s).

O coeficiente de dispersão térmica axial na fase líquida está relacionado com D_{EL} e é calculado pela seguinte relação:

$$\lambda_{EL} = D_{EL} \rho_l C_{pl} \quad (3.139)$$

onde: λ_{EL} é o coeficiente de dispersão térmica axial ($J/cm s K$); D_{EL} é coeficiente de dispersão mássica axial (cm^2/s); ρ_l é a densidade da fase líquida, (g/cm^3); C_{pl} é a capacidade calorífica

da fase líquida (J/gK).

3.9.5 Solução do Modelo-III

As equações representativas do Modelo-III são resolvidas pelo “Shooting Method”, mediante conversão do problema de valor de contorno em um problema de valor inicial.

Para a solução das equações que representam o modelo matemático, foi implementado um programa, que segue a seguinte sequência algorítmica:

- Leitura de arquivo de inicialização com dados para a simulação do programa, inclusive os parâmetros associados com o método numérico (“chutes” para os valores das variáveis dependentes à saída do reator, requeridos para a aplicação do “Shooting Method”);
- Cálculo dos parâmetros operacionais a partir das variáveis de entrada;
- Predição de propriedades físicas;
- Predição dos coeficientes de transferência;
- Aplicação do método numérico (integração reversa, utilizando Runge-Kutta-Gill combinado com Newton-Raphson) para a solução das equações do modelo ao longo do intervalo de integração (Loop de $z = 1$ até $z = 0$). Utilizando-se as atribuições iniciais em $z = 1$, repete-se todo o procedimento de integração até que os valores obtidos à entrada do reator ($z = 0$) coincidam com os valores conhecidos. Ao término de cada integração o método de Newton-Raphson é utilizado para corrigir o chute seguinte. A cada incremento do passo de integração utiliza-se (como no Modelo-II) o método de Newton-Raphson para a solução da equação algébrica acoplada;
- Obtidas as condições à entrada (valores das variáveis dependentes, após a convergência do “Loop” do “Shooting Method”), faz-se uma integração direta para a obtenção dos perfis-resposta;
- Impressão dos resultados (perfis de concentração e temperatura).

3.10 Conclusões

Neste capítulo apresentou-se a formulação matemática dos modelos simulados, juntamente com uma discussão de diversos conceitos importantes que surgem na modelagem, tais como,

cálculo do fator de efetividade e dos coeficientes de dispersão que aparecem como parâmetros no terceiro modelo (que considera dispersão axial na fase líquida).

Apresentou-se, também, uma descrição sucinta sobre a cinética de hidrogenação do o-cresol (caso-estudo considerado neste trabalho).

No capítulo seguinte são mostrados alguns resultados obtidos a partir da simulação computacional dos modelos desenvolvidos, considerados mais relevantes para a compreensão do comportamento dos reatores trifásicos.

Capítulo 4

Avaliação dos Modelos

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da simulação dos três modelos matemáticos desenvolvidos. Considera-se, primeiramente, a situação isotérmica, através das equações que expressam o balanço de massa; em seguida são mostrados os resultados da operação não-isotérmica, considerando-se as equações que expressam o balanço de energia.

De início faz-se uma análise do comportamento do reator, no que concerne ao grau de performance (conversão de o-cresol) levando-se em conta o modelo de mistura assumido para a fase líquida (os três modelos desenvolvidos para a representação do processo de hidrogenação do o-cresol em fase líquida). Chega-se à conclusão de que, contrariamente aos reatores homogêneos e bifásicos, no caso de reatores trifásicos o modelo de dispersão assumido é praticamente irrelevante, uma vez que o reagente limitante encontra-se na fase gasosa.

Em seguida é feita uma análise de sensibilidade paramétrica utilizando-se o modelo “plug-flow”, indicando-se o quanto cada variável afeta na performance final do processo de hidrogenação do o-cresol.

Na parte final do capítulo são mostrados e discutidos alguns resultados obtidos a partir dos modelos em situação não-isotérmica, realçando-se a importância da temperatura na transferência de massa e o efeito da correção de propriedades físicas com a temperatura.

4.2 Sistemática de Simulação

As simulações foram feitas utilizando-se os programas implementados a partir dos três modelos propostos para reator trifásico (modelo série de tanques de mistura perfeita e modelos tubulares sem dispersão e com dispersão axial). A simulação foi feita tomando-se o processo de hidrogenação do *o*-cresol conforme exposto (ver seção Cinética de hidrogenação do *o*-cresol). Considera-se que o componente líquido, o *o*-cresol, é alimentado em solução com o isopropanol, de modo que a fase líquida é uma mistura destes dois componentes, o que deve ser levado em conta quando do cálculo das propriedades físicas do sistema reacional.

Outro aspecto a ser notado é que o hidrogênio dissolvido na fase líquida não é considerado no cálculo das propriedades físicas; o que é plenamente justificado por ele estar presente em concentrações extremamente baixas (solubilidade expressa pela lei de Henry).

No estudo de sensibilidade, a sistemática adotada para simulação consistiu, na maioria dos casos, na alteração de uma dada variável de processo (de mais ou menos 15%) mantendo-se todas as demais em valores constantes. Isto permite uma avaliação precisa das influências de todas as variáveis que interagem no processo, verificando-se os efeitos que tais variações provocam nos perfis de concentração de *o*-cresol (conversão) e de hidrogênio dissolvido obtidos.

4.3 Dados Básicos para a Simulação

Para a simulação dos modelos desenvolvidos foram utilizados como dados-base aqueles referenciados na Tabela 4.1. Considera-se que o *o*-cresol é alimentado em mistura com isopropanol, de modo que X_1 representa a fração molar deste diluente e X_2 a de *o*-cresol.

Os valores referenciados para a simulação do processo de hidrogenação do *o*-cresol (objetivo deste trabalho) não foram escolhidos de forma aleatória. Seus valores e proporções estão em coerência com os dados operacionais de um reator industrial utilizado em um processo catalítico trifásico (hidrogenação de fenol); projeto desenvolvido no Laboratório de Otimização Projeto e Controle Avançado (Santana e Maciel Filho, 1994)

L	867 cm
D_o	15.4 cm
T_o	440 K
T_{r_o}	350 K
W_l	100.67 g/s
W_{cat}	10.4 g/s
W_g	5.6 g/s
X_1	0.8
X_2	0.2
P_{H_2}	30 atm
R_p	0.005 cm
ρ_p	4.5 g/cm ³
ϵ_p	0.6
τ	5

Tabela 4.1: Valores-base para as simulações.

4.4 Condição Isotérmica

4.4.1 Efeito do Grau de Dispersão

O efeito do grau de dispersão sobre a performance do reator (conversão de o-cresol) pode ser verificado a partir da simulação dos três modelos desenvolvidos. No modelo Série de Tanques o grau de dispersão é caracterizado pelo valor de N , de modo que um aumento no seu valor de 1 para $N \rightarrow \infty$ conduz à performance do modelo Tubular sem Dispersão Axial (plug-flow). No caso do modelo Tubular com Dispersão Axial o grau de dispersão do sistema é caracterizado pelo número de Péclet, Pe . Nas simulações efetuadas foram utilizados, algumas vezes, valores arbitrários para os coeficientes adimensionais de transferência de massa e de reação química (não se utilizando os valores preditos pelas correlações, que, em última instância são funções apenas das variáveis operacionais).

À medida em que se aumenta o valor do parâmetro N (número de tanques da série) obtém-se uma performance correspondente a um modelo de mistura para fase líquida do tipo “empistonado” (aproximação de um reator “plug-flow”). A partir da experiência que se tem com reações homogêneas dever-se-ia esperar uma forte diminuição de b_{lf} (significando um aumento na conversão de o-cresol) com o aumento de N . Não é o que ocorre, como pode ser visto na Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, para as situações simuladas.

Ramachandran e Chaudhari (1983) discutem tais efeitos a partir de uma reação com

cinética linear. Neste trabalho constata-se que tal fato é igualmente válido para cinéticas não-lineares (como é o caso da hidrogenação do o-cresol). Este efeito especial é uma característica de reatores trifásicos para o caso em que o reagente limitante encontra-se presente na fase gasosa; sendo bastante oposto ao comportamento que se observa para reatores homogêneos ou bifásicos, onde um modelo de fluxo do tipo “plug-flow” sempre produz uma eficiência bem mais alta.

concentração final de o-cresol, b_{lf}			
N	$\alpha_{gl} = 100$	$\alpha_{gl} = 10$	$\alpha_{gl} = 5$
1	0.735	0.737	0.740
5	0.718	0.721	0.724
10	0.716	0.718	0.722
20	0.715	0.717	0.721
30	0.714	0.717	0.721
50	0.714	0.717	0.721
∞	0.714	0.717	0.721
Diferença	0.021	0.020	0.019

Tabela 4.2: Relação entre α_{gl} e o grau de dispersão, $\alpha_{ls} = 1978.06$ e $\alpha_R = 4.39$.

concentração final de o-cresol, b_{lf}			
N	$\alpha_{ls} = 100$	$\alpha_{ls} = 10$	$\alpha_{ls} = 5$
1	0.734	0.736	0.740
5	0.718	0.720	0.724
10	0.716	0.718	0.723
20	0.715	0.717	0.722
30	0.714	0.717	0.721
50	0.714	0.717	0.721
∞	0.714	0.717	0.721
Diferença	0.029	0.019	0.019

Tabela 4.3: Relação entre α_{ls} e o grau de dispersão, $\alpha_{gl} = 103.76$ e $\alpha_R = 4.39$.

As Tabelas 4.2-4.4 mostram os resultados de simulações, variando-se o valor do parâmetro N , correspondendo a diversos graus de dispersão. Faz-se sempre a comparação com o reator “plug-flow”. No caso de reatores trifásicos, onde o reagente limitante encontra-se na fase gasosa, não ocorre grandes diferenças no grau de conversão para os diferentes graus de mistura (estas diferenças são no máximo de cerca de 2 % a mais ou a menos na conversão final do o-cresol, b_{lf}).

Na Tabela 4.2 é mostrado o efeito da transferência de massa gás-líquido. Nota-se que para diversos valores de α_{gl} (diferentes resistências à transferência de massa gás-líquido) o comportamento é idêntico, obtendo-se níveis de conversão que diferem em torno de 2% a menos para o caso de ter-se um reator de mistura perfeita ($N = 1$) em comparação à performance de um reator “plug-flow” ($N = \infty$). Um aumento na resistência à transferência de massa tende a reduzir as diferenças entre estes dois modos de operação.

concentração final de o-cresol, b_{lf}			
N	$\alpha_R = 4$	$\alpha_R = 10$	$\alpha_R = 15$
1	0.755	0.511	0.388
5	0.741	0.445	0.281
10	0.739	0.435	0.263
20	0.738	0.430	0.254
30	0.738	0.428	0.251
50	0.738	0.427	0.249
∞	0.737	0.425	0.245
	0.018	0.086	0.143

Tabela 4.4: Relação entre α_R e o grau de dispersão, $\alpha_{gl} = 100.76$ e $\alpha_{ls} = 1978.06$.

A Tabela 4.3 mostra o efeito da transferência de massa líquido-sólido. O comportamento é o mesmo observado no caso da transferência de massa gás-líquido. Uma diminuição de α_{ls} também proporciona uma leve redução nas diferenças entre as performances obtidas pelos modelos de mistura perfeita e o modelo “plug-flow”.

A Tabela 4.4 representa o efeito do parâmetro α_R (associado à taxa de reação) para o caso em que as resistências à transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido são desprezíveis ($\alpha_{gl} = 100.76$ e $\alpha_{ls} = 1978.06$). Um aumento da taxa de reação proporciona um grande aumento nas diferenças entre as performances dos modelos de mistura perfeita e plug-flow. Isto é justificável pelo fato de que no caso de não haver resistências à transferência de massa, a operação do reator é semelhante àquela que se teria no caso de uma reação homogênea (regime químico).

Outro aspecto a ser notado é que o modelo Série de Tanques se presta muito bem para representar diversos regimes de dispersão do reator, dando perfis que reproduzem a performance do reator plug-flow com o aumento do valor de N .

Os valores indicados para os parâmetros α_{gl} , α_{ls} e α_R referem-se ao modelo “plug-flow”. Evidentemente que para o caso do Modelo-I (Série de Tanques de Mistura Perfeita) este é função de N .

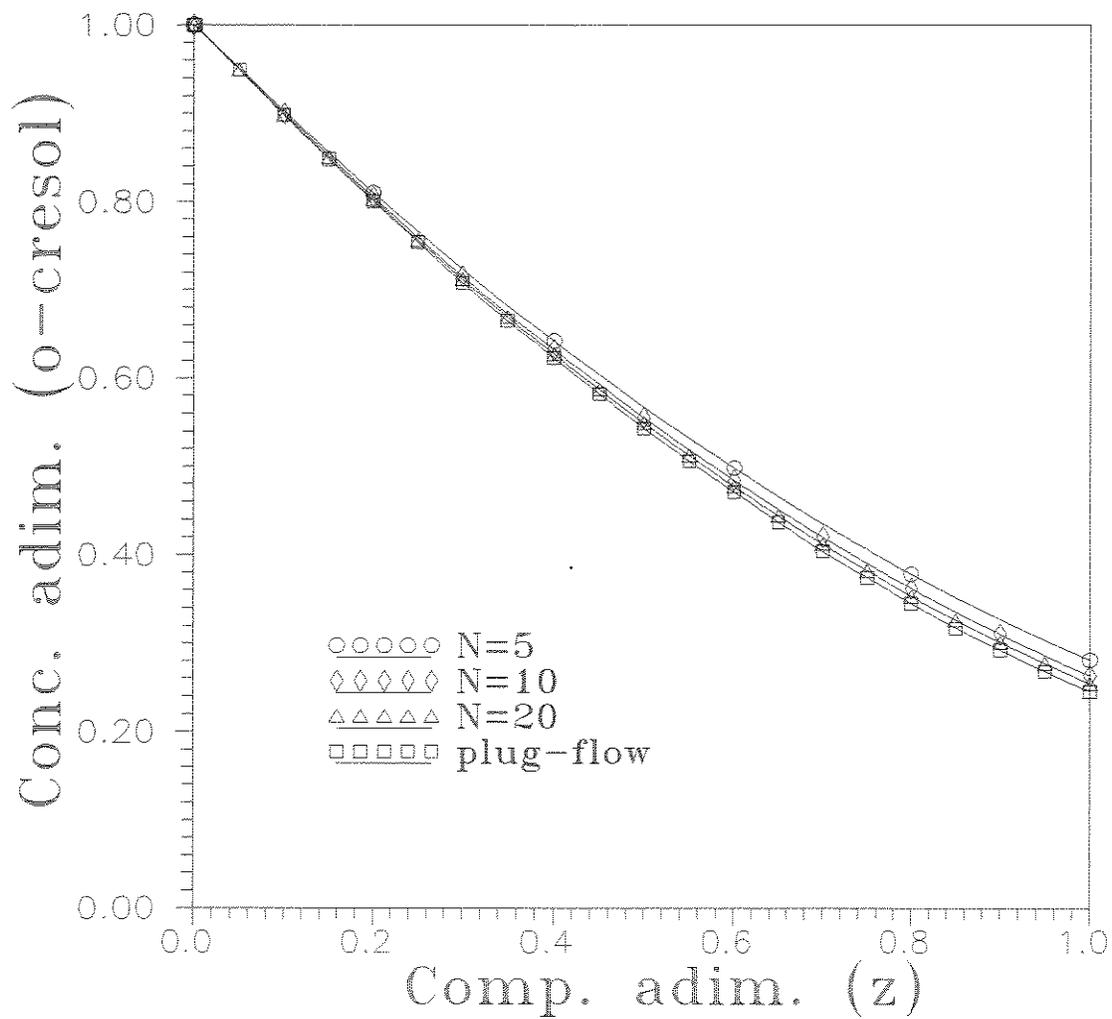


Figura 4.1: Efeito de N no perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 103.76$, $\alpha_{ls} = 1978.06$ e $\alpha_R = 15$.

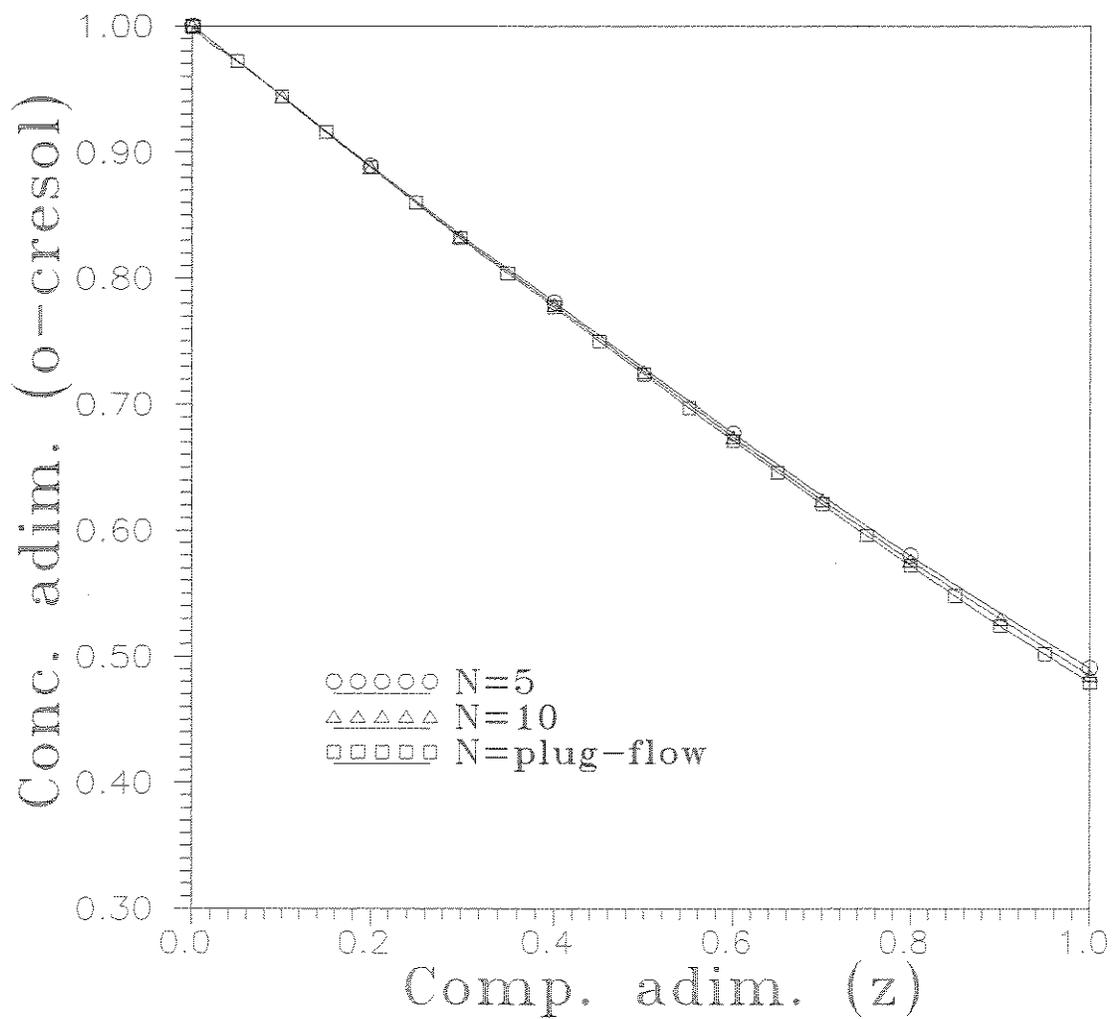


Figura 4.2: Efeito de N no perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 10$, $\alpha_{ls} = 10$ e $\alpha_R = 10$.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os perfis de concentração de o-cresol que se obtêm, a partir da simulação do modelo Série de Tanques para diversos valores de N e para o modelo “plug-flow”. Observa-se que um aumento no valor de N aproxima rapidamente a performance do reator “plug-flow”. Isto também ocorre quanto às concentrações de hidrogênio dissolvido, conforme pode ser visto nas Figuras 4.3 e 4.4, onde os perfis obtidos para diferentes valores de N tendem assintoticamente para o perfil que se obtém no caso de um reator plug-flow.

Os perfis apresentados para diferentes valores de N foram obtidos a partir da associação das concentrações na saída de cada tanque com o comprimento correspondente para um reator tubular, obtendo-se assim uma curva contínua. Fisicamente uma série de tanques não apresentaria um perfil contínuo, mas uma curva na forma de degraus de concentrações decrescentes ao longo da série (indicando que em cada tanque com mistura perfeita a concentração é uniforme).

No caso do modelo tubular com dispersão axial é o número de Péclet que caracteriza o grau de dispersão da fase líquida. Simulações efetuadas para diversos valores de Pe mostram que a performance obtida é bem próxima daquela do modelo “plug-flow”.

Foram feitas diversas simulações variando-se os valores dos parâmetros α_{gl} , α_{ls} e α_R , juntamente com o número de Péclet, Pe . O programa mostrou-se muito sensível aos valores conjuntos destes parâmetros, de modo que nem sempre se obtém a convergência dos perfis de concentração.

A Figura 4.5 mostra os perfis de concentração de o-cresol para diferentes números de Pe e para um conjunto de valores dos parâmetros de transferência de massa e cinético ($\alpha_{gl} = 10$, $\alpha_{ls} = 10$ e $\alpha_R = 10$). Os perfis de concentração de o-cresol obtidos para valores crescentes de Pe tendem a aproximar o perfil do modelo “plug-flow”. A concentração final de o-cresol (b_{lf}) é bastante próxima para os modelos de dispersão e “plug-flow”. Deve-se notar, no entanto, que, em que pese a tendência observável de os perfis do modelo de dispersão aproximar o perfil do modelo tubular, os perfis obtidos para os valores de Pe simulados ainda estão longe desta situação (a simulação de valores mais altos de Pe resultou em divergência nos resultados do programa computacional). Na Figura 4.7 são mostrados os respectivos perfis de concentração de hidrogênio dissolvido, onde se nota que para os valores de Pe simulados os perfis não reproduzem adequadamente o perfil fornecido pelo modelo plug-flow.

A Figura 4.6 mostra os perfis de concentração de o-cresol para diferentes números de Pe e para um outro conjunto de valores dos parâmetros de transferência de massa e cinético ($\alpha_{gl} = 1$, $\alpha_{ls} = 1$ e $\alpha_R = 1$). Os perfis de concentração de o-cresol obtidos para valores crescentes de Pe tendem a aproximar o perfil do modelo plug-flow de forma muito melhor que na situação anterior (Figura 4.5). O mesmo ocorrendo para o caso do perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

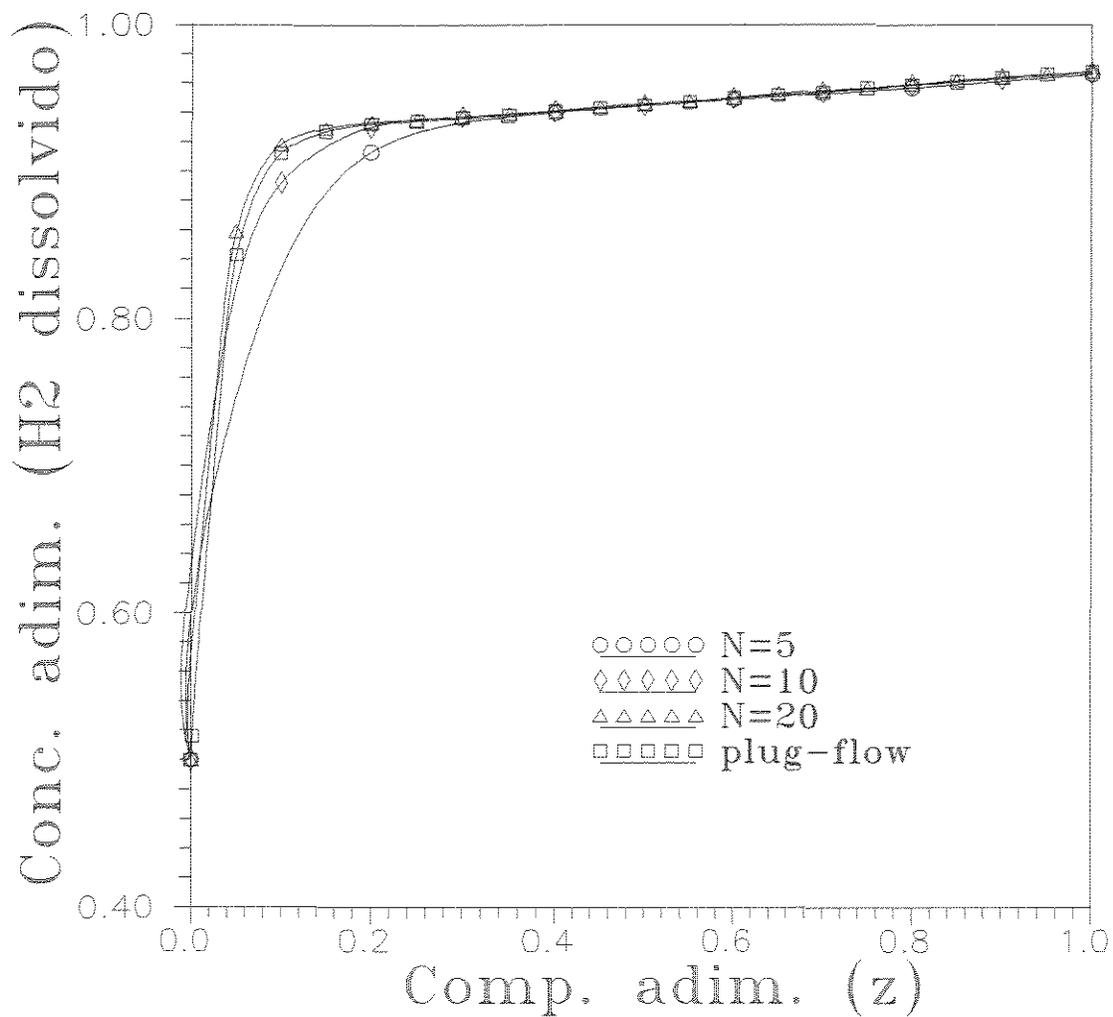


Figura 4.3: Efeito de N no perfil de concentração de H_2 dissolvido: $\alpha_{gl} = 103.76$, $\alpha_{ls} = 1978.06$ e $\alpha_R = 15$.

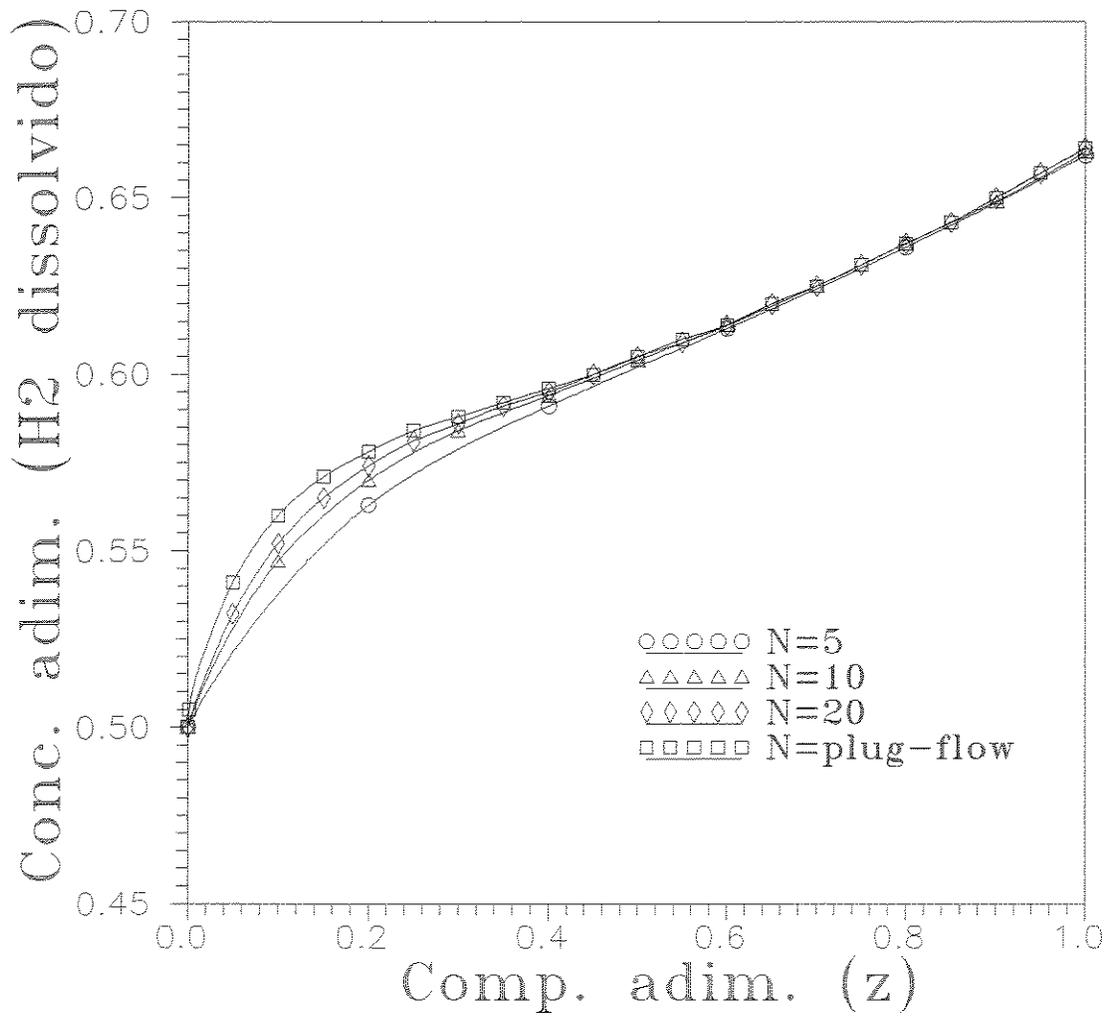


Figura 4.4: Efeito de N no perfil de concentração de H_2 dissolvido: $\alpha_{gl} = 10$, $\alpha_{ls} = 10$ e $\alpha_R = 10$.

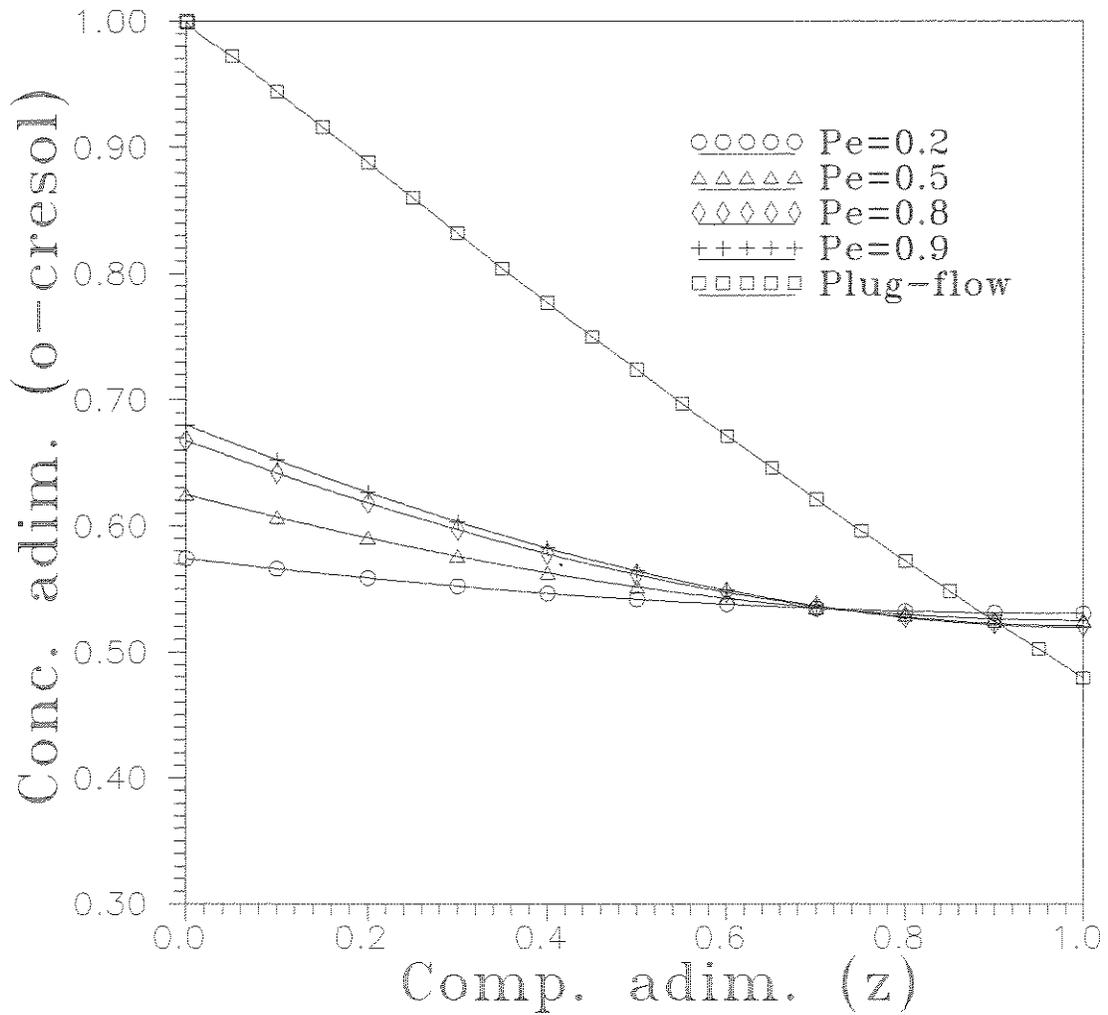


Figura 4.5: Efeito da dispersão axial no perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 10$, $\alpha_{ls} = 10$ e $\alpha_R = 10$.

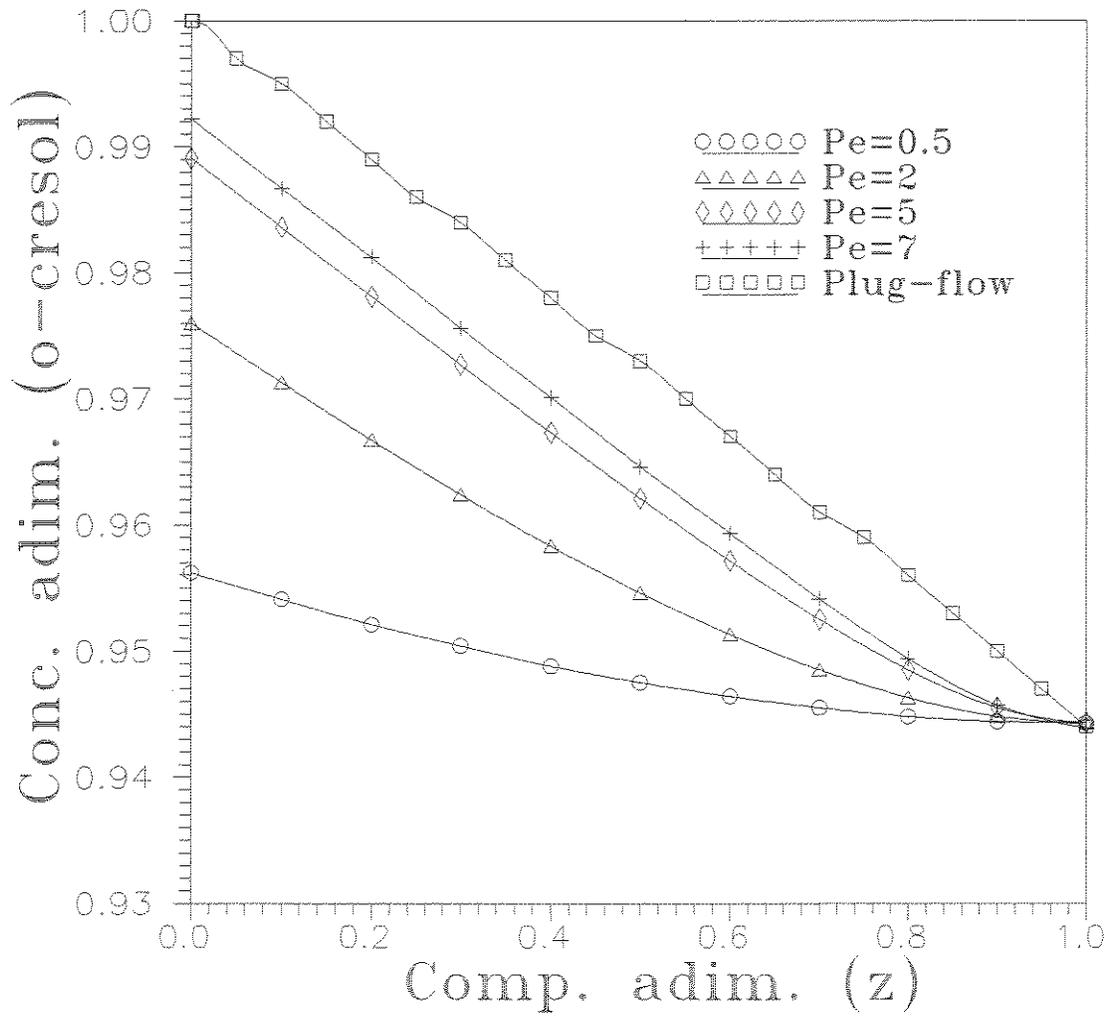


Figura 4.6: Efeito da dispersão axial no perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 1$, $\alpha_{ts} = 1$ e $\alpha_R = 1$.

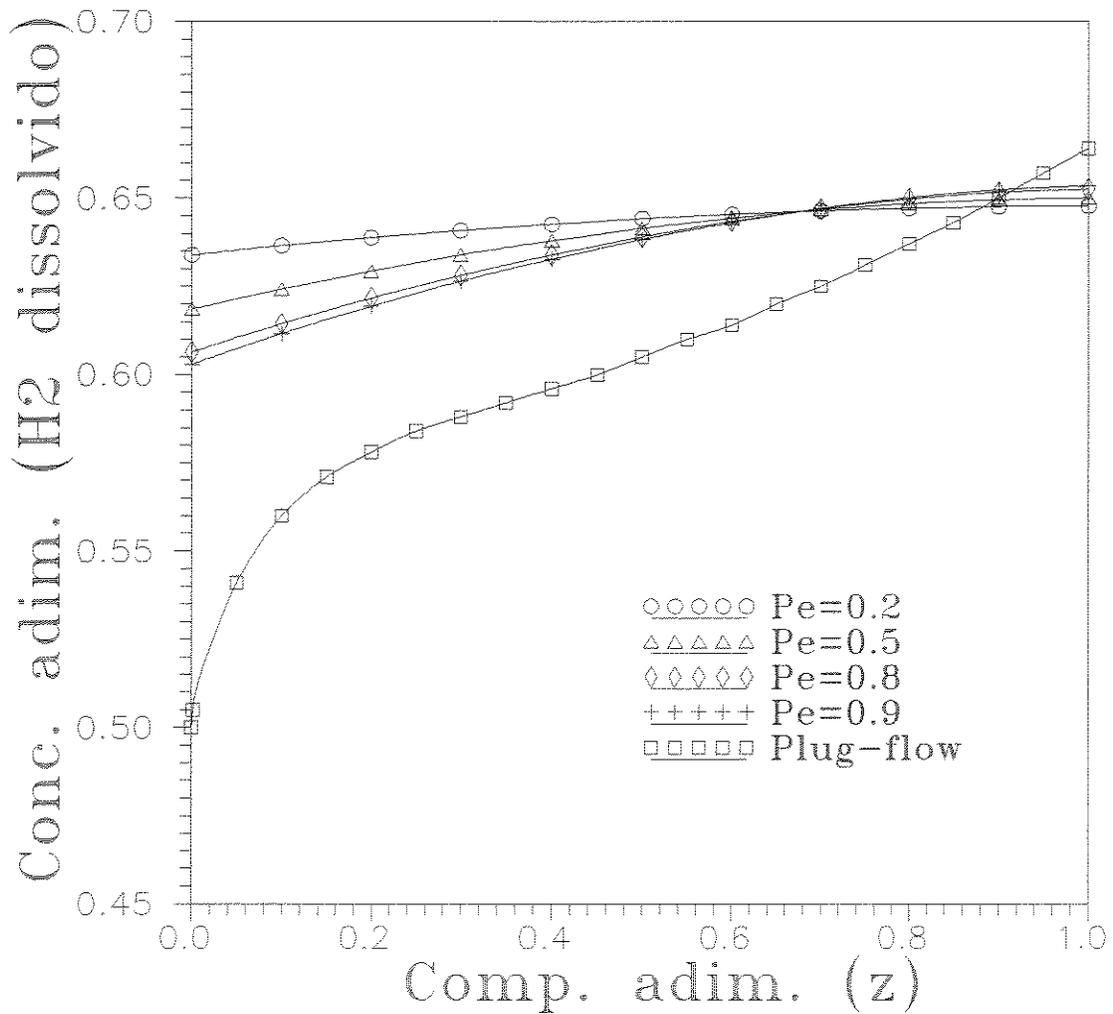


Figura 4.7: Efeito da dispersão axial no perfil de concentração de H_2 dissolvido: $\alpha_{gl} = 10$, $\alpha_{ls} = 10$ e $\alpha_R = 10$.

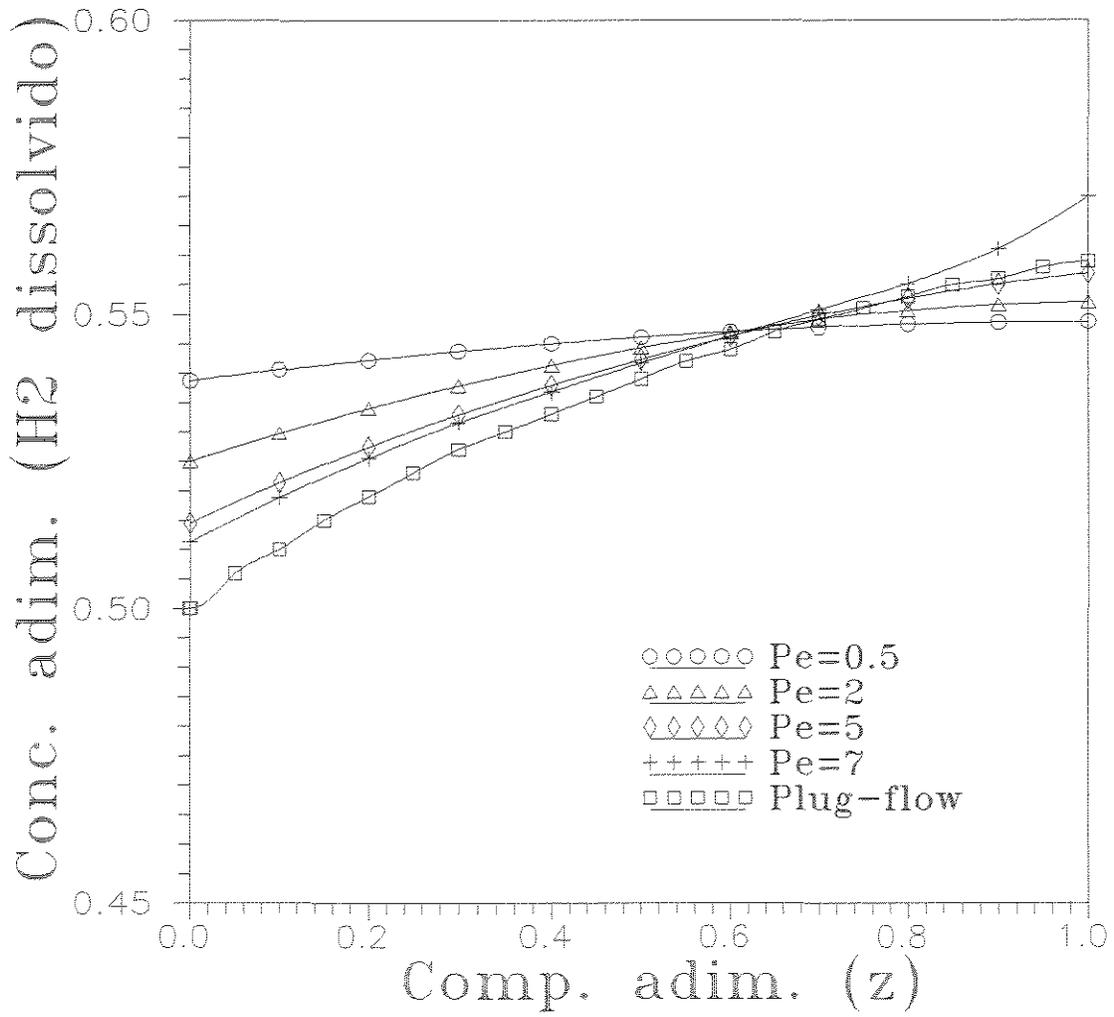


Figura 4.8: Efeito da dispersão axial no perfil de concentração de H_2 dissolvido: $\alpha_{gl} = 1$, $\alpha_{ls} = 1$ e $\alpha_R = 1$.

4.4.2 Influência da Transferência de Massa

Uma análise dos fenômenos de transferência de massa é de grande importância no caso de reatores trifásicos, porque em geral o reagente limitante encontra-se na fase gasosa e, a depender das condições operacionais, pode-se ter uma performance que é dependente em grande extensão dos coeficientes de transferência de massa das espécies reagentes.

A simulação computacional dos modelos desenvolvidos para representar o processo de hidrogenação possibilita a verificação do efeito da transferência de massa em combinação com a cinética de reação. O que pode ser feito mediante variação dos parâmetros α_{gl} , α_{ls} e α_R , associados, respectivamente, à transferência de massa gás-líquido, transferência de massa líquido-sólido e reação química. Estas três etapas devem ser completadas para que ocorra a reação efetivamente.

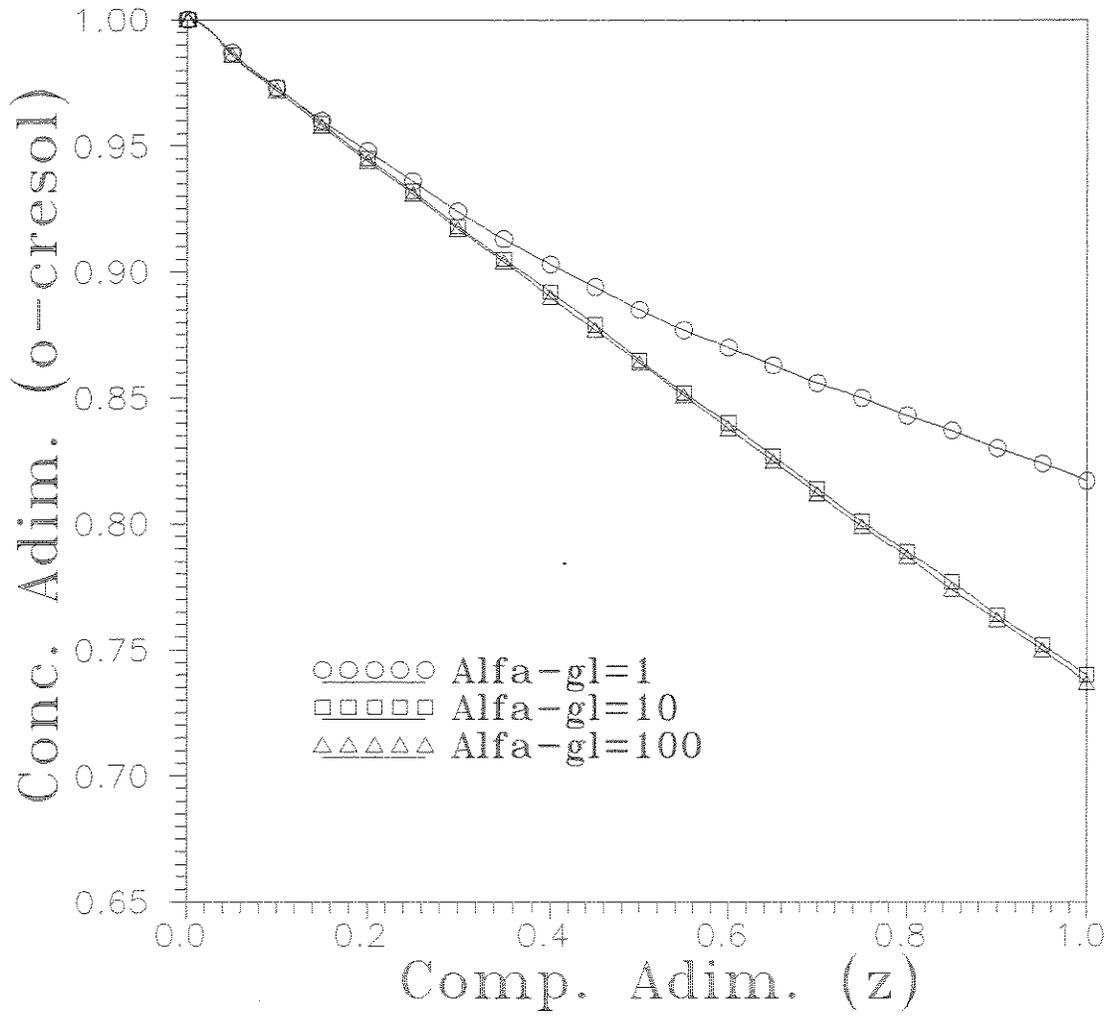
No estudo da influência dos parâmetros de transferência de massa utilizou-se o modelo plug-flow (uma vez que não há grandes diferenças na performance por conta do modelo de mistura assumido para a fase líquida; além do que, o efeito destes parâmetros é válido para qualquer modelo, variando apenas no que tange à magnitude).

O estudo da transferência de massa foi realizado mediante variação dos parâmetros α_{gl} , α_{ls} e α_R , e analisando-se seu efeito sobre os perfis de concentração (conversão) de o-cresol e hidrogênio dissolvido na fase líquida. Nas simulações considerou-se $a_{li} = 0.5$.

A Figura 4.9 mostra os perfis de concentração de o-cresol para diferentes valores de α_{gl} , mantendo-se $\alpha_{ls} = 100$ e $\alpha_R = 4$ (pouca resistência à transferência de massa líquido-sólido e à reação química). Nota-se que um aumento no valor de α_{gl} (correspondendo a uma diminuição da resistência à transferência de massa gás-líquido) conduz a um aumento no grau de conversão (menor valor da concentração de o-cresol à saída do reator). Esse aumento é limitado: ao aumentar-se o valor de α_{gl} de 1 para 10 ocorre um grande aumento no grau de conversão, enquanto um aumento de 10 para 100 no valor de α_{gl} já não apresenta o mesmo efeito, de modo que os perfis resultantes para $\alpha_{gl} = 10$ e $\alpha_{gl} = 100$ são bastante próximos. Isto indica que $\alpha_{gl} = 10$ já corresponde a uma baixa resistência à transferência de massa gás-líquido.

Quando a transferência de massa gás-líquido torna-se desprezível, diz-se que o reator opera numa performance correspondente a um reator líquido-partícula.

