

Este exemplar  
corresponde à redação  
final da Tese defendida  
por José B. de Paula Soares  
e aprovada pela comissão  
julgaria em 19 de janeiro de 1990.  
unifor sor.

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO  
NUMÉRICA DE REATORES CATALÍTICOS  
DE LEITO FIXO PARA OXIDAÇÃO DE  
ETANOL À ACETALDEÍDO

19 de janeiro de 1990  
Campinas - SP - Brasil

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia de Campinas

Engenharia Química

Modelagem Matemática e Simulação  
Numérica de Reatores Catalíticos  
de Leito Fixo para Oxidação de  
Etanol a Acetaldeído

Autor: João Batista de Paiva Soares

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

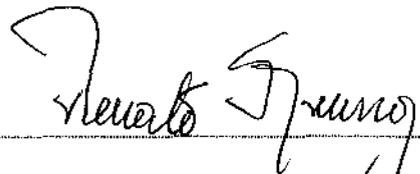
Aprovada por:



Orientador: Prof. Dr. Milton Mori



Prof. Dr. Jose Claudio Moura



Prof. Dr. Renato Sprung

19 de janeiro de 1990

Campinas - SP - Brasil

A minha esposa, Fátima,  
e aos meus pais.

## Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Milton Mori, pela orientação, compreensão e estímulo durante toda a duração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Cláudio Moura, pela orientação sobre a cinética de oxidação de etanol à acetaldeído sobre cobre oxidado.

Ao Prof. Dr. Saul Gonçalves D'Avila, pelo incentivo durante as fases finais do trabalho.

Ao Prof. Antonio Carlos Teixeira Franco, pelo estímulo ao estudo da simulação de processos durante minha graduação.

A COPENE Petroquímica do Nordeste S/A, por ter liberado parte de minhas horas de trabalho para redação desta tese e ter permitido a utilização de seus recursos computacionais durante a elaboração da mesma.

A PRONOR Petroquímica S/A, pelo apoio.

Ao CNPq pela bolsa de estudo.

A minha esposa, Fátima, e às minhas filhas, Carolina e Gabriela, pela compreensão e infinita paciência.

Aos meus pais e ao meu irmão, pelo estímulo e apoio sempre presentes.

## Resumo

Apresenta-se neste trabalho a modelagem matemática e a simulação numérica de reatores de leito fixo para a reação de oxidação de etanol à acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. Os modelos estudados são bidimensionais, pseudo-homogêneos, não-adiabáticos e não-isotérmicos. O objetivo principal desse estudo é analisar a sensibilidade paramétrica desses modelos em relação à variáveis de processo e de projeto e comparar o desempenho de cada reator no que se refere à conversão total de reagentes por passe e à estabilidade operacional.

Três tipos de reatores são estudados: reator de leito fixo de fluxo axial, reator tubular de parede e reator de placas planas.

O modelo para o reator de leito fixo de fluxo axial é discretizado pelo método das diferenças finitas e pelo método dos elementos finitos e os resultados são comparados entre si. O sistema de equações algébricas resultante da discretização é resolvido pelos métodos de Newton-Raphson e de Gauss-Seidel. Analisa-se, também, o efeito da utilização de algumas correlações para estimativa da condutividade térmica efetiva radial e do coeficiente de transferência de calor na parede disponíveis na literatura sobre, o comportamento desse modelo.

O modelo para o reator tubular de parede é discretizado pelo método das diferenças finitas. As equações discretizadas são resolvidas pelo método de Newton-Raphson.

O modelo para reator de placas paralelas é discretizado pelo método dos elementos finitos. As equações discretizadas são resolvidas pelo método de Gauss-Seidel.

## Abstract

This work presents the mathematical modelling and numerical simulation of catalytic fixed-bed reactors for the oxidation of ethanol to acetaldehyde catalyzed by copper oxide. The studied models are two-dimensional, pseudo-homogeneous, non-adiabatic and non-isothermic. The main purpose of this work is to analyze the parametric sensitivity of these models in relation to process and design variables and to compare the performances of each reactor in relation to reagents conversion and operational stability.

Three reactor types are studied: axial flow fixed-bed reactor, tubular-wall reactor and parallel plates reactor.

The fixed-bed reactor model is discretized by finite difference and finite element methods and the results are compared. The resulting system of algebraic equations is solved by Newton-Raphson and Gauss-Seidel methods. It is also analyzed the effect of using some different correlations to calculate the effective radial thermal conductivity and wall-heat transfer coefficient on the behavior of this model.

The tubular-wall reactor model is discretized by finite difference method. The discretized equations are solved by Newton-Raphson method.

The parallel plates reactor model is discretized by the finite element method. The resulting system of algebraic equations are solved by Gauss-Seidel method.