A Figura 4.10 mostra os perfis de concentração de hidrogênio dissolvido, correspondentes. Nota-se que quanto maior o seu valor médio, melhor é a performance do reator. Para o caso em que $\alpha_{gl} = 100$, o valor da concentração de hidrogênio dissolvido atinge imediatamente o nível de quase-saturação ($a_l \cong 1$). Os níveis de saturação atingidos dependem do valor de α_{gl} , sendo maior para valores maiores deste parâmetro.

Figura 4.9: Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{ls} = 100$ e $\alpha_R = 4$.

Nos casos em que não se tem uma cinética linear não ocorre uma constância no valor do fator de efetividade, uma vez que, mesmo em condição isotérmica, ele depende da concentração à superfície da partícula do reagente limitante (que no caso é o hidrogênio), a qual varia em função da concentração de hidrogênio dissolvido.

Na Figura 4.11 são mostrados os perfis correspondentes ao fator de efetividade. Estes variam ao longo do reator, em função da concentração de hidrogênio dissolvido. Os mais altos valores de efetividade correspondem às maiores conversões.

A Figura 4.12 mostra o efeito da transferência de massa líquido-sólido (parâmetro α_{ls}) no perfil de concentração de o-cresol, mantendo-se $\alpha_{gl} = 1$ (alta resistência à transferência de massa gás-líquido). Um aumento no valor de α_{ls} provoca uma melhoria no grau de conversão do o-cresol, correspondendo a uma redução das resistências à transferência de massa líquido-sólido.

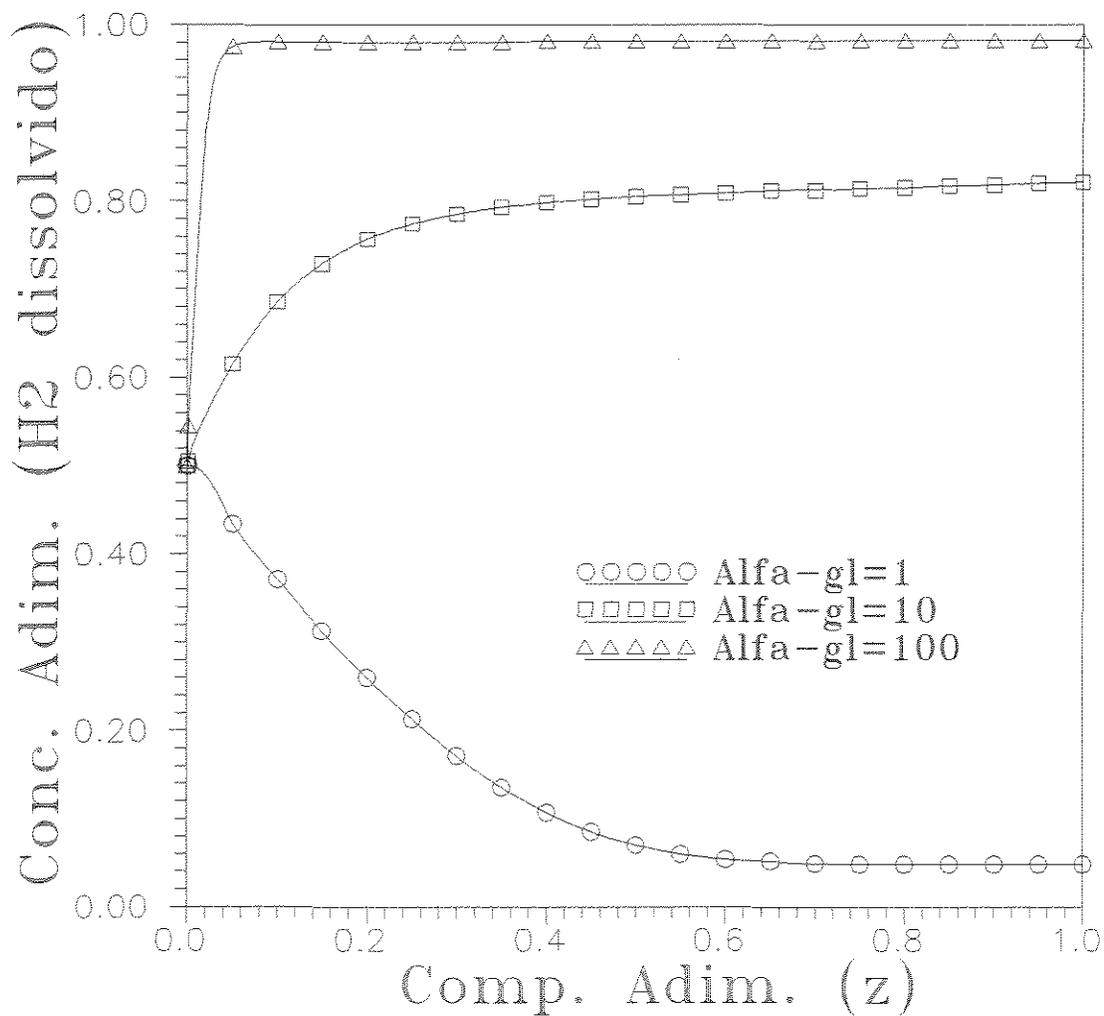
Os correspondentes perfis de concentração de hidrogênio dissolvido podem ser vistos na Figura 4.13, onde se nota que esta diminui assintoticamente da entrada para a saída do reator, pelo fato de que a transferência de massa líquido-sólido é superior à transferência gás-líquido ($\alpha_{gl} = 1$).

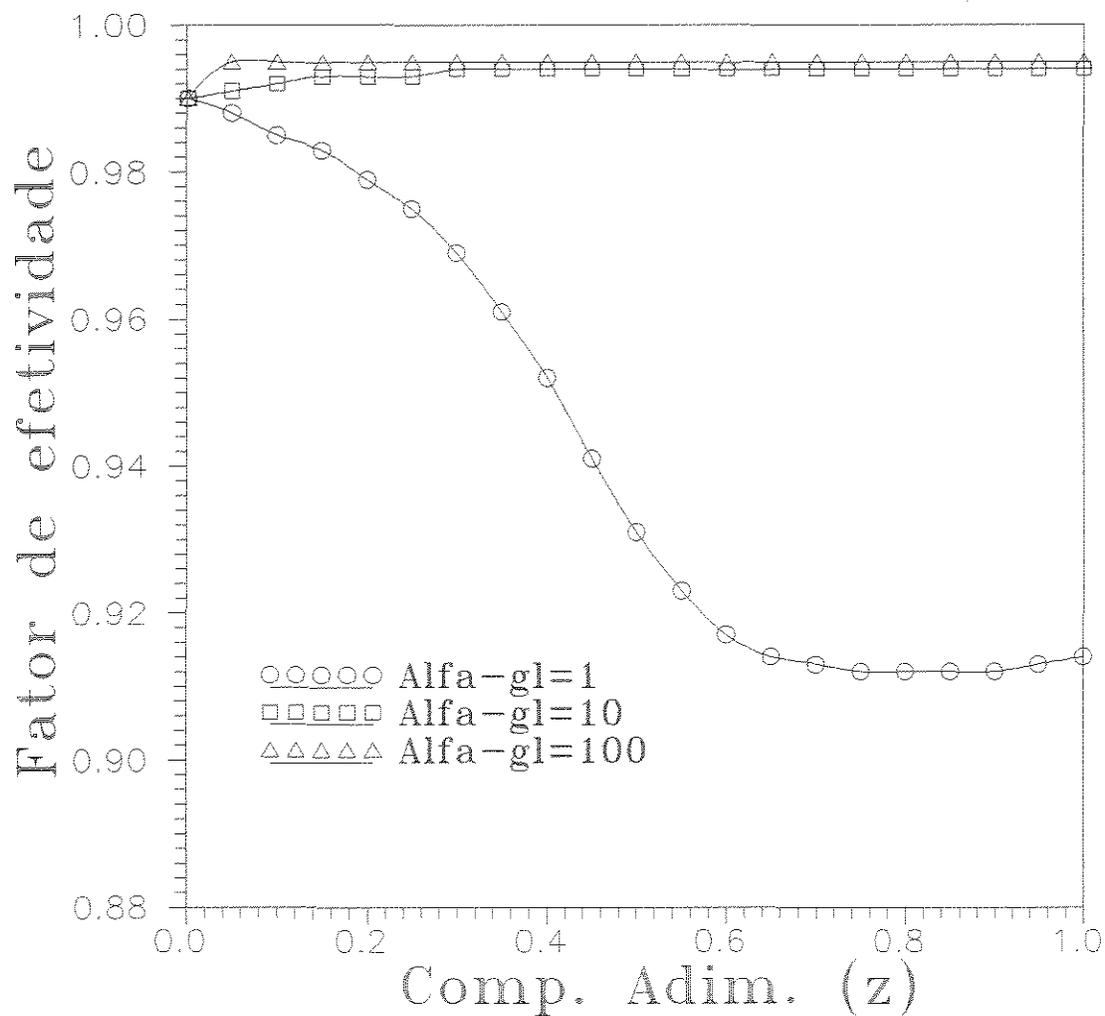
Na Figura 4.14 são mostrados os valores do fator de efetividade, os quais são mais altos nos casos em que se têm maiores valores de α_{ls} , o que corresponde a mais altas taxas de reação.

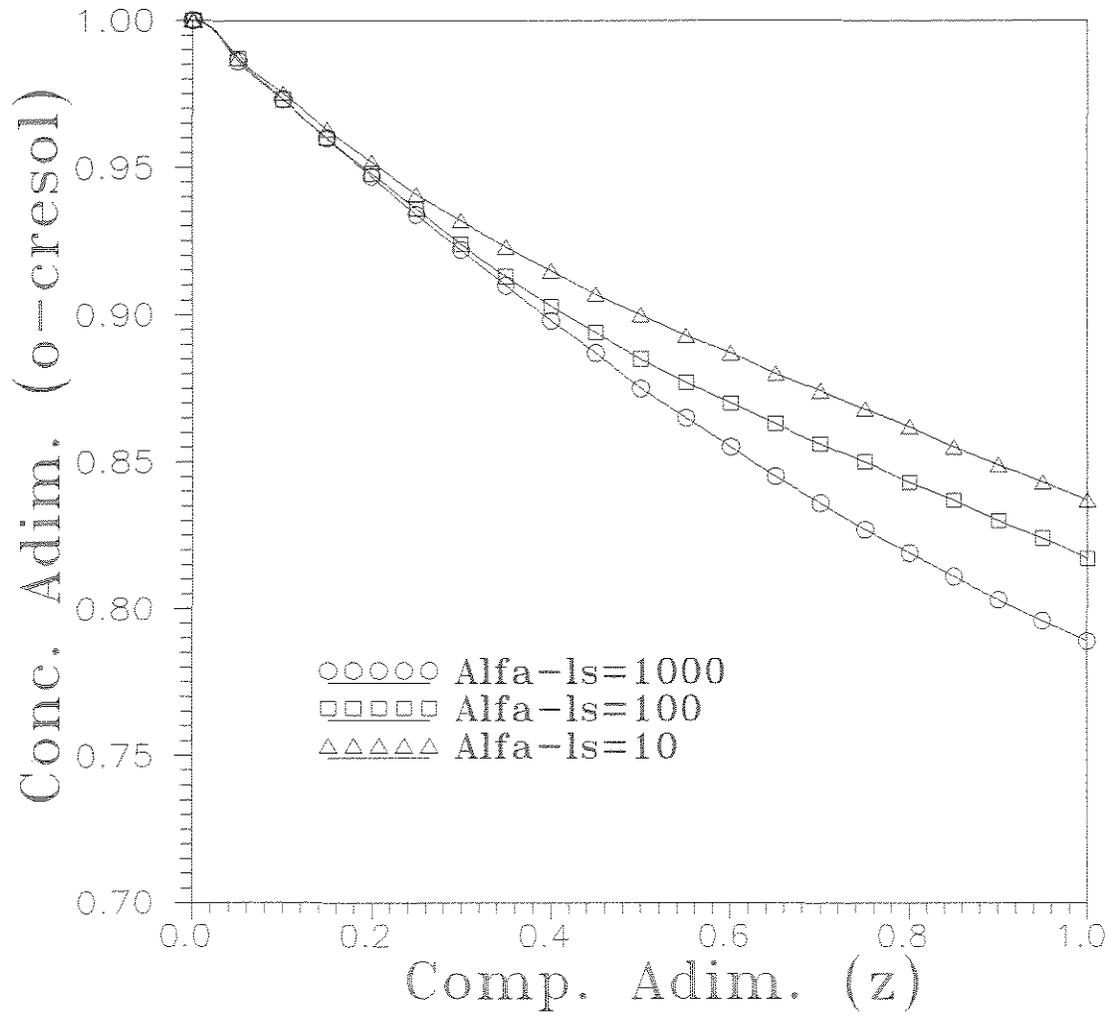
As Figuras 4.15 e 4.17 mostram os perfis de concentração de o-cresol para diversos valores de α_{ls} em duas situações diferentes. Na Figura 4.15 $\alpha_{gl} = 100$, o que corresponde a resistências à transferência de massa gás-líquido desprezíveis; e na Figura 4.17 $\alpha_{gl} = 10$, correspondendo a resistências à transferência de massa gás-líquido mais significantes. Pode-se notar que, ao contrário da situação mostrada na Figura 4.12 (altas resistências à transferência de massa gás-líquido), variações nos valores de α_{ls} não são tão significativas.

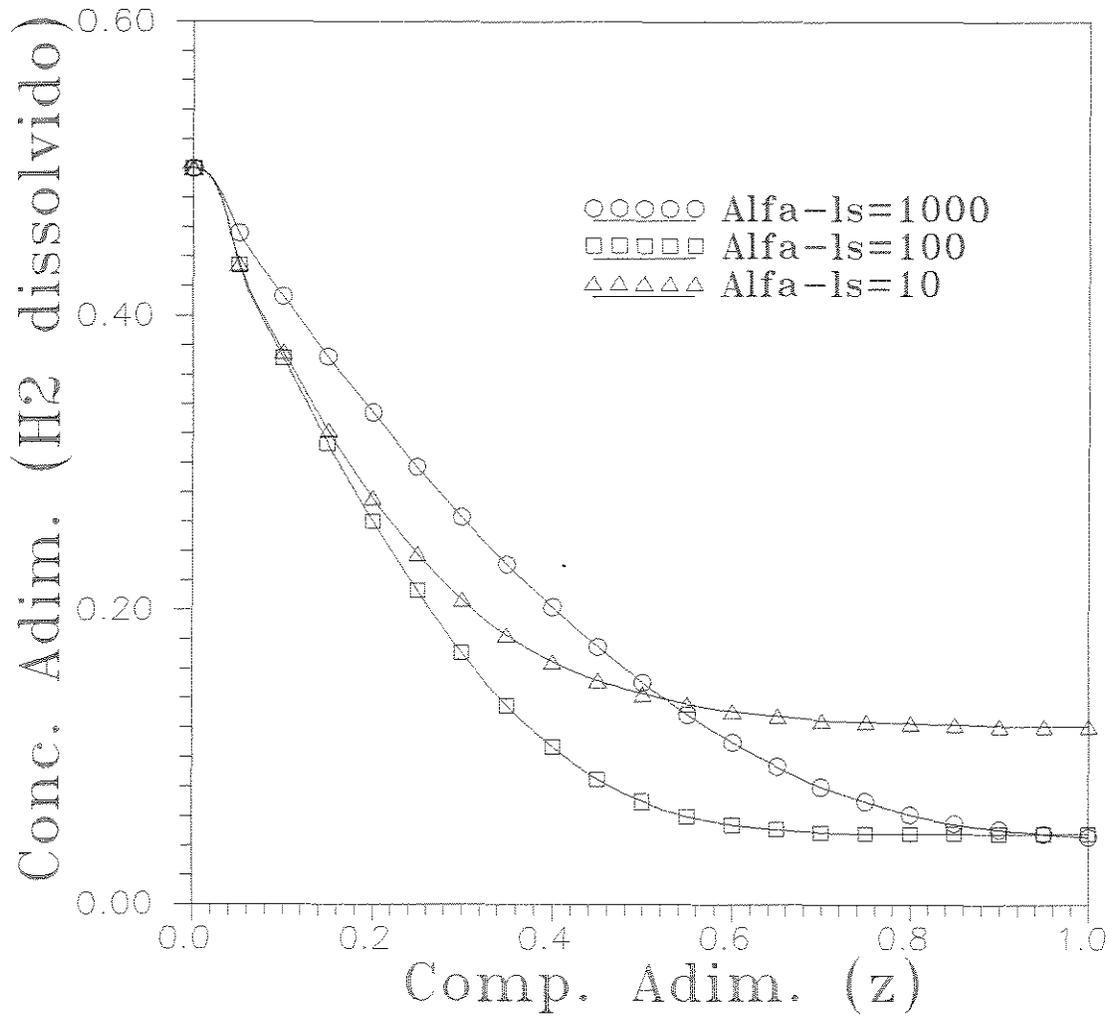
Nas Figuras 4.16 e 4.18 são mostrados os correspondentes perfis de concentração de hidrogênio dissolvido. Em ambos os casos, a concentração de hidrogênio na fase líquida é aumentada ao longo do reator. Para $\alpha_{gl} = 100$, atinge-se imediatamente uma elevada concentração de saturação, e para $\alpha_{gl} = 10$ obtêm-se perfis crescentes cujos maiores valores de a_l correspondem aos menores valores de α_{ls} .

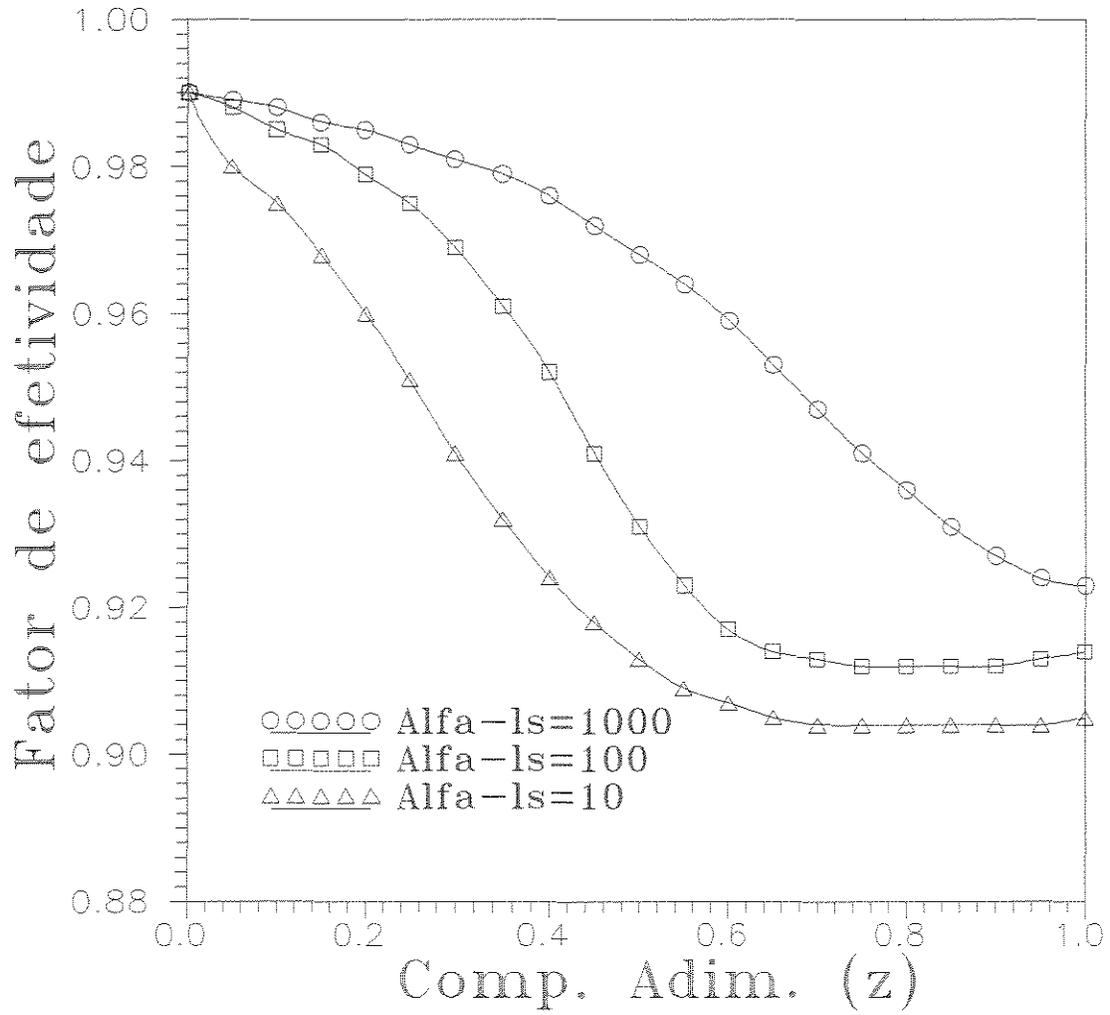
Na Figura 4.19 são mostrados os perfis de concentração de o-cresol para diversos valores de α_R (parâmetro associado à taxa de reação). O grau de conversão de o-cresol é aumentado pelo incremento de α_R (elevação da taxa de reação). À medida em que o valor de α_R aumenta os perfis vão se tornando não-lineares, indicando que as resistências à transferência de massa vão se tornando desprezíveis frente à cinética de reação, de modo que os perfis vão

Figura 4.10: Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{ls} = 100$ e $\alpha_R = 4$.

Figura 4.11: Fator de efetividade catalítica: $\alpha_{ls} \approx 100$ e $\alpha_R = 4$.

Figura 4.12: Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 1$ e $\alpha_R = 4$.

Figura 4.13: Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 1$ e $\alpha_R = 4$.

Figura 4.14: Fator de efetividade catalítica: $\alpha_{gl} = 1$ e $\alpha_R = 4$.

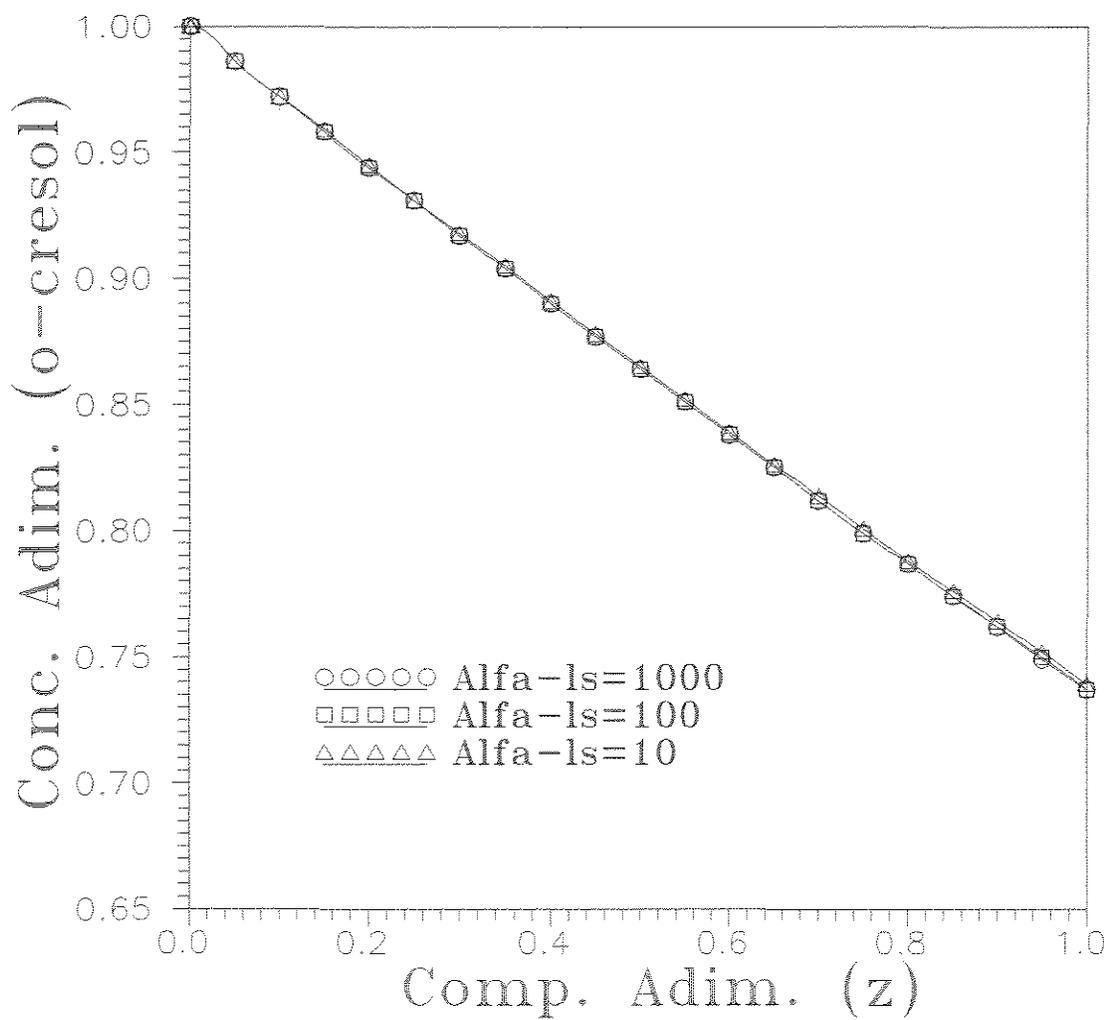


Figura 4.15: Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 100$ e $\alpha_R = 4$.

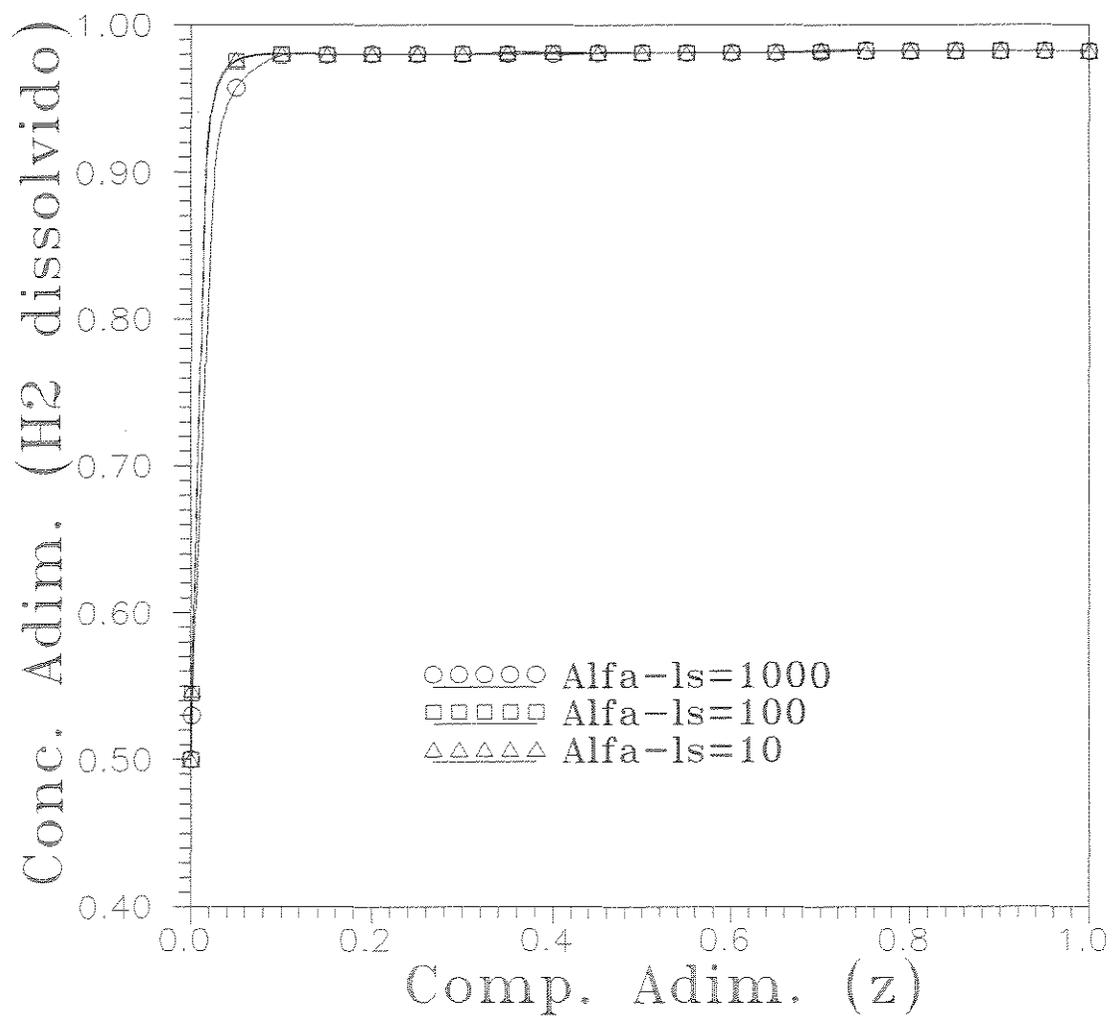
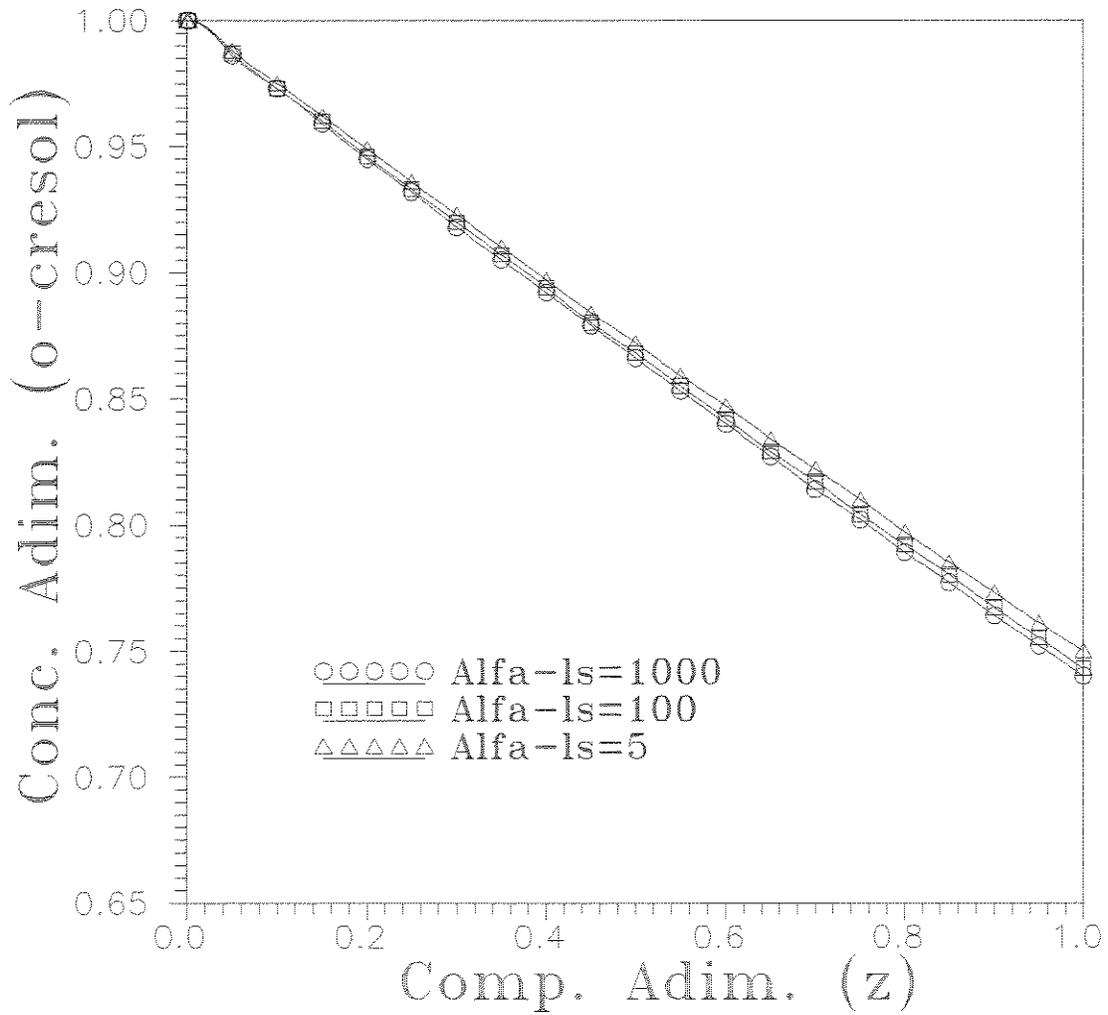


Figura 4.16: Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 100$ e $\alpha_R = 4$.

Figura 4.17: Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gl} = 10$ e $\alpha_R = 4$.

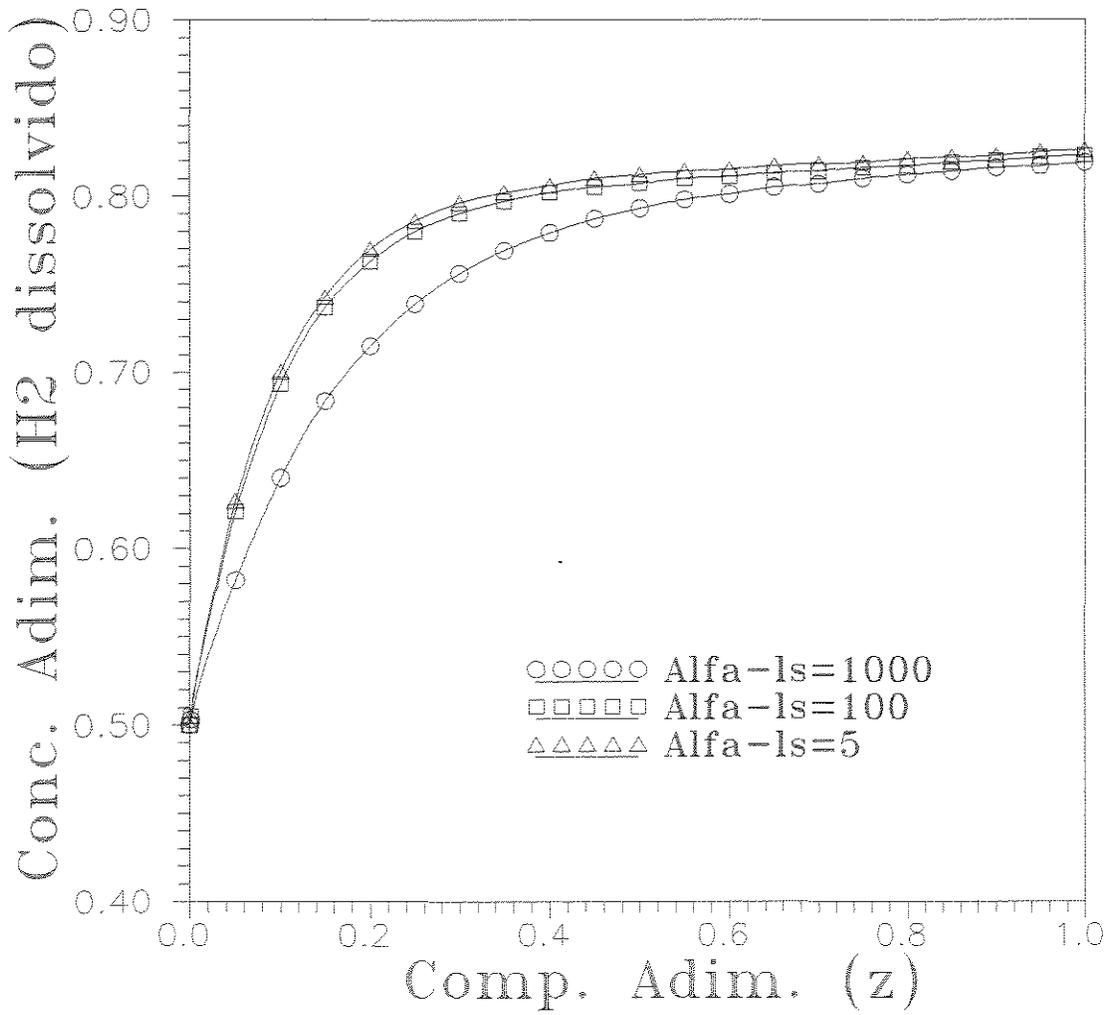


Figura 4.18: Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 10$ e $\alpha_R = 4$.

se aproximando do formato exponencial esperado nos casos em que se tem regime de reação cineticamente controlado. Para estes casos não se tem resistências à transferência de massa em nenhuma das etapas, pois, os fatores de efetividade catalítica são praticamente unitários (conforme mostrados na Figura 4.21), de modo que tudo se passa como se o processo fosse homogêneo.

Na Figura 4.20 são mostrados os correspondentes perfis de concentração de hidrogênio dissolvido. Os perfis resultantes são crescentes, atingindo níveis de concentração mais altos para os menores valores de α_R . À saída do reator, no entanto, os valores das concentrações vão se aproximando, devido ao amortecimento da taxa de reação, facilitando a saturação da fase líquida com o hidrogênio.

A Figura 4.22 mostra o efeito de α_R para os casos em que se têm altas resistências à transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido ($\alpha_{gl} = \alpha_{ls} = 1$). Quanto maior for o valor de α_R maior é o grau de conversão de o-cresol.

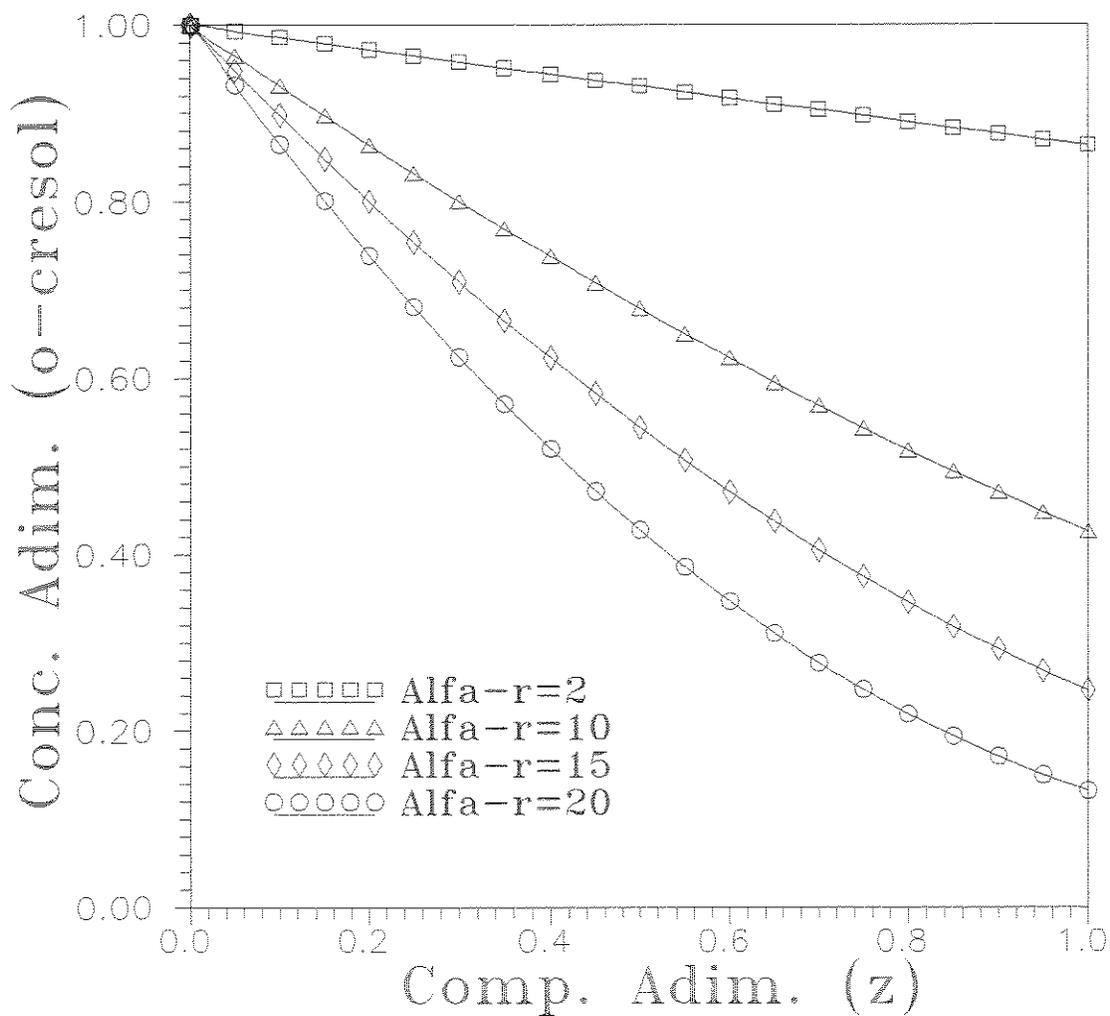
Os correspondentes perfis de concentração de hidrogênio dissolvido são mostrados na Figura 4.23. Os perfis resultantes são crescentes, sem atingirem um patamar de saturação, devido à baixa taxa de transferência de massa gás-líquido.

4.4.3 Estudo de Sensitividade: Principais Variáveis Operacionais

Para ilustrar o comportamento de um reator trifásico, foram simuladas algumas situações, em que se faz modificações nos valores de algumas variáveis operacionais mais importantes (tais como, temperatura de alimentação, vazões de líquido, gás e catalisador, comprimento e diâmetro interno do reator), notando-se sua influência no perfil de concentração de o-cresol, que é o dado mais importante do ponto de vista prático (conversão do componente líquido) e no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

A Figura 4.24 mostra os perfis de concentração de o-cresol para quatro temperaturas de alimentação diferentes ($T_o = 420, 430, 440$ e 450 K, que são valores compatíveis com aqueles para os quais a taxa cinética foi estabelecida). Um aumento da temperatura de alimentação resulta em um grande incremento no grau de conversão de o-cresol (obtendo-se menores concentrações finais de o-cresol, à saída do reator), o que se explica pela elevação exponencial da constante da taxa de reação (lei de Arrhenius).

A Figura 4.26 representa o efeito da temperatura no fator de efetividade catalítica. Nota-se que um aumento da temperatura proporciona uma redução deste, o que se explica pela própria definição do módulo de Thiele: um aumento da temperatura eleva o seu valor,

Figura 4.19: Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{gs} = 100$ e $\alpha_{ls} = 100$.

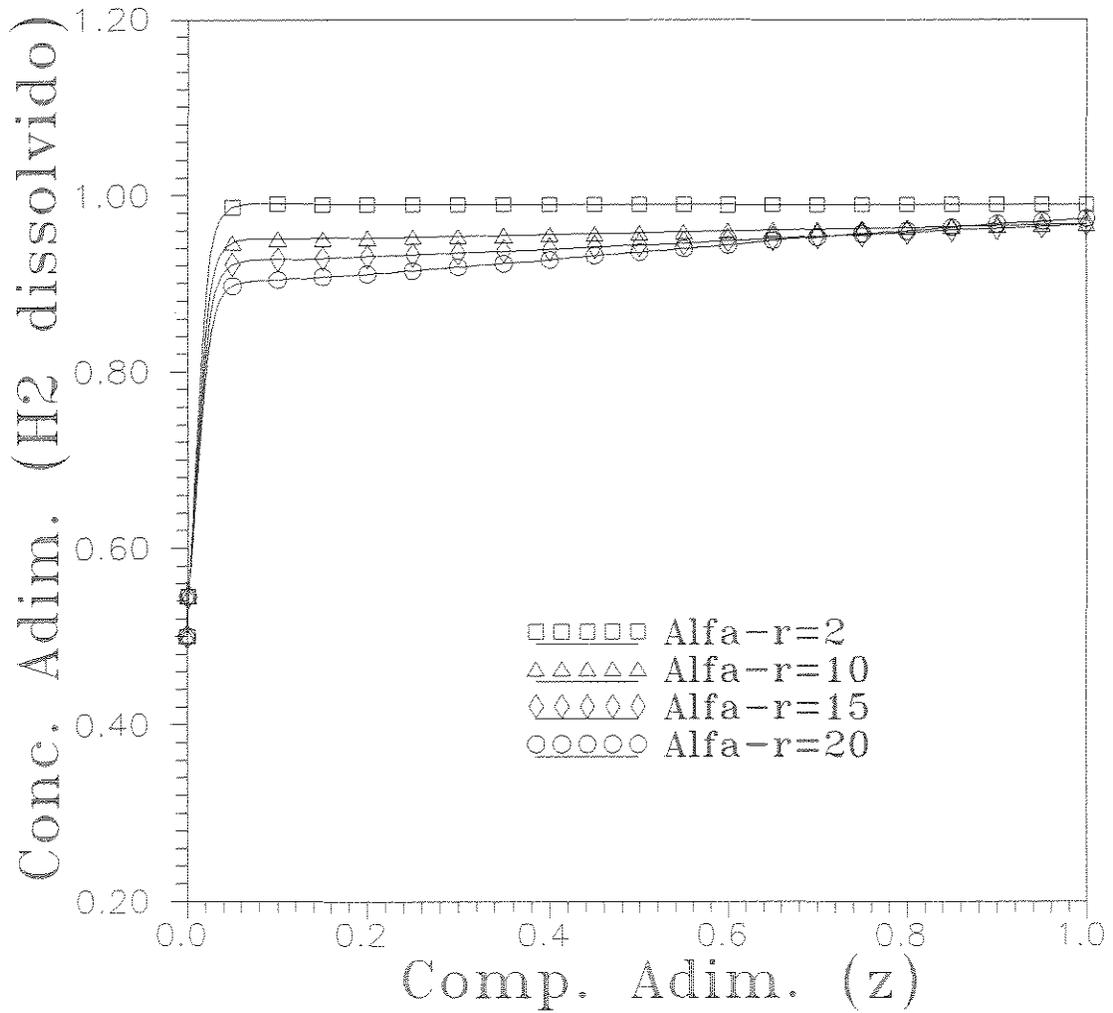
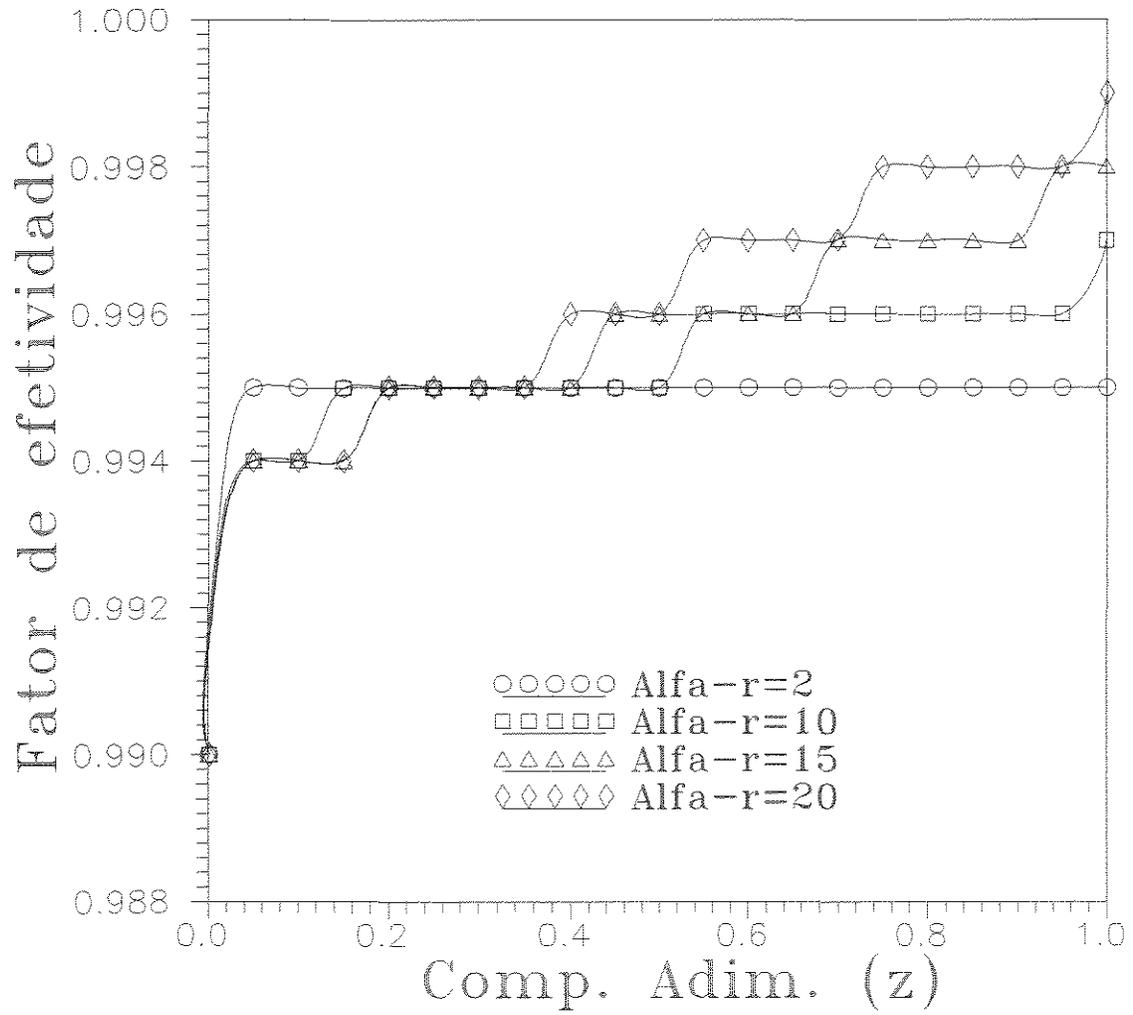
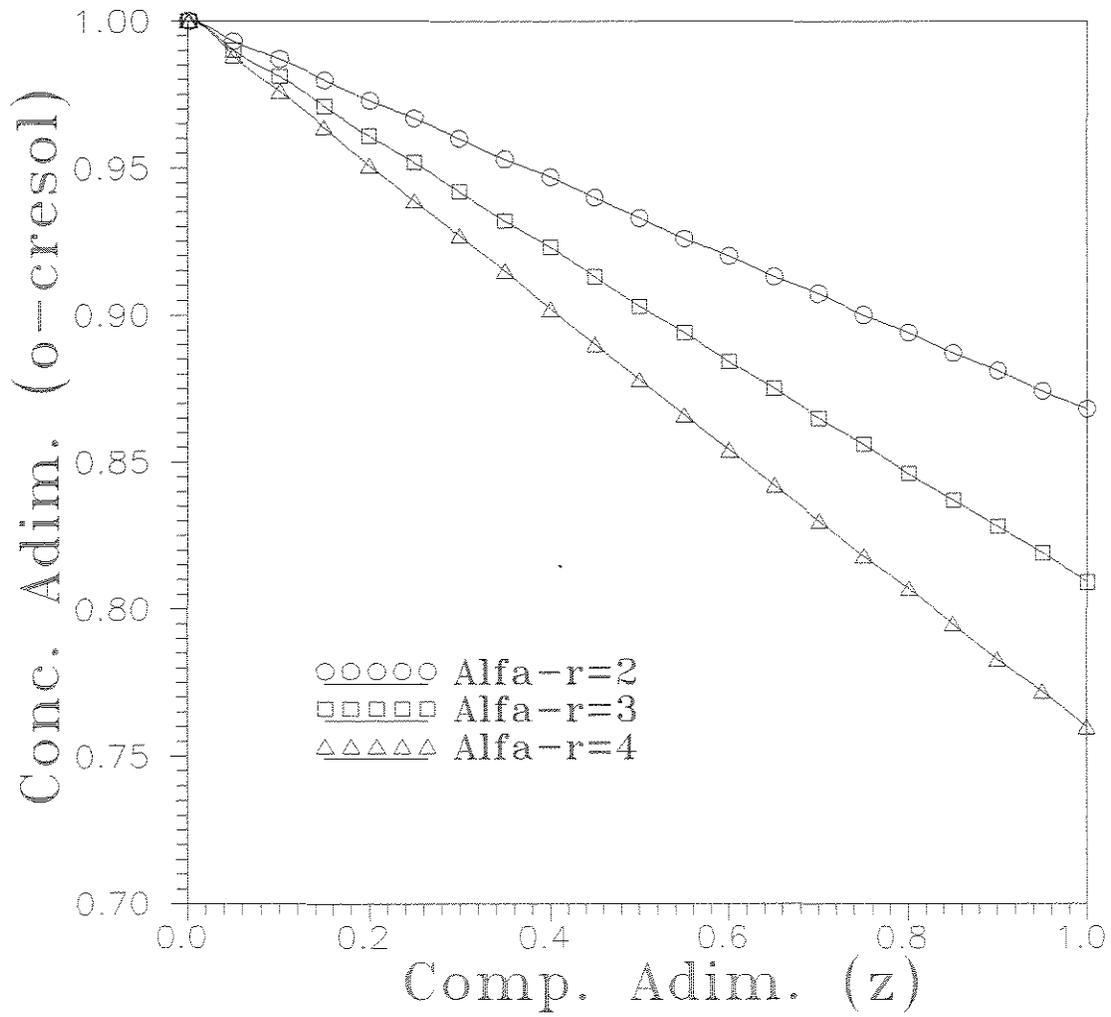
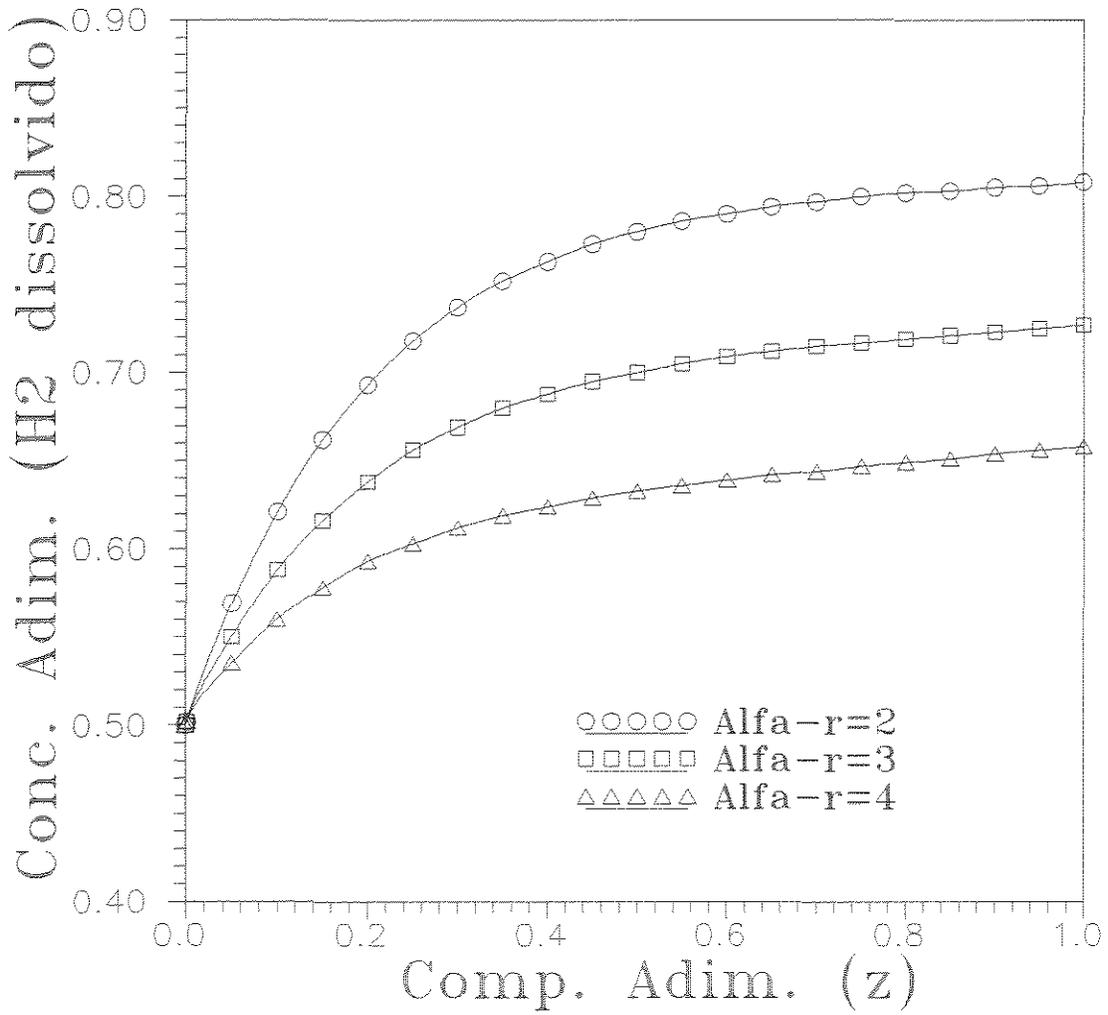


Figura 4.20: Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 100$ e $\alpha_{ls} = 100$.

Figura 4.21: Fator de efetividade catalítica: $\alpha_{gl} = 100$ e $\alpha_{ls} = 100$.

Figura 4.22: Perfil de concentração de o-cresol: $\alpha_{l_s} = 1$ e $\alpha_{l_s} = 1$.

Figura 4.23: Perfil de concentração de hidrogênio dissolvido: $\alpha_{gl} = 1$ e $\alpha_{ls} = 1$.

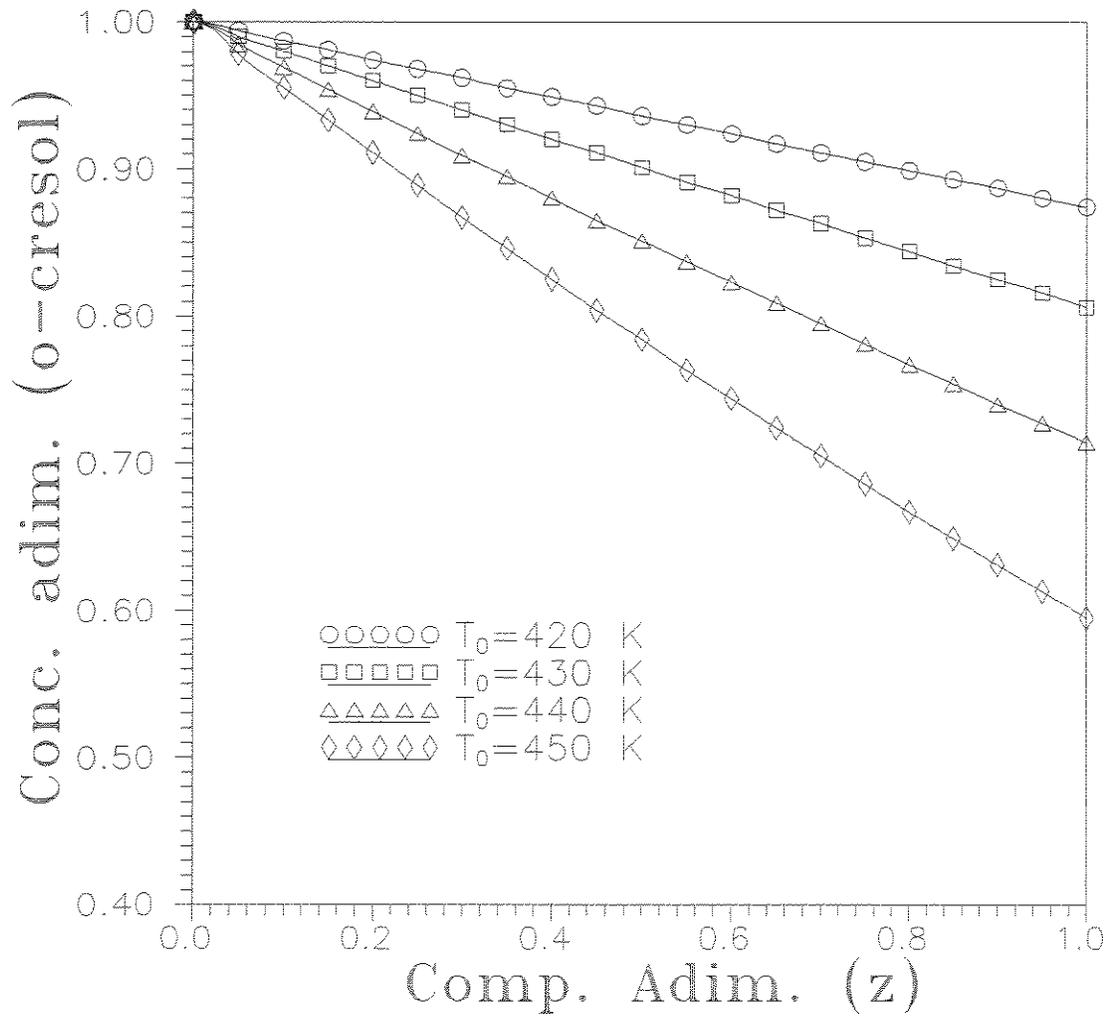


Figura 4.24: Efeito da temperatura no perfil de concentração de o-cresol.

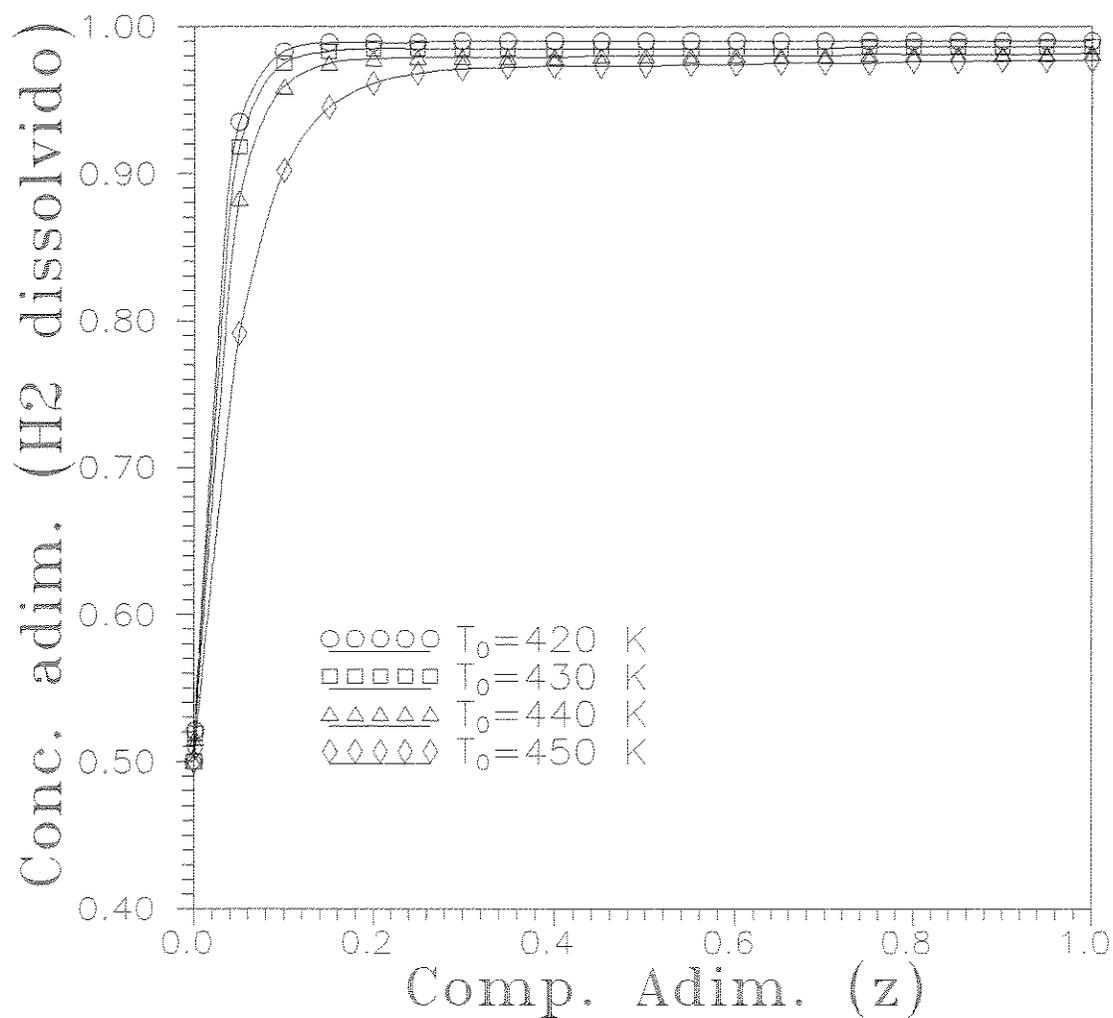


Figura 4.25: Efeito da temperatura no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

pelo fato de que a constante cinética é elevada, e conseqüentemente, ocorre uma redução da efetividade catalítica. Isto consiste num aumento da resistência difusional na partícula frente à taxa cinética, porque um aumento na temperatura incrementa exponencialmente a constante da taxa de reação.

Na Figura 4.25 são mostrados os perfis de concentração de hidrogênio dissolvido correspondentes às diversas temperaturas de alimentação. Os perfis diferem muito pouco entre si, apresentando níveis de saturação bastante próximos. Nota-se, entretanto, que as concentrações de saturação são ligeiramente diferentes, sendo maiores para as menores temperaturas, que também são atingidas mais rapidamente (em menores comprimentos do reator). Este fato pode ser explicado pelo aumento relativo dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido (α_{gl}) e líquido-sólido (α_{ls}), juntamente com o parâmetro α_R . Os seguintes valores destes parâmetros são obtidos para as temperaturas simuladas:

T (K)	α_{gl}	α_{ls}	α_R
420	89.41	1428.51	1.65
430	96.23	1682.19	2.73
440	103.76	1978.06	4.39
450	112.16	2322.52	6.88

Um aumento nos valores de α_R e de α_{ls} proporciona uma diminuição no nível de saturação e conduz a uma diminuição na rapidez com que se atinge a concentração de saturação.

As Figuras 4.27 e 4.29 mostram o efeito de variações no comprimento e no diâmetro interno do reator (correspondendo a variações no volume de reação). Um aumento do volume de reação proporciona um aumento no tempo de residência da mistura reagente, e assim, obtêm-se graus de conversão de o-cresol mais altos. Nas Figuras 4.28 e 4.30 são mostrados os perfis de concentração de hidrogênio dissolvido.

Na Figura 4.28 nota-se que o valor da concentração de hidrogênio dissolvido atinge o mesmo nível de saturação, enquanto na Figura 4.30 vê-se que para o caso em que $D_o = 17.7$ cm o perfil de concentração de hidrogênio dissolvido não atinge a saturação, devido aos altos valores de α_{ls} e α_R , enquanto α_{gl} mantém-se fixo, conforme indicado a seguir.

D_o (cm)	α_{gl}	α_{ls}	α_R
15.4	103.76	1978.06	4.39
13.1	103.76	1431.33	3.18
17.7	103.76	2613.03	5.81

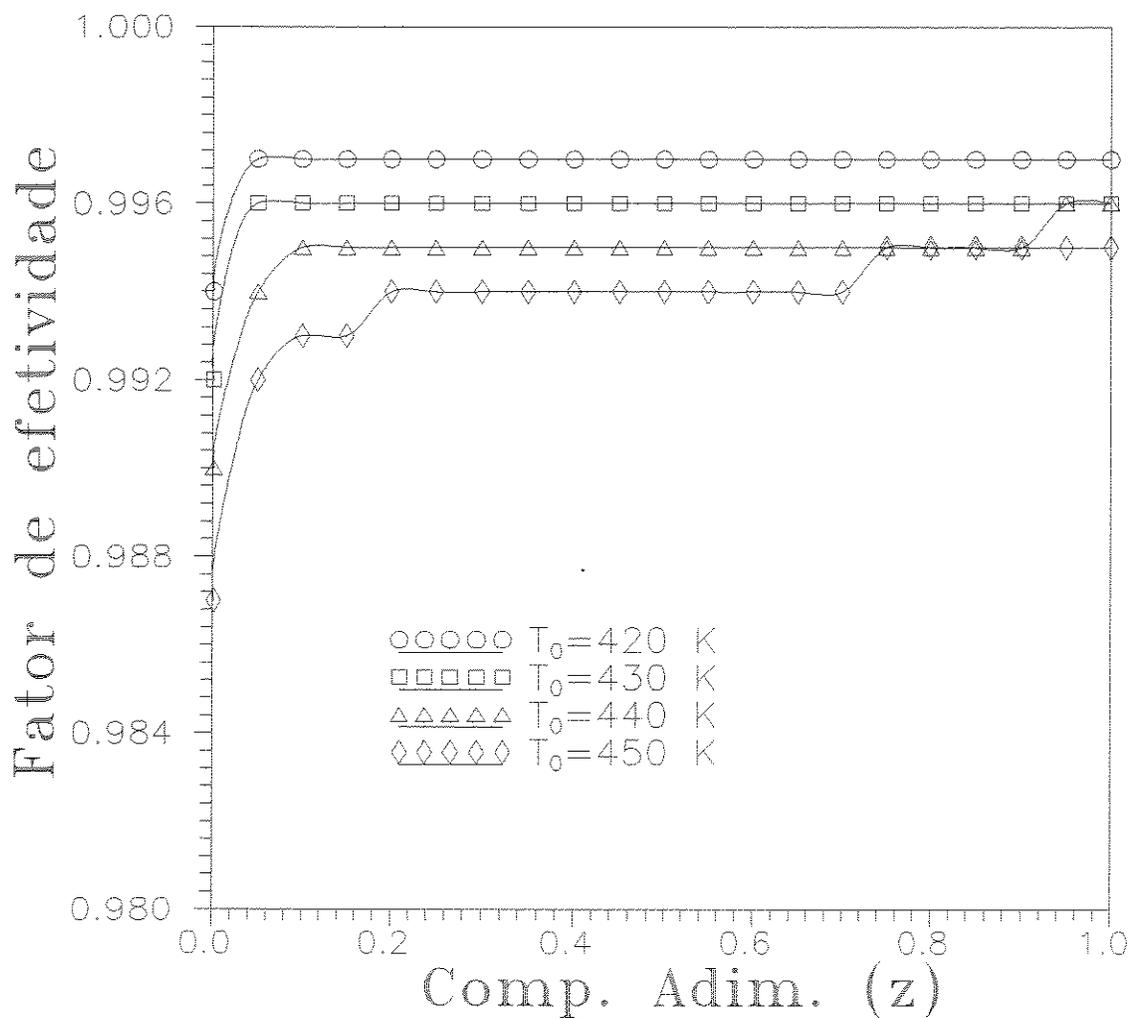


Figura 4.26: Efeito da temperatura no fator de efetividade do catalisador.

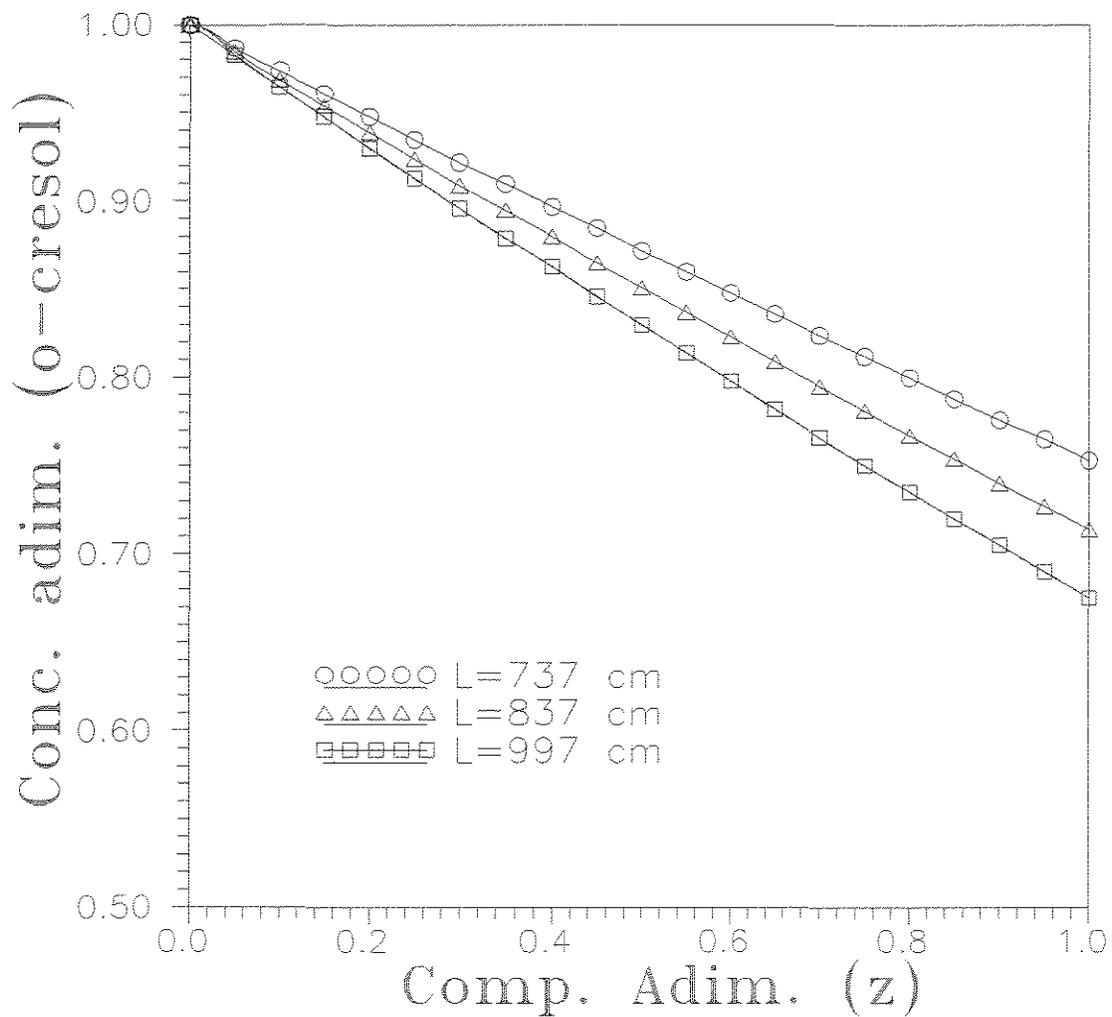


Figura 4.27: Efeito do comprimento do reator no perfil de concentração de o-cresol.

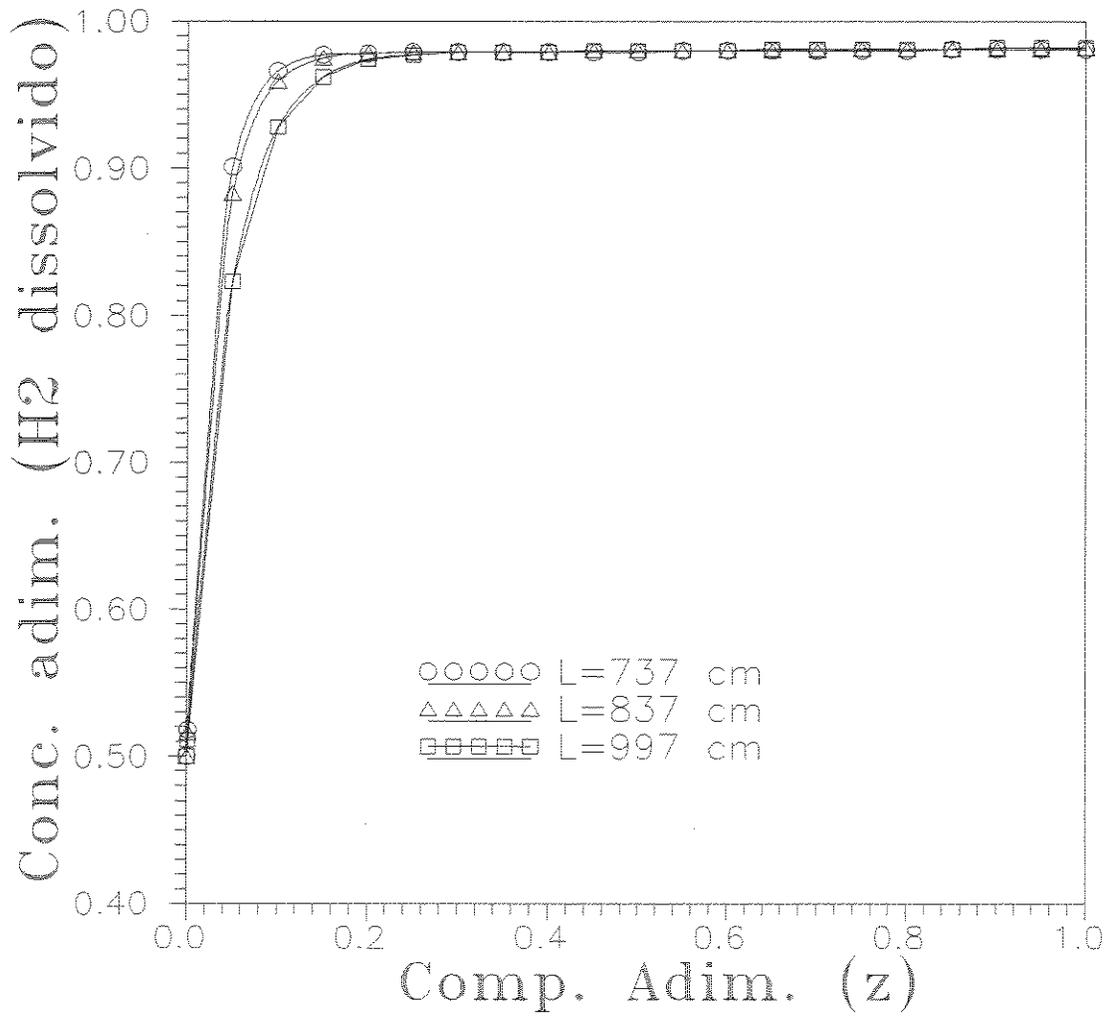


Figura 4.28: Efeito do comprimento do reator no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

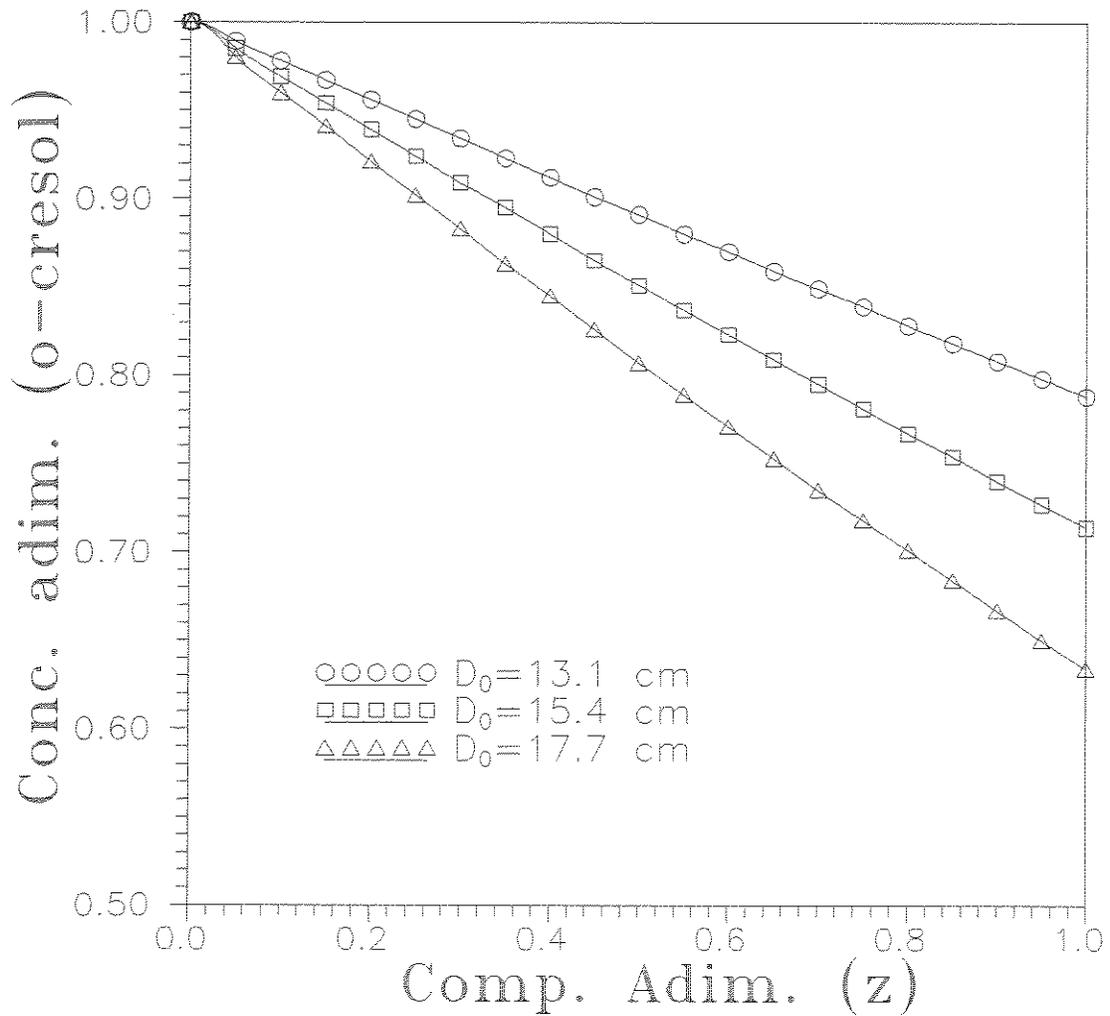


Figura 4.29: Efeito do diâmetro interno do reator no perfil de concentração de o-cresol.

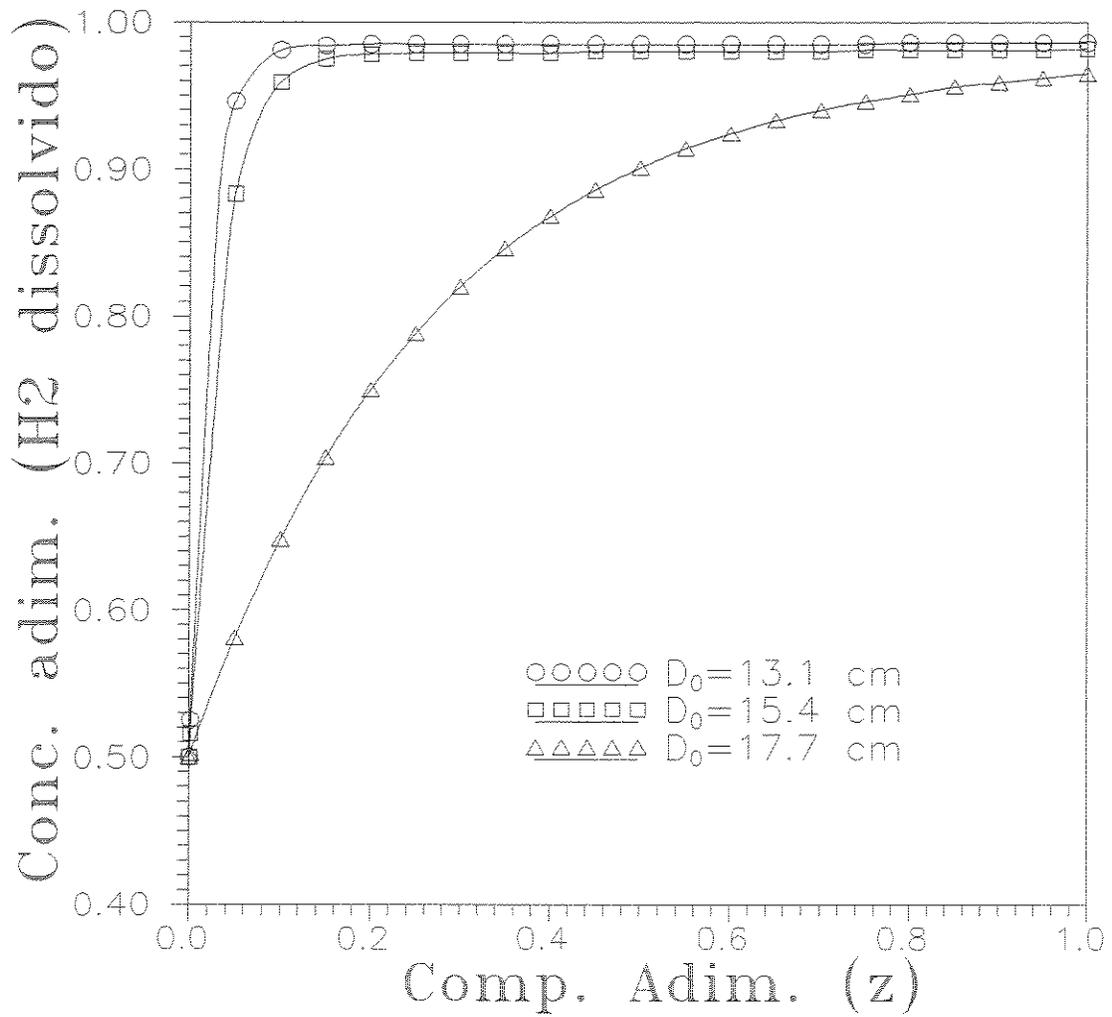


Figura 4.30: Efeito do diâmetro interno do reator no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

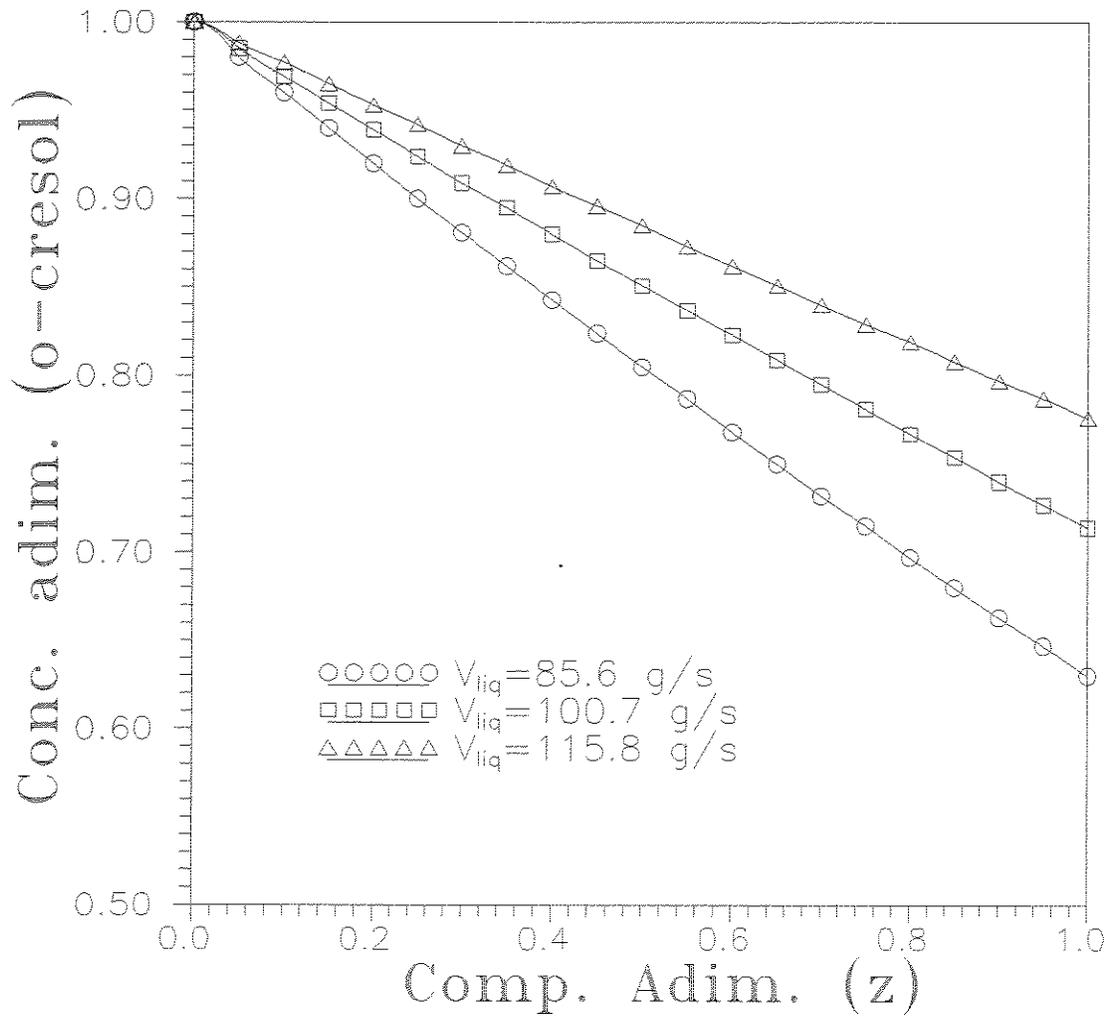


Figura 4.31: Efeito da vazão de alimentação de líquido no perfil de concentração de o-cresol.

L (cm)	α_{gl}	α_{ls}	α_R
867	103.76	1978.06	4.39
737	88.20	1681.47	3.74
997	119.32	2274.66	5.05

A Figura 4.31 mostra o efeito de variações na vazão mássica de líquido. Uma diminuição na vazão de alimentação de líquido conduz a um aumento no nível de conversão de o-cresol. Na Figura 4.32 são mostrados os correspondentes perfis de concentração de hidrogênio dissolvido. Para $W_{liq} = 115.8$ g/s ($\alpha_{gl} = 90.14$, $\alpha_{ls} = 1531.01$ e $\alpha_R = 3.36$) atinge-se rapidamente o nível de saturação para o hidrogênio dissolvido, enquanto que, para $W_{liq} = 85.6$ g/s ($\alpha_{gl} = 122.07$, $\alpha_{ls} = 2651.35$ e $\alpha_R = 5.98$), isto não ocorre.

Na Figura 4.33 é mostrado o efeito da variação da vazão de catalisador no grau de conversão de o-cresol. Um aumento da vazão de catalisador resulta em um aumento na conversão de o-cresol, devido ao aumento da taxa de reação global. Nas situações simuladas foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros:

W_{cat} (g/s)	α_{gl}	α_{ls}	α_R
8.84	103.68	1728.09	3.79
10.4	103.76	1978.06	4.39
11.96	103.79	2214.65	4.98
13.96	103.79	2499.90	5.72

A Figura 4.34 mostra os correspondentes perfis de concentração de hidrogênio dissolvido. A transferência de massa gás-líquido (α_{ls}) fica inalterada, enquanto a transferência de massa líquido-sólido (α_{ls}) e a taxa de reação (α_R) são aumentadas com o aumento de W_{cat} , resultando em diferentes velocidades com que se atingem as concentrações de saturação.

A vazão de alimentação de gás (hidrogênio em grande excesso) não altera o nível de conversão de o-cresol, como pode ser visto na Figura 4.35. Variações na vazão de gás modifica apenas a transferência de massa gás-líquido, conforme indicado a seguir.

W_{gas} (g/s)	α_{gl}	α_{ls}	α_R
2.76	51.14	1978.06	4.39
4.76	88.19	1978.06	4.39
5.6	103.76	1978.06	4.39
6.44	119.32	1978.06	4.39

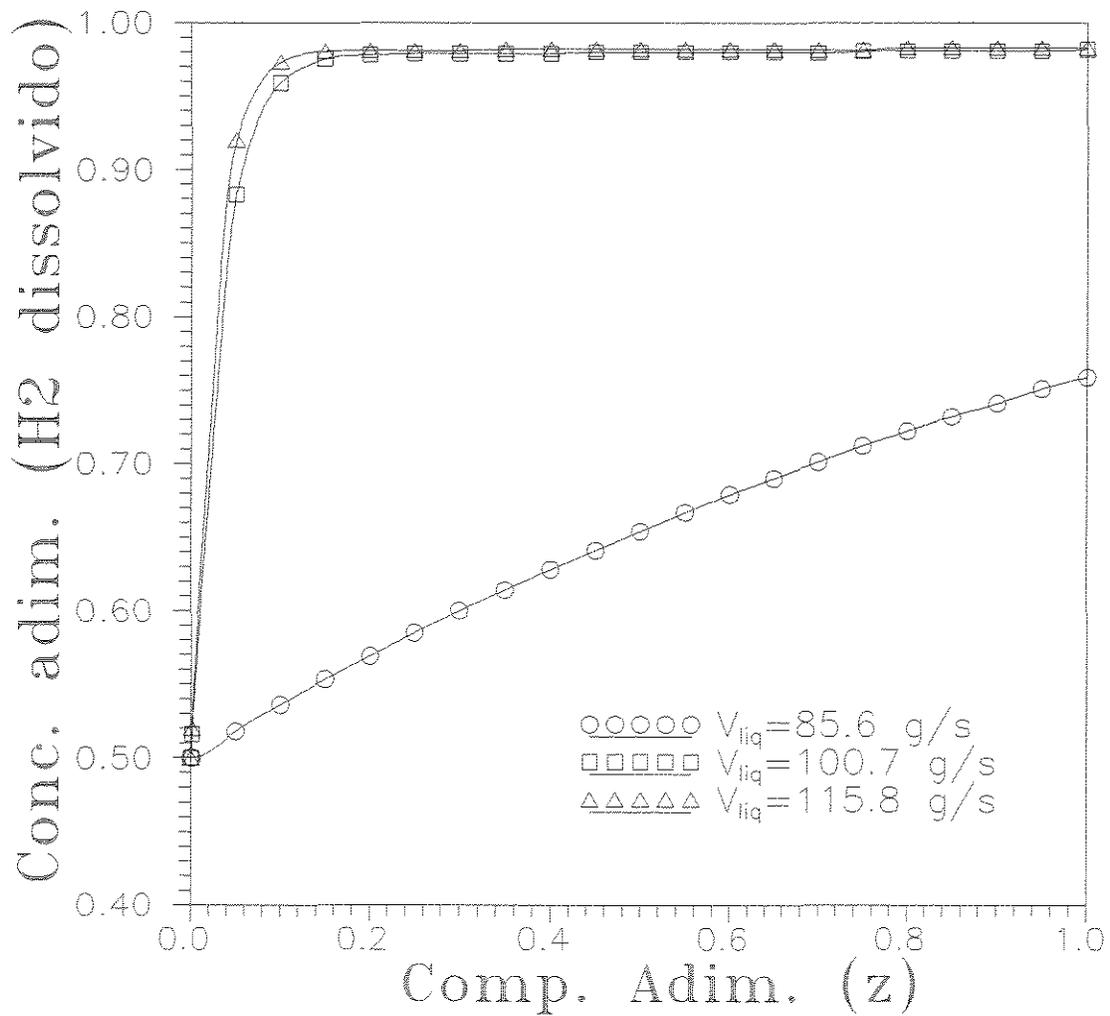


Figura 4.32: Efeito da vazão de alimentação de líquido no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

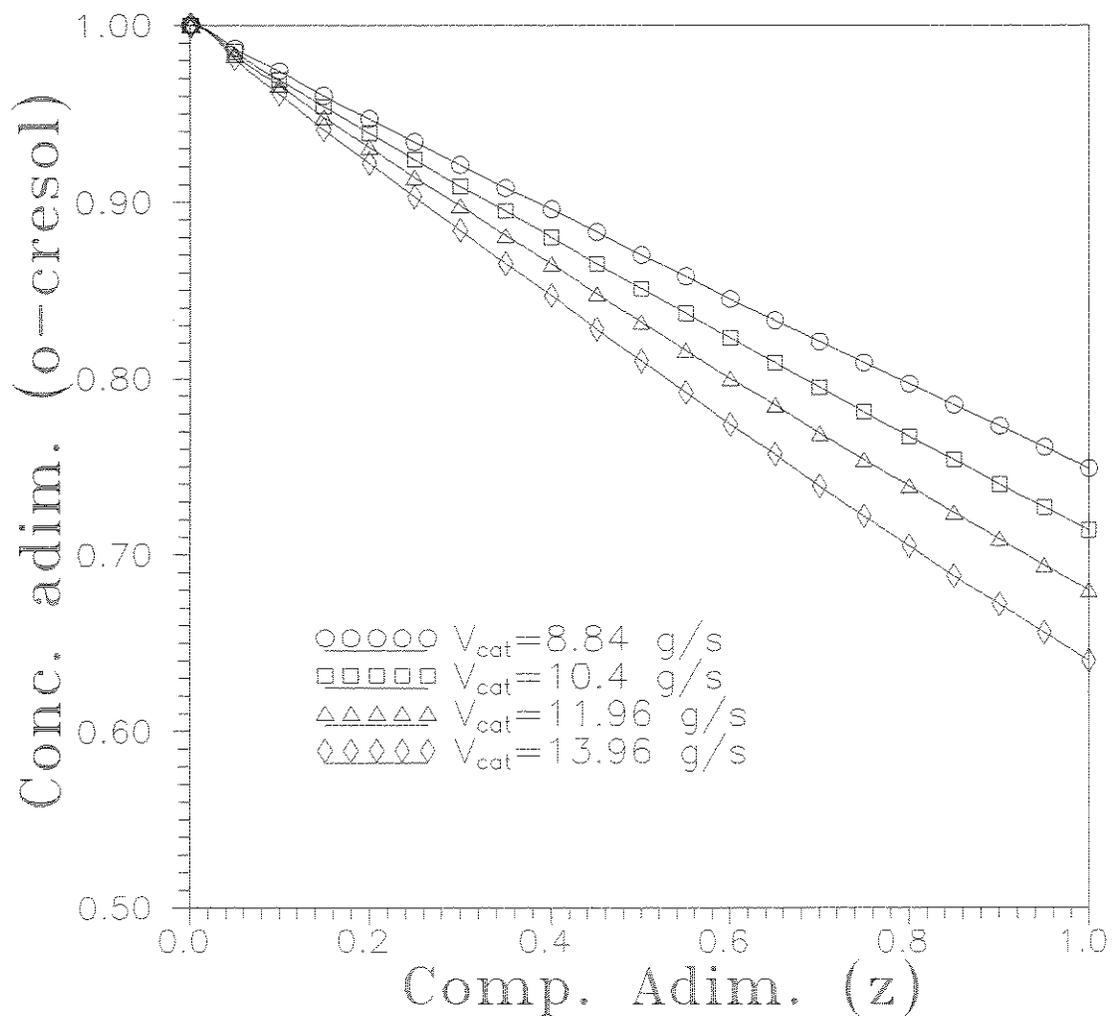


Figura 4.33: Efeito da vazão de alimentação de catalisador no perfil de concentração de o-cresol.

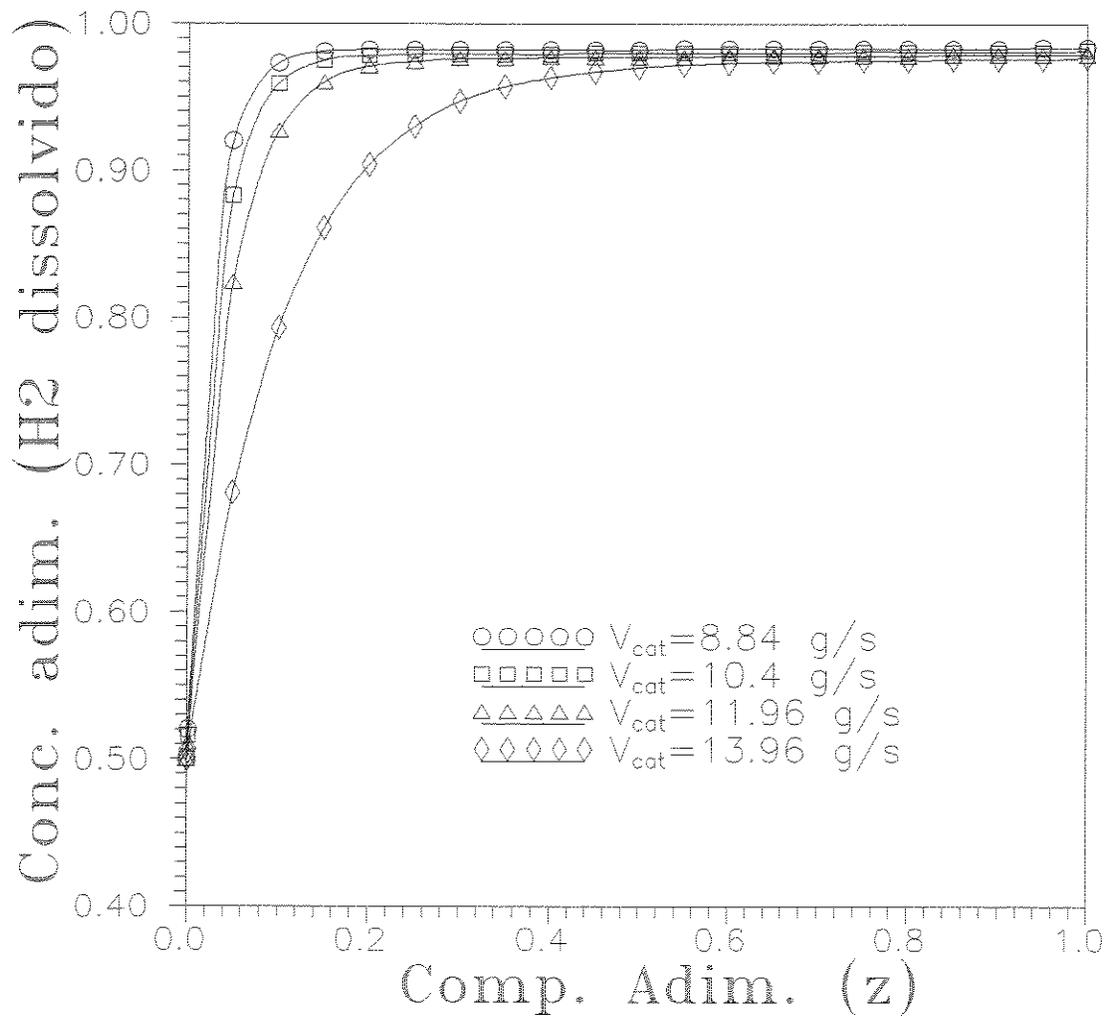


Figura 4.34: Efeito da vazão de alimentação de catalisador no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

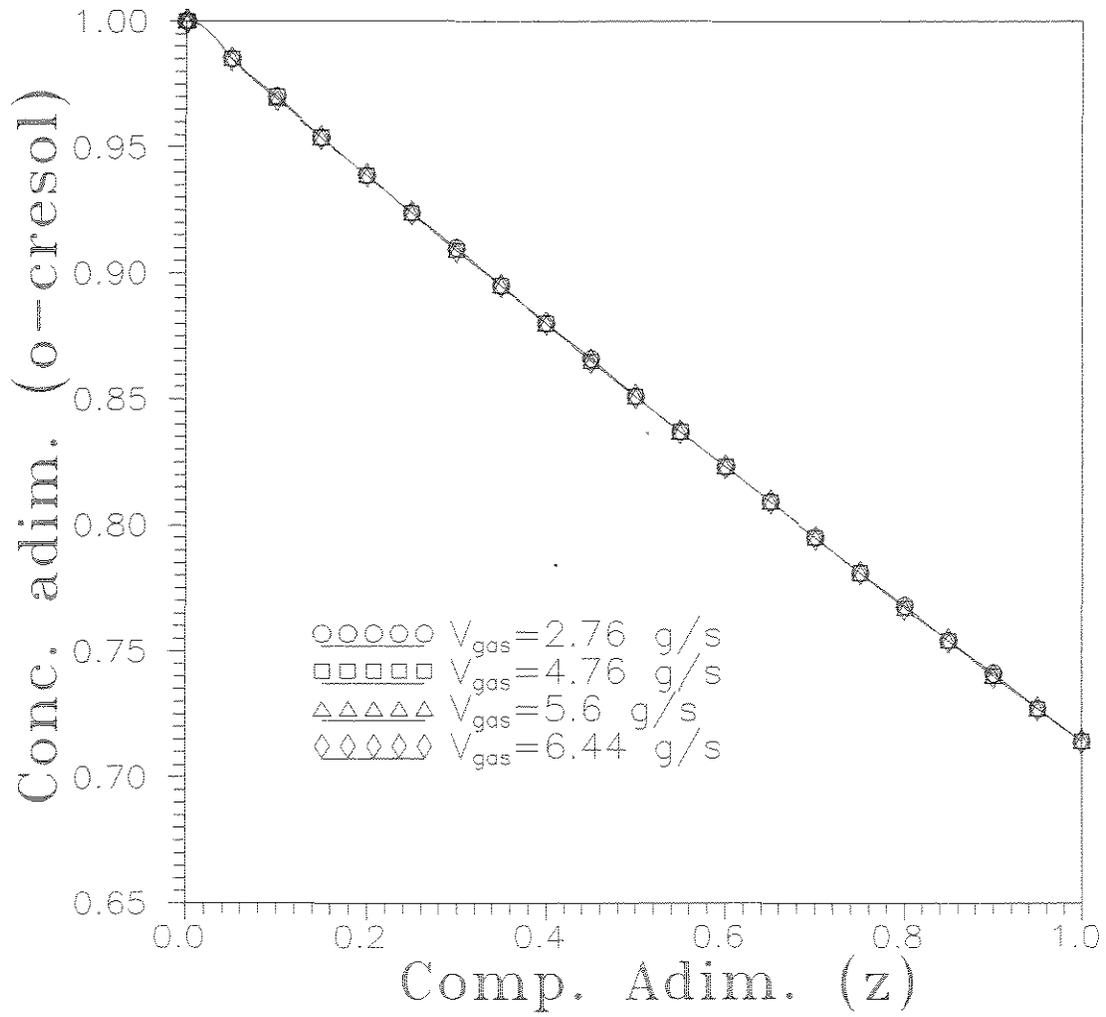


Figura 4.35: Efeito da vazão de alimentação de gás no perfil de concentração de o-cresol.

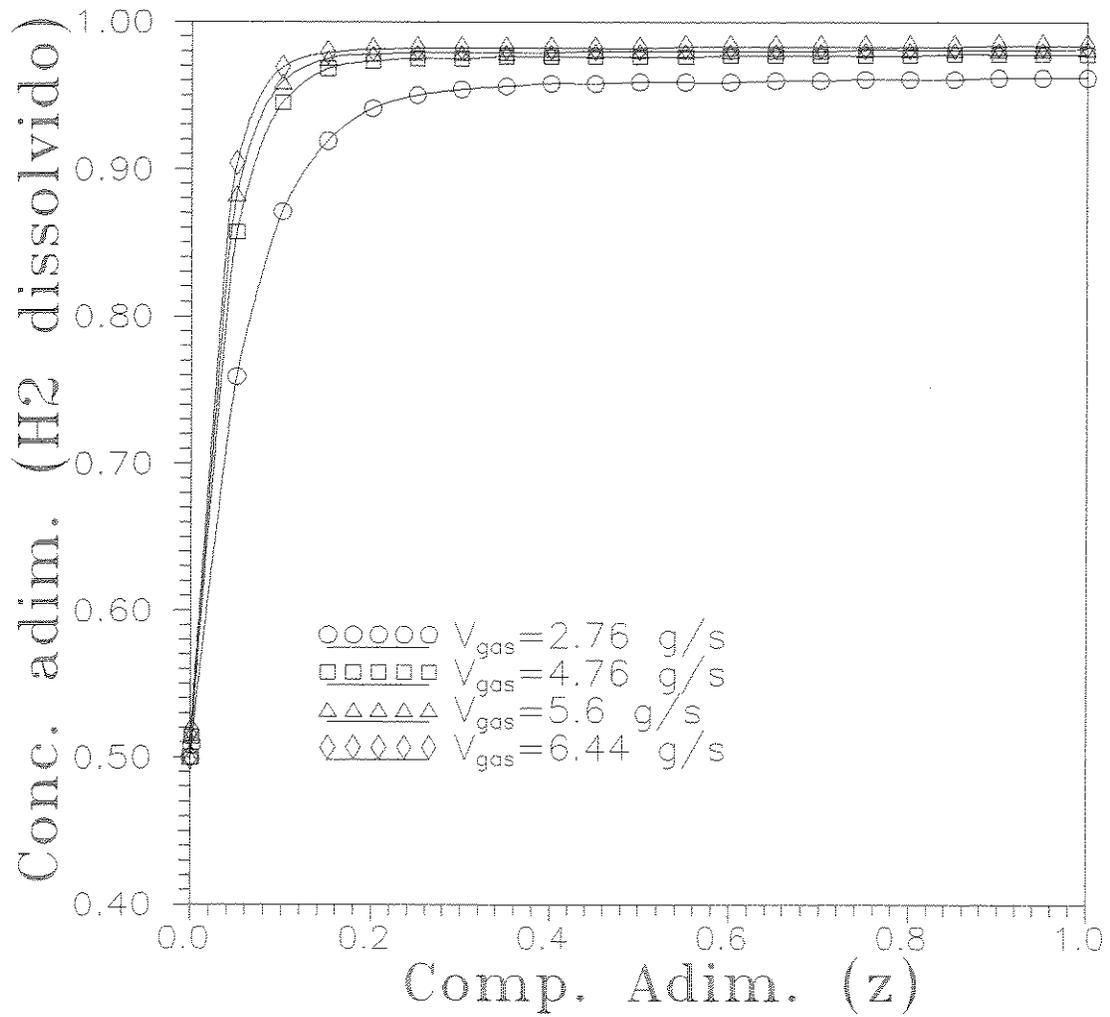


Figura 4.36: Efeito da vazão de alimentação de gás no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

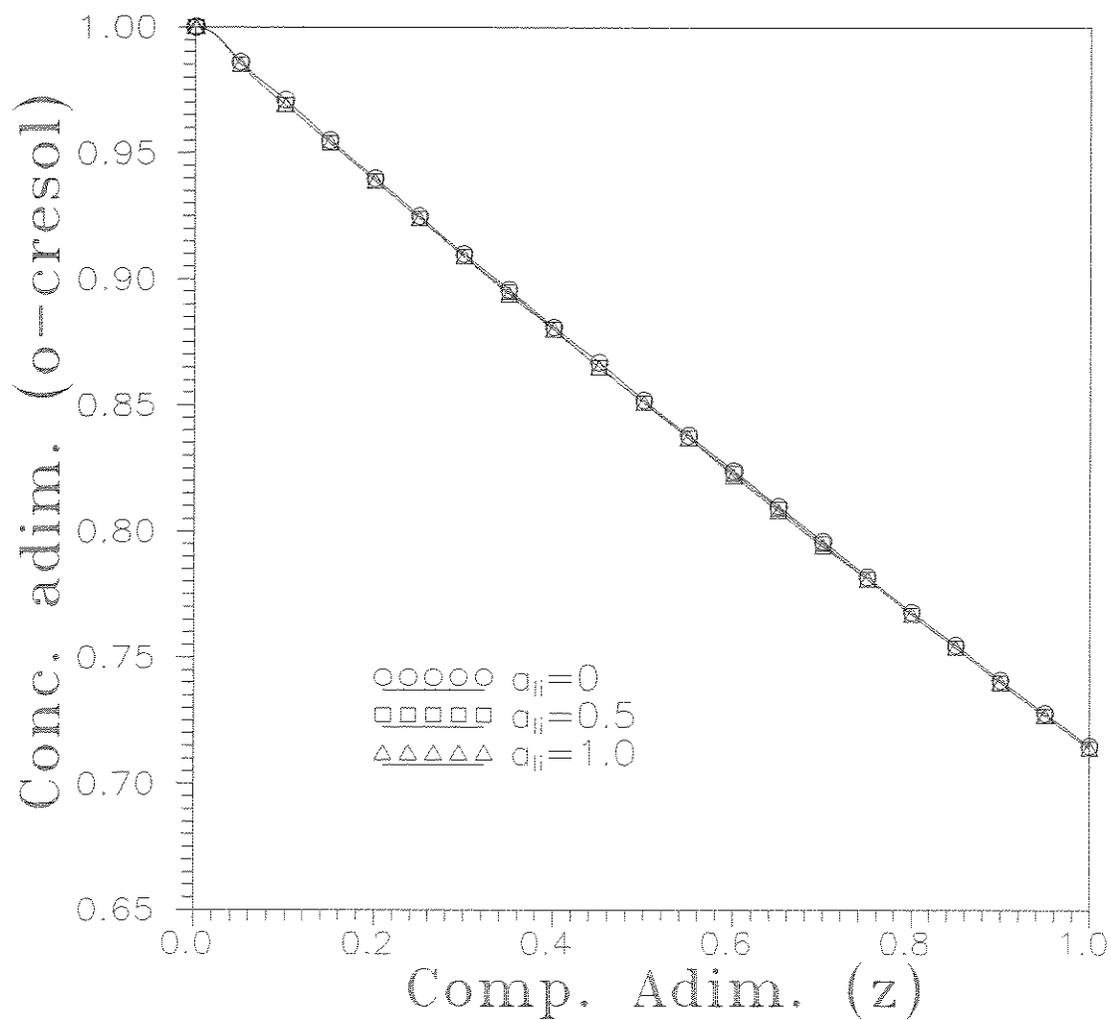


Figura 4.37: Efeito do grau de saturação da alimentação de líquido no perfil de concentração de o-cresol.

Os perfis de concentração de hidrogênio dissolvido (Figura 4.36) diferem bem pouco entre si, atingindo-se mais rapidamente níveis de saturação para vazões mais altas de gás. Devido aos maiores valores de α_{gl} . Quanto maior for o valor de α_{gl} , maior é também o nível de saturação atingido.

O grau de saturação da alimentação líquida (a_{li}) não proporciona modificações muito nítidas no perfil de concentração de o-cresol, conforme pode ser visto na Figura 4.37. De forma não aparente nos gráficos, ocorre um aumento bem pouco destacado nos casos em que a alimentação líquida encontra-se saturada com o hidrogênio (para $a_{li} = 0$, $b_{lf} = 0.715$ e para $a_{li} = 1$, $b_{lf} = 0.713$). Nenhum dos parâmetros são alterados; e para todos os valores de a_{li} atinge-se logo o mesmo nível de saturação nos perfis de concentração de hidrogênio dissolvido, como indicado pela Figura 4.38.

O efeito da pressão do hidrogênio sobre o grau de conversão de o-cresol pode ser visto na Figura 4.39. Uma variação na pressão de 25 para 45 atm resulta em um pequeno aumento (não muito significativo) na conversão de o-cresol (para $P_{H_2} = 25$ atm, $b_{lf} = 0.715$ e para $P_{H_2} = 40$ atm, $b_{lf} = 0.711$). Os correspondentes perfis de concentração de hidrogênio dissolvido (mostrados na Figura 4.40) são praticamente idênticos, atingindo-se o mesmo nível de saturação.

4.4.4 Influência da Partícula

Para verificar o grau em que os parâmetros associados à partícula (raio, massa específica, porosidade e fator de tortuosidade) afetam a performance do reator, foram simuladas algumas situações onde se consideram valores diferentes para tais parâmetros.

A Figura 4.41 mostra os perfis de concentração de o-cresol para três dimensões de partícula diferentes. Nota-se que uma diminuição do raio da partícula permite um incremento no grau de conversão de o-cresol. Quando são atingidas dimensões correspondentes àsquelas utilizados efetivamente em reatores de lama catalíticos, uma diminuição no tamanho da partícula já não influencia de forma muito nítida a performance do reator, como ocorre, por exemplo, nos casos onde $R_p = 0.005$ cm e $R_p = 0.01$ cm. Nestas duas situações, embora diferentes por um fator de 20, as dimensões já são pequenas o suficiente para garantir que não haja resistência à transferência de massa dentro da partícula, o que pode ser visto na Figura 4.43, onde se mostra a variação do fator de efetividade com o raio da partícula. Para $R_p = 0.05$ cm, o fator de efetividade do catalisador (η_c) situa-se em torno de 0.7 ao longo do comprimento do reator, enquanto que, para $R_p = 0.01$ cm e $R_p = 0.005$ cm, os valores ficam em torno de 1.0, indicando que nestes casos a resistência à transferência de massa dentro da partícula é praticamente desprezível. O tamanho da partícula também influencia bastante a transferência de massa líquido-sólido, enquanto deixa inalterados os valores dos demais

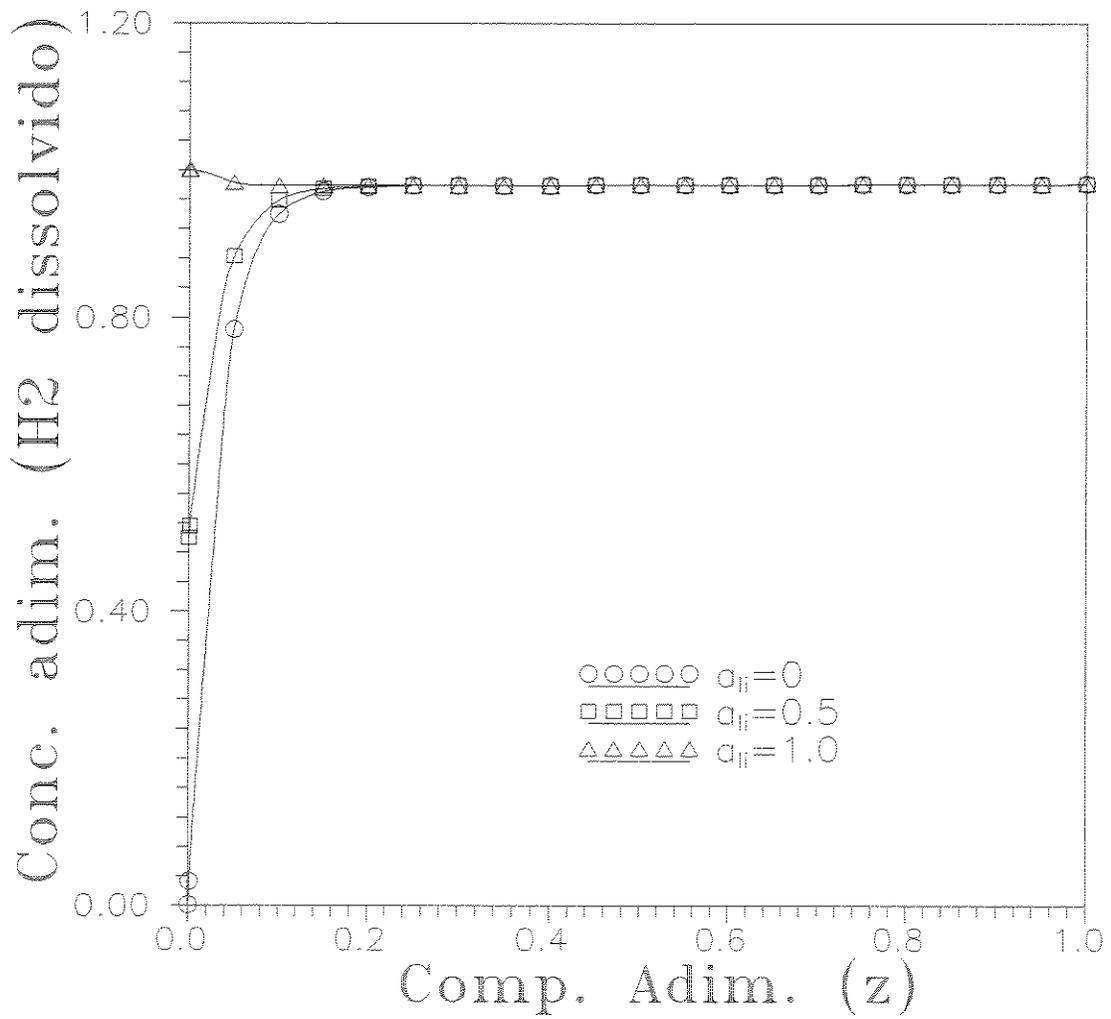


Figura 4.38: Efeito do grau de saturação da alimentação de líquido no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

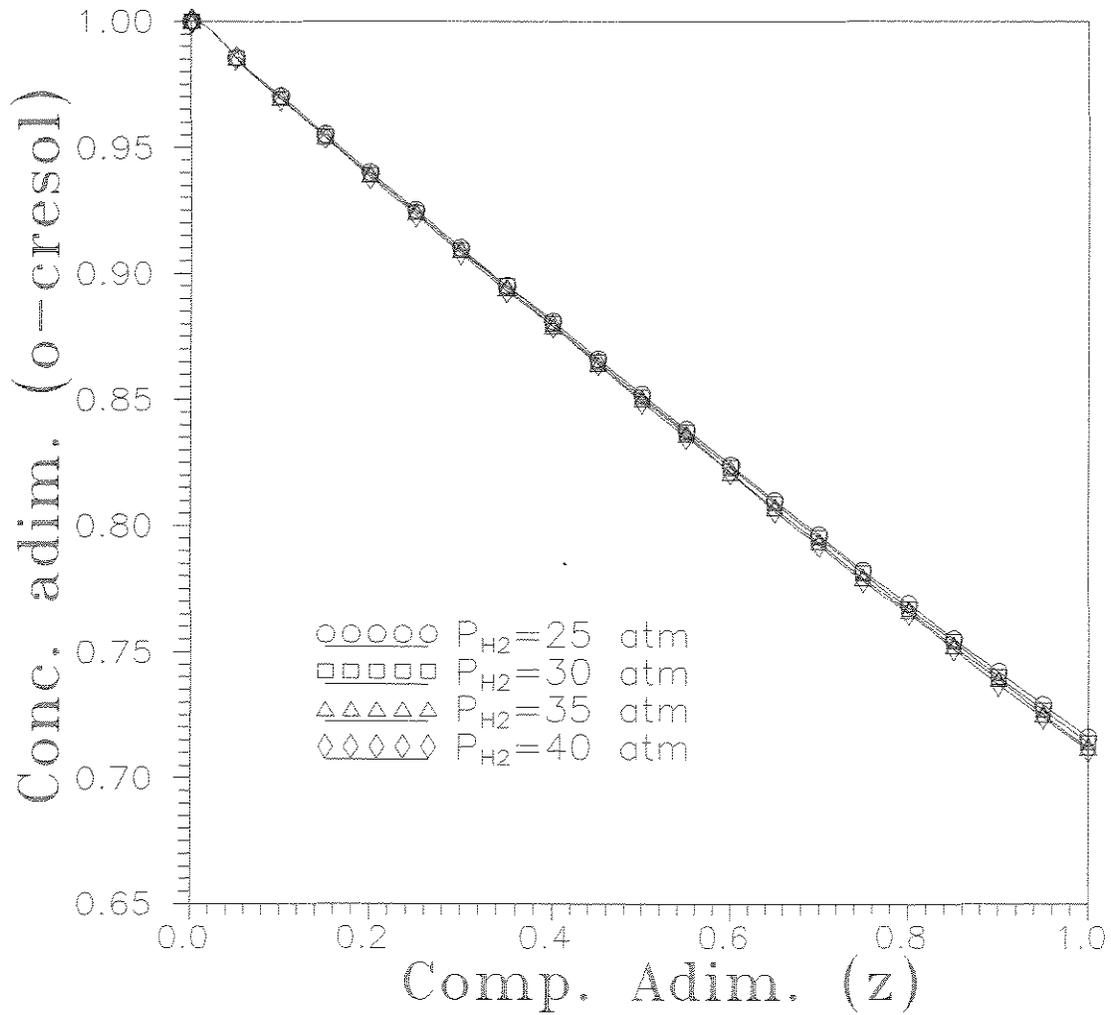


Figura 4.39: Efeito da pressão de hidrogênio no perfil de concentração de o-cresol.

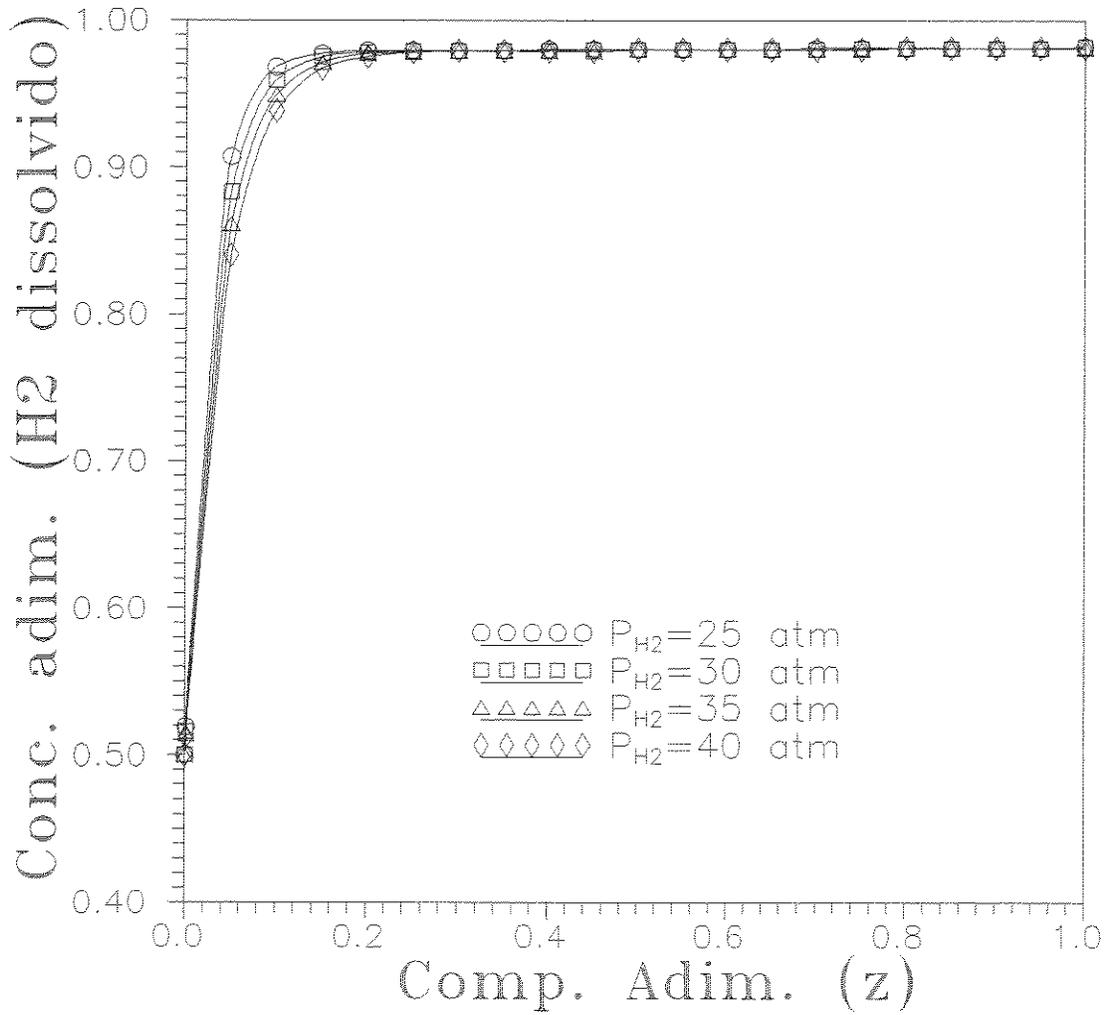


Figura 4.40: Efeito da pressão de hidrogênio no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

parâmetros, como pode ser visto a seguir.

R_p (cm)	α_{gl}	α_{ls}	α_R
0.005	103.76	1978.06	4.39
0.01	103.76	989.03	4.39
0.05	103.76	197.81	4.39

Na Figura 4.42 é mostrado o efeito do raio da partícula sobre os perfis de concentração de hidrogênio dissolvido. São atingidas concentrações de saturação bastante próximas, cuja maior velocidade corresponde ao menor coeficiente de transferência de massa líquido-sólido.

A Figura 4.44 mostra o efeito da massa específica da partícula sobre o perfil de concentração de o-cresol. Ocorre um aumento progressivo do grau de conversão de o-cresol com a diminuição da massa específica da partícula, correspondendo a valores de η_c (efetividade catalítica) ligeiramente mais altos, como pode ser visto na Figura 4.46.

Variações na massa específica da partícula modificam fortemente a transferência de massa líquido-sólido, conforme indicado a seguir.

ρ_p (g/cm^3)	α_{gl}	α_{ls}	α_R
0.8	103.76	2578.86	4.39
0.929	103.93	1978.06	4.95
1.1	103.55	1458.66	3.82

Na Figura 4.45 é mostrado o efeito de variações da massa específica da partícula sobre os perfis de concentração de hidrogênio dissolvido. O perfil correspondente a $\rho_p = 0.8 g/cm^3$, atinge a concentração de saturação próximo à saída do reator, devido ao alto coeficiente de transferência de massa líquido-sólido ($\alpha_{ls} = 2578.86$).

A porosidade da partícula e o fator de tortuosidade não exercem uma influência destacada no grau de conversão de o-cresol, conforme indicado nas Figuras 4.47 e 4.50. Os perfis de concentração de o-cresol são praticamente coincidentes, mas em termos de valores absolutos, o nível de conversão aumenta ligeiramente, quando se aumenta a porosidade da partícula ou se reduz o fator de tortuosidade, o que corresponde a facilitar a difusão dentro da partícula, aumentando-se, portanto, o fator de efetividade catalítica (Figuras 4.49 e 4.52).

A porosidade da partícula e o fator de tortuosidade alteram os parâmetros de transferência de massa, conforme indicado a seguir.

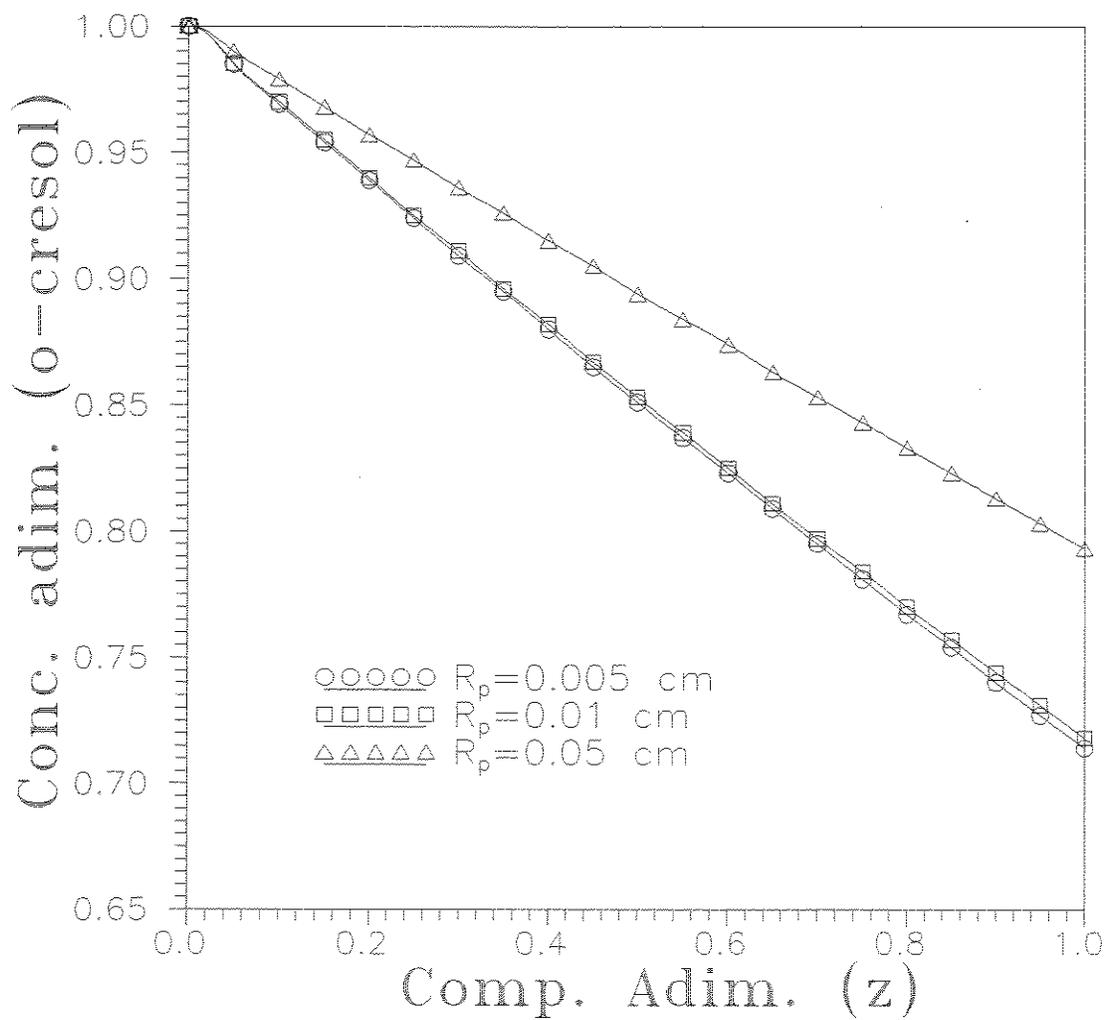


Figura 4.41: Efeito do raio da partícula no perfil de concentração de o-cresol.

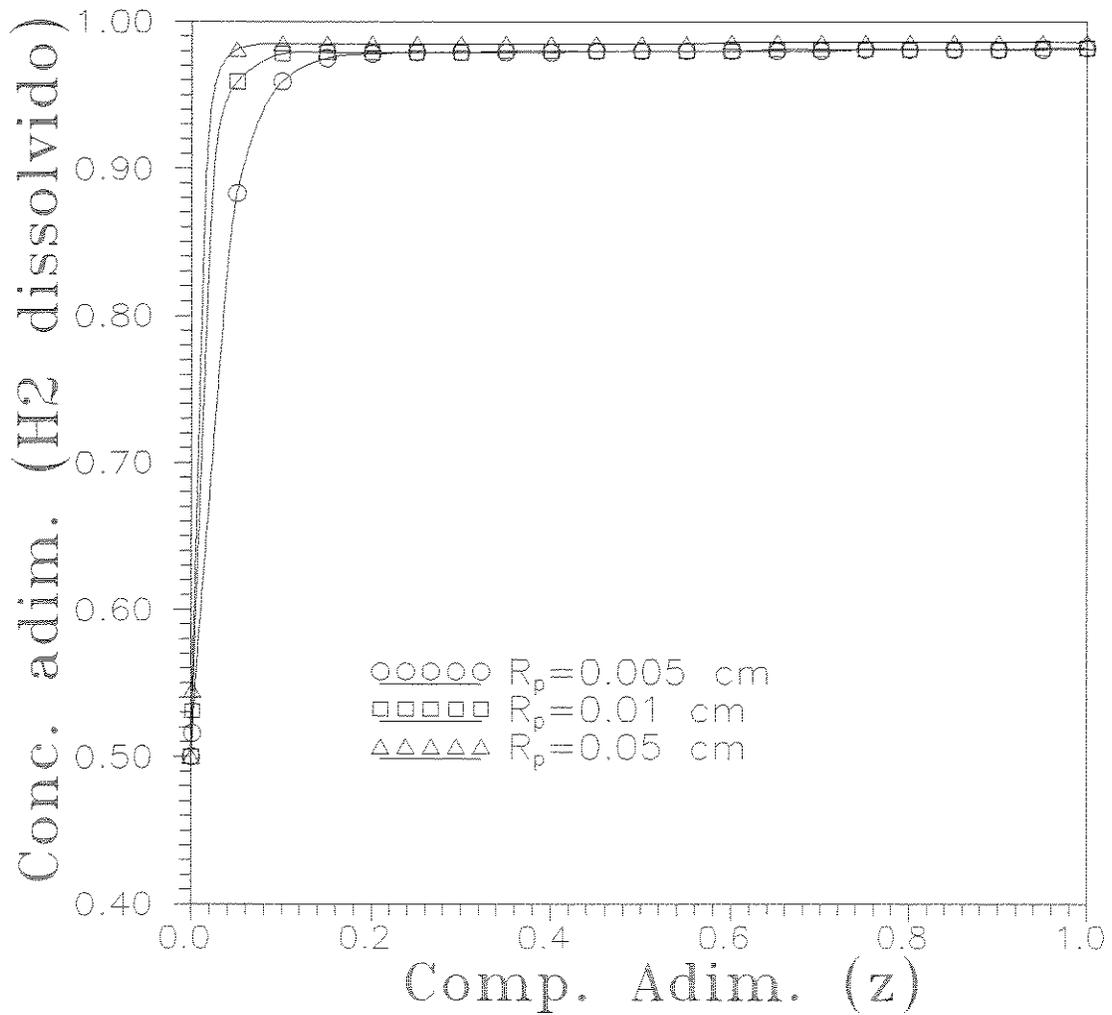


Figura 4.42: Efeito do raio da partícula no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

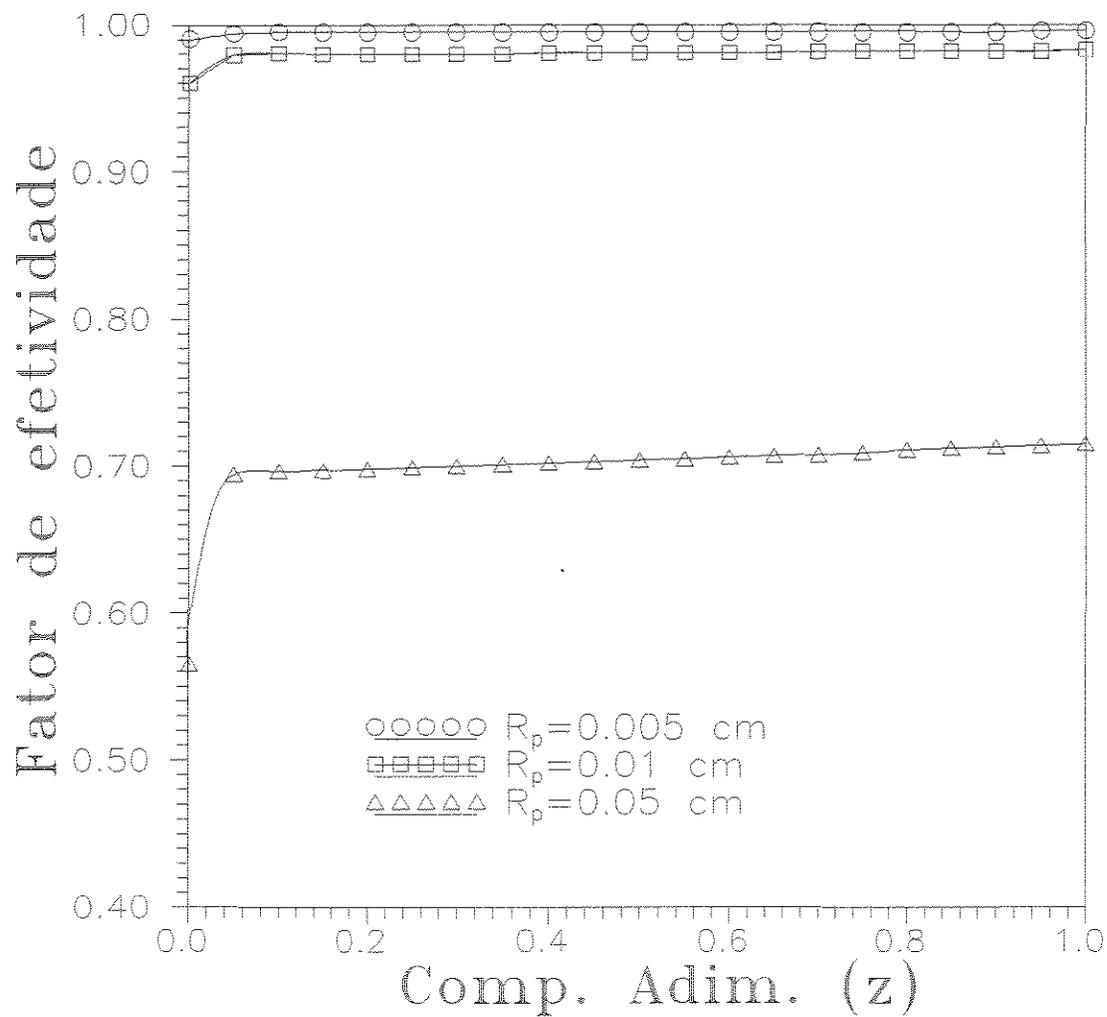


Figura 4.43: Efeito do raio da partícula no fator de efetividade.

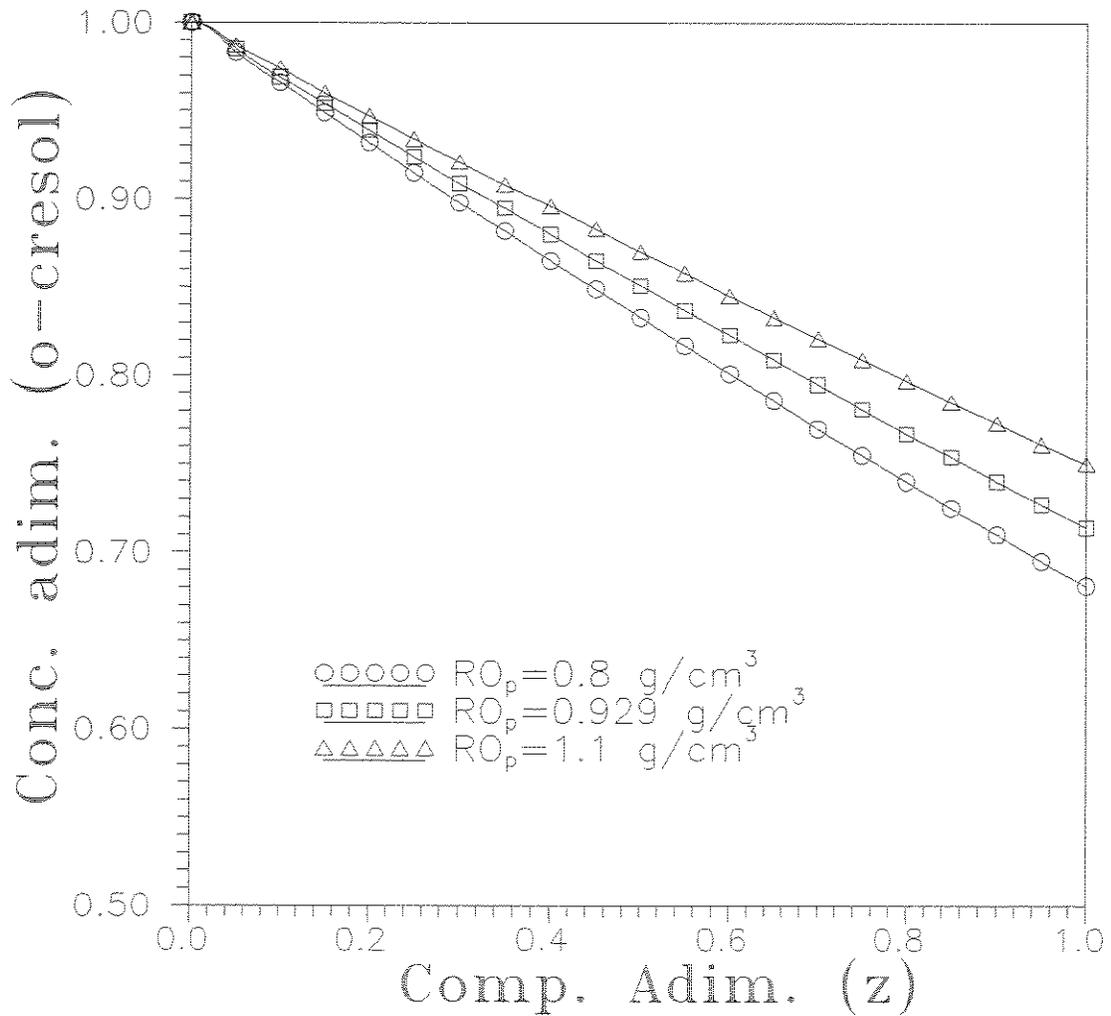


Figura 4.44: Efeito da massa específica da partícula no perfil de concentração de o-cresol.

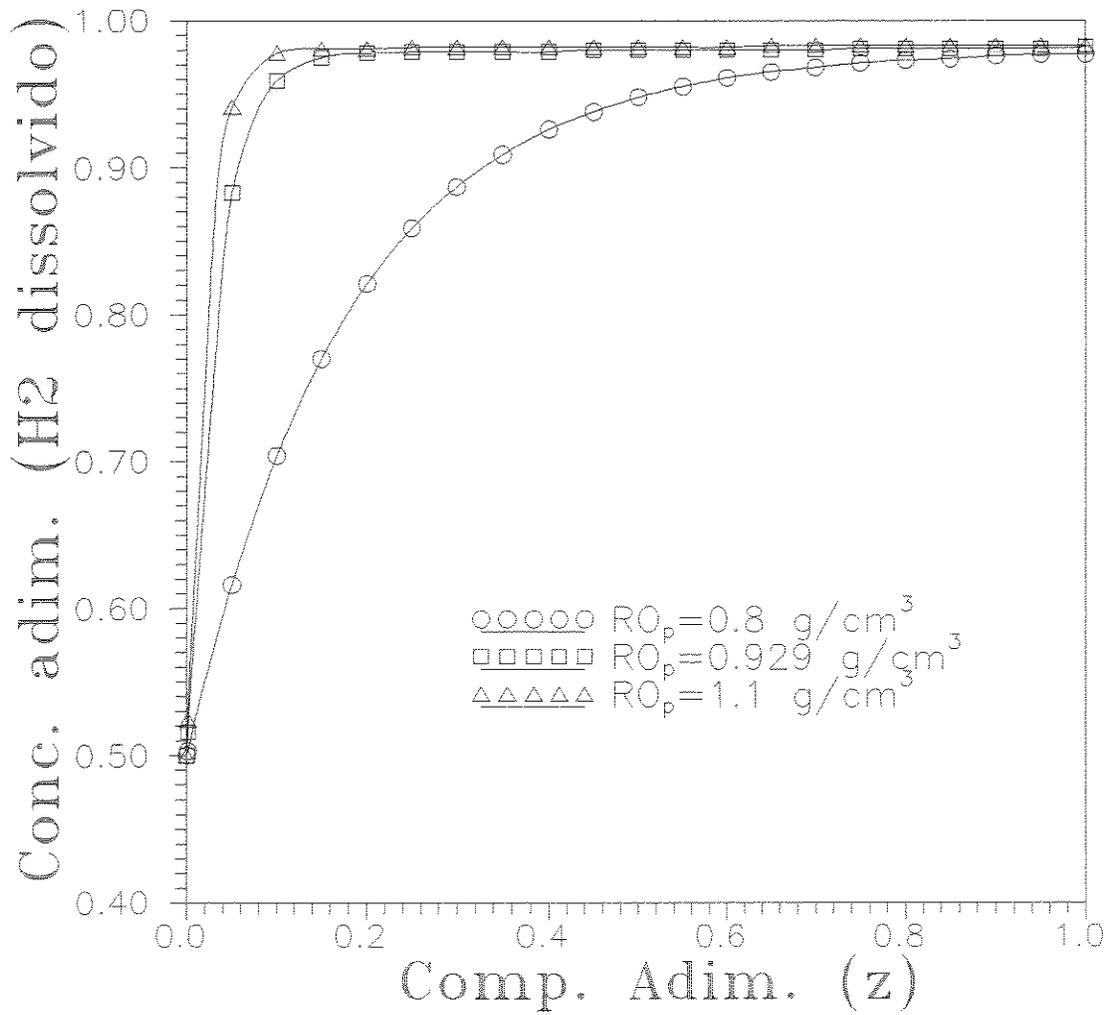


Figura 4.45: Efeito da massa específica da partícula no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

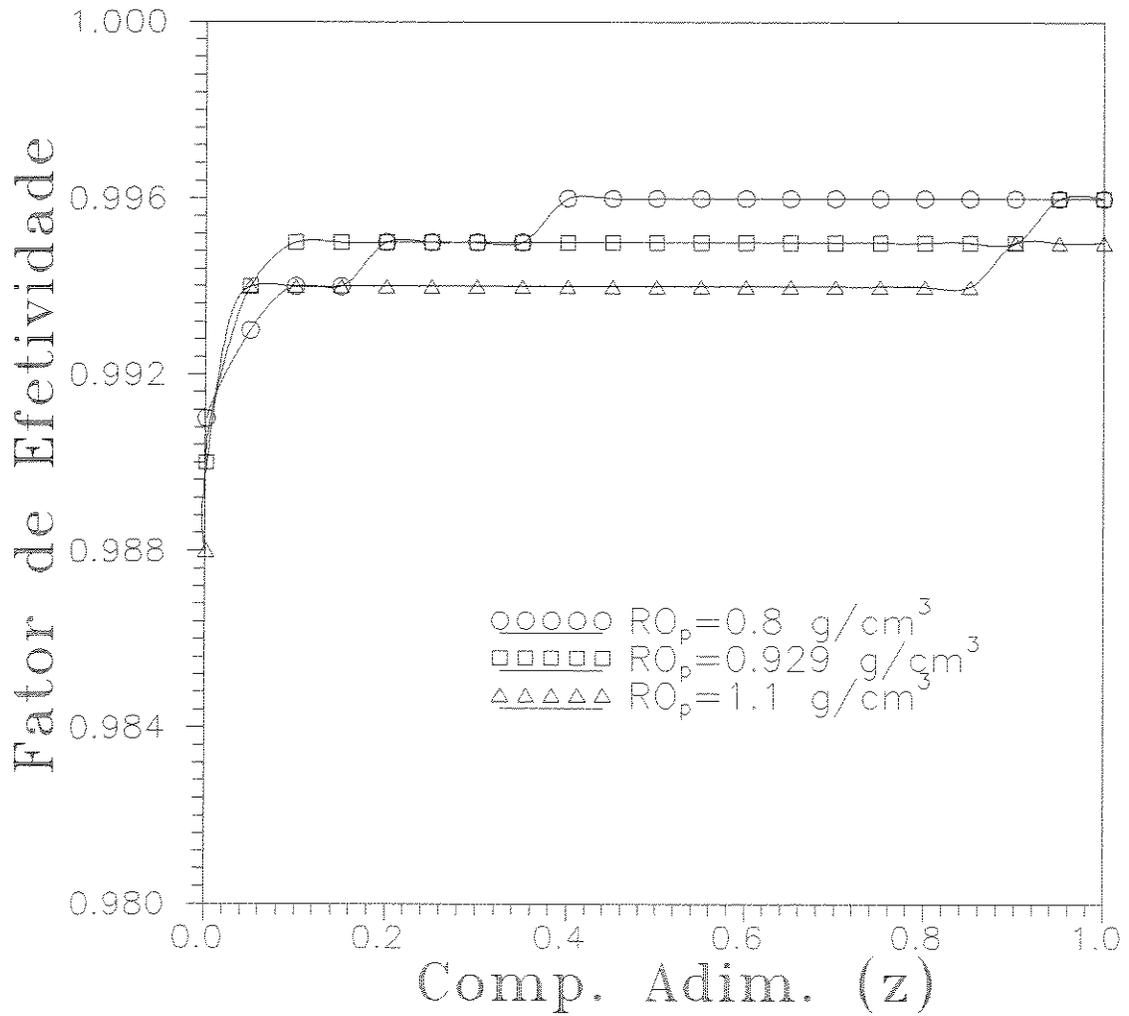


Figura 4.46: Efeito da massa específica da partícula no fator de efetividade.

ϵ_p	α_{gl}	α_{ls}	α_R
0.2	59.91	950.95	4.39
0.5	94.72	1751.67	4.39
0.8	119.81	2396.25	4.39

τ	α_{gl}	α_{ls}	α_R
4	116.01	2295.34	4.39
8	82.03	1445.97	4.39
12	66.98	1103.48	4.39

As Figuras 4.48 e 4.51 mostram o efeito da porosidade da partícula e do fator de tortuosidade sobre os perfis de concentração de hidrogênio dissolvido. Os perfis são bastante parecidos, apresentando ligeiras diferenças na rapidez com que se atinge a concentração de saturação e no valor desta. Nota-se que quanto maior for o valor de α_{gl} maior é a concentração de saturação atingida ($\epsilon_p = 0.8$ e $\tau = 4$). Para as situações mostradas esta concentração é atingida com menor rapidez, devido aos mais altos valores de α_{ls} , conforme acima indicados.

Deve-se ressaltar que a variação de alguns parâmetros têm sentido apenas como simulação, uma vez que na prática a variação de um parâmetro ocasiona a alteração de vários outros. Por exemplo, uma variação na porosidade da partícula necessariamente altera sua massa específica (e de certa forma a simulação perde o sentido físico na prática).

4.5 Condição não-Isotérmica

Para as simulações foi considerado o mesmo conjunto de valores-base do caso isotérmico, conforme indicado na Tabela 4.1. As variáveis modificadas em cada situação são referenciadas em cada gráfico representativo da simulação.

Do ponto de vista do projeto do reator o objetivo é mantê-lo em regime isotérmico de operação, o que resulta em melhores performances.

As simulações efetuadas mostraram que os resultados são bastante sensíveis às condições operacionais, de modo que para certas situações simuladas, os perfis de temperatura dispararam, interrompendo a execução dos cálculos.

Esta ocorrência está associada à cinética que representa o processo de hidrogenação do cresol, porque considerando-se a elevação da temperatura com o progresso da reação (balanço

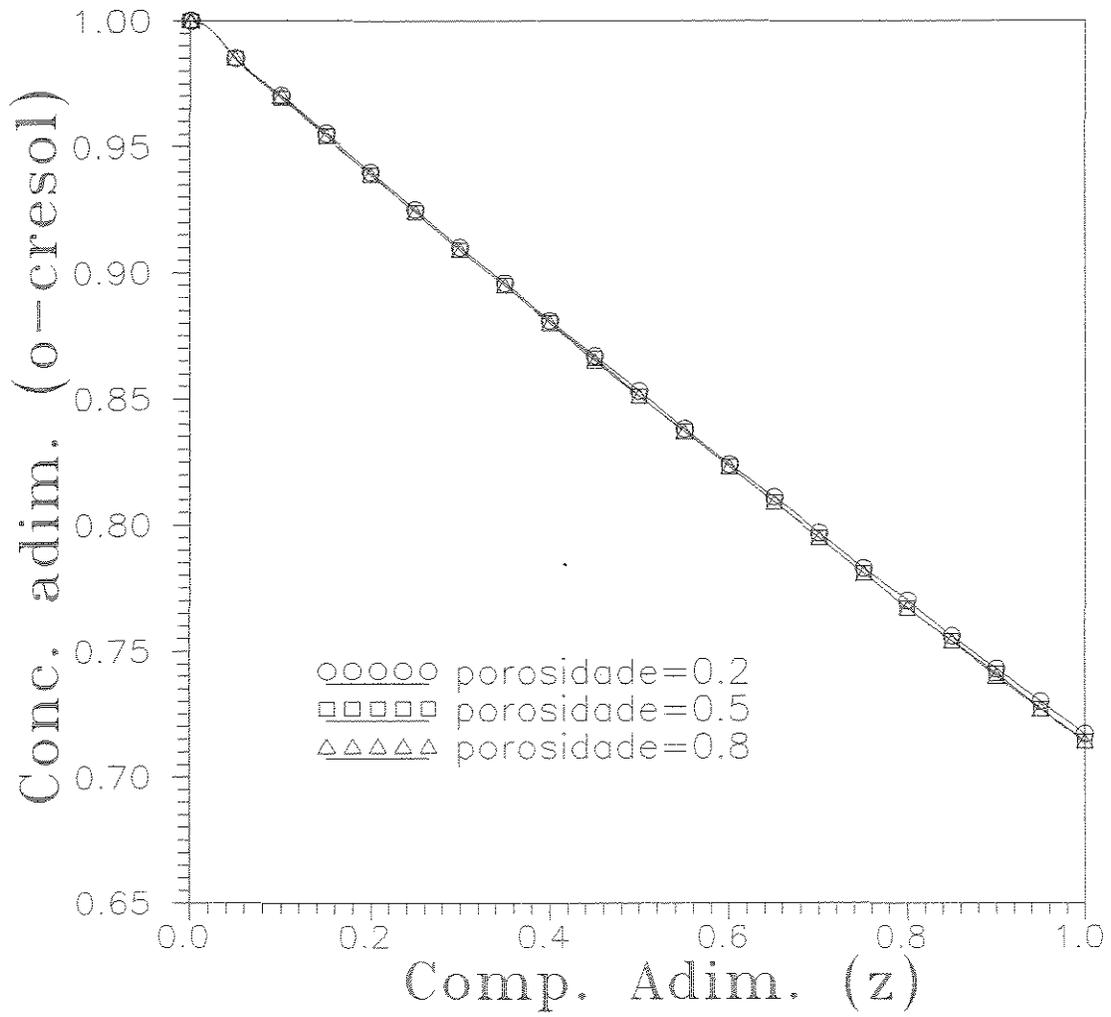


Figura 4.47: Efeito da porosidade da partícula no perfil de concentração de o-cresol.

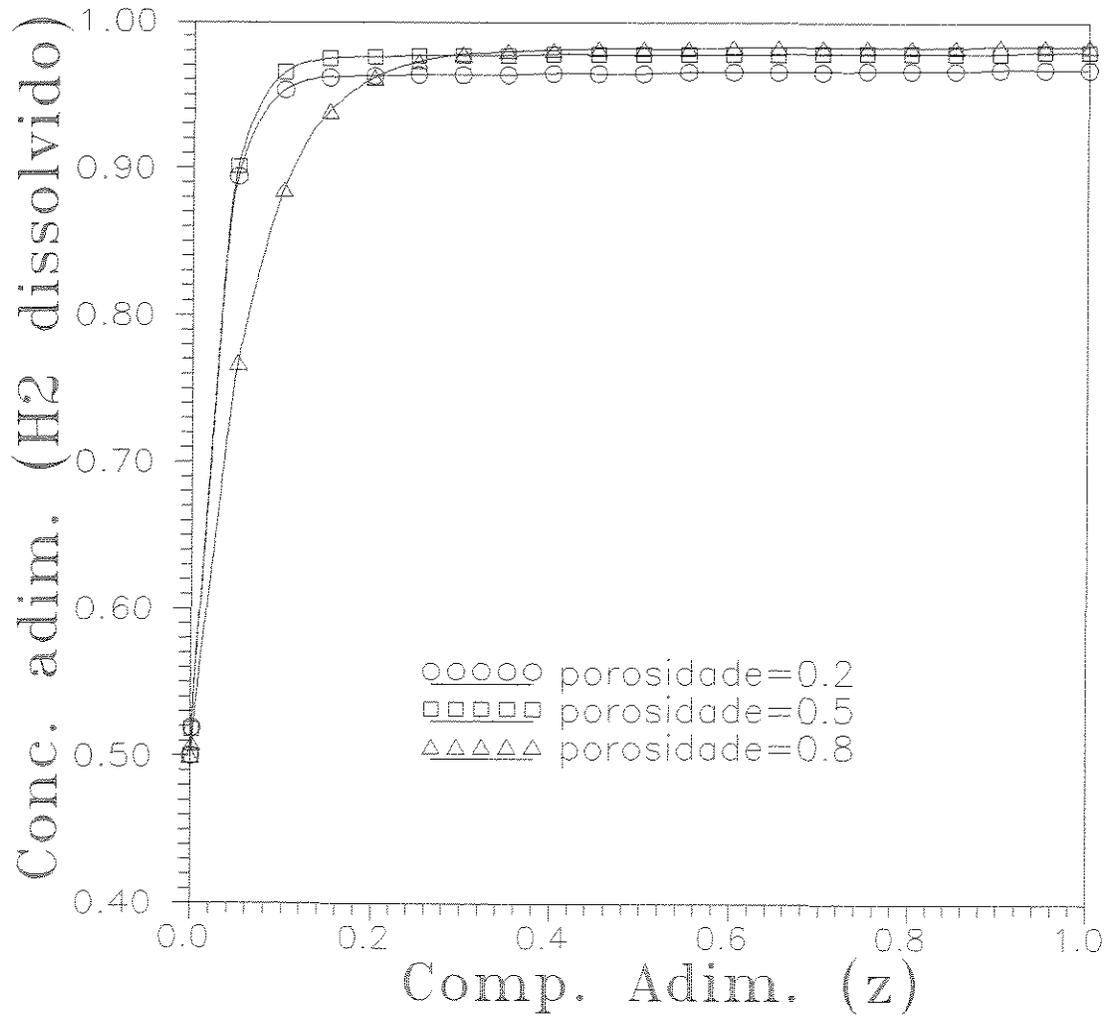


Figura 4.48: Efeito da porosidade da partícula no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

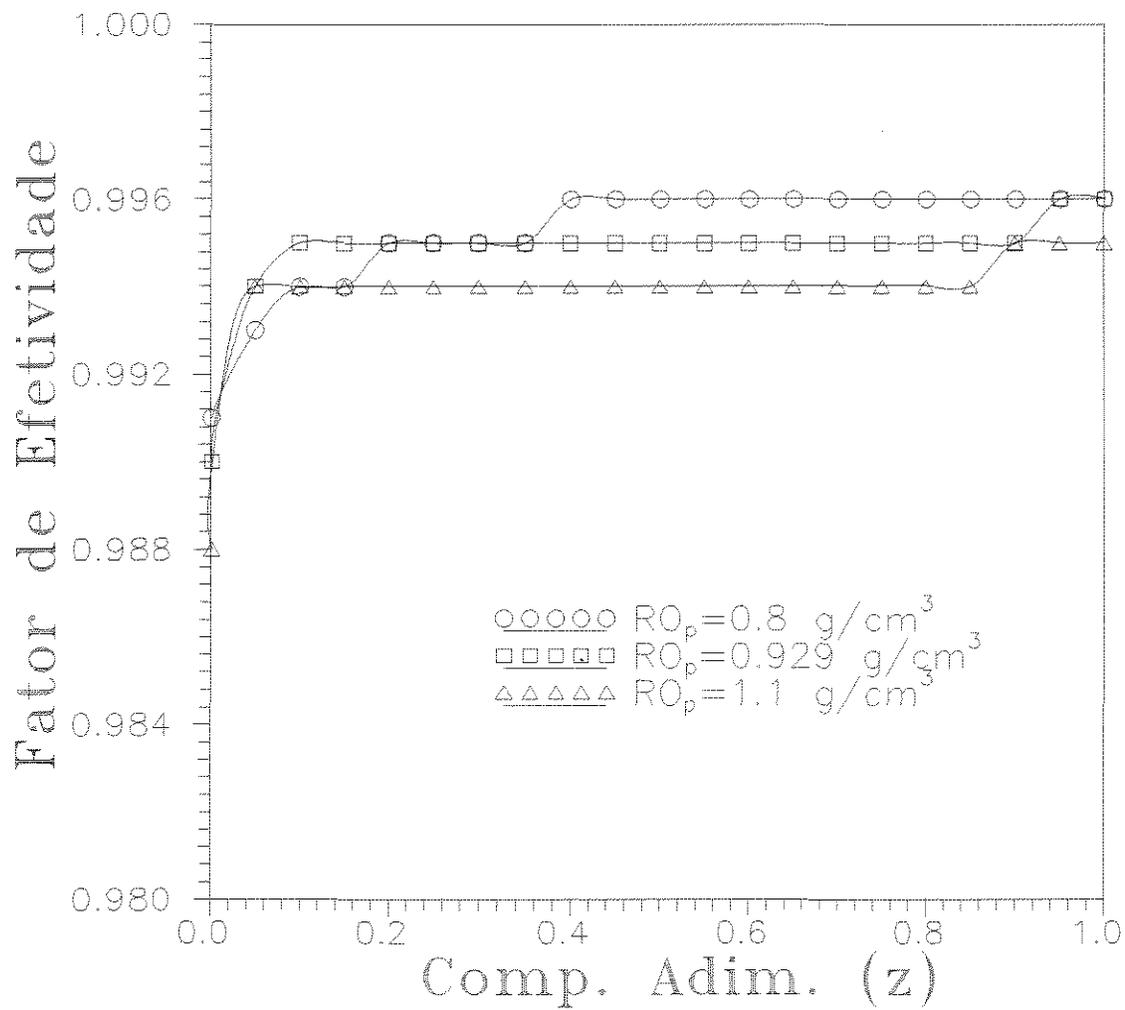


Figura 4.49: Efeito da porosidade da partícula no fator de efetividade.

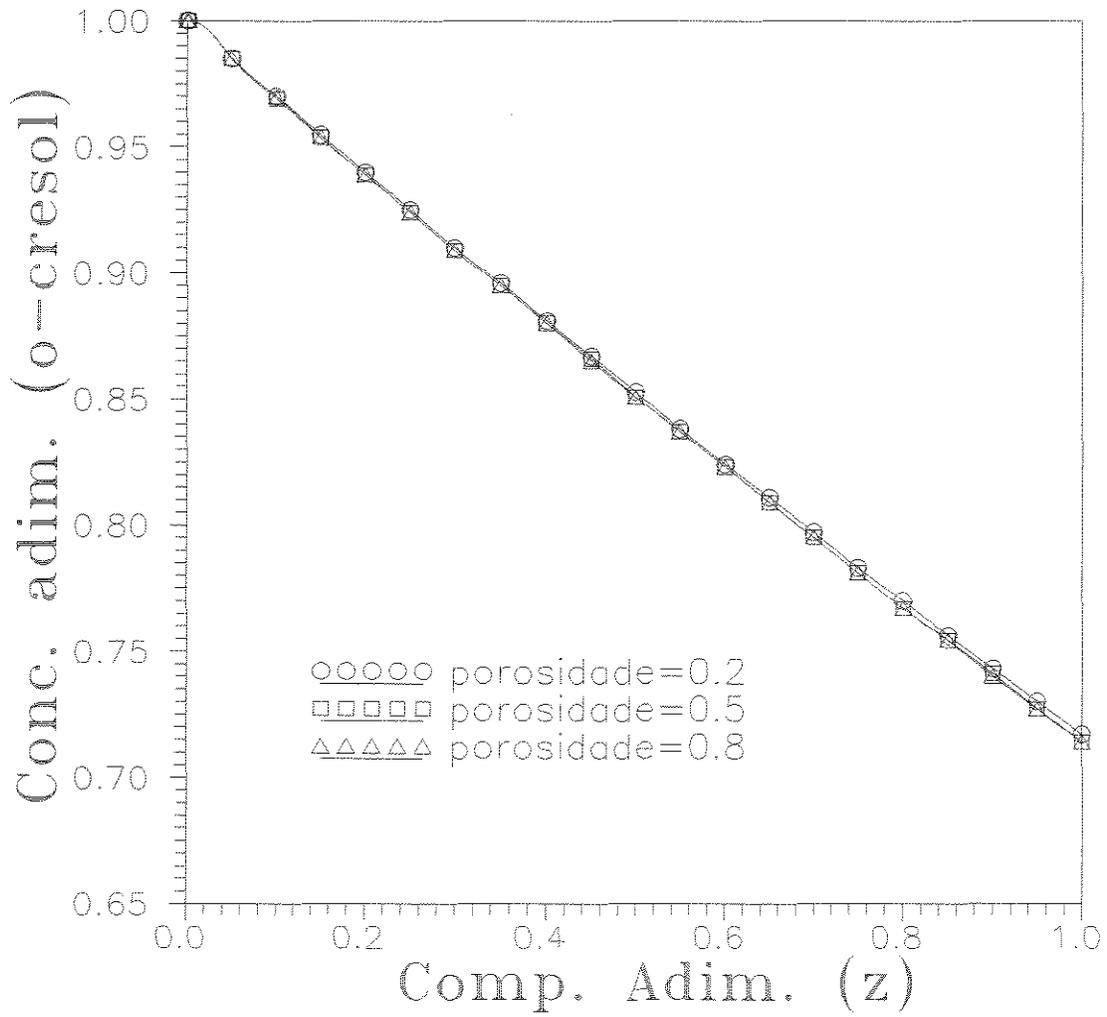


Figura 4.50: Efeito do fator de tortuosidade no perfil de concentração de o-cresol.

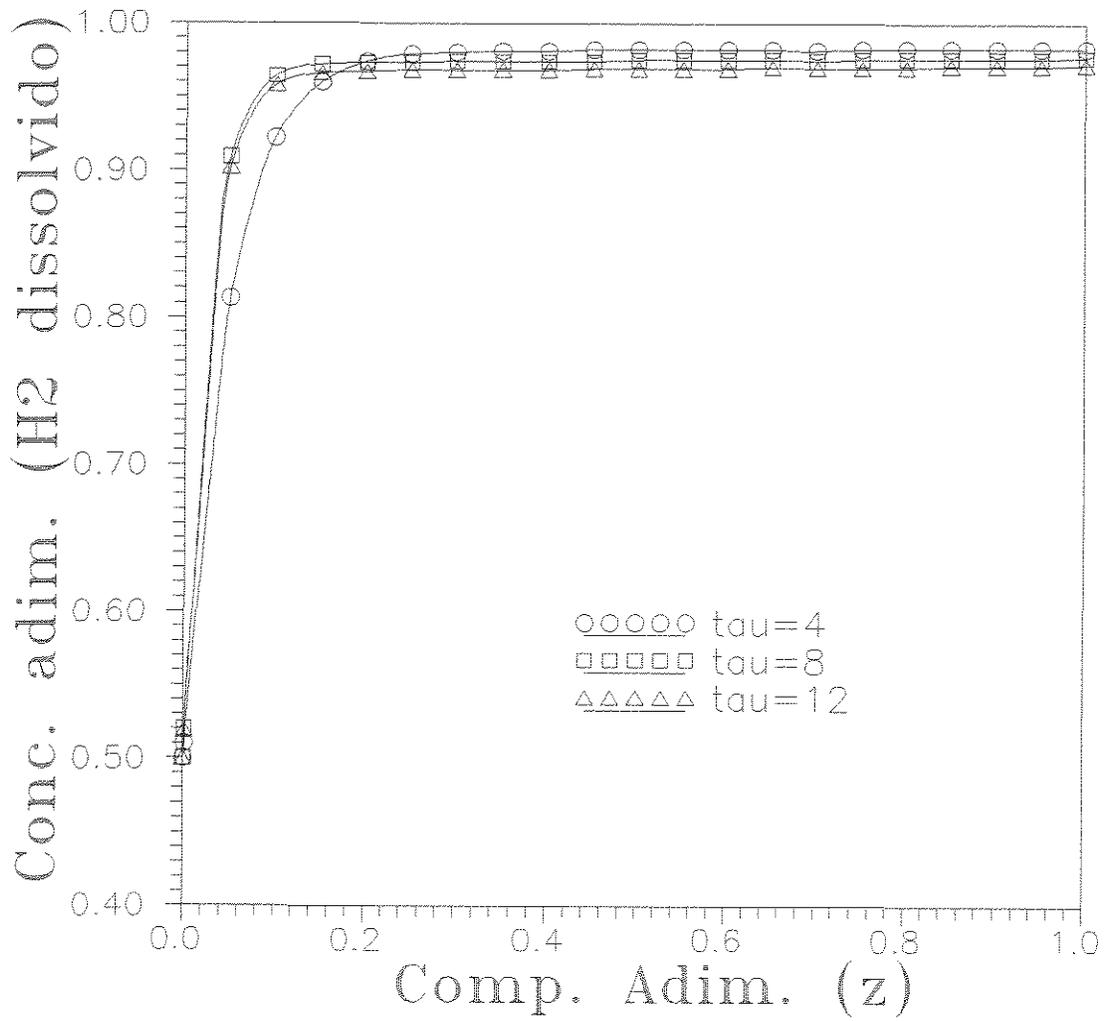


Figura 4.51: Efeito do fator de tortuosidade no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

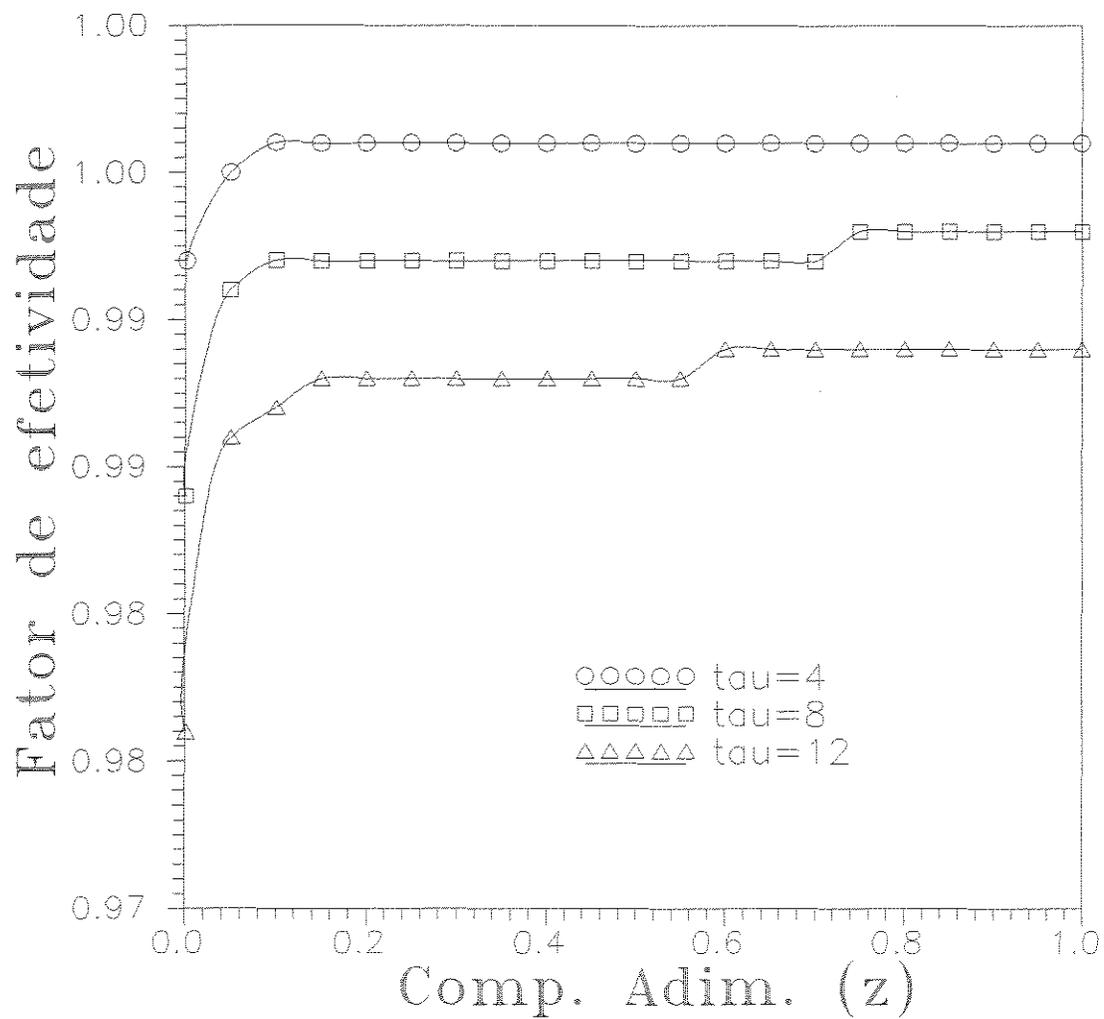


Figura 4.52: Efeito do fator de tortuosidade no fator de efetividade.

de energia), os valores atingidos acabam por se desviarem fortemente daqueles para os quais o modelo cinético foi estabelecido ($T = 393, 403$ e 413 K), de modo que ocorrem problemas com os procedimentos computacionais.

Os resultados que seguem mostram o comportamento do processo de hidrogenação do *o*-cresol, considerando-se os balanços de energia em conjunto com os balanços de massa: esclarecendo alguns aspectos da operação não-isotérmica de reatores trifásicos, o que é muito pouco explorado na literatura existente.

A Figura 4.53 mostra o efeito do grau de dispersão (parâmetro N) sobre a performance do reator (perfil de concentração de *o*-cresol), notando-se que os perfis convergem para aquele obtido a partir do modelo “plug-flow”. Observa-se, também, que este último apresenta menor conversão em relação aos modelos de dispersão (diferentes valores de N). Os níveis de conversão obtidos são baixos, pois considerou-se $T_o = 400$ K. Na Figura 4.54 mostram-se os perfis de temperatura resultantes, notando-se que os perfis tendem assintoticamente para aquele que se obtém no caso “plug-flow”. As diferenças de temperatura entre os modelos de dispersão e o “plug-flow” são consideráveis, pelo fato de que pequenas variações de conversão são suficientes para alterar os perfis de temperatura, pois a reação de hidrogenação do *o*-cresol é fortemente exotérmica.

Os correspondentes perfis de concentração de hidrogênio dissolvido, para a situação simulada, são mostrados na Figura 4.55. Os perfis dos modelos de dispersão (diferentes valores de N) e do “plug-flow” são quase idênticos, atingindo-se logo a concentração de saturação para o hidrogênio dissolvido ($a_l \sim 1$).

A Figura 4.56 mostra o efeito da temperatura de alimentação no perfil de concentração de *o*-cresol. Foram consideradas as temperaturas de 405, 406 e 407 K (temperaturas superiores conduzem a perfis de temperatura incompatíveis com os valores para os quais foi estabelecido o modelo cinético). Nota-se que mesmo diferenças de 1 K na temperatura de alimentação conduzem a perfis de concentração diferentes; o mesmo ocorrendo, ainda mais destacadamente, com os correspondentes perfis de temperatura mostrados na Figura 4.57.

Os perfis de concentração de hidrogênio dissolvido (mostrados na Figura 4.59), no entanto, não apresentam diferenças, atingindo-se logo a concentração de saturação ($a_l = 1$). Isto se deve ao fato de que os coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, os quais são corrigidos com a temperatura, são grandes o suficiente para permitir que se atinja o nível de saturação para a concentração de hidrogênio dissolvido.

A Figura 4.58 representa a variação do fator de efetividade para as situações simuladas, notando-se que os perfis obtidos ao longo do reator são decrescentes, o que é esperado pelo fato de se ter uma forte elevação da temperatura, conforme pode ser visto na Figura 4.57.

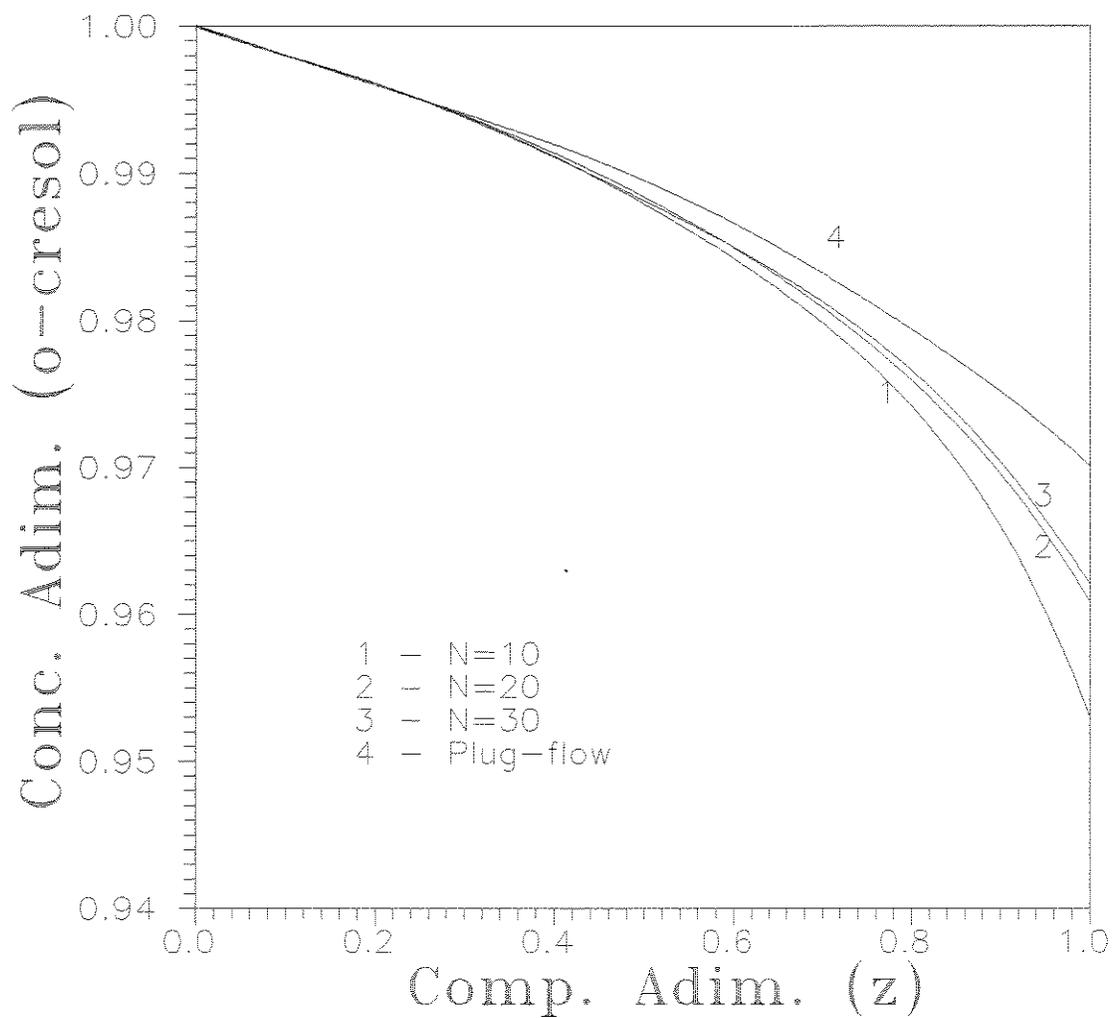


Figura 4.53: Efeito do grau de dispersão no perfil de concentração de o-cresol.

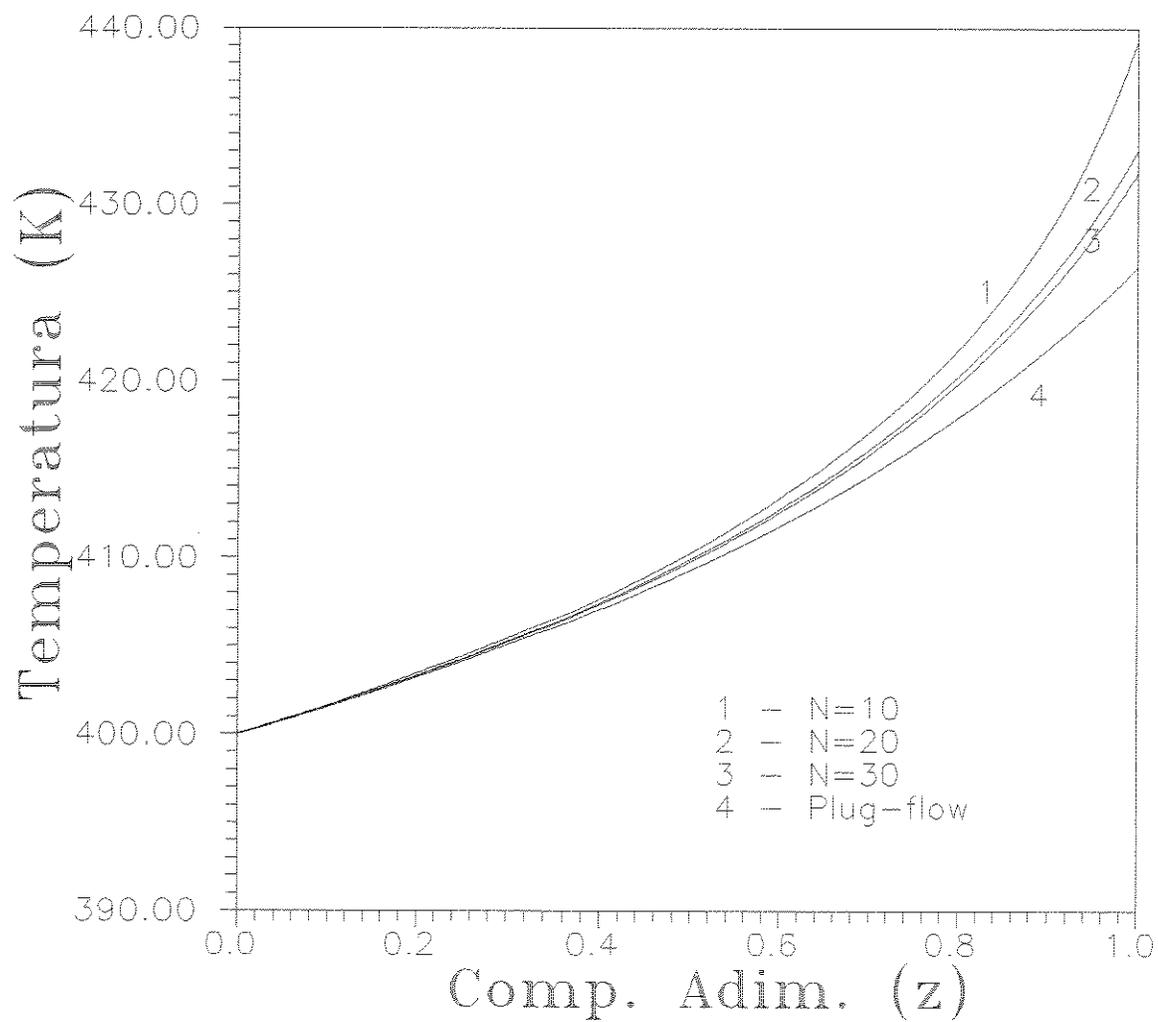


Figura 4.54: Efeito do grau de dispersão no perfil de temperatura.

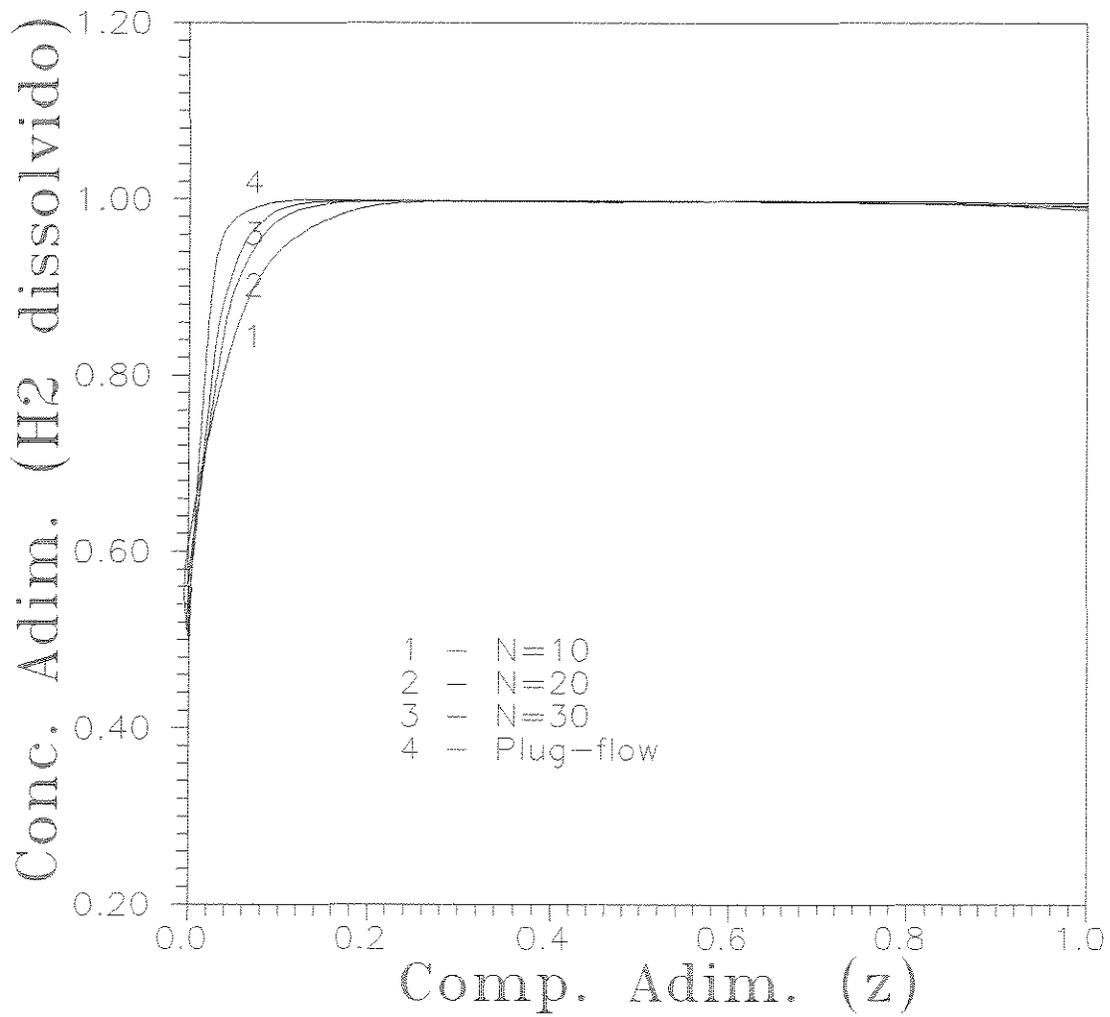


Figura 4.55: Efeito do grau de dispersão no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

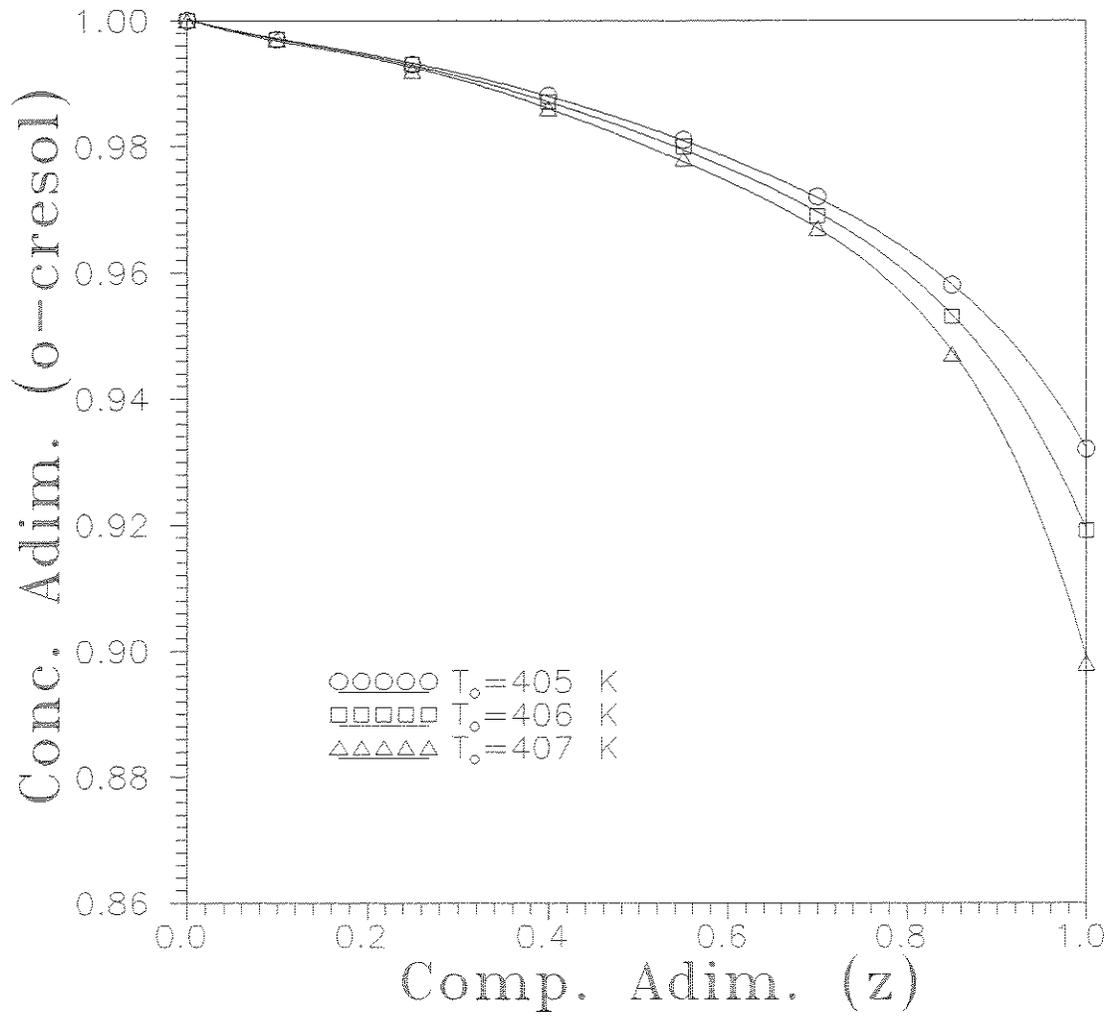


Figura 4.56: Efeito da temperatura de alimentação no perfil de concentração de o-cresol.

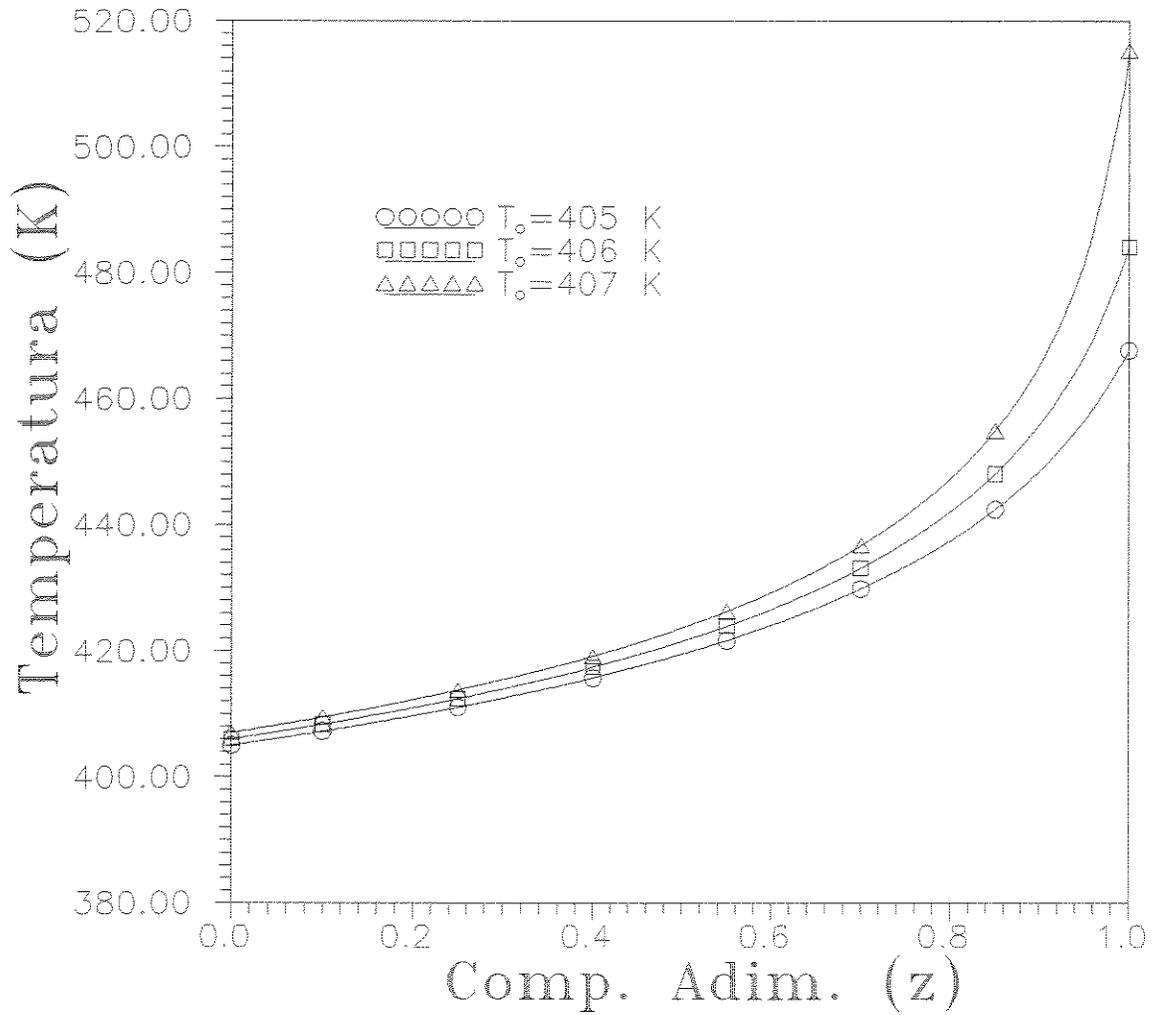


Figura 4.57: Efeito da temperatura de alimentação no perfil de temperatura.

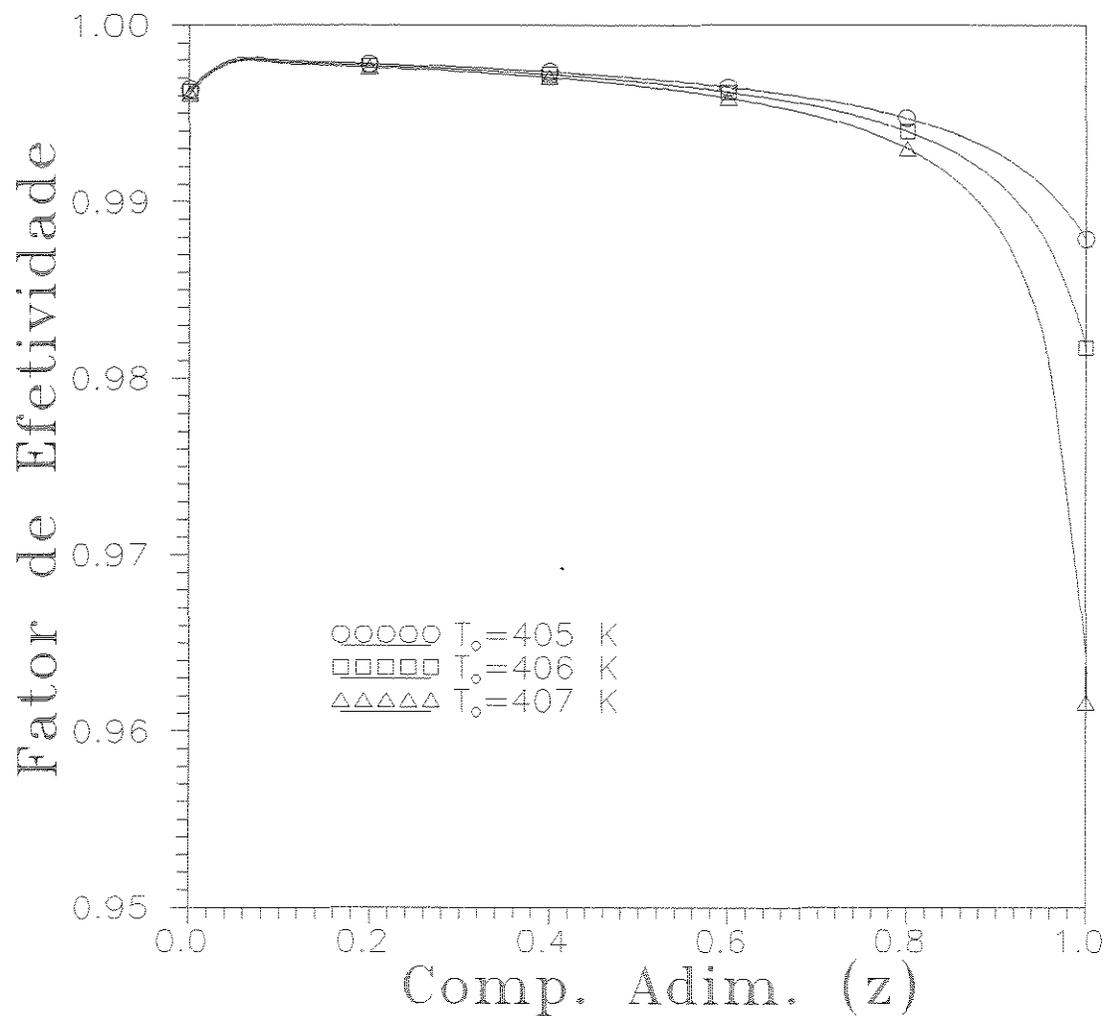


Figura 4.58: Efeito da temperatura de alimentação no fator de efetividade.

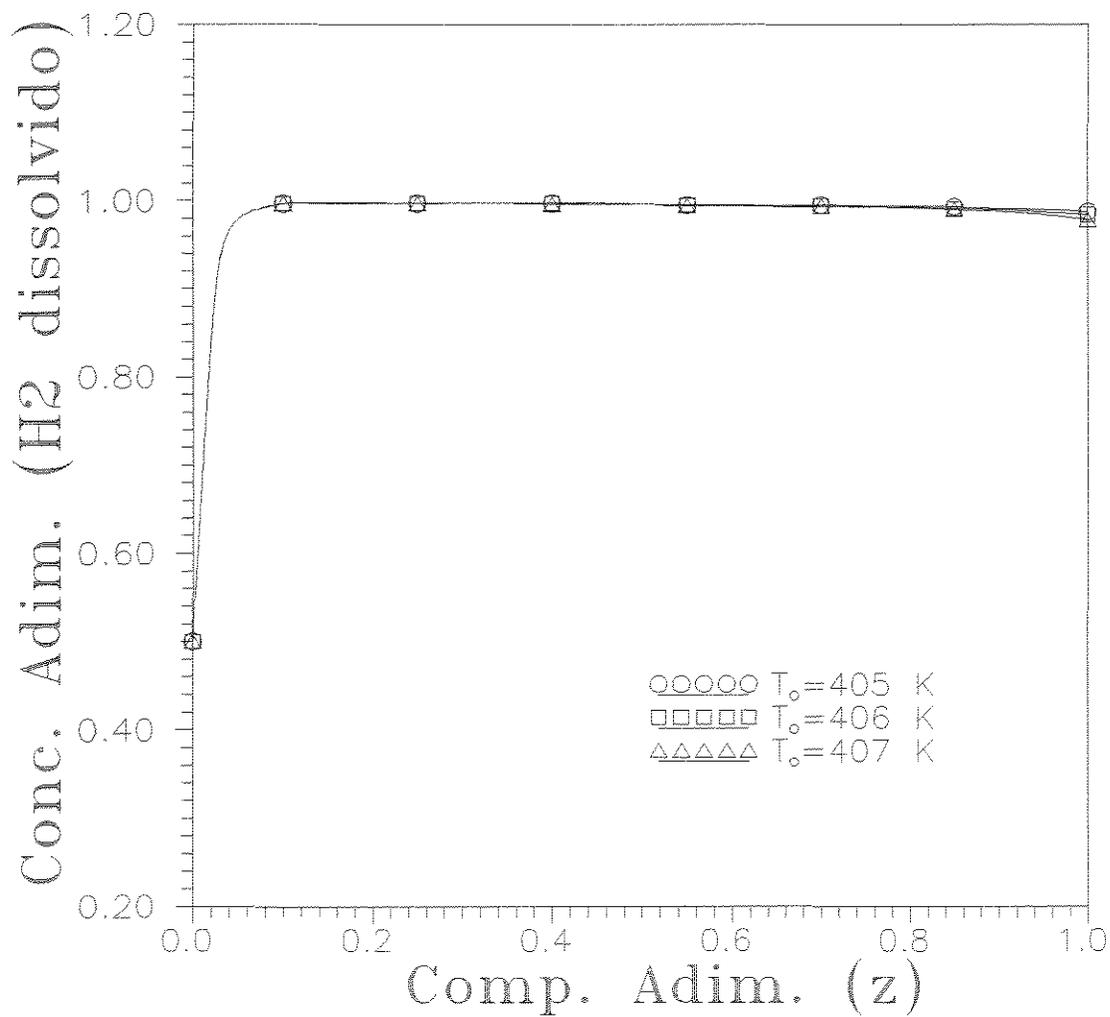


Figura 4.59: Efeito da temperatura de alimentação no perfil de concentração de hidrogênio dissolvido.

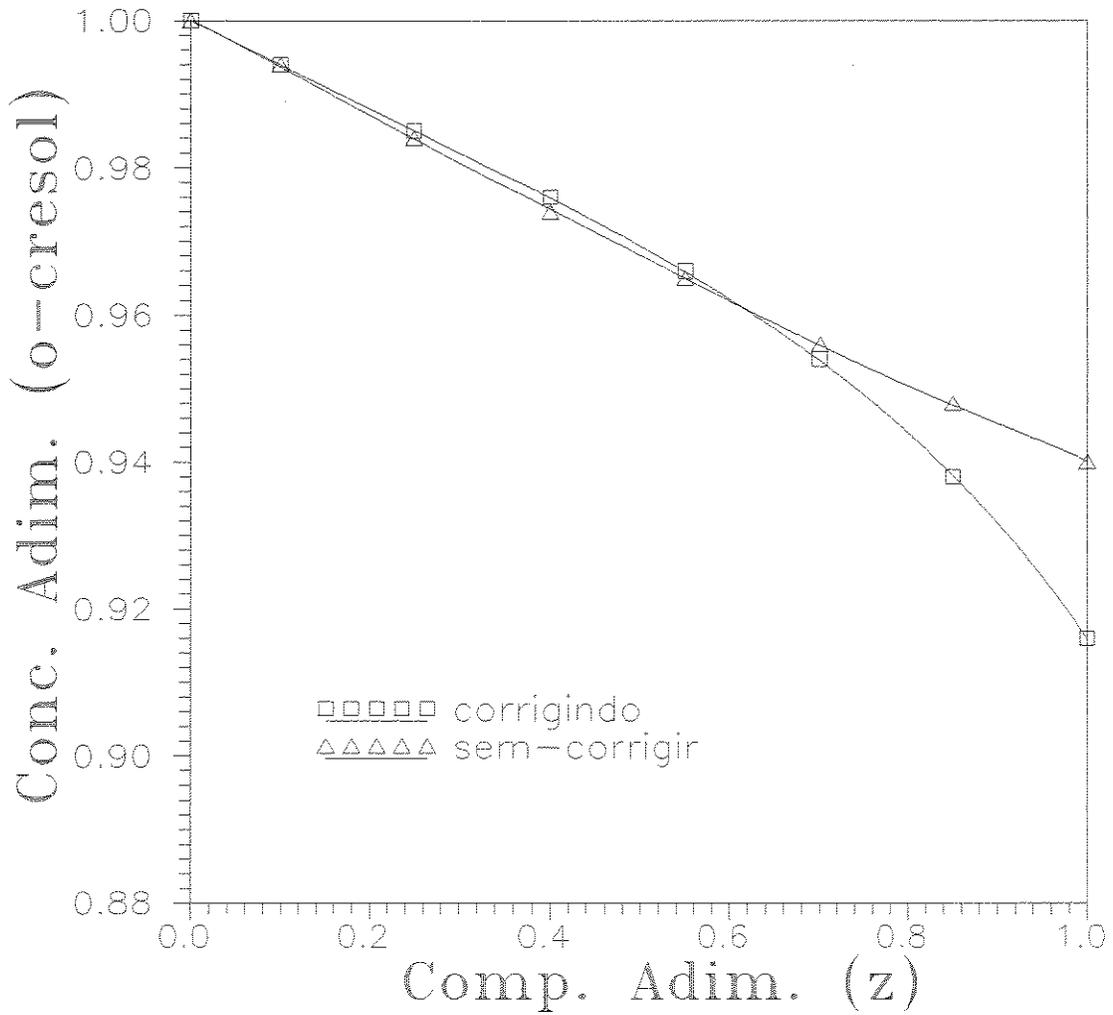


Figura 4.60: Efeito da correção de propriedades físicas no perfil de concentração de o-cresol.

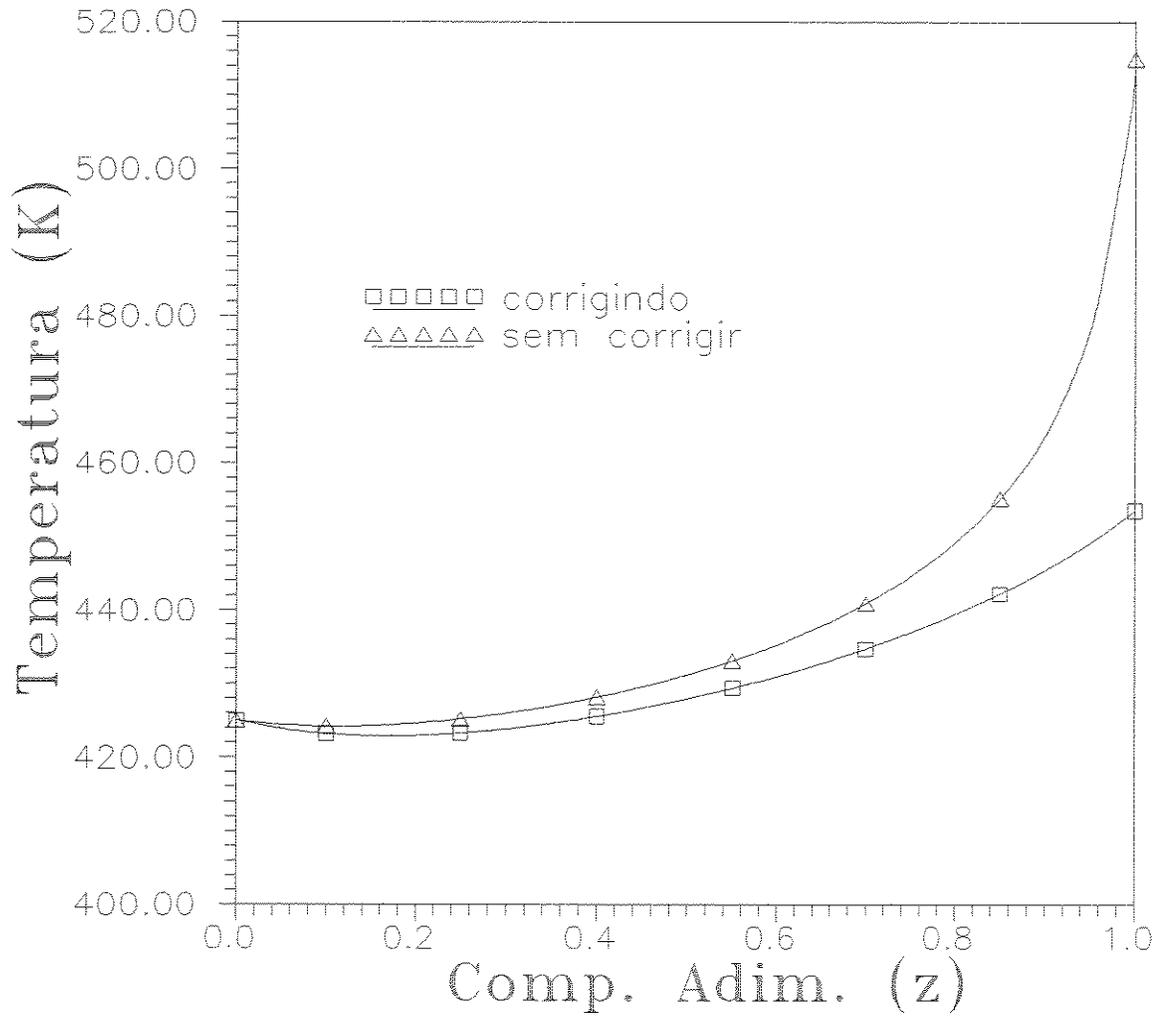


Figura 4.61: Efeito da correção de propriedades físicas no perfil de temperatura.

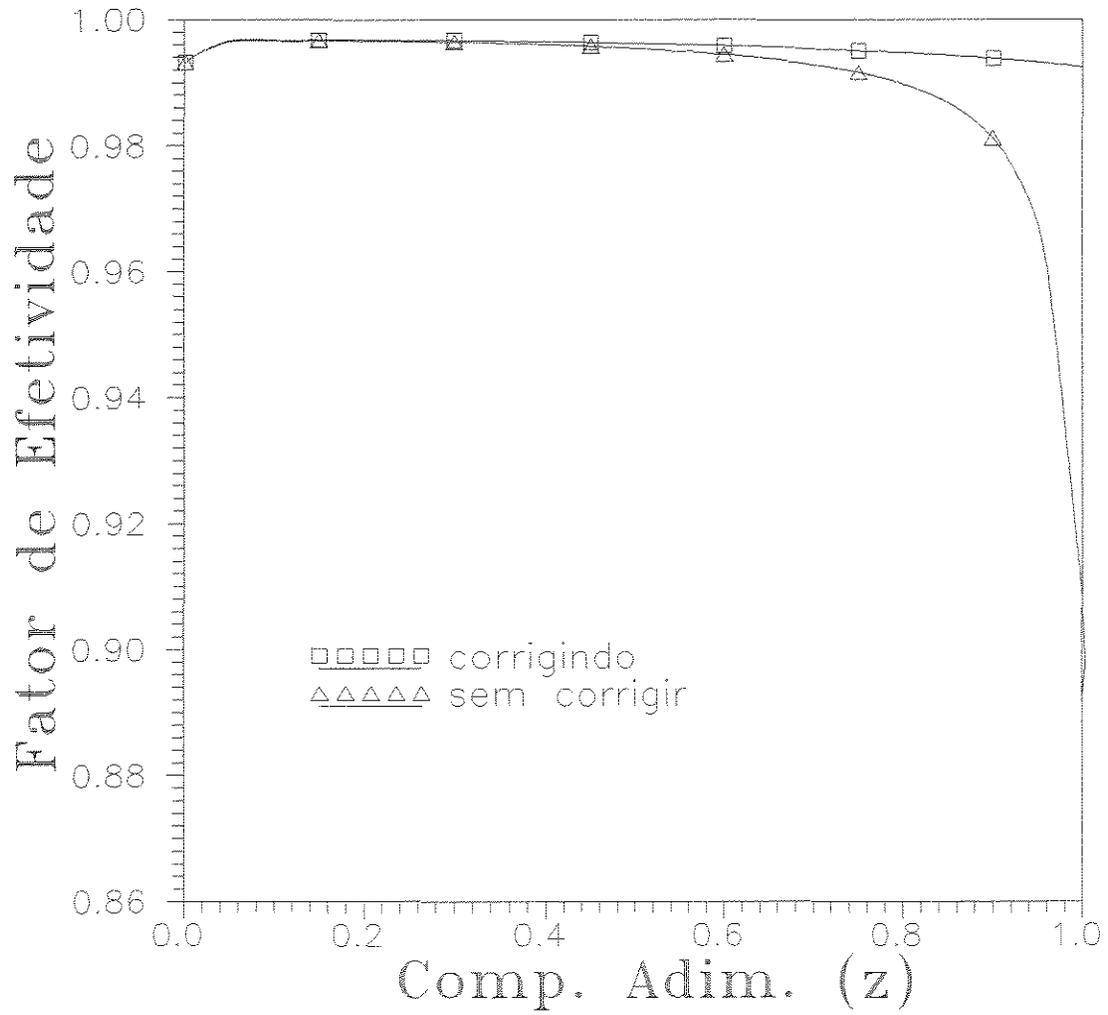


Figura 4.62: Efeito da correção de propriedades físicas no fator de efetividade.

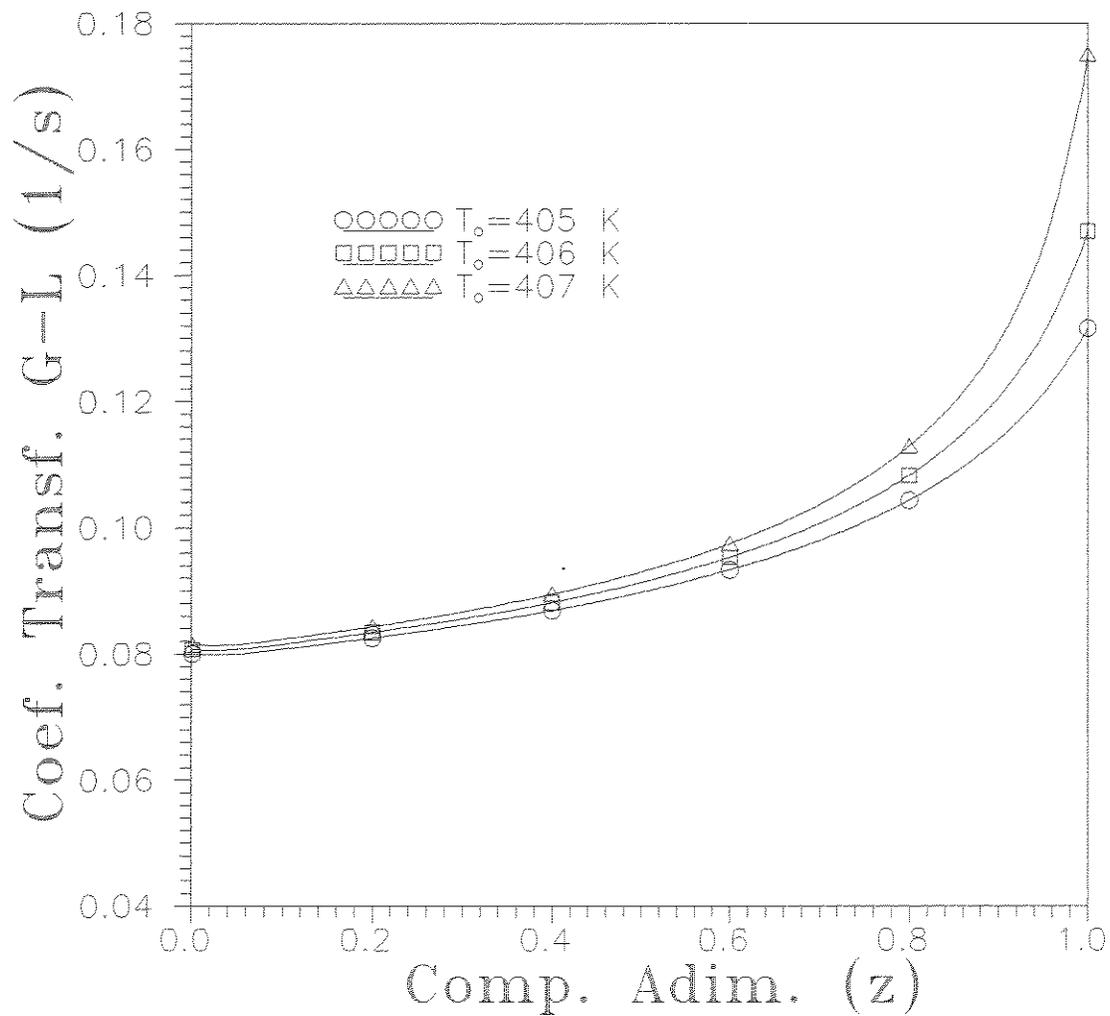


Figura 4.63: Variação do coeficiente de transferência de massa gás-líquido.

Nas simulações efetuadas procurou-se fazer a correção de todas as propriedades físicas com a temperatura, bem como dos demais parâmetros que variam com esta. Isto não é prática comum na literatura, mas pode ter grande influência nas predições obtidas. Mesmo nos sistemas onde se tem a presença de uma fase líquida, pelo fato de se ter vários passos de transferência de massa (cujos coeficientes são fortemente afetados pela temperatura), esta correção pode ser bastante importante, sobretudo ao tratar-se de reações altamente exotérmicas, como é o caso da hidrogenação do *o*-cresol.

As Figuras 4.60-4.62 comparam os perfis que se obtêm quando se considera ou não a correção de propriedades físicas e parâmetros com a temperatura. Na Figura 4.60 mostram-se os perfis de concentração de *o*-cresol, e nas Figuras 4.61 e 4.62 representam-se os correspondentes perfis de temperatura e fator de efetividade, respectivamente. Nota-se que há uma diferença considerável nas duas situações (corrigindo ou não propriedades físicas e parâmetros). O perfis de temperatura e fator de efetividade são bastante diferentes conforme se considere ou não a correção.

As Figuras 4.63-4.68 mostram o efeito da correção nos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido e de algumas propriedades físicas, para as diversas temperaturas de alimentação dos reagentes (já discutidas).

Nas Figuras 4.63 e 4.64 mostra-se a variação nos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, respectivamente. Nota-se que estes coeficientes são fortemente afetados pela elevação da temperatura (os perfis de temperatura são aqueles já mostrados na Figura 4.57).

Nas Figuras 4.65-4.66 mostra-se a variação das propriedades físicas da suspensão: massa específica (Figura 4.65), capacidade calorífica (Figura 4.66), viscosidade (Figura 4.67) e condutividade térmica (Figura 4.68). Todas elas variam com a temperatura, e isto tem influência destacável sobre os coeficientes de transferência de massa.

Nas simulações em que se considerou o fluido térmico refrigerante notou-se que os cálculos computacionais mostraram-se bem mais estáveis comparando-se às situações adiabáticas (sem intervenção de um fluido refrigerante). Isto está de acordo com a prática industrial que, ao lidar com reações trifásicas fortemente exotérmicas, utiliza a mudança de fase de um fluido (como a água, por exemplo) à temperatura constante, de modo que se garante que os reagentes não ultrapassem uma certa temperatura crítica, além da qual a performance degeneraria os padrões de otimidade definidos.

Foram simuladas algumas situações considerando-se a presença do fluido térmico (com o fluido térmico fluindo co-correntemente com os reagentes).

Na Figura 4.69 mostram-se os perfis de concentração de *o*-cresol para diferentes tempe-

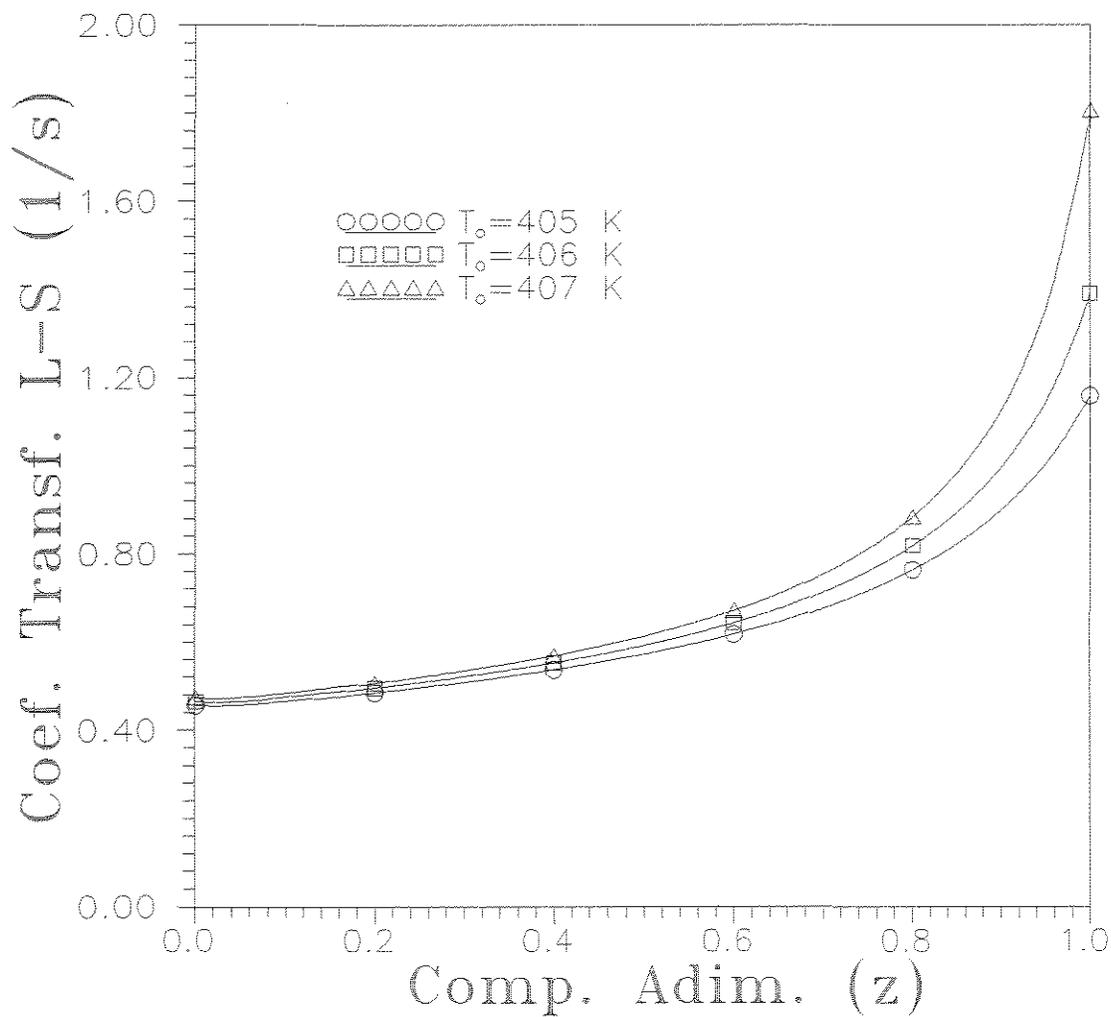


Figura 4.64: Variação do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido.

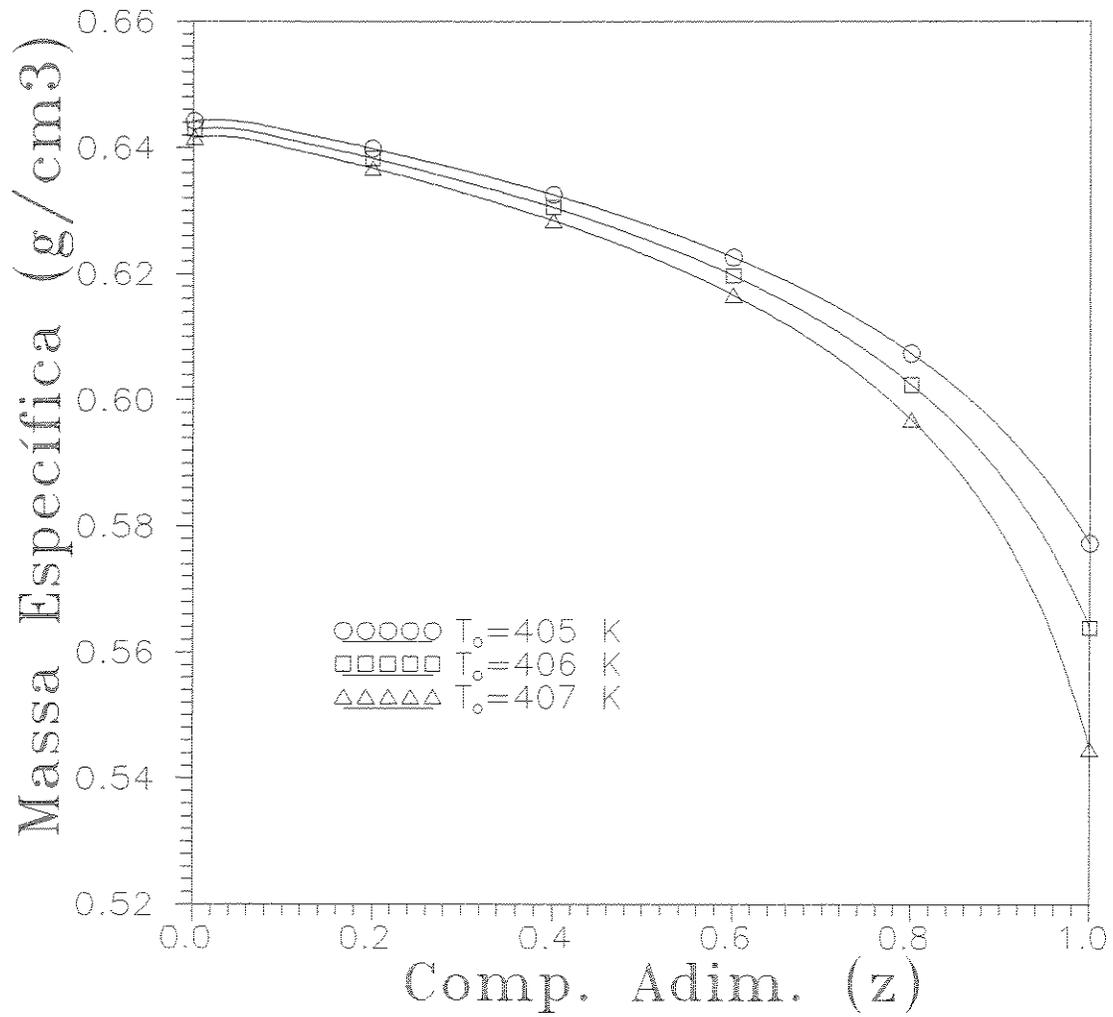


Figura 4.65: Variação da massa específica da suspensão.

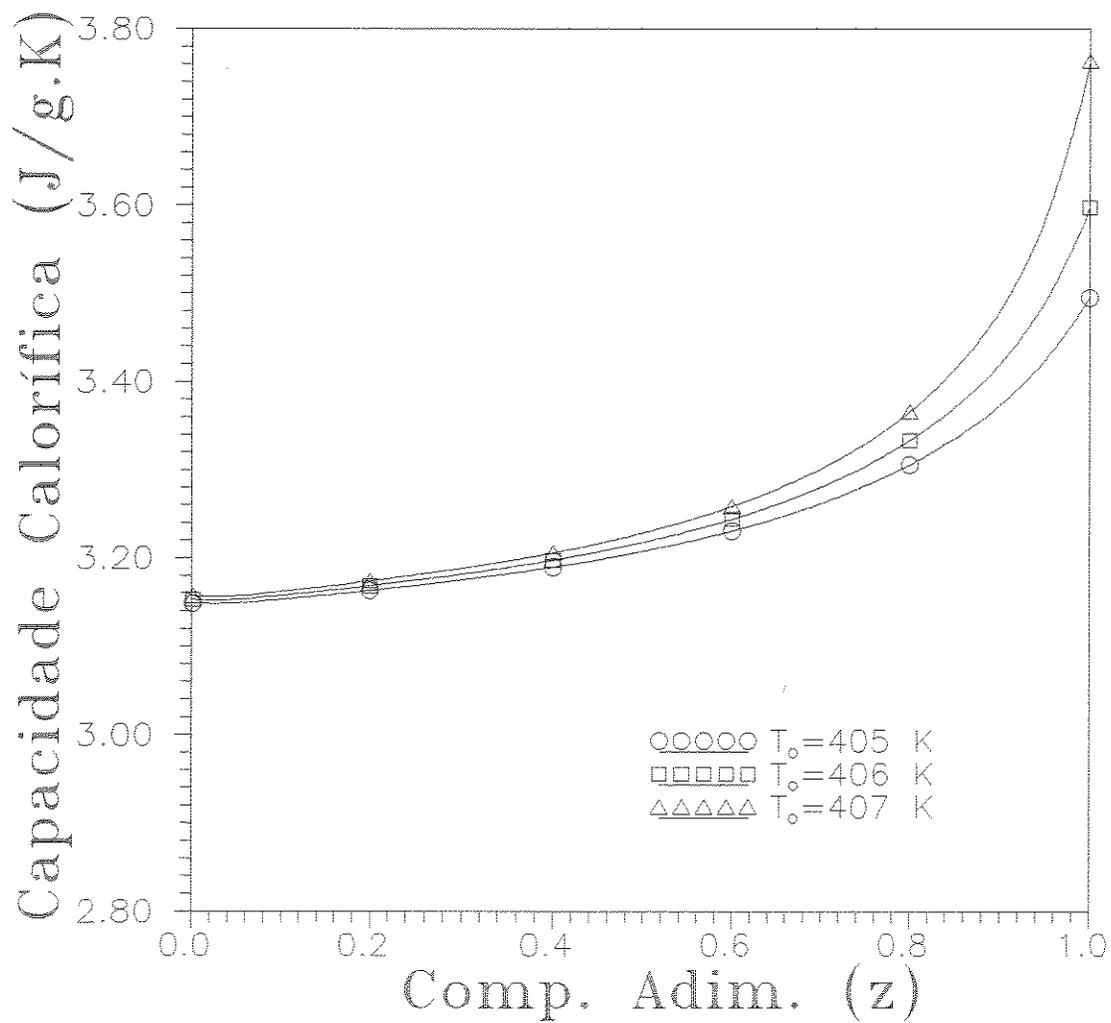


Figura 4.66: Variação da capacidade calorífica da suspensão.

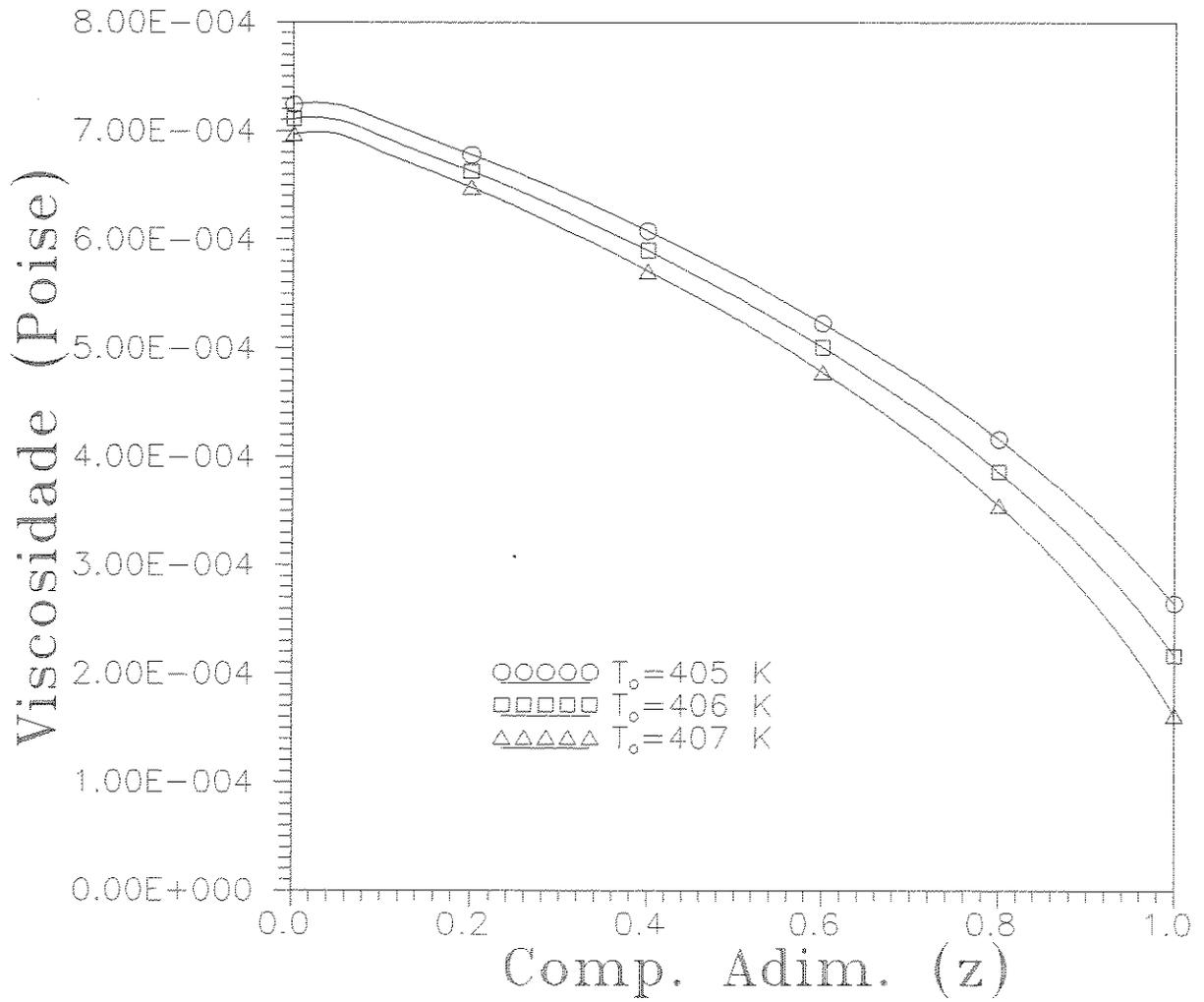


Figura 4.67: Variação da viscosidade da suspensão.

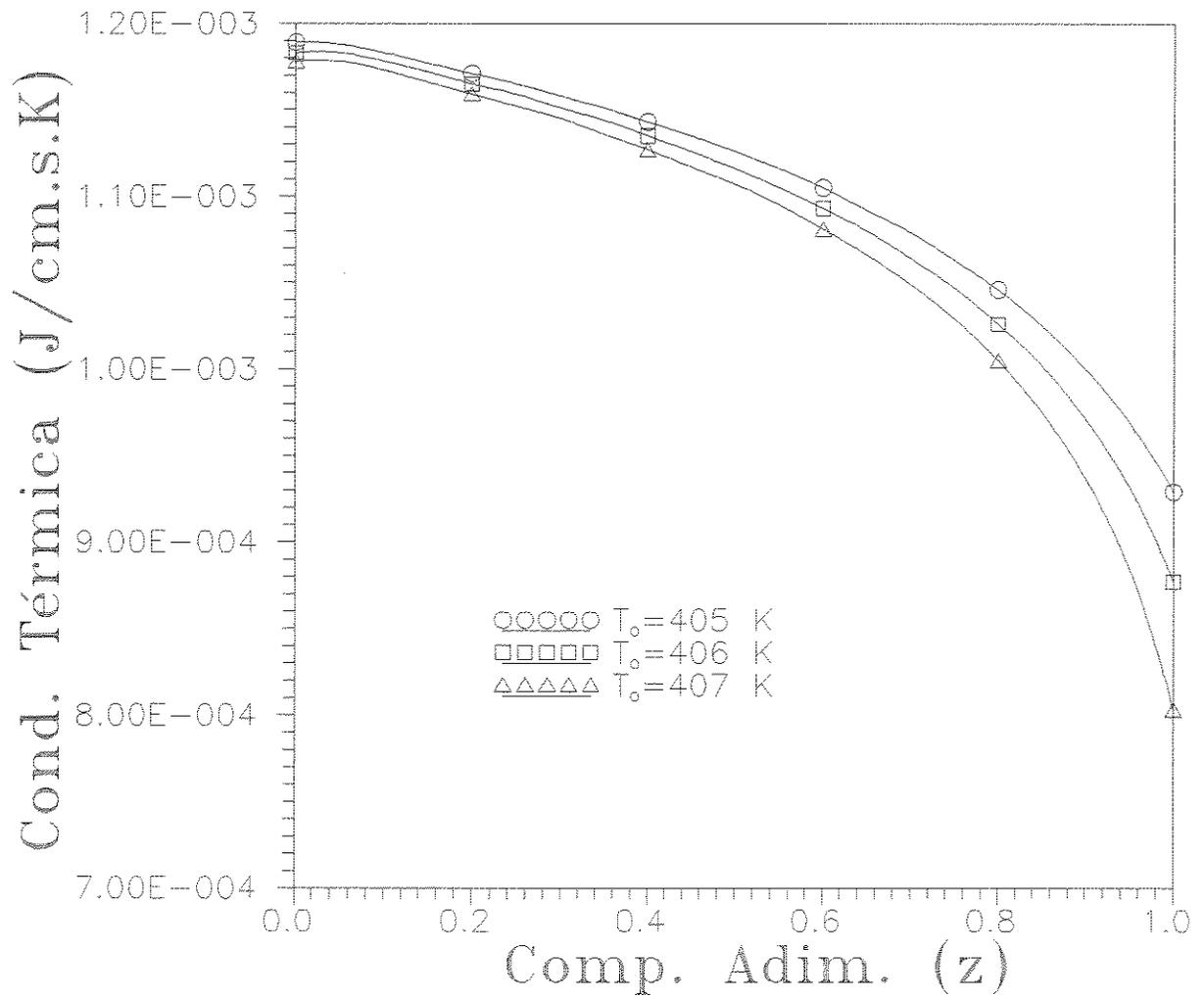


Figura 4.68: Variação da condutividade térmica da suspensão.

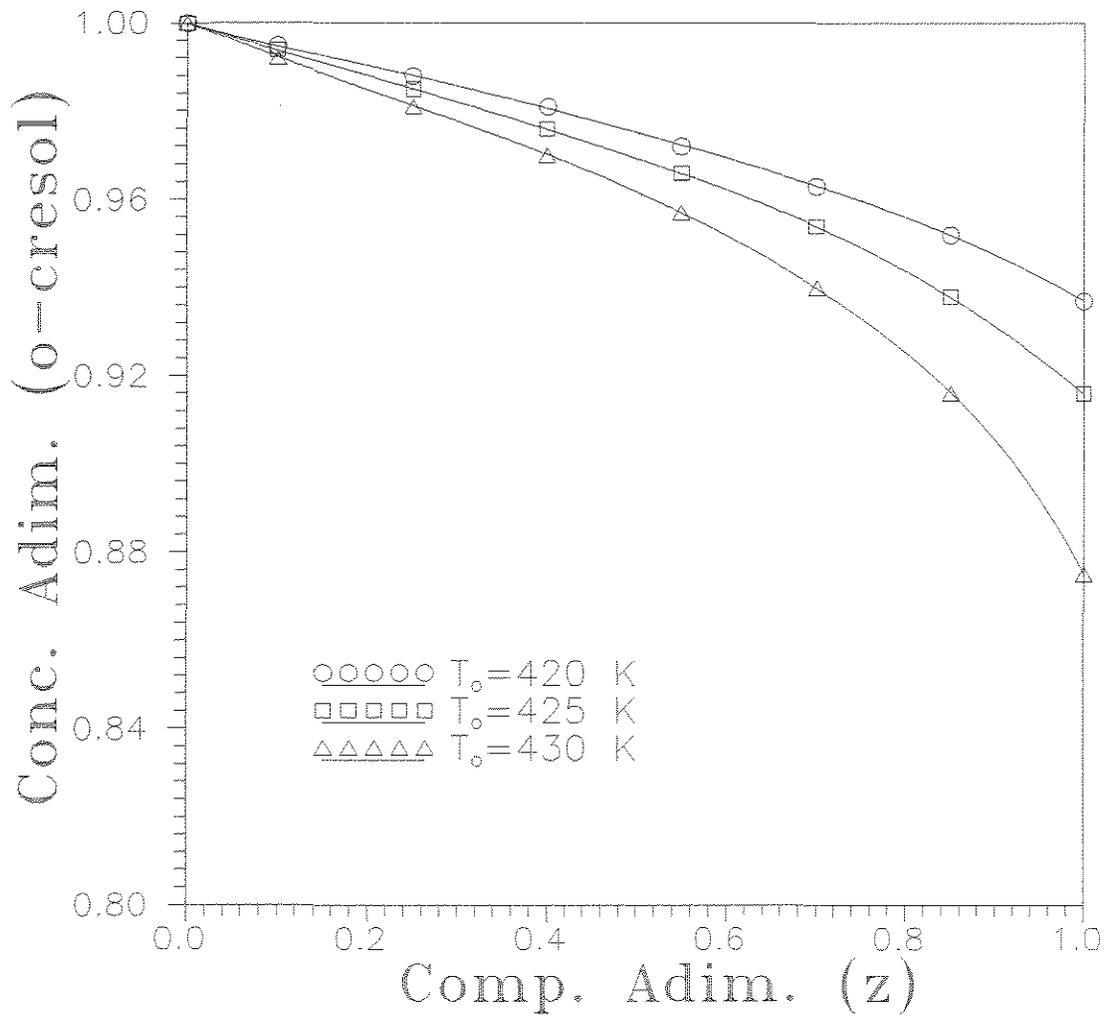


Figura 4.69: Efeito da temperatura de alimentação no perfil de concentração de o-cresol.

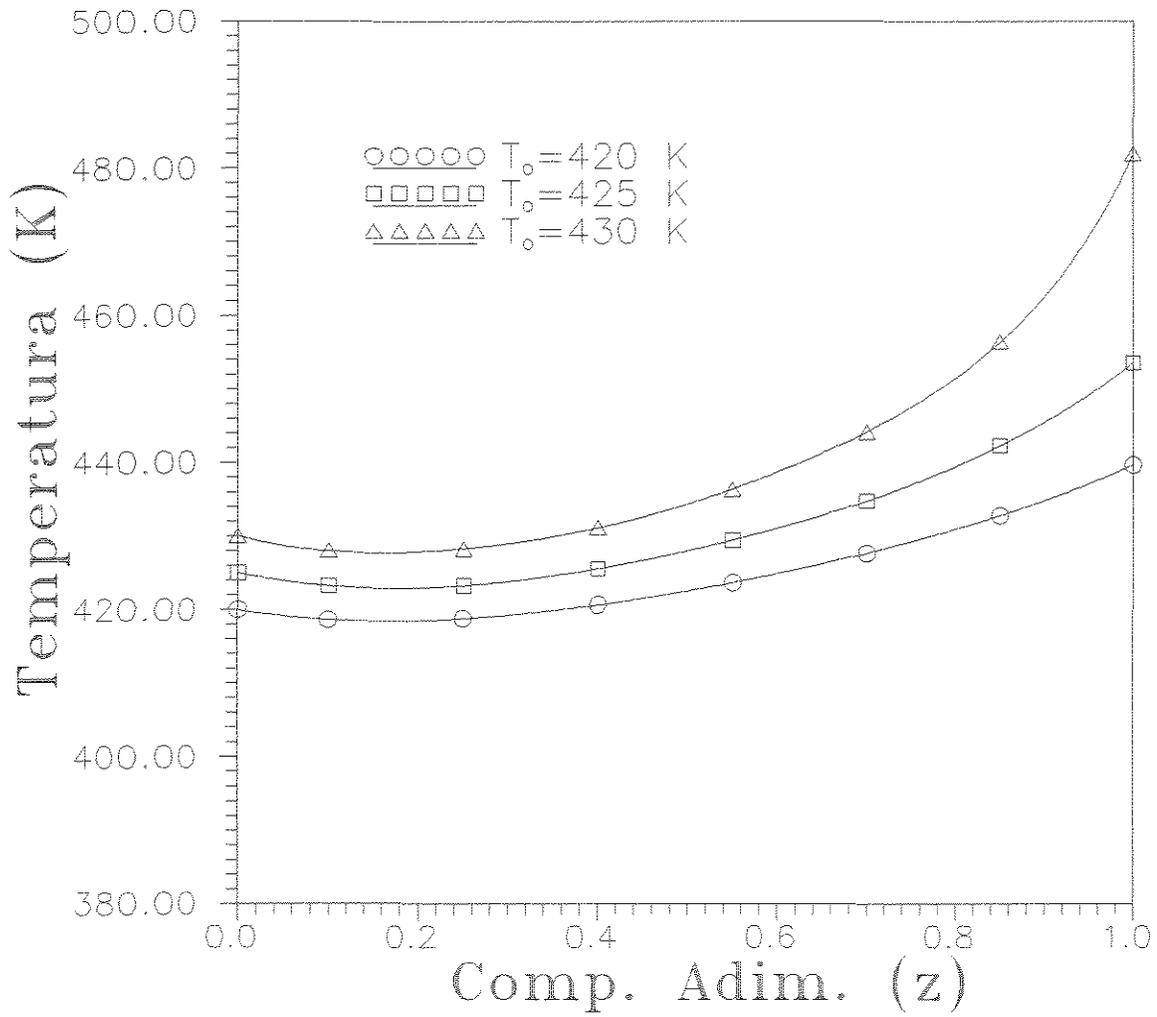


Figura 4.70: Efeito da temperatura de alimentação no perfil de temperatura.

raturas de alimentação dos reagentes ($T_{r,o} = 400$ K). Obtêm-se maiores conversões para os casos em que a temperatura de alimentação dos reagentes é maior, pois isto resulta em perfis de temperatura mais elevados, conforme mostrado na Figura 4.70.

A variação do fator de efetividade é mostrada na Figura 4.71, notando-se que este decresce com a elevação da temperatura.

Na Figura 4.72 são mostrados os correspondentes perfis de temperatura do refrigerante para as diversas temperaturas de alimentação dos reagentes simuladas. Eles estão em coerência com os perfis de temperatura dos reagentes (mostrados na Figura 4.70). Os perfis mais elevados de temperatura do refrigerante correspondem aos mais altos dos reagentes. Isto é óbvio pelo fato de ter-se uma maior troca térmica.

4.6 Conclusões

Neste capítulo foi feita uma análise dos resultados obtidos através da simulação computacional dos modelos desenvolvidos. Consideraram-se os casos de operação isotérmica (apenas os balanços de massa computados) e de operação não-isotérmica (balanços de massa e de energia computados simultaneamente).

De início fez-se uma comparação entre os resultados fornecidos pelos três modelos, concluindo-se que, para os casos simulados, eles apresentaram resultados praticamente coincidentes, não importando o modelo de mistura assumido para a fase líquida, de modo que os modelos de dispersão dão a mesma conversão que se obtém com um modelo plug-flow. Este fato é uma característica bastante interessante dos reatores trifásicos, pois nestes casos em geral o que controla a performance do processo reativo é a transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido.

Verificado o fato de que o modelo de mistura assumido para a fase líquida não exerce influência destacável sobre a performance do processo, procedeu-se a um estudo de sensibilidade do processo de hidrogenação do o-cresol (efeito da temperatura, dimensões do reator, vazões, etc.), bem como da influência dos parâmetros associados à partícula (raio, porosidade, massa específica e fator de tortuosidade). Os resultados foram mostrados na forma gráfica, e foram discutidos em relação aos efeitos das variações sobre os perfis de concentração (conversão) de o-cresol e de hidrogênio dissolvido.

Na parte final discutiu-se alguns resultados obtidos a partir da simulação dos modelos considerando-se o balanço de energia. Mostrou-se a influência da correção de propriedades físicas na performance do reator, além de se ter feito uma análise desta de acordo com o modelo de mistura assumido.

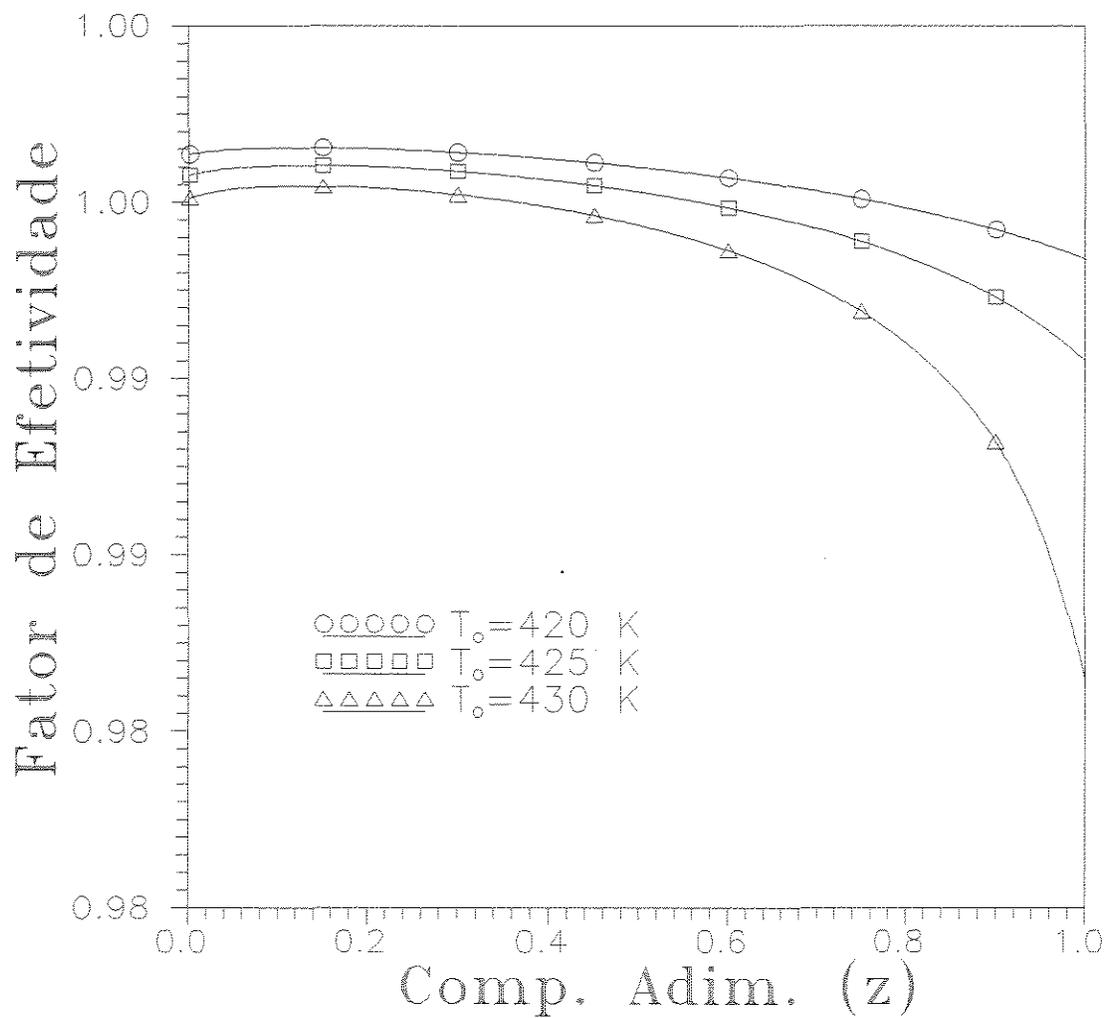


Figura 4.71: Efeito da temperatura de alimentação no fator de efetividade.

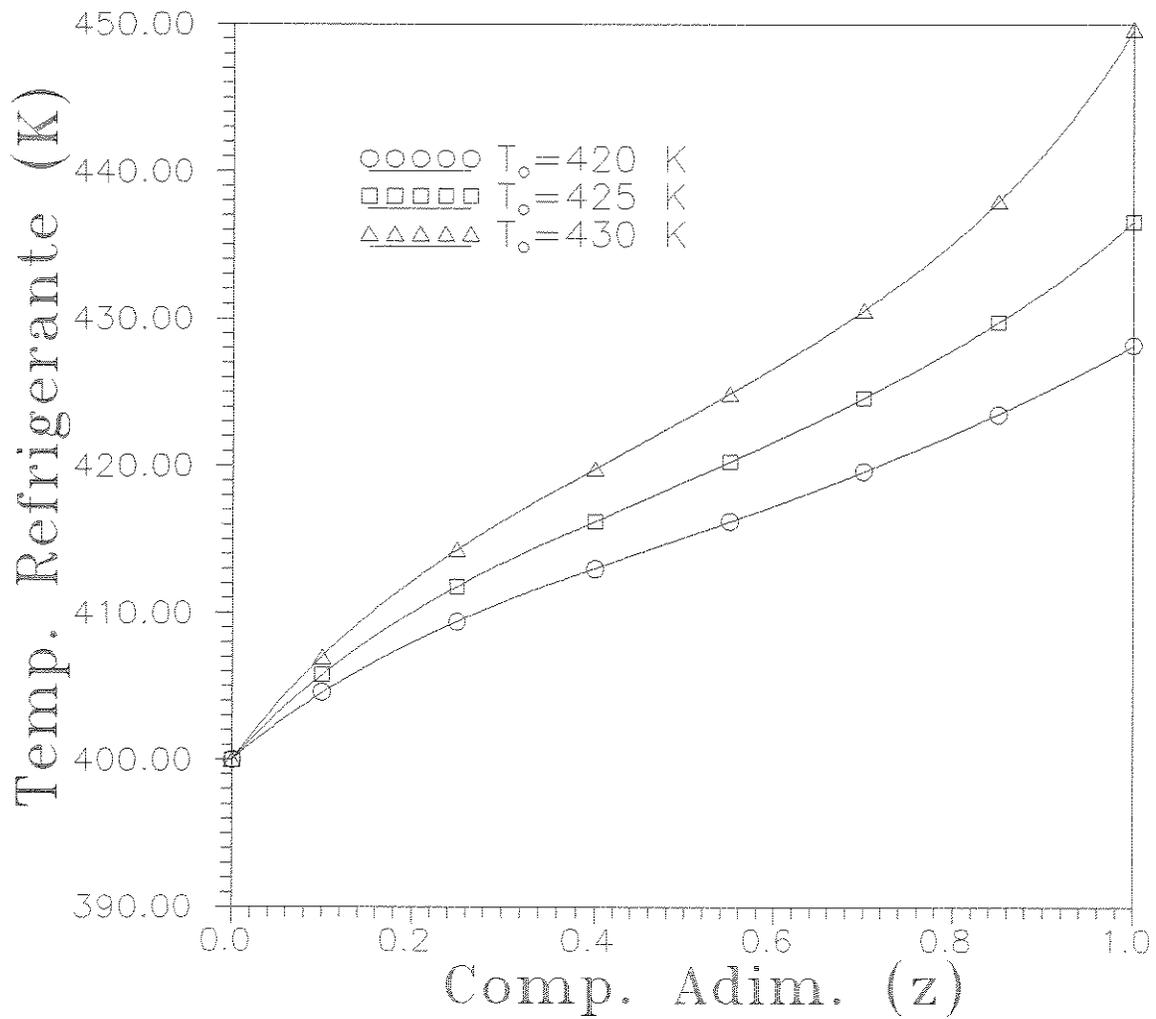


Figura 4.72: Efeito da temperatura de alimentação no perfil de temperatura do refrigerante.

No caso não-isotérmico, notou-se que os cálculos computacionais são bastante sensíveis às condições operacionais.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

O objetivo principal deste trabalho foi a proposição de modelos matemáticos diferentes para a representação do processo de hidrogenação do o-cresol em fase líquida.

Três modelos foram propostos e resolvidos, permitindo a simulação do comportamento do reator. Os resultados destacaram o fato de que a performance de um reator trifásico não é marcadamente alterada pelo tipo de mistura assumida para representar o fluxo da fase líquida, uma vez que o reagente gasoso precisa sobrepassar diversas resistências difusivas antes que se dê a reação à superfície do catalisador. Conforme destacado por Ramachandran e Chaudhari (1983), esta característica é única dos reatores trifásicos, bastante diferentes dos sistemas reativos homogêneos e bifásicos, em que um modelo “plug-flow” sempre conduz a uma performance consideravelmente superior à dos modelos de dispersão.

Os estudos de sensibilidade paramétrica mostraram o quanto cada variável influencia na performance final do processo, o que é de grande importância no projeto futuro do reator ou mesmo na otimização e controle de unidade já existente.

O estudo desenvolvido permitiu a verificação de que, no caso do processo trifásico considerado, os três modelos desenvolvidos fornecem resultados similares para a performance do reator. Isto permite que se escolha o modelo mais simples de resolver para a análise de sensibilidade paramétrica.

O fato de se poder utilizar um modelo mais simples (com resultados praticamente idênticos aos de modelos mais complexos) é uma característica bastante positiva, uma vez que tal modelo é resolvido mais facilmente. Isto pode ser muito importante, por exemplo, na área de controle de processos, onde é muito conveniente um modelo matemático que possa ser resolvido de maneira simples e em um tempo reduzido.

Deve-se destacar o fato de que a sistemática de modelagem apresentada neste trabalho é bastante geral e, em que pese o fato de se ter considerado a reação de hidrogenação do o-cresol como caso-estudo específico, a sistemática aplica-se muito bem a outros processos, devendo-se apenas entrar com a expressão cinética pertinente.

Outro fato importante que pode ser destacado é a importância da correção de propriedades físicas na performance do reator. Tal correção, conforme visto, é necessária quando se considera o efeito térmico da reação (isto é, o balanço de energia), sobretudo no caso de reações fortemente exotérmicas, como o são os processos de hidrogenação.

Como sugestões para a continuidade deste trabalho podem ser destacadas:

1. Considerar equações que levem em conta o balanço de momento, o que traria uma maior completude fenomenológica aos modelos desenvolvidos neste trabalho, e seriam úteis para a avaliação da distribuição de fluxos, permitindo considerar-se o efeito de distorções no escoamento e também a exploração de novos projetos mecânicos de reator.
2. Realizar estudos mais específicos, focalizando aspectos mais restritos (como a transferência de massa, por exemplo) de modo a permitir a generalização de resultados, conforme ao que é feito por Ramachandran e Chaudhari (1983) para o caso de cinética linear (que tem solução analítica possível em operação isotérmica).

Apêndice A

Cálculo de Propriedades Físicas

A.1 Introdução

O elo de ligação entre um modelo matemático e o processo físico é o conjunto de parâmetros associados à representação matemática do modelo, juntamente com as propriedades físicas do sistema. De certa forma existe a necessidade de se ter um bom conhecimento numérico de seus valores para a obtenção de previsões confiáveis.

Em certos procedimentos de validação do modelo há a necessidade de se otimizar algum ou mais parâmetros, sendo que um número excessivo destes pode causar problemas quanto à sua interpretação física. Isso requer que algumas propriedades e parâmetros sejam estimados, o que implica necessariamente na utilização de correlações.

Na modelagem e simulação de processos da indústria química o conhecimento das propriedades físicas dos componentes envolvidos tem uma grande importância, de modo que correlações para a predição destas propriedades com um grau de precisão satisfatório são necessárias.

No caso de reatores trifásicos este ponto merece uma importância particular, uma vez que estão envolvidas três fases, e deve-se prever satisfatoriamente as propriedades dos componentes na fase líquida e na gasosa.

Na modelagem de reatores trifásicos, a predição das propriedades físicas das substâncias envolvidas é imprescindível, pois delas depende diretamente o cálculo dos parâmetros de transferência de massa e calor. Para alguns modos de operação dos reatores trifásicos os processos de transferência de massa influenciam diretamente na performance global do reator.

A seguir, é feita uma exposição das correlações que foram utilizadas para o cálculo das propriedades físicas necessárias aos propósitos da modelagem desenvolvida neste trabalho. São baseadas principalmente no trabalho de Reid *et al.* (1987).

Vale a pena ser ressaltado o fato de que, em geral, a literatura que trata da predição das propriedades de líquidos aponta a dificuldade existente no que diz respeito às teorias que dão conta do estado líquido; o que complica a proposição das correlações. Reid *et al.* (1987) apontam a possibilidade de erros superiores a 15% para algumas correlações por eles referenciadas. No entanto, isso não invalida os resultados da simulação, pois, além de possibilitar informação de natureza qualitativa que em algumas situações são mais ilustrativas do fenômeno de que as quantitativas, possibilitam também a predição de alguns parâmetros e propriedades para posterior otimização de outros.

A.2 Densidade de Líquidos

Para o cálculo da densidade de líquidos utilizou-se o método de Thomson *et al.* Este método considera o caso de líquidos resfriados, e consiste numa extensão da técnica de Hankinson-Brobst-Thomson (Reid *et al.*, 1987) para líquidos saturados.

Em geral, as correlações são apresentadas para o cálculo do volume específico, a partir do qual é obtida de forma bastante simples a densidade.

A.2.1 Volume Específico de Líquidos Saturados

O volume específico de um líquido saturado, segundo a técnica de Hankinson-Brobst-Thomson (Reid *et al.*, 1987), é dado por:

$$\frac{V_s}{V^*} = V_R^{(0)}(1 - \omega_{SRK} V_R^{(\delta)}) \quad (\text{A.1})$$

onde:

$$V_R^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1.3} + b(1 - T_r)^{2.3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4.3} \quad (\text{A.2})$$

aplicável para temperaturas reduzidas no intervalo 0.25–0.95; e:

$$V_R^{(\delta)} = \frac{\epsilon + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3}{T_r - 1.00001} \quad (\text{A.3})$$

aplicável para temperaturas reduzidas no intervalo 0.25-1.0.

Os valores das constantes são:

$$\begin{aligned} a &= -1.52816 & \epsilon &= -0.296123 \\ b &= 1.43907 & f &= 0.386914 \\ c &= -0.81446 & g &= -0.0427258 \\ d &= 0.190454 & h &= -0.0480645 \end{aligned}$$

Nas equações acima, V_s é o volume específico do líquido saturado, V^* é o volume característico do componente puro, T_r é a temperatura reduzida, ω_{SRK} é o fator acêntrico para forças na equação de Soave-Redlich-Kwong.

Reid *et al.* (1987) fornecem os valores de V^* e ω_{SRK} para alguns compostos. Para o álcool isopropílico têm-se:

$$V^* = 230.5 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad \omega_{SRK} = 0.6249$$

Se o valor de V^* não é disponível, este pode ser estimado pela seguinte relação:

$$V^* = \frac{RT_c}{P_c} (a' + b'\omega_{SRK} + c'\omega_{SRK}^2) \quad (\text{A.4})$$

onde: R é a constante dos gases perfeitos, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica, e as constantes a' , b' e c' são parâmetros associados às classes de compostos.

Quando o valor de ω_{SRK} não é disponível, este pode ser substituído pelo verdadeiro fator acêntrico (e se a' , b' e c' também não são disponíveis para um dado composto, pode-se utilizar o volume crítico, simplesmente, no lugar de V^*).

Para o o-Cresol (composto aromático) tem-se que:

$$\begin{aligned} a' &= 0.2717636 \\ b' &= -0.0579377 \\ c' &= 0.05527757 \end{aligned}$$

A.2.2 Volume Específico de Líquidos Resfriados

Pelo método de Thomson *et al.* (Reid *et al.*, 1987) o volume específico de um líquido é calculado da seguinte forma:

$$V = V_s(1 - c \ln(\frac{\beta + P}{\beta + P_{vp}})) \quad (\text{A.5})$$

onde: V é o volume específico do líquido resfriado numa dada pressão P , e V_s é o volume específico do líquido saturado numa pressão igual à de vapor P_{vp} (seu cálculo é feito através da técnica de Hankinson-Brost-Thomson, acima descrita).

O fator β da equação acima é calculado pela seguinte expressão:

$$\frac{\beta}{P_c} = -1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + d(1 - T_r) + e(1 - T_r)^{4/3} \quad (\text{A.6})$$

sendo:

$$e = \exp(f + g\omega_{SRK} + h\omega_{SRK}^2) \quad (\text{A.7})$$

$$c = j + k\omega_{SRK} \quad (\text{A.8})$$

Os valores das constantes na equação acima são:

$$\begin{aligned} a &= -9.070217 & g &= 0.250047 \\ b &= 62.45326 & h &= 1.14188 \\ d &= -135.1102 & j &= 0.0861488 \\ f &= 4.79594 & k &= 0.0344483 \end{aligned}$$

A utilização da equação (A.5) acima requer o conhecimento da pressão de vapor do líquido saturado na temperatura em que se deseja o cálculo do volume específico. Para tanto, utiliza-se a equação de Antoine, dada por:

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{A.9})$$

Os valores das constantes de Antoine A , B e C são fornecidas para um número de compostos por Reid *et al.* (1987). Para o caso do o-cresol e do álcool isopropílico estas encontram-se na Tabela A.1.

	Composto	
	o-Cresol	Isopropanol
A	-8.82061	-8.16927
B	3.14917	-9.43213×10^{-2}
C	-6.63041	-8.10040

Tabela A.1: Constantes de Antoine para o o-cresol e o isopropanol.

A densidade pode ser calculada a partir do volume específico V , relacionando-o, simplesmente, com a massa molecular:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (\text{A.10})$$

A densidade de uma mistura líquida pode ser estimada considerando-se uma média dos volumes molares dos componentes puros, ponderadas pelas respectivas frações molares dos componentes na mistura.

A.2.3 Densidade de Suspensões

Para o cálculo da densidade de uma suspensão utilizou-se a seguinte expressão (Kodra e Levec, 1991):

$$\rho_{ls} = V_{cat} \rho_{cat} + (1 - V_{cat}) \rho_l \quad (\text{A.11})$$

- ρ_{ls} densidade da suspensão líquido-sólido
- ρ_{cat} densidade do sólido
- ρ_l densidade do líquido
- ρ_{cat} densidade do sólido
- V_{cat} fração volumétrica de sólido na suspensão

Como em geral conhece-se a fração em peso W_{cat} do catalisador na suspensão, pode-se utilizar a seguinte expressão para o cálculo da fração volumétrica (Kodra e Levec, 1991):

$$V_{cat} = \frac{\rho_l W_{cat}}{\rho_{cat} - W_{cat}(\rho_{cat} - \rho_l)} \quad (A.12)$$

A.3 Viscosidade de Líquidos

Numa faixa de temperatura que vai do ponto de congelamento até algo em torno da temperatura de ebulição, é geralmente uma boa aproximação assumir que o logaritmo da viscosidade é linear com o recíproco da temperatura absoluta (Reid *et al.*, 1987).

Para temperaturas baixas, utilizou-se, então, a seguinte expressão:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad (A.13)$$

onde: μ é a viscosidade em *cP*, T é a temperatura absoluta (*K*) e A e B são constantes particulares para cada substância. Reid *et al.* (1987) fornecem os valores destas constantes para um certo número de compostos. Para o álcool isopropílico e o o-cresol, tais constantes são dadas na Tabela A.2.

	Composto	
	o-Cresol	Isopropanol
A	-9.657	-8.114
B	3.531×10^3	2.624×10^3

Tabela A.2: Constantes para cálculo da viscosidade.

Para a predição da viscosidade em temperaturas reduzidas elevadas faz-se uso do método de Brulé-Starling, o qual em sua concepção original trata da viscosidade de gases em altas pressões, podendo, contudo, ser aplicado numa forma extensiva para líquidos a temperaturas elevadas (conforme referenciado por Reid *et al.* (1987)).

Para o cálculo da viscosidade de uma mistura líquida binária (isopropanol - o-cresol) fez-se uso de uma simplificação do método de Teja-Rice (Reid *et al.* (1987)), através da seguinte expressão:

$$\ln \mu_m = x_1 \ln \mu_1 + x_2 \ln \mu_2 \quad (\text{A.14})$$

A.3.1 Viscosidade de Suspensões

A viscosidade de suspensões sólido-líquido pode ser estimada a partir da fração de volume de sólidos (relacionada com a porosidade) através da seguinte relação (Deckwer *et al.*, 1974):

$$\mu_s = \mu_l(1 + 4.5V_{cat}) \quad (\text{A.15})$$

onde: μ_s é a viscosidade da suspensão, μ_l é a viscosidade do líquido ou mistura líquida, e V_{cat} é a fração volumétrica de sólidos na suspensão.

Segundo Perry e Chilton (1973), esta correlação é mais acurada para valores de V_{cat} menores que cerca de 0.1. De modo que ela pode ser bem aplicável para as suspensões utilizadas nos reatores de lama empregados nos processos de hidrogenação catalítica, onde ocorrem frações reduzidas do sólido catalisador.

A.4 Condutividade Térmica de Líquidos

A condutividade térmica foi calculada pelo método de Sato-Riedel (Reid *et al.*, 1987), dado pela seguinte expressão:

$$\lambda_L = \frac{(1.11/M^{1/2})(3 + 20(1 - T_r)^{2/3})}{3 + 20(1 - T_{br})^{2/3}} \quad (\text{A.16})$$

onde:

- λ_L condutividade térmica ($J/(m.s.K)$)
- M peso molecular (g/mol)
- T_r temperatura reduzida
- T_{br} temperatura normal de ebulição reduzida

Para o cálculo da condutividade térmica de uma mistura líquida considerou-se uma média das condutividades térmicas dos componentes puros, ponderadas pelas respectivas frações

mássicas.

A.4.1 Condutividade Térmica de Suspensões

A estimativa da condutividade térmica de suspensões sólido-líquido foi feita através da equação de Tareef, que tem sido bastante testada e apresenta excelente concordância quantitativa com os dados experimentais disponíveis (Perry e Chilton, 1973). Ela é relatada pela seguinte expressão:

$$\lambda_{ls} = \lambda_l \frac{2\lambda_{cat} + \lambda_{cat} - 2V_{cat}(\lambda_l - \lambda_{cat})}{2\lambda_l + \lambda_{cat} + V_{cat}(\lambda_l - \lambda_{cat})} \quad (\text{A.17})$$

onde:

- λ_{ls} condutividade térmica da suspensão líquido-sólido
- λ_l condutividade térmica do líquido
- λ_{cat} condutividade térmica do sólido
- V_{cat} fração volumétrica de sólidos

A.5 Capacidade Calorífica de Líquidos

Para o cálculo da capacidade calorífica de líquidos utilizou-se o método de Rowlinson-Bondi (Reid *et al.*, 1987), através da seguinte expressão:

$$C_p = R[1.45 + 0.45(1 - T_r)^{-1} + 0.25\omega[17.11 + 25.2(1 - T_r)^{1/3}T_r^{-1} + 1.742(1 - T_r)^{-1}] - \exp(20.1T_r - 17.9)] + C_p^0 \quad (\text{A.18})$$

onde:

R	constante dos gases perfeitos ($8.314 J/mol.K$)
T_r	temperatura reduzida
ω	fator acêntrico
C_p^0	capacidade calorífica do composto no estado de gás ideal

A capacidade calorífica no estado de gás ideal C_p^0 pode ser calculada mediante as clássicas equações na forma de polinômios da temperatura:

$$C_p^0 = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{A.19})$$

As constantes A , B , C e D são fornecidas por Reid *et al.* (1987), para um grande número de substâncias.

Para o cálculo da capacidade calorífica de uma mistura líquida considerou-se uma simples média das capacidades caloríficas dos componentes puros, ponderada pelas frações molares dos respectivos componentes na mistura.

A.5.1 Capacidade Calorífica de Suspensões

A capacidade calorífica de suspensões pode ser estimada mediante uma média ponderada das capacidades caloríficas dos componentes puros pela fração destes na mistura (Perry e Chilton, 1973). Tem-se então, a seguinte expressão:

$$C_{pm} = W_{cat}C_{ps} + (1 - W_{cat})C_{pl} \quad (\text{A.20})$$

onde:

W_{cat}	fração em peso de sólidos na suspensão
C_{pm}	capacidade calorífica da suspensão
C_{ps}	capacidade calorífica do sólido
C_{pl}	capacidade calorífica do líquido (ou mistura líquida)

A.6 Difusividade Molecular

Para o cálculo da difusividade molecular do hidrogênio em líquidos utilizou-se a correlação de Wilke-Chang (Reid *et al.*, 1987), dada por:

$$D_{H_2} = 7.4 \times 10^{-8} T \frac{(\phi M_B)^{0.5}}{\mu_B V_M^{0.6}} \quad (\text{A.21})$$

onde:

D_{H_2}	Difusividade molecular do hidrogênio (cm^2/s)
T	Temperatura absoluta (K)
ϕ	Parâmetro de associação do solvente (unitário para o caso de solventes não associados)
M_B	Peso molecular do solvente (g/mol)
V_M	Volume molar do hidrogênio na temperatura normal de ebulição $V_{H_2} = 14.3 \text{ cm}^3/mol$
μ_B	Viscosidade do solvente (cP)

Para o cálculo da difusividade molecular numa mistura de líquidos utilizou-se a equação de Leffler-Cullinan (Reid *et al.*, 1987), dada por:

$$D_{Am} \mu_m = [D_{A1} \mu_1]^{x_1} [D_{A2} \mu_2]^{x_2} \quad (\text{A.22})$$

onde:

D_{Am}	Difusividade de A na mistura
μ_m	Viscosidade da mistura líquida
D_{A1}	Difusividade de A no componente 1
D_{A2}	Difusividade de A no componente 2
μ_1	Viscosidade do componente 1
μ_2	Viscosidade do componente 2
x_1	Fração molar do componente 1
x_2	Fração molar do componente 2

A.7 Tensão Superficial

Para o cálculo da tensão superficial optou-se pelo método de Brock-Bird (Reid *et al.*, 1987), expresso através da seguinte expressão:

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} (0.132\alpha_c - 0.278)(1 - T_r)^{11.9} \quad (\text{A.23})$$

Com o parâmetro α_c calculado como segue:

$$\alpha_c = 0.9076 \left[1 + \frac{T_{br} \ln\left(\frac{P_c}{1.0013}\right)}{1 - t_{br}} \right] \quad (\text{A.24})$$

onde: P_c é a pressão crítica (bar); T_c é a temperatura crítica (K); T_r é a temperatura reduzida numa dada condição T ; e T_{br} é temperatura reduzida do ponto normal de ebulição.

A.8 Solubilidade do Hidrogênio

Como observação vale apenas notar que o cálculo de solubilidade de gases em líquidos é bastante complicado (os procedimentos de cálculo recaem no caso de equilíbrio líquido-vapor no qual um dos componentes (o gás) encontra-se em estado supercrítico).

Utilizou-se neste trabalho, os dados fornecidos por Hichri *et al.* (1991) para a solubilidade do hidrogênio no sistema isopropanol-o-cresol. Os dados são apresentados na forma de constantes da lei de Henry. Na Tabela A.3 são mostrados os valores apresentados pelos autores para algumas temperaturas (os dados originais foram convertidos da unidade original, $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{kmol}$, para $\text{atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}$, multiplicando-os simplesmente pelo fator de conversão 0.9869×10^{-2}).

Com estes valores foram ajustadas correlações polinomiais para a predição da solubilidade (em termos de constantes da lei de Henry) para o hidrogênio no isopropanol (H_{e1}) e no o-cresol (H_{e2}), de modo que foram obtidas as seguintes expressões:

- Para o isopropanol:

$$H_{e1} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{A.25})$$

Substância	Temperatura (K)	$He \times 10^{-5} (\text{atm.cm}^3/\text{mol})$
Isopropanol	308	2.882
	318	2.862
	333	2.694
	343	2.635
o-Cresol	313	7.836
	353	6.000
	393	5.161

Tabela A.3: Constantes da Lei de Henry para o hidrogênio.

- Para o o-Cresol:

$$He_2 = a' + b'T + c'T^2 \quad (\text{A.26})$$

O ajuste por regressão linear forneceu os seguintes valores para os coeficientes:

$$\begin{aligned} a &= -5.73028 \times 10^7 \\ b &= 5.30588 \times 10^5 \\ c &= -1.62600 \times 10^3 \\ d &= 1.65714 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a' &= 5.66269 \times 10^6 \\ b' &= -2.53401 \times 10^4 \\ c' &= 3.11563 \times 10 \end{aligned}$$

A predição da solubilidade do hidrogênio na mistura isopropanol+o-cresol foi feita mediante a seguinte correlação (fornecida pelos próprios autores, acima citados):

$$\ln He_m = \sum_{i=1}^2 X_i \ln He_i - \left(1.959 - \frac{594.273}{T}\right) X_1 X_2 \quad (\text{A.27})$$

onde:

- He_m Solubilidade do hidrogênio (constante de Henry) na mistura
- X_i Fração molar do componente i na mistura
1 = isopropanol, 2 = o-cresol
- T Temperatura absoluta (K)

A correlação acima já fornece o efeito da composição e da temperatura sobre a constante da Lei de Henry para a mistura o-cresol-isopropanol. de modo que conhecendo-a, pode-se calcular a solubilidade do hidrogênio a partir da pressão do hidrogênio na fase gasosa:

$$A^* = \frac{P_{H_2}}{He_m} \tag{A.28}$$

onde: A^* é solubilidade do hidrogênio na fase líquida, P_{H_2} é a pressão do hidrogênio na fase gasosa, e He_m é a constante da lei de Henry para a solubilidade do hidrogênio na mistura o-cresol-isopropanol.

A.9 Valores de Parâmetros

As Tabelas A.4 e A.5 apresentam uma compilação dos principais parâmetros requeridos para o cálculo das propriedades físicas do o-cresol e do isopropanol, obtidos a partir de Reid *et al.* (1987).

T_c	697.6 K
P_c	50.1 bar
ω	0.433
V_c	229.0 cm ³ /mol
M	108.14 g/mol
T_b	464.2 K
A	-3.228x10 ¹
B	7.005x10 ⁻¹
C	-5.924x10 ⁻⁴
D	2.124x10 ⁻⁷

Tabela A.4: Parâmetros para o o-cresol.

As Tabelas A.6 e A.7 fornecem os valores das propriedades do o-cresol e do isopropanol, obtidos pela aplicação dos métodos de predição acima expostos.

T_c	508.3 K
P_c	47.6 bar
ω	0.665
V_c	220.0 cm ³ /mol
M	60.0 g/mol
T_b	355.4 K
A	3.243x10 ¹
B	1.885x10 ⁻¹
C	6.406x10 ⁻⁵
D	-9.261x10 ⁻⁸

Tabela A.5: Parâmetros para o isopropanol.

T K	ρ g/cm ³	C_p J/(g.K)	λ J/(cm.s.K)	μ cP	σ g/s ²
390.0	0.9157	2.1617	1.232x10 ⁻³	0.5354	34.1732
395.0	0.9115	2.1738	1.221x10 ⁻³	0.4818	33.4955
400.0	0.9073	2.1860	1.211x10 ⁻³	0.4346	32.8203
405.0	0.9030	2.1981	1.200x10 ⁻³	0.3931	32.1476
410.0	0.8987	2.2102	1.189x10 ⁻³	0.3564	31.4775
415.0	0.8944	2.2224	1.178x10 ⁻³	0.3240	30.8099
420.0	0.8900	2.2346	1.167x10 ⁻³	0.2951	30.1450
425.0	0.8856	2.2467	1.156x10 ⁻³	0.2694	29.4827
430.0	0.8812	2.2589	1.145x10 ⁻³	0.2465	28.8231
435.0	0.8767	2.2712	1.134x10 ⁻³	0.2259	28.1663
440.0	0.8722	2.2834	1.123x10 ⁻³	0.2075	27.5122
445.0	0.8677	2.2957	1.111x10 ⁻³	0.1910	26.8609
450.0	0.8631	2.3080	1.100x10 ⁻³	0.1761	26.2125
455.0	0.8585	2.3203	1.089x10 ⁻³	0.1626	25.5670
460.0	0.8539	2.3327	1.077x10 ⁻³	0.1505	24.9245

Tabela A.6: Propriedades físicas do o-cresol.

T K	ρ g/cm^3	C_p $J/(g.K)$	λ $J/(cm.s.K)$	μ cP	σ g/s^2
390.0	0.5886	3.3258	1.264×10^{-3}	0.5471	16.1252
395.0	0.5828	3.3466	1.238×10^{-3}	0.4878	15.2962
400.0	0.5767	3.3686	1.212×10^{-3}	0.4363	14.4753
405.0	0.5706	3.3922	1.186×10^{-3}	0.3912	13.6627
410.0	0.5643	3.4173	1.159×10^{-3}	0.3518	12.8588
415.0	0.5578	3.4441	1.132×10^{-3}	0.3171	12.0640
420.0	0.5511	3.4730	1.104×10^{-3}	0.2865	11.2786
425.0	0.5442	3.5041	1.075×10^{-3}	0.2596	10.5030
430.0	0.5371	3.5378	1.046×10^{-3}	0.2357	9.7377
435.0	0.5298	3.5747	1.017×10^{-3}	0.2144	8.9832
440.0	0.5222	3.6154	0.987×10^{-3}	0.1955	8.2400
445.0	0.5143	3.6608	0.956×10^{-3}	0.1787	7.5089
450.0	0.5060	3.7123	0.924×10^{-3}	0.1636	6.7904
455.0	0.4973	3.7719	0.891×10^{-3}	0.1501	6.0856
460.0	0.4882	3.8425	0.857×10^{-3}	0.1379	5.3953

Tabela A.7: Propriedades físicas do isopropanol.

A partir dos valores obtidos com a utilização das subrotinas implementadas para as correlações acima referenciadas, foram ajustados polinômios em termos da temperatura. Estas correlações na forma de polinômios da temperatura são bastante adequadas para os propósitos de simulação, uma vez que o grande interesse é ter cada propriedade como função da temperatura.

A seguir encontram-se relacionados os polinômios ajustados.

1. Polinômios para o o-cresol:

- Densidade (g/cm^3)

$$\rho = 1.26067 - 8.8319 \times 10^{-4} T \quad (A.29)$$

- Capacidade Calorífica (J/gK)

$$C_p = 1.20961 + 2.4407 \times 10^{-3} T \quad (A.30)$$

- Condutividade Térmica ($J/cm.s.K$)

$$\lambda = 0.00208796 - 2.19286 \times 10^{-6} T \quad (\text{A.31})$$

- Viscosidade (cP)

$$\mu = 600.12 \exp(-0.0180913T) \quad (\text{A.32})$$

- Tensão Superficial (g/s^2)

$$\sigma = 85.6696 - 0.132145T \quad (\text{A.33})$$

2. Polinômios para o isopropanol

- Densidade (g/cm^3)

$$\rho = 1.14633 - 1.42181 \times 10^{-3} T \quad (\text{A.34})$$

- Capacidade Calorífica (J/gK)

$$C_p = 12.1872 - 0.04793T + 6.469 \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{A.35})$$

- Condutividade Térmica ($J/cm.s.K$)

$$\lambda = 0.00351442 - 5.75 \times 10^{-6} T \quad (\text{A.36})$$

- Viscosidade (cP)

$$\mu = 118.46 \exp(-0.01964T) \quad (\text{A.37})$$

- Tensão Superficial (g/s^2)

$$\sigma = 75.8596 - 0.153551T \quad (\text{A.38})$$

As Figuras A.1-5 mostram, na forma gráfica, a variação das propriedades físicas do o-cresol e do isopropanol com a temperatura.

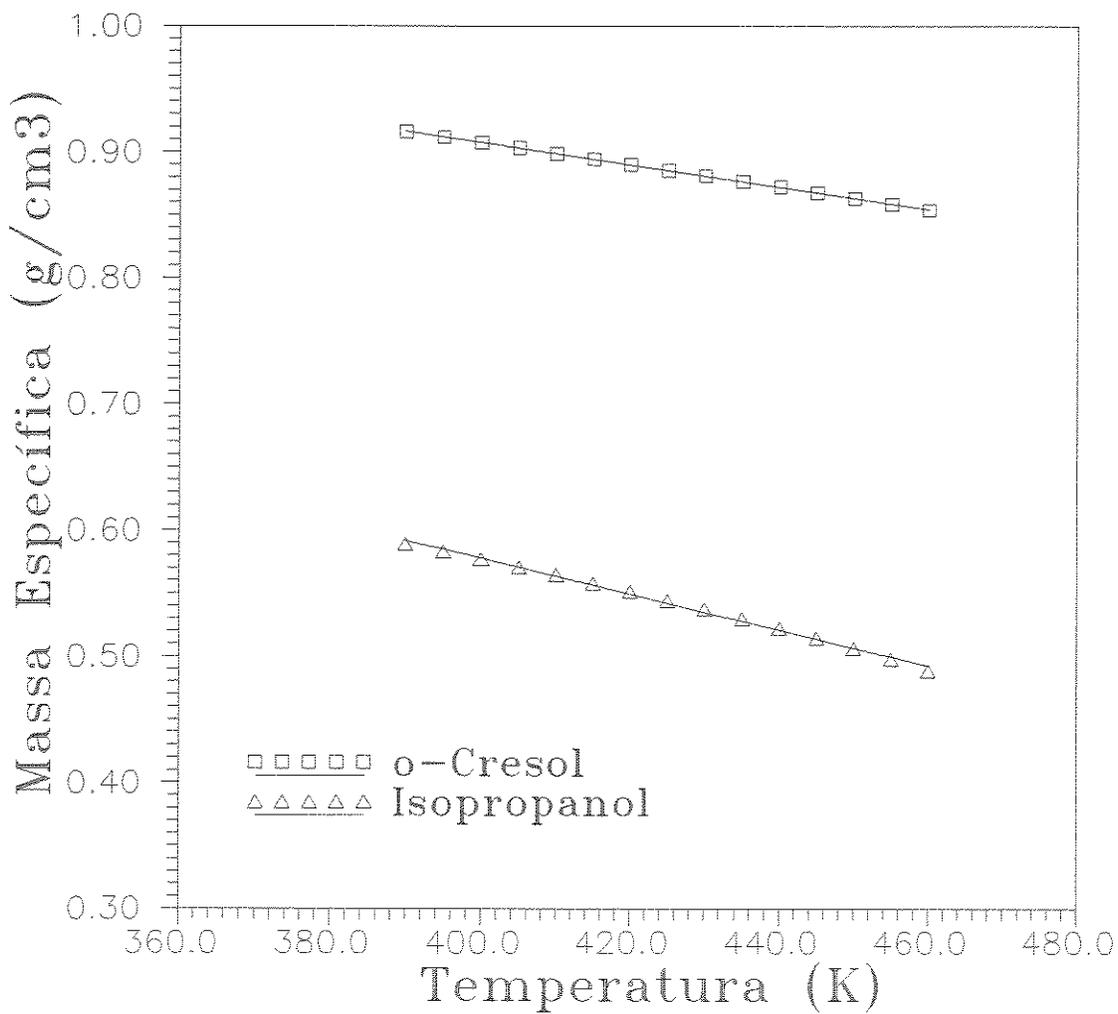


Figura A.1: Massas específicas (o-cresol e isopropanol).

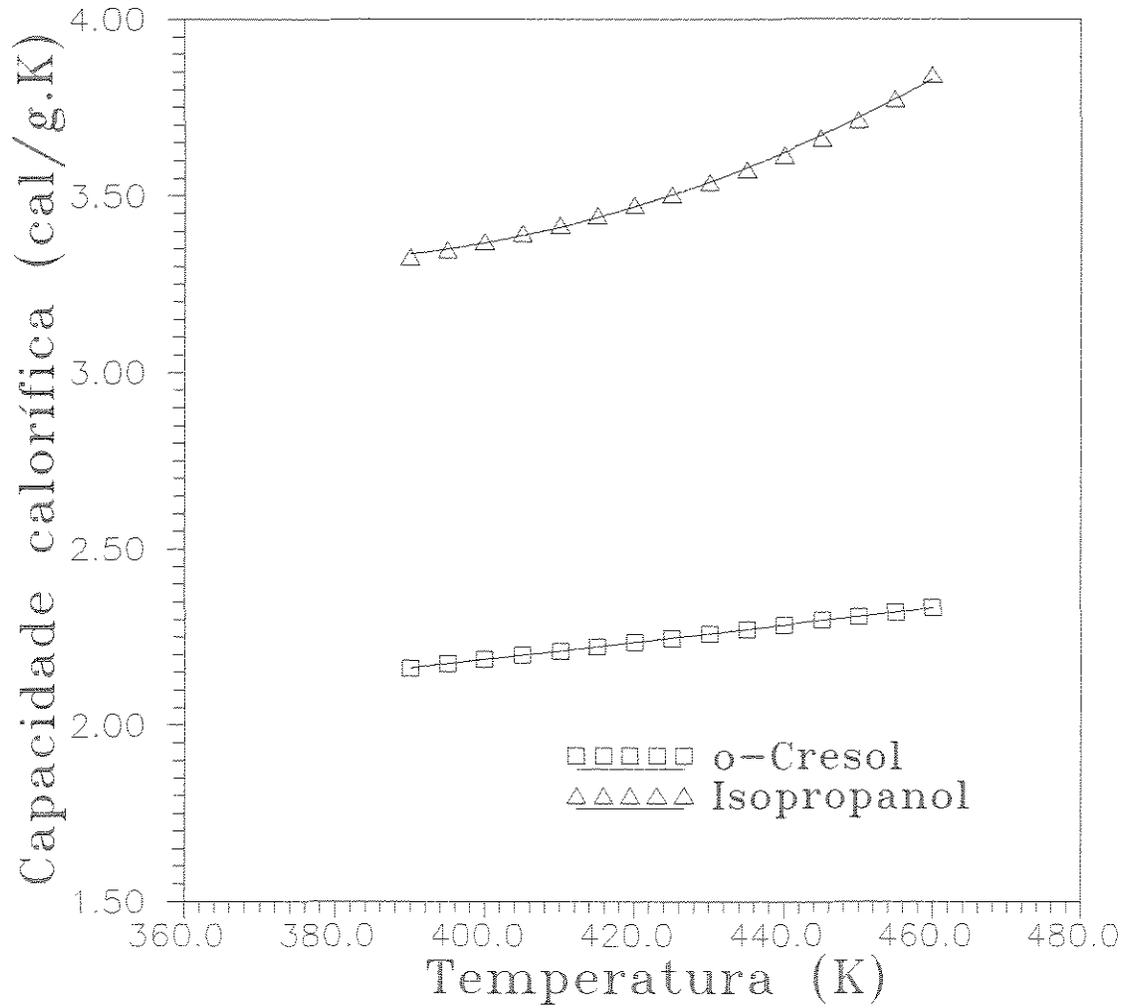


Figura A.2: Capacidades caloríficas (o-cresol e isopropanol).

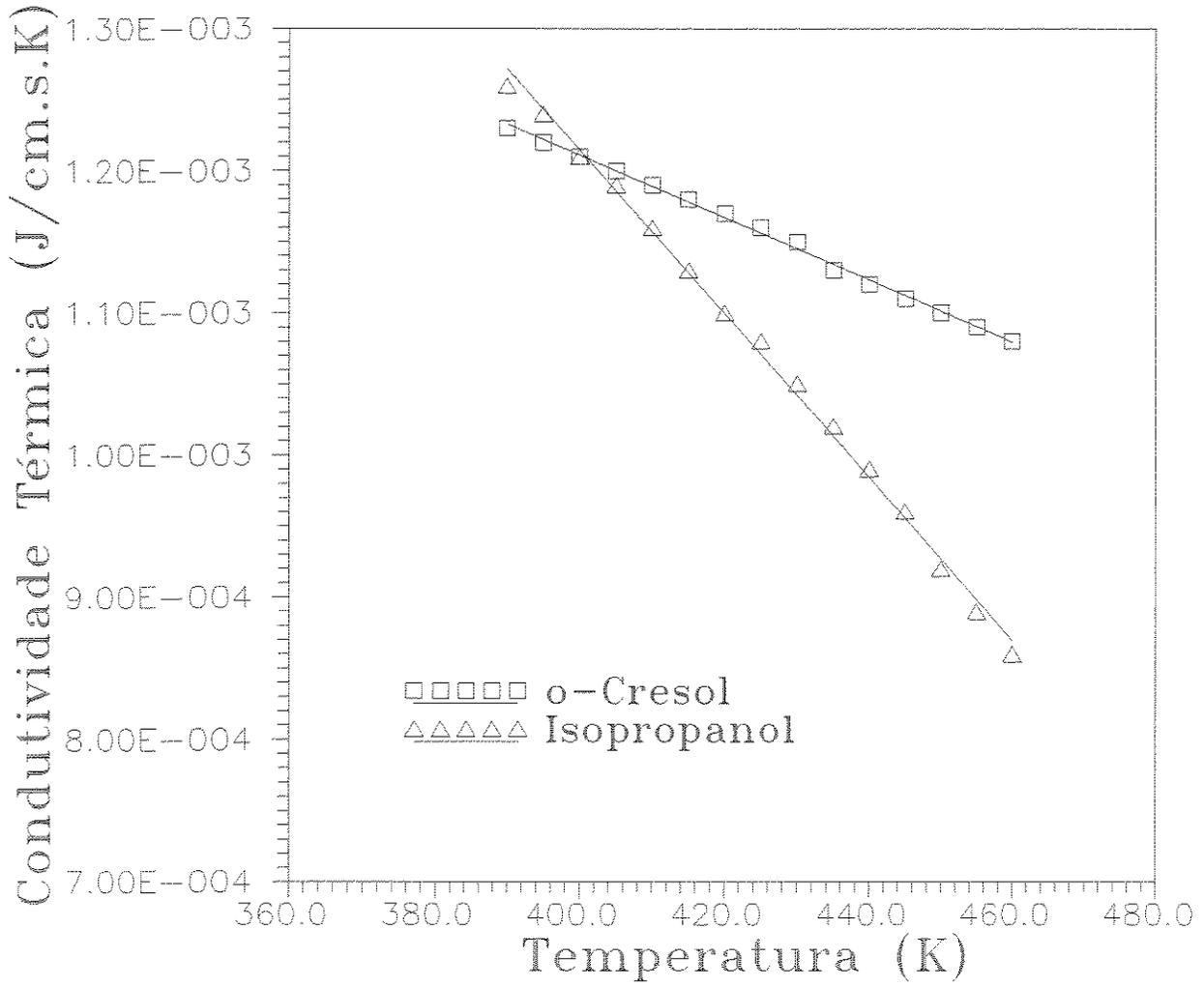


Figura A.3: Condutividades térmicas (o-cresol e isopropanol).

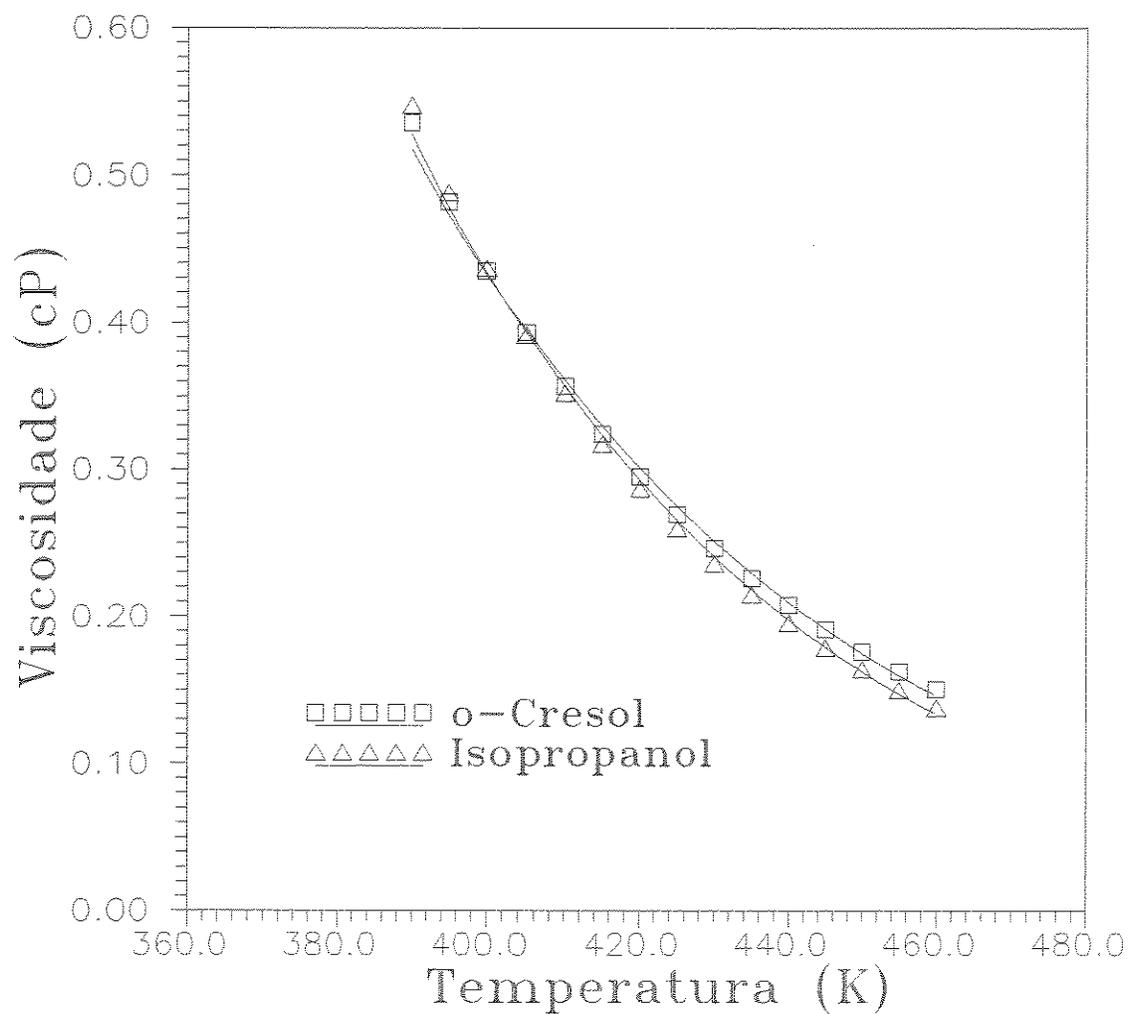


Figura A.4: Viscosidades (o-cresol e isopropanol).

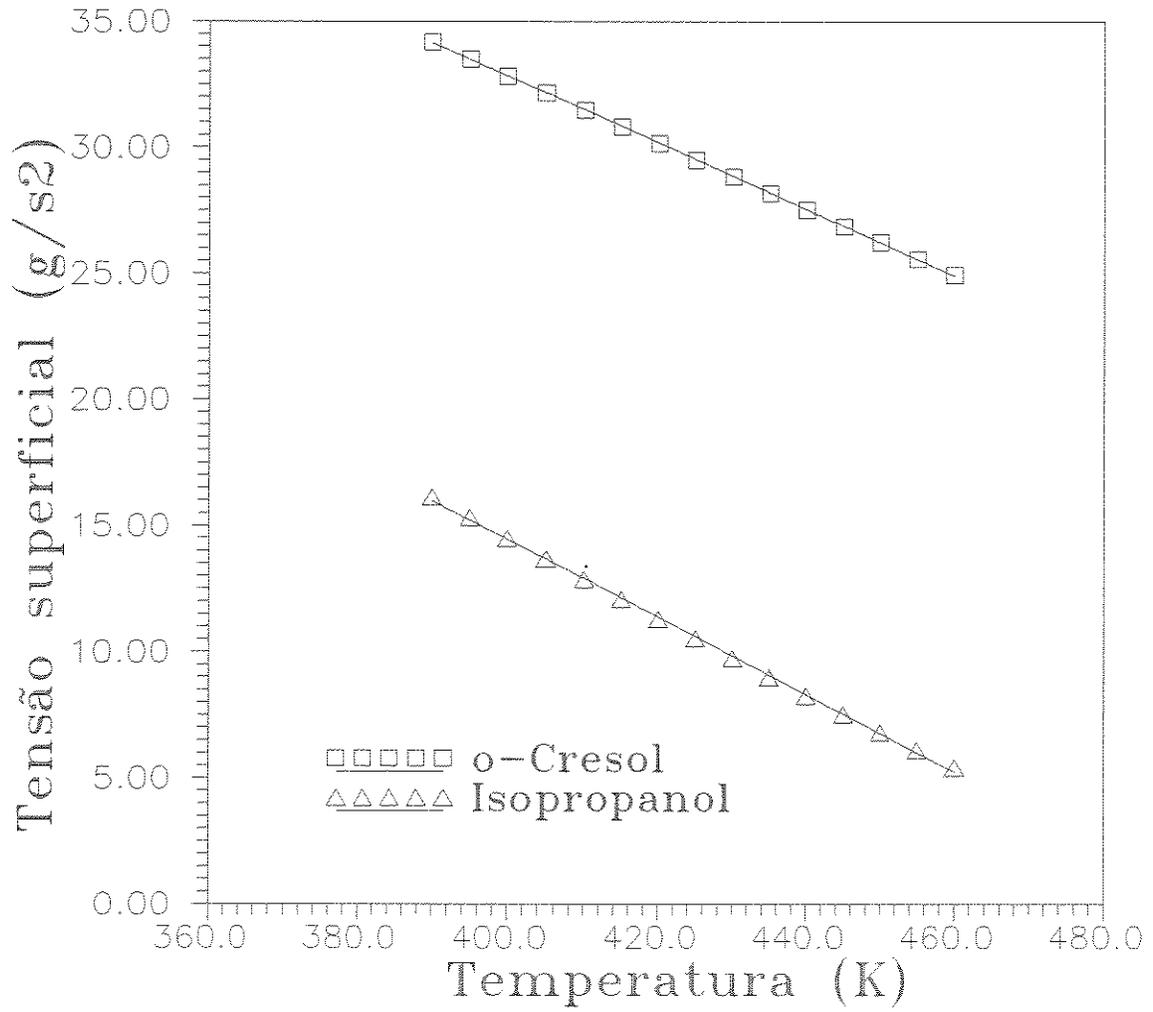


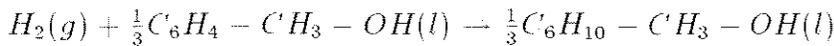
Figura A.5: Tensões superficiais (o-cresol e isopropanol).

A.9.1 Sistemática de Cálculo

Todas as correlações aqui expostas para a predição das propriedades físicas do sistema estudado foram concatenadas numa única subrotina computacional que, a partir de certos parâmetros referenciados, fornecem os valores destas propriedades, as quais são requeridas para a predição dos coeficientes de transferência de massa, ou estão presentes nas próprias equações que descrevem os balanços de massa e de energia. Assim, por exemplo, nas simulações em que se leva em consideração a variação das propriedades físicas com a temperatura, esta subrotina é sucessivamente utilizada para o seu recálculo a cada passo de integração.

A.10 Entalpia da Reação

A modelagem desenvolvida envolve a reação de hidrogenação do o-cresol dando como produto o 2-metil-ciclohexanol, a qual é efetuada com catalisadores à base de níquel. A reação pode ser relatada pela seguinte equação química:



A entalpia da reação é necessária para a modelagem matemática, pois é um parâmetro importantíssimo que entra diretamente nas equações do balanço de energia.

Na prática, a reação é catalisada, de modo que um grande número de fenômenos estão envolvidos na cinética global. Isto, no entanto, não impede de se fazer uma análise dos parâmetros termodinâmicos do processo, pois estes não são afetados pela presença do catalisador, que modifica apenas o caminho cinético da reação (permitindo um mecanismo de reação cuja energia de ativação é minimizada).

A entalpia da reação de hidrogenação do o-cresol pode ser obtida através dos calores de formação das substâncias envolvidas: hidrogênio, o-cresol e 2-metil-ciclohexanol, podendo ser expressa na forma:

$$\Delta H_R^0(25^\circ C) = \frac{1}{3}\Delta H_f^0(C) - \frac{1}{3}\Delta H_f^0(B) \quad (\text{A.39})$$

onde: *B* representa o o-cresol e *C* o 2-metil-ciclohexanol.

Para a estimativa dos calores de formação do o-cresol e do 2-metil-ciclohexanol utilizou-se o método de Cardozo (descrito por Reid *et al.* (1987)). Este método baseia-se em contribuição de grupos e requer o cálculo dos calores de combustão que também precisam ser estimados.

O calor padrão de formação do hidrogênio, por definição, é nulo.

A Tabela A.8 mostra os valores da entalpia de formação para o o-cresol (*B*) e o 2-metil-ciclohexanol (*C*).

Substância	ΔH_f^0
B	532.32 <i>kJ</i>
C	-379.78 <i>kJ</i>

Tabela A.8: Entalpias de formação do o-cresol e do 2-metil-ciclohexanol.

Com estes valores, utilizando-se a equação (A.39), obtém-se a entalpia padrão da reação de hidrogenação do o-cresol:

$$\Delta H_R^0 = -304.03 \text{ kJ/mol}(H_2)$$

Na reação em questão o 2-metil-ciclohexanol é um composto que não aparece na literatura. Deste modo fez-se necessária a predição de algumas propriedades que geralmente se encontram tabeladas para os compostos mais usuais (tais como as propriedades críticas e a temperatura normal de ebulição).

Na estimativa de T_c , P_c , V_c e T_b para o 2-metil-ciclohexanol utilizou-se o método de contribuição de grupos de Joback (descrito por Reid *et al.* (1987)). A Tabela A.9 mostra os valores obtidos para as propriedades requeridas do 2-metil-ciclohexanol:

A.10.1 Efeito da Temperatura na Entalpia da Reação

O valor acima calculado para a entalpia da reação é o padrão, isto é, para uma temperatura de 298 *K* e uma pressão de 1 *atm*. Sua correção para uma outra temperatura pode ser feita baseada na seguinte expressão:

$T_c =$	659.0 K
$P_c =$	37.8 bar
$V_c =$	378.5 cm ³ /mol
$T_b =$	466.6 K
$\omega =$	0.65

Tabela A.9: Propriedades críticas do 2-metil-ciclohexanol.

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (\text{A.40})$$

Para a determinação dos valores de C_p foram utilizadas as correlações já referenciadas acima (H_2 a partir de uma equação polinomial cúbica clássica, e os componentes líquidos através do método de Rowlinson-Bondi (Reid *et al.*, 1987)).

Os parâmetros requeridos para a utilização do método de Rowlinson-Bondi são:

- ω , fator acêntrico
- C_p^0 , capacidade calorífica no estado de gás ideal
- T_c , temperatura crítica

Como o 2-metil-ciclohexanol constitui um composto não referenciado na literatura, foi preciso estimar a sua capacidade calorífica na forma de gás ideal. Para isto utilizou-se o método de Joback (Reid *et al.*, 1987), o qual se baseia em contribuição de grupos. A Tabela A.10 mostra os valores obtidos para as constantes A , B , C e D do polinômio cúbico que expressa a capacidade calorífica do 2-metil-ciclohexanol no estado de gás ideal.

$A =$	-58.93
$B =$	0.799
$C =$	-4.13x10 ⁻⁴
$D =$	6.33x10 ⁻⁸

Tabela A.10: Parâmetros para capacidade calorífica de gás ideal (2-metil-ciclohexanol).

Foi implementada uma subrotina para calcular ΔH numa temperatura específica, onde a integral que corrige o efeito da temperatura é resolvida numericamente.

Para o caso da reação de hidrogenação do o-cresol dando como produto o 2-metil-ciclohexanol o efeito da temperatura dá-se da seguinte forma: com o aumento da temperatura, cresce o efeito térmico da reação, o que ocorre pelo fato de que o somatório das capacidades caloríficas dos reagentes é maior que o dos produtos, de modo que com a elevação da temperatura ΔH torna-se mais negativo, o que corresponde, portanto, a um aumento na exotermicidade da reação.

A Tabela A.11 mostra a variação da entalpia (calor de reação) com a temperatura.

<i>Temperatura</i>	<i>Entalpia J/mol</i>
390.0	-305242.
395.0	-305299.
400.0	-305354.
405.0	-305408.
410.0	-305461.
415.0	-305513.
420.0	-305564.
425.0	-305614.
430.0	-305662.
435.0	-305709.
440.0	-305755.
445.0	-305800.
450.0	-305843.
455.0	-305886.
460.0	-305927.

Tabela A.11: Variação da entalpia com a temperatura: hidrogenação do o-cresol.

No cálculo da integral que corrige o efeito da temperatura sobre o calor de reação, optou-se por sua resolução via regra dos trapézios, uma vez que a integração analítica explícita das funções $C_{pi} = \phi(T)$ poderia ser difícil. Além do mais, tal procedimento, independentemente das funções C_{pi} pode ser facilmente estendido para uma outra reação. Deve-se notar, também, o fato de que a subrotina computacional foi implementada sob a suposição de que o valor da temperatura T é tal que não ocorre mudança de fase de nenhum dos componentes envolvidos na reação. Para isto seria necessário o desmembramento da integral de modo a considerar os calores latentes envolvidos nas respectivas transições de fase.

Outro ponto a ressaltar é que o efeito da pressão sob o valor da entalpia de reação não foi considerado, o que é bastante usual na modelagem de reatores químicos, pelo seu efeito muito menos importante que o da temperatura.

Como no caso das propriedades físicas, também para a entalpia, o seguinte polinômio em T foi ajustado:

$$\Delta H = -297183 - 29.886T + 0.0236458T^2 \quad (\text{A.41})$$

A Figura A.6 mostra a variação da entalpia com a temperatura, na forma gráfica.

A.11 Propriedades Físicas do Fluido Térmico

Como fluido térmico considerou-se o *sytherm 800 heat transfer liquid*, o qual apresenta as propriedades relatadas a seguir. Todas as dimensões são dadas no Sistema Internacional (SI), a menos da temperatura que é dada em $^{\circ}\text{C}$.

A.11.1 Massa Específica

$$\rho_r = A + BT \quad (\text{A.42})$$

$$A = 957.29 \text{ e } B = -0.90194$$

A.11.2 Capacidade Calorífica

$$C_{pr} = A + BT \quad (\text{A.43})$$

$$A = 1607.4 \text{ e } B = 1.5184$$

A.11.3 Viscosidade

$$\ln \mu_r = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} \quad (\text{A.44})$$

$$A = -6.59078, B = 4.7696 \times 10^3, C = -9.96854 \times 10^5, D = 1.07523 \times 10^8.$$

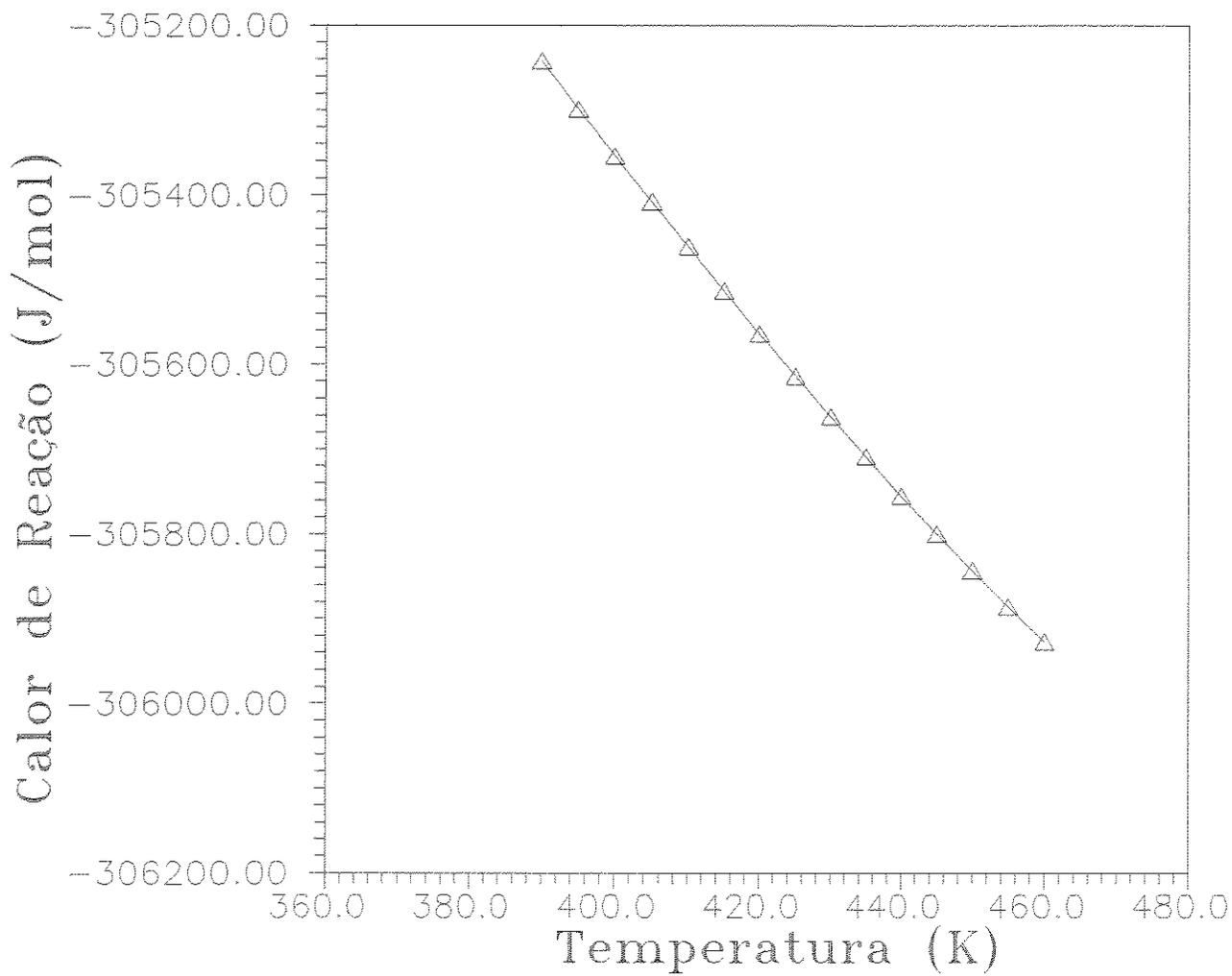


Figura A.6: Calor de reação (hidrogenação do o-cresol).

A.11.4 Condutividade Térmica

$$\lambda_p = A + BT \quad (\text{A.45})$$

$$A = 0.13943 \text{ e } B = -1.5666 \times 10^{-4}.$$

A.12 Condutividade Térmica do Tubo do Reator

A condutividade térmica do tubo do reator, considerado como sendo de aço inox 304, é dada por:

$$\lambda_t = aT_m \quad (\text{A.46})$$

Onde λ_t e T são dados em unidades SI.

Nos programas computacionais todas as grandezas são utilizadas no sistema CGS.

Apêndice B

Características da Partícula Catalítica

Algumas propriedades que caracterizam a partícula catalítica são requeridas para a simulação dos modelos matemáticos desenvolvidos.

Neste trabalho considerou-se como caso-estudo a reação de hidrogenação do o-cresol catalisada por Ni/SiO_2 (estudada por Hichri *et al.* (1991)). As seguintes características são referenciadas para este catalisador:

Apresentação comercial	esferas
Granulometria	$40 \leq d_p \leq 400 \mu m$
Densidade aparente	$\rho_p = 929 \text{ Kg}/m^3$
Área específica	$s_g = 200 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{Kg}$
Volume de poros	$v_p = 0.43 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Kg}$

Dois parâmetros importantes, quando se trata de reações catalisadas por sólidos, são a porosidade e o fator de tortuosidade, os quais entram diretamente na definição da difusividade efetiva de uma espécie reagente que difunde através dos poros de uma partícula:

$$D_\epsilon = \frac{D_m \epsilon}{\tau} \quad (\text{B.1})$$

com D_m representando a difusividade molecular da espécie, ϵ a porosidade e τ o fator de tortuosidade.

O fator de tortuosidade da partícula mede o grau de dificuldade para a difusão das espécies através da estrutura porosa. É um parâmetro difícil de ser determinado experimentalmente. Dados sumarizados a partir da literatura indicam que se pode utilizar um valor em torno de 4, quando difusão superficial é insignificante (Smith, 1981).

Para efetuar as simulações adotou-se um valor de tortuosidade em torno de 5 e um valor de 0.6 para a porosidade do Ni/SiO_2 .

A condutividade térmica e a capacidade calorífica do Ni/SiO_2 foram consideradas como tendo valores iguais aos de materiais similares. Estas propriedades, juntamente com a densidade, entram no cômputo das propriedades físicas da suspensão catalítica. Seu efeito, entretanto, é de somenos importância.

Quando das simulações, os valores referidos na Tabela B.1 foram utilizados como dados-base para as propriedades do catalisador Ni/SiO_2 .

Propriedade	Valor
Raio da partícula	0.005 cm
Massa específica	0.929 g/cm ³
Capacidade calorífica	0.45 J/g.K
Condutividade térmica	0.80 J/cm.s.K
Porosidade	0.6
Fator de tortuosidade	5

Tabela B.1: Propriedades do catalisador Ni/SiO_2 .

Apêndice C

Validação dos Métodos de Solução Propostos

C.1 Introdução

Várias reações que ocorrem em sistemas trifásicos seguem tipos de cinética não-lineares, de modo que na análise de reatores contínuos não se pode considerar uma simples lei de adição das resistências à transferência de massa como é feito no caso de reações de primeira ordem. Nestes casos, portanto, deve-se lançar mão de uma técnica de solução numérica para a solução das equações matemáticas que expressam os balanços conservacionais.

Neste trabalho, como caso-estudo para a simulação dos modelos desenvolvidos considerou-se a reação de hidrogenação do o-cresol, a qual é fortemente não-linear. E mesmo que esta fosse linear, ainda assim, seria impossível uma solução analítica pelo fato de se ter considerado os balanços de energia para os três modelos desenvolvidos.

Para a solução dos modelos tubulares utilizou-se neste trabalho o método de Runge-Kutta-Gill, para o modelo contínuo-tubular sem dispersão axial, e o “método de tiro” (“shooting method”), para o modelo contínuo-tubular com dispersão axial.

Este apêndice tem como objetivo testar a adequabilidade do procedimento de solução utilizado neste trabalho, tomando como base de comparação os resultados obtidos para o perfil de concentração de hidrogênio dissolvido, considerando-se uma reação isotérmica com cinética linear, caso para o qual é possível uma solução analítica.

C.2 Solução Analítica para uma Cinética Linear

O balanço de massa para o hidrogênio dissolvido considerando-se um modelo com dispersão axial para a fase líquida e uma reação de primeira ordem, pode ser escrito como segue (Ramachandran e Chaudhari, 1983):

$$D_{EL} \frac{d^2 A_l}{dx^2} - u_l \frac{dA_l}{dx} + K_L a_g (A^* - A_l) = K_s a_p (A_l - A_s) \quad (C.1)$$

$$K_s a_p (A_l - A_s) = \eta_c w k_1 A_s \quad (C.2)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$-D_{EL} \frac{dA_l}{dx} = u_l (A_{li} - A_l) \longrightarrow x = 0 \quad (C.3)$$

$$\frac{dA_l}{dx} = 0 \longrightarrow x = L \quad (C.4)$$

onde k_1 representa a constante da taxa cinética para uma reação de primeira ordem, e as demais variáveis estão em conformidade com a nomenclatura utilizada nas partes precedentes deste trabalho.

As duas equações acima são escritas na forma adimensional, como segue:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 a_l}{dz^2} - \frac{da_l}{dz} + \alpha_{gl}(1 - a_l) = \alpha_{ls}(a_l - a_s) \quad (C.5)$$

$$\alpha_{ls}(a_l - a_s) = \alpha_r \eta_c a_s \quad (C.6)$$

As condições de contorno na forma adimensional são:

$$\frac{1}{Pe} \frac{da_l}{dz} = a_l - a_{li} \longrightarrow z = 0 \quad (C.7)$$

$$\frac{da_l}{dz} = 0 \longrightarrow z = 1 \quad (C.8)$$

tendo-se as seguintes definições para as variáveis adimensionais e parâmetros:

- Distância adimensional

$$z = \frac{x}{L} \quad (\text{C.9})$$

- Concentração adimensional

$$a_l = \frac{A_l}{A^*} \quad (\text{C.10})$$

- Concentração superficial adimensional

$$a_s = \frac{A_s}{A^*} \quad (\text{C.11})$$

- Concentração adimensional inicial:

$$a_{li} = \frac{A_{li}}{A^*} \quad (\text{C.12})$$

- Coeficiente adimensional de transferência de massa gás-líquido:

$$\alpha_{gl} = \frac{K_L a_g L}{u_l} \quad (\text{C.13})$$

- Coeficiente adimensional de transferência de massa líquido-sólido:

$$\alpha_{ls} = \frac{K_s a_p L}{u_l} \quad (\text{C.14})$$

- Constante adimensional da taxa de reação:

$$\alpha_r = \frac{w K_1 L}{u_l} \quad (\text{C.15})$$

- Número de Péclet adimensional para a fase líquida:

$$Pe = \frac{u_l L}{D_{EL}} \quad (\text{C.16})$$

A equação (C.6) permite expressar o valor de a_s como:

$$a_s = \frac{\alpha_{ls} a_l}{\alpha_{ls} + \eta_c \alpha_r} \quad (\text{C.17})$$

a qual, substituída na equação (C.5), fornece:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 a_l}{dz^2} - \frac{da_l}{dz} - \alpha_{gl}(1 - a_l) = \beta_{ls} a_l \quad (\text{C.18})$$

onde o parâmetro β_{ls} é uma combinação dos parâmetros α_{ls} , α_r e do fator de efetividade catalítica (η_c), expresso por:

$$\beta_{ls} = \frac{\eta_c \alpha_r \alpha_{ls}}{\alpha_{ls} + \eta_c \alpha_r} \quad (\text{C.19})$$

Numa forma rearranjada, a expressão final para a concentração adimensional de hidrogênio dissolvido (a_l) é:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 a_l}{dz^2} - \frac{da_l}{dz} - (\alpha_{gl} + \beta_{ls}) a_l = -\alpha_{gl} \quad (\text{C.20})$$

A expressão acima representa uma equação diferencial ordinária linear de segunda ordem, para a qual uma solução analítica pode ser obtida diretamente, a partir da teoria das equações lineares.

Tem-se a seguinte solução analítica para a equação (C.20), e suas condições de contorno (C.7) e (C.8) (expressando o perfil de concentração de hidrogênio dissolvido):

$$a_l = \frac{\alpha_{gl}}{\alpha_{gl} + \beta_{ls}} + Pe [\alpha_{gl} / (\alpha_{gl} + \beta_{ls}) - a_{li}] \left(\frac{\lambda_2 \exp(\lambda_2) \exp(\lambda_1 z) - \lambda_1 \exp(\lambda_1) \exp(\lambda_2 z)}{\lambda_1^2 \exp(\lambda_1) - \lambda_2^2 \exp(\lambda_2)} \right) \quad (\text{C.21})$$

Os parâmetros λ_1 e λ_2 são as raízes da equação característica de (C.20), dados pelas seguintes realações:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \{ Pe + [Pe^2 + 4Pe(\alpha_{gl} + \beta_{ls})]^{1/2} \} \quad (\text{C.22})$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \{ Pe - [Pe^2 + 4Pe(\alpha_{gl} + \beta_{ls})]^{1/2} \} \quad (C.23)$$

A solução para o caso em que a fase líquida se move em fluxo empistonado ("plug flow") pode ser derivada a partir da equação (C.20), fazendo-se $Pe \rightarrow \infty$, de modo que ela reduz-se a:

$$\frac{da_l}{dz} + (\alpha_{gl} + \beta_{ls})a_l = \alpha_{gl} \quad (C.24)$$

com a seguinte condição inicial:

$$a_l = a_{li} \text{ --- } z = 0 \quad (C.25)$$

A solução do problema de valor inicial dado pelas equações (C.24) e (C.25) pode ser obtida por integração direta, resultando a seguinte expressão para o perfil de concentração de hidrogênio dissolvido:

$$a_l = \frac{\alpha_{gl}}{\alpha_{gl} + \beta_{ls}} + \exp[-(\alpha_{gl} + \beta_{ls})z] \left(a_{li} - \frac{\alpha_{gl}}{\alpha_{gl} + \beta_{ls}} \right) \quad (C.26)$$

Assim, as equações (C.21) e (C.26) representam as soluções analíticas para o perfil de concentração de hidrogênio dissolvido, considerando-se modelos de dispersão e de fluxo empistonado para a fase líquida, respectivamente, para o caso de uma reação isotérmica de primeira ordem.

Estas soluções analíticas são utilizadas a seguir, para verificar a adequabilidade dos métodos numéricos utilizados neste trabalho para o caso de cinéticas não-lineares.

C.3 Comparação de Resultados: Solução Analítica versus Solução Numérica

A seguir apresenta-se uma comparação dos perfis de concentração de hidrogênio dissolvido obtidos pelo método numérico e pelas fórmulas analíticas para o caso linear, considerando-se os modelos de dispersão axial e plug flow.

Os resultados da solução numérica foram obtidos mediante a substituição de uma expressão linear para a taxa de reação, nas subrotinas específicas dos programas desenvolvidos. Em conjunto foram implementadas subrotinas computacionais para o cômputo da solução analítica de acordo com as expressões acima desenvolvidas.

C.3.1 Modelo Plug Flow

A Tabela C.1 mostra os resultados obtidos para o caso de se supor um modelo de fluxo empistonado para a fase líquida. Nas simulações considerou-se $\alpha_{gl} = 2.0$, $\alpha_{ls} = 2.0$ e $\alpha_R = 4.0$.

z	$a_{li} = 0.0$		$a_{li} = 0.5$		$a_{li} = 1.0$	
	a_l Anal.	a_l Num.	a_l Anal.	a_l Num.	a_l Anal.	a_l Num.
0.0	0.000	0.000	0.500	0.500	1.000	1.000
0.1	0.182	0.182	0.590	0.590	1.000	1.000
0.2	0.330	0.330	0.665	0.664	0.999	0.999
0.3	0.451	0.451	0.725	0.725	0.999	0.999
0.4	0.551	0.550	0.775	0.775	0.999	0.999
0.5	0.632	0.632	0.815	0.815	0.999	0.999
0.6	0.699	0.698	0.849	0.849	0.999	0.999
0.7	0.753	0.753	0.876	0.876	0.999	0.999
0.8	0.798	0.797	0.898	0.898	0.999	0.999
0.9	0.834	0.834	0.916	0.916	0.999	0.999
1.0	0.864	0.864	0.931	0.931	0.999	0.999

Tabela C.1: Comparação: solução analítica vs. numérica para o modelo plug flow.

Os resultados mostrados na Tabela C.1 mostram a excelente concordância entre os resultados do método numérico utilizado (Runge-Kutta-Gill) e aqueles da solução analítica, para o caso linear; os perfis praticamente coincidem. Isto permite induzir uma boa aproximação também para os casos não-lineares.

C.3.2 Modelo com Dispersão

A Tabela C.2 mostra os resultados obtidos para o caso de supor-se um modelo de fluxo com dispersão axial para a fase líquida. Nas simulações considerou-se $\alpha_{gl} = 2.0$, $\alpha_{ls} = 2.0$, $\alpha_R = 4.0$ e $Pe = 1.0$.

z	$a_{li} = 0.0$		$a_{li} = 0.5$		$a_{li} = 1.0$	
	a_l Anal.	a_l Num.	a_l Anal.	a_l Num.	a_l Anal.	a_l Num.
0.0	0.4812	0.4817	0.7399	0.7406	0.9992	1.000
0.1	0.5265	0.5270	0.7626	0.7633	0.9992	1.000
0.2	0.5666	0.5672	0.7826	0.7834	0.9991	1.000
0.3	0.6018	0.6025	0.8002	0.8010	0.9990	1.000
0.4	0.6323	0.6331	0.8155	0.8164	0.9990	1.000
0.5	0.6583	0.6592	0.8285	0.8294	0.9990	1.000
0.6	0.6799	0.6809	0.8393	0.8403	0.9989	1.000
0.7	0.6971	0.6981	0.8478	0.8489	0.9989	1.000
0.8	0.7096	0.7108	0.8541	0.8552	0.9989	1.000
0.9	0.7174	0.7187	0.8580	0.8592	0.9989	1.000
1.0	0.7201	0.7215	0.8594	0.8606	0.9989	1.000

Tabela C.2: Comparação: solução analítica vs. numérica para o modelo de dispersão axial.

Os resultados mostrados na Tabela C.2 apresentam boa concordância, indicando a adequabilidade do método numérico de solução utilizado ("shooting method"). No entanto, isto não ocorre para todos os conjuntos de valores numéricos dos principais parâmetros simulados, sendo o método bastante sensível ao número de Péclet. Ocorrem instabilidades para altos valores deste parâmetro.

A Tabela C.3 mostra o comportamento para alguns valores de Pe . Considerou-se $a_{li} = 0.0$, $\alpha_{gl} = 2.0$ e $\alpha_{ls} = 2.0$.

Os resultados expostos na Tabela C.3 mostram que um aumento do número de Péclet torna o procedimento numérico bastante divergente da solução analítica. Para o caso de $Pe = 7.0$, por exemplo, o método diverge completamente, apresentando valores absurdos ($a_l > 1$) para a concentração de hidrogênio dissolvido no líquido (em lugar de uma solução assintótica com $a_l \rightarrow 1$, representando a saturação do líquido pelo hidrogênio).

Este tipo de divergência ocorre comumente na resolução numérica de problemas de valor de contorno envolvendo equações diferenciais onde aparecem certos parâmetros, tais como o número de Péclet que aparece nos problemas com modelos de reatores de fluxo tubular. Tais problemas são bem conhecidos e bastante estudados (Burghart e Zaleski (1968), Hlaváček e Hofmann (1970) e Shah e Paraskos (1975), por exemplo).

z	$Pe = 0.5$		$Pe = 1.0$		$Pe = 5.0$		$Pe = 7.0$	
	a_l Anal.	a_l Num.						
0.0	0.5583	0.5589	0.4812	0.4817	0.2350	0.2352	0.1890	0.1892
0.1	0.5847	0.5853	0.5265	0.5270	0.3434	0.3439	0.3104	0.3109
0.2	0.6082	0.6088	0.5666	0.5672	0.4364	0.4372	0.4136	0.4147
0.3	0.6288	0.6296	0.6018	0.6025	0.5161	0.5176	0.5013	0.5038
0.4	0.6468	0.6475	0.6323	0.6331	0.5842	0.5869	0.5758	0.5815
0.5	0.6620	0.6628	0.6583	0.6592	0.6423	0.6473	0.6389	0.6524
0.6	0.6746	0.6754	0.6799	0.6809	0.6913	0.7008	0.6923	0.7237
0.7	0.6845	0.6853	0.6971	0.6981	0.7320	0.7499	0.7368	0.8109
0.8	0.6916	0.6925	0.7096	0.7108	0.7640	0.7981	0.7726	0.9478
0.9	0.6960	0.6968	0.7174	0.7187	0.7862	0.8512	0.7983	1.2129
1.0	0.6975	0.6984	0.7201	0.7215	0.7950	0.9194	0.8091	1.7908

Tabela C.3: Comparação: solução analítica vs. numérica para diversos valores de Pe .

Apêndice D

Sensitividade da Transferência de Massa

Os parâmetros associados à transferência de massa são de fundamental importância na modelagem matemática de reatores trifásicos, pois, na maioria das situações, eles podem determinar a performance global do reator.

Ramachandran e Chaudhari (1980, 1983) apresentam uma revisão das principais correlações disponíveis para a predição dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido.

Estas correlações estão associadas aos tipos específicos de reatores trifásicos mais utilizados na prática. Assim, têm-se correlações particulares para reatores em leito gotejante, colunas de bolha e lama, mecanicamente agitados e leitos fluidizados trifásicos.

As correlações para a avaliação dos coeficientes de transferência de massa são resultado de experimentos, e Ramachandran e Chaudhari (1983) fazem uma exposição sucinta sobre os principais métodos empíricos utilizados na transferência de massa em sistemas trifásicos. Invariavelmente, estas correlações são fortes funções das propriedades físicas das espécies químicas envolvidas, como também, do estado fluido-dinâmico do sistema.

Neste trabalho foram utilizadas as correlações referenciadas por Sylvester et al. (1979).

A seguir apresenta-se um estudo da sensitividade destas correlações às principais variáveis nelas presentes. O procedimento consiste na manutenção de todas as variáveis em valores constantes, a menos daquele da variável cujo efeito sobre a variável dependente se pretende verificar. Isto permite estabelecer quais variáveis têm maior influência sobre os coeficientes de transferência de massa.

D.1 Transferência de Massa Gás-Líquido

Para a predição do coeficiente global de transferência de massa gás-líquido ($K_L a_g$) utilizaram-se as seguintes correlações:

$$K_L = 0.42 \left(\frac{\mu_l g}{\rho_l} \right)^{1/3} \left(\frac{D \rho_l}{\mu_l} \right)^{1/2} \quad (D.1)$$

$$a_g = 2u_G \left(\frac{\rho_l g}{\sigma_l} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma_l g}{\rho_l} \right)^{-1/4} \quad (D.2)$$

As variáveis que aparecem nas correlações são a viscosidade (μ), a velocidade superficial do gás (u_G), a massa específica (ρ), a tensão superficial (σ) e a difusividade molecular do gás. O subscrito l indica grandeza da fase líquida (no caso, da suspensão).

Na Tabela D.1 mostram-se os efeitos destas variáveis sobre o coeficiente de transferência de massa gás-líquido. Nota-se que algumas propriedades físicas, como a massa específica e a tensão superficial, exercem forte influência na predição do coeficiente global de transferência de massa gás-líquido, de modo que uma variação de cerca de 15 % em cada uma destas, tem como efeito uma variação similar em magnitude no coeficiente.

μ_l cP	ρ_l g/cm ³	σ_l g/s ²	D cm ² /s	u_G cm/s	variação (%)	$K_L a_g$ s ⁻¹	efeito (%)
0.063	0.637	15.2	0.719e-5	17.1	0	0.292	0
0.072	0.637	15.2	0.719e-5	17.1	+15	0.285	-2.2
0.053	0.637	15.2	0.719e-5	17.1	-15	0.300	2.9
0.063	0.733	15.2	0.719e-5	17.1	+15	0.332	13.7
0.063	0.541	15.2	0.719e-5	17.1	-15	0.251	-13.9
0.063	0.637	17.5	0.719e-5	17.1	+15	0.262	-10.0
0.063	0.637	12.9	0.719e-5	17.1	-15	0.330	13.1
0.063	0.637	15.2	0.827e-5	17.1	+15	0.313	7.2
0.063	0.637	15.2	0.611e-5	17.1	-15	0.269	-7.8
0.063	0.637	15.2	0.719e-5	19.7	+15	0.336	15.0
0.063	0.637	15.2	0.719e-5	14.5	-15	0.247	-15.0

Tabela D.1: Sensitividade da transferência de massa gás-líquido.

D.2 Transferência de Massa Líquido-Sólido

Para a predição do coeficiente global de transferência de massa líquido-sólido ($K_s a_p$) utilizaram-se as seguintes correlações:

$$K_s = \left(\frac{(\rho_l - \rho_g)\mu_l g}{\rho_l^2} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D} \right)^{-2/3} \quad (\text{D.3})$$

$$a_p = \frac{6w}{\rho_p d_p} \quad (\text{D.4})$$

As variáveis que aparecem nas correlações são a viscosidade (μ), a diferença de massas específicas ($\rho_l - \rho_g$), a difusividade molecular do gás, a concentração de catalisador (w), a massa específica da partícula (ρ_p) e o diâmetro da partícula (d_p).

Na Tabela D.2 mostram-se os efeitos destas variáveis sobre o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido. As variáveis presentes nas correlações têm uma forte influência no valor predito para o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido, destacando-se aquelas associadas à partícula (concentração de catalisador, massa específica e diâmetro da partícula).

A Tabela D.3 mostra a variação dos coeficientes globais de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido em função da temperatura. Isto foi feito considerando-se os polinômios da temperatura, ajustados para a predição das propriedades físicas do *o*-cresol e do isopropanol. É grande a influência da temperatura sobre os coeficientes de transferência de massa. Têm-se um aumento de cerca de 59 % e de 150 % nos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, respectivamente, variando-se a temperatura de 390 para 420 K (uma elevação de aproximadamente 12 %, apenas).

μ_l cP	ρ_l g/cm ³	ρ_g g/cm ³	D cm ² /s	w g/cm ³	ρ_p g/cm ³	d_p cm	variação (%)	$K_s a_p$ s ⁻¹	efeito (%)
0.063	0.637	0.22e-2	0.719e-5	0.05	0.929	0.0100	0	0.649	0
0.072	0.637	0.22e-2	0.719e-5	0.05	0.929	0.0100	+15	0.593	-8.5
0.054	0.637	0.22e-2	0.719e-5	0.05	0.929	0.0100	-15	0.719	10.8
0.063	0.732	0.22e-2	0.719e-5	0.05	0.929	0.0100	+15	0.679	4.8
0.063	0.541	0.22e-2	0.719e-5	0.05	0.929	0.0100	-15	0.614	-5.3
0.063	0.637	0.25e-2	0.719e-5	0.05	0.929	0.0100	+15	0.649	0
0.063	0.637	0.19e-2	0.719e-5	0.05	0.929	0.0100	-15	0.649	0
0.063	0.637	0.22e-2	0.827e-5	0.05	0.929	0.0100	+15	0.712	9.8
0.063	0.637	0.22e-2	0.611e-5	0.05	0.929	0.0100	-15	0.582	-10.3
0.063	0.637	0.22e-2	0.719e-5	0.06	0.929	0.0100	+15	0.778	20.0
0.063	0.637	0.22e-2	0.719e-5	0.04	0.929	0.0100	-15	0.519	-20.0
0.063	0.637	0.22e-2	0.719e-5	0.05	1.068	0.0100	+15	0.564	-13.0
0.063	0.637	0.22e-2	0.719e-5	0.05	0.790	0.0100	-15	0.763	17.6
0.063	0.637	0.22e-2	0.719e-5	0.05	0.929	0.0115	+15	0.564	-13.0
0.063	0.637	0.22e-2	0.719e-5	0.05	0.929	0.0085	-15	0.763	17.6

Tabela D.2: Sensitividade da transferência de massa líquido-sólido.

T K	$K_L a_g$ s ⁻¹	$K_s a_p$ s ⁻¹
390	0.0734	0.884
420	0.0965	1.541
440	0.1173	2.222

Tabela D.3: Sensitividade da transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido com a temperatura.

Apêndice E

Solução de Problemas de Valor de Contorno

E.1 Introdução

As equações diferenciais ordinárias em que surgem condições de contorno, ao invés de condições iniciais, aparecem com bastante frequência em problemas científicos e de engenharia. Um exemplo clássico, em que resulta um problema deste tipo, é a modelagem matemática de reatores químicos de fluxo tubular, em que se considera a dispersão axial de massa e/ou de calor.

É muito difícil a elaboração de um programa geral para a solução de problemas de valor de contorno, de modo que é muito mais fácil proceder à elaboração de um programa específico para um determinado problema (Pacitti e Atkinson, 1977). Isto, evidentemente, permite uma grande maleabilidade na simulação, que pode ser feita considerando-se as mais diversas situações.

A seguir apresenta-se uma compilação sucinta das principais técnicas utilizadas na resolução de problemas de valor de contorno.

E.2 Métodos de Solução: Breve Discussão

A solução de problemas de valor de contorno é feita, basicamente, seguindo duas diretrizes:

- As equações diferenciais são convertidas em equações algébricas segundo um esquema de diferenças finitas, e em seguida utilizam-se métodos da álgebra para a resolução destas equações algébricas.
- Conversão do problema de valor de contorno em um de valor inicial. Arbitram-se condições iniciais para um ponto do contorno em que não se conhecem os valores das variáveis dependentes, e então integram-se as equações por um método adequado à solução de problemas de valor inicial (tipo Runge-Kutta ou mesmo Euler, por exemplo) até o outro ponto do contorno para o qual se conhecem os valores das variáveis dependentes. Comparam-se os valores fornecidos pela integração com aqueles conhecidos, e com base na discrepância entre estes valores arbitram-se novas condições iniciais, reiniciando o procedimento de integração, de modo que o processo é repetido até que se obtenha uma concordância definida entre os valores da integração e os valores conhecidos das variáveis dependentes no ponto do contorno.

Estes dois procedimentos são a base de todos os métodos específicos para a solução de problemas de valor de contorno.

Vários trabalhos da literatura devotam atenção à resolução de problemas de valor de contorno, sobretudo aqueles que dizem respeito à modelagem matemática de reatores químicos. Hlaváček e Hofmann (1970), por exemplo, fazem um estudo do problema de transferência axial de massa e de calor em reatores químicos tubulares. Estes autores apresentam uma revisão dos principais métodos de solução para tais problemas, discutindo sucintamente a estratégia de computação dos métodos em questão, bem como as vantagens e os problemas relacionados. Segundo estes autores os principais métodos utilizados para a resolução do problema de valor de contorno (surgido a partir do balanço de massa e de energia para um reator tubular com dispersão axial) são os seguintes:

1. "Shooting Method"

Neste caso o problema de valor de contorno é convertido em um problema de valor inicial que pode ser integrado de forma reversa (utilizando-se um algoritmo do tipo Runge-Kutta, por exemplo), da saída para a entrada do reator, pois em sentido contrário o procedimento conduz a instabilidades numéricas inerentes. Este procedimento requer escolhas adequadas para os valores de temperatura e concentração à saída do reator, os quais podem ser melhorados durante o processo de computação, pelo uso de uma fórmula de interpolação (bisseção ou Newton-Raphson, por exemplo), até que se satisfaçam as condições de contorno conhecidas à entrada do reator. Este método (também conhecido como "método de tiros") é bastante adequado, especialmente nos casos em que os outros métodos falham ou requerem computações excessivas.

2. Linearização

Este método consiste na linearização dos termos cinéticos não-lineares, convertendo-se as equações não-lineares em lineares. Em muitas situações, o problema linear resultante pode ser tratado de forma analítica, ou se isto não for possível aplicar-se o “shooting method” acima referido.

3. Transformação em equações diferenciais parciais parabólicas

Neste método, quando se escrevem as equações de balanços conservacionais, mantêm-se os termos transientes nas equações (derivadas em relação ao tempo). Este método supõe que a solução do problema de valor de contorno é obtida para tempos longos. A solução das equações diferenciais parciais parabólicas com as condições iniciais e de contorno associadas pode ser encontrada utilizando-se várias técnicas numéricas. Esquemas de diferenças explícitos-implícitos ou implícitos com escolhas de pontos nas malhas, a fim de estabelecer os termos não-lineares, parece ser o melhor procedimento. As equações lineares algébricas resultantes formam uma matriz tridiagonal e podem ser resolvidas pelo método de eliminação de Thomas. A grande vantagem deste método é que no estágio inicial de integração apenas poucos pontos de malha precisam ser utilizados, podendo-se aumentar este número durante a computação. Um problema deste método é que para altos valores de alguns parâmetros torna-se necessário um incremento espacial bem pequeno, e o máximo incremento temporal permitido tem de ser bastante pequeno a fim de se preservar a estabilidade do esquema de diferenças proposto. Isto também ocorre nos casos em que se têm fortes não-linearidades, de modo que o tempo de computação pode se tornar muito grande.

4. Outros métodos

As equações são transformadas em um sistema de equações algébricas não-lineares, que podem ser resolvidas utilizando-se um método adequado (Newton-Raphson, por exemplo). À medida em que aumenta o número de equações algébricas não-lineares a serem resolvidas as dificuldades numéricas também aumentam (sobretudo no que diz respeito ao método de Newton-Raphson). Dentre estes métodos pode ser citado o “método de colocação ortogonal” (Villadsen e Stewart, 1967) que vem sendo crescentemente utilizado na solução de problemas da engenharia química (principalmente aqueles que envolvem reações catalíticas).

Para modelos de reatores tubulares trifásicos em que se consideram os fenômenos de dispersão axial, Ramachandran e Chaudhari (1983) recomendam a utilização do “método de tiros” que foi sugerido e utilizado por Goto e Smith (1975). Este método foi utilizado na resolução do terceiro modelo desenvolvido neste trabalho, conforme citado.

Ramachandran e Chaudhari (1983) citam a possibilidade de se empregar o método de colocação ortogonal na modelagem de reatores trifásicos. No entanto, reconhecem os autores,

este método é utilizado muito mais frequentemente (e com sucesso) na modelagem de reatores catalíticos gás-sólido.

Sumário

In this work is presented the modeling and the simulation for three mathematical models for three-phase catalytic reactor. The models are steady-state and one-dimensional.

The mathematical formulation of the models is shown, by the consideration of the mass and energy balances. In the first model the reactor is considered a series of perfectly mixing tanks, in the second the reactor is considered tubular without axial dispersion, and in the last one consider the reactor tubular with axial dispersion.

By way of the computacional programs, has been performed simulations for the three developed models. Are shown the principal results obtained by simulation. The effects of the parameters on the performances are analysed for each type of model.

Bibliografia

- [1] ALPER, E., WICHTENDAHL, B. e W. D. DECKWER: "Gas Absorption Mechanism in Catalytic Slurry Reactors". *Chem. Eng. Sci.*: Vol. 35, 217-222 , 1980.
- [2] BALDI, G., GOTO, S., CHOW, C. K. e J. M. SMITH; "Catalytic Oxidation of Formic Acid in Water". *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*: Vol. 13: 447-453. 1974.
- [3] BRAHME, P. H. e L. K. DORAISWAMY: "Modelling of a Slurry Reaction. Hydrogenation of Glucose on Raney Nickel", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*: Vol. 15, 130-137, 1974
- [4] BURGHARDT, A. e T. ZALESKI; "Longitudinal Dispersion at Small and Large Péclet Numbers in Chemical Flow Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 23: 571-591, 1968.
- [5] CHAUDHARI, R. V. e P. A. RAMACHANDRAN; "Three-Phase Slurry Reactors", *AIChE Journal*, Vol. 26 (2): 177-201, 1980.
- [6] DECKWER, W. D., ALPER, R. G. ZOOL; "Mixing and Mass Transfer in Tall Bubble Columns". *Chem. Eng. Sci.*: Vol. 29 (7). 2177-2185, 1974.
- [7] DECKWER, W. D. e A. SCHUMPE; "Improved Tools for Bubble Column Reactor Design an Scale-up". *Chem. Eng. Sci.*: Vol. 48 (5), 889-911 , 1993.
- [8] FROMENT, G. F. e K. B. BISCHOFF; "Chemical Reactor Analysis and Design": *John Wiley & Sons*, 2ed, 664 p., New York, 1990.
- [9] GIANETTO, A. e P. L. SILVESTON; "Multiphase Chemical Reactors: Theory, Design, Scale-up", *Hemisphere Publishing Corporation*, 682p., Washington, 1986.
- [10] GOTO, S. e J. M. SMITH; "Trickle-Bed Reactors Performance. Part I. Holdup and Mass Transfer Effects", *AIChE Journal*, Vol. 21 (4): 706-713, 1975a.
- [11] GOTO, S. e J. M. SMITH; "Trickle-Bed Reactors Performance. Part II. Reaction Studies". *AIChE Journal*, Vol. 21 (4): 714-720, 1975b.

- [12] GOTO, S., WATABE, S. e M. MATSUBARA; "The Role of Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 54: 551-555, 1976.
- [13] GOTO, S. e J. M. SMITH; "Performance of Slurry and Trickle-Bed Reactors: Application to Sulfur Dioxide Removal", *AIChE Journal*, Vol. 24 (2): 286-293, 1978.
- [14] HLAVÁČEK, V. e H. HOFMANN; "Steady State Axial Heat and Mass Transfer in Tubular Reactors: An Analysis of the Uniqueness of Solutions", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 25: 173-185, 1970.
- [15] HICHRI, H., ARMAND, A. e J. ANDRIEU; "Kinetics and Slurry-type Reactor Modelling during Catalytic Hydrogenation of o-Cresol on Ni/SiO_2 ", *Chem. Eng. Process.*, Vol. 30: 133-140, 1991.
- [16] HOFFMANN, H.; "Progress in Modelling of Catalytic Fixed-Bed Reactors", *Ger. Chem. Eng.*, Vol. 2: 258-267, 1979.
- [17] HSU, S. H. e J. A. RUETHER; "Kinetics of the Liquid-Phase Oxidation of Ethanol by Oxygen over Pd-Alumina Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, Vol. 17 (4): 524-527, 1978.
- [18] INCROPERA, F. P. e D. P. DE WITT; "Fundamentals of Heat and Mass Transfer", *John Wiley & Sons*, 3ed., 919 p., New York, 1990.
- [19] KALE, S. S. e P. A. RAMACHANDRAN; "Butynediol Synthesis: A Kinetic Study", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 20 (2): 309-315, 1981.
- [20] KENNEY, C. N. e W. SEDRIKS; "Effectiveness Factor in Three-Phase Slurry Reactor. Hydrogenation of Crotonaldehyde". *Chem. Eng. Sci.*: Vol. 27 (11), 2029-2040, 1972.
- [21] KODRA, D. e J. LEVEC; "Liquid Phase Methanol Synthesis: Comparison Between Trickle-Bed and Bubble Column Slurry Reactors". *Chem. Eng. Sci.*: Vol. 46 (9), 2339-2350, 1991.
- [22] KOMIYAMA, H. e J. M. SMITH; "Sulfur Dioxide Oxidation in Slurries of Activated Carbon. I. Kinetics", *AIChE Journal*, Vol. 21 (4): 664-670, 1975.
- [23] KOMIYAMA, H. e J. M. SMITH; "Sulfur Dioxide Oxidation in Slurries of Activated Carbon. I. Mass Transfer Studies", *AIChE Journal*, Vol. 21 (4): 670-676, 1975.
- [24] LEMCOFF, N. O. e G. J. JAMESON; "Hydrogenation of Acetone in a Vibrating Slurry Reactor". *Chem. Eng. Sci.*: Vol. 21 (1), 730-737, 1975.
- [25] LEVEC, J. e J. M. SMITH; "Oxidation of Acetic Acid Solutions in a Trickle-Bed Reactor". *AIChE Journal*, Vol. 22 (1): 159-168, 1976.

- [26] MACIEL FILHO, R.: "Modelling and Control of Multitubular Reactor", *Ph.D. Thesis*, Department of Chemical Engineering, The University of Leeds, Inglaterra, 1989.
- [27] MACIEL FILHO, R. e P. L. SANTANA; "Modelo Matemático para Reator Trifásico Aplicado à Reação de Hidrogenação do o-Cresol", *Encuentro Latinoamericano de Ingeniería Química*, Antofagasta, Chile, 1994a.
- [28] MACIEL FILHO, R. e P. L. SANTANA; "Modelling and Simulation of Multiphase Reactor". *V Latin American Congress of Heat and Mass Transfer*, Sartenejas, Venezuela, 1994b.
- [29] MACIEL FILHO, R. e P. L. SANTANA; "Efeito da Transferência de Massa em Reatores de Lama Trifásicos", *IV Congresso Argentino de Ingeniería Química*, Santa Fé, Argentina, 1994c.
- [30] MACIEL FILHO, R. e P. L. SANTANA; "Influência da Partícula em Reatores de Lama Trifásicos", *XXII ENEMP*, Florianópolis, Brasil, 1994d.
- [31] McADAMS, W. H.; "Heat Transmission", *McGraw-Hill*, 3ed, 532 p., New York, 1954.
- [32] McGREAVY, C. e R. MACIEL FILHO; "Influence of Flow Distribution on Heat Transfer in Multitubular Catalytic Reactors", *3rd Latin American Conference on Heat and Mass Transfer*, Guanajuato, México, 1988.
- [33] MOCHIZUKY, S. e T. MATSUI; "Selective Hydrogenation and Mass Transfer in a Fixed-Bed Catalytic Reactor with Gas-Liquid Cocurrent Upflow", *AIChE Journal*, Vol. 22 (5): 904-909, 1976.
- [34] ÖZTÜRK, S. S. e Y. T. SHAH; "Comparison of Gas and Liquid Phase Methanol Synthesis Process". *Chem. Eng. Journal.*: Vol. 37, 177-192, 1988.
- [35] PACITTI, T. e C. P. ATKINSON; "Programação e Métodos Computacionais", *Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.*, 2ed, 665 p., Rio de Janeiro, 1977.
- [36] PERRY, R. e C. H. CHILTON (editores); "Chemical Engineer's Handbook", *McGraw-Hill*, 5ed, New York, 1973.
- [37] RAMACHANDRAN, P. A. e R. V. CHAUDHARI; "Theoretical Analysis of Reaction of Two Gases in a Catalytic Slurry Reactor", *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 18 (4): 703-708, 1979.
- [38] RAMACHANDRAN, P. A. e J. M. SMITH; "Mixing-Cell for Design of Trickle-Bed Reactors", *Chem. Eng. Journal*, Vol. 17: 91-99, 1979.
- [39] RAMACHANDRAN, P. A. e R. V. CHAUDHARI; "Overall Effectiveness Factor of a Slurry Reactor for Non-Linear Kinetics", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 58: 412-415, 1980.

- [40] RAMACHANDRAN, P. A. e R. V. CHAUDHARI; "Three-Phase Catalytic Reactors", *Gordon and Breach Science Publishers*, 427 p., New York, 1983.
- [41] REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. e POLING, B. E.; "The Properties of Gases and Liquids", *McGraw-Hill International Editions*, 4ed, 741 p., Singapore, 1987.
- [42] RODRIGUES, A. E., CALO, J. M. e N. H. SWEED; "Multiphase Chemical Reactors: Design Methods", *Sitjthoff et Noordhoof International Publishers B. V.*, 513 p., Netherlands, 1981.
- [43] RUETHER, J. A. e P. S. PURI; "Mass Transfer Effects in Hydrogenations in Slurry Reactors", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 51: 345-352, 1973.
- [44] SANTANA, P. L. e R. MACIEL FILHO; "Modelling and Simulation of Three-phase Reactors", *II Congresso Interamericano de Computacion Aplicada a la Industria de Procesos*, Santiago, Chile, 1994.
- [45] SANTANA, P. L. e R. MACIEL FILHO; "Modelagem e Simulação do Reator de Hidrogenação de Fenol", *Projeto RHODIA-UNICAMP, FEQ*, No. 31, 1995.
- [46] SATTERFIELD, C. N.; "Trickle-Bed Reactors", *AIChE Journal*, Vol. 21 (2): 209-228, 1975.
- [47] SHAH, Y. T. e J. A. PARASKOS; "Approximate Solutions to Single and Two Phase Axial Dispersion Problems in Isothermal Tubular Flow Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 30: 465-471, 1975.
- [48] SHAH, Y. T., STIEGEL, G. J. e M. M. SHARMA; "Backmixing in Gas-Liquid Reactors", *AIChEJ.*, Vol. 24: 369-375, 1978.
- [49] SHAH, Y. T.; "Gas Liquid-solid Reactor Design", *McGraw-Hill Inc.*, 373 p., New York, 1979.
- [50] SMITH, J. M.; "Chemical Engineering Kinetics", *McGraw-Hill International Editions*, 676 p., Singapore, 1981.
- [51] STEPHAN, K.; "Heat Transfer in Condensation and Boiling", *Springer-Verlag*, 325 p., New York.
- [52] SYLVESTER, N. D., KULKARNI, A. A. e J. J. CARBERRY; "Slurry and Trickle-bed Reactor Effectiveness Factor", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 53: 313-320, 1975.
- [53] SYLVESTER, N. D., LARIBI, S. e D. U. VON ROSENBERG; "The Effects of Mass Transport and Chemical Reaction on Pollutant Removal in a Three-Phase Slurry Adsorber-Reactor", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 57: 280-287, 1979.

- [54] TORVIK, R. e H. F. SVENDSEN; "Modelling of Slurry Reactors. A Fundamental Approach". *Chem. Eng. Sci.*: Vol. 45 (8), 2325-2332, 1990.
- [55] TURNER, J. R. e P. L. MILLS; "Comparison of Axial Dispersion and Mixing Cell Models for Design and Simulation of Fischer-Tropsch Slurry Bubble Column Reactors". *Chem. Eng. Sci.*: Vol. 45 (8), 2317-2324, 1990.