# Conteúdo

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Reator de Leito Fixo	3
2.2	Reator Tubular de Parede	7
2.3	Outros Reatores de Leito Fixo	9
2.4	Estimativa dos Parâmetros de Transferência de Calor e de Massa	11
3	Cinética de Oxidação de Etanol à Acetaldeído sobre Cobre Oxidado	13
3.1	Mecanismo Proposto para a Reação	13
3.2	Equação da Taxa da Reação	15
4	Cálculo dos Parâmetros Físicos	17
4.1	Viscosidade	17
4.2	Condutividade Térmica	19
4.3	Capacidade Calorífica	20
4.4	Densidade	21
4.5	Condutividade Térmica Efetiva Radial	22
4.6	Difusividade Molecular	24
4.7	Difusividade Mássica Efetiva Radial	24
4.8	Coefficiente de Transfêrencia de Calor na Parede	25
4.9	Coefficiente de Transferência de Massa na Parede	26
4.10	Condutividade Térmica dos Sólidos	27
4.11	Propriedades do Catalisador	27
5	Reator de Leito Fixo	28
5.1	Modelagem Matemática	32
5.2	Discretização com Diferenças Finitas	40
5.3	Discretização com Elementos Finitos	46
5.4	Resolução do Modelo Discretizado	53
5.5	Influência da Escolha do Modelo de Cálculo dos Parâmetros Físicos	61
5.6	Comparação entre a Solução por Diferenças Finitas e Elementos Finitos	70
5.7	Resultados Obtidos por Simulação	77
5.8	Conclusões	94
6	Reator Tubular de Parede	96
6.1	Modelagem Matemática	98
6.2	Discretização com Diferenças Finitas	104
6.3	Resolução do Modelo Discretizado	109
6.4	Resultados Obtidos por Simulação	110

6.5	Conclusões	131
7	Reator de Placas Paralelas	132
7.1	Modelagem Matemática	136
7.2	Discretização com Elementos Finitos	144
7.3	Resolução do Modelo Discretizado	150
7.4	Resultados Obtidos por Simulação	151
7.5	Conclusões	181
8	Conclusão	183
A	Listagem dos Programas para Simulação do Reator de Leito Fixo por Diferenças Finitas	188
B	Listagem dos Programas para Simulação do Reator de Leito Fixo por Elementos Finitos	199
C	Listagem dos Programas para Simulação do Reator Tubular de Parede	211
D	Listagem dos Programas para Simulação do Reator de Placas Paralelas	223
E	Listagem dos Programas para Estimativa das Propriedades Físicas	231
	Bibliografia	241

## Lista de Figuras

5.1	Reator de leito fixo	29
5.2	Tempos de processamento X tolerância	59
5.3.a	Influência de $Re_p$ sobre $k_r$	64
5.3.b	Influência de $Re_p$ sobre $h_p$	64
5.3.c	Influência de $d_p$ sobre $k_r$	65
5.3.d	Influência de $d_p$ sobre $h_p$	65
5.3.e	Influência de $D_t$ sobre $k_r$	66
5.3.f	Influência de $D_t$ sobre $h_p$	66
5.4.a	Influência de $k_r$ e $h_p$ sobre T - Caso 1	69
5.4.b	Influência de $k_r$ e $h_p$ sobre T - Caso 2	69
5.5.a	Influência de $T_0$ sobre os perfis de temperatura	81
5.5.b	Influência de $T_0$ sobre os perfis de $c_{et}$	82
5.5.c	Influência de $T_0$ sobre os perfis de $c_{ac}$	82
5.6.a	Influência de R sobre os perfis de temperatura	83
5.6.b	Influência de R sobre os perfis de $c_{et}$	84
5.6.c	Influência de R sobre os perfis de $c_{ac}$	84
5.7.a	Influência de G sobre os perfis de temperatura	85
5.7.b	Influência de G sobre os perfis de $c_{et}$	86
5.7.c	Influência de G sobre os perfis de $c_{ac}$	86
5.8.a	Influência de $d_p$ sobre os perfis de temperatura	87
5.8.b	Influência de $d_p$ sobre os perfis de $c_{et}$	88
5.8.c	Influência de $d_p$ sobre os perfis de $c_{ac}$	88
5.9.a	Influência de $D_t$ sobre os perfis de temperatura	89
5.9.b	Influência de $D_t$ sobre os perfis de $c_{et}$	90
5.9.c	Influência de $D_t$ sobre os perfis de $c_{ac}$	90
5.10.a	Perfis radiais de temperatura	91
5.10.b	Perfis radiais de $c_{et}$	91
5.11.a	Perfil tridimensional de temperatura	92
5.11.b	Perfil tridimensional de $c_{et}$	93
6.1	Reator tubular de parede	97
6.2.a	Influência de $T_0$ sobre os perfis de temperatura	114
6.2.b	Influência de $T_0$ sobre os perfis de $c_{et}$	115
6.2.c	Influência de $T_0$ sobre os perfis de $c_{ac}$	115
6.3.a	Influência de R sobre os perfis de temperatura	116
6.3.b	Influência de R sobre os perfis de $c_{et}$	116
6.3.c	Influência de R sobre os perfis de $c_{ac}$	117
6.4.a	Influência de G sobre os perfis de temperatura	117
6.4.b	Influência de G sobre os perfis de $c_{et}$	118
6.4.c	Influência de G sobre os perfis de $c_{ac}$	118

6.5.a	Influência de $d_p$ sobre os perfis de temperatura	119
6.5.b	Influência de $d_p$ sobre os perfis de $c_{et}$	120
6.5.c	Influência de $d_p$ sobre os perfis de $c_{ac}$	120
6.6.a	Influência de $D_t$ sobre os perfis de temperatura	121
6.6.b	Influência de $D_t$ sobre os perfis de $c_{et}$	122
6.6.c	Influência de $D_t$ sobre os perfis de $c_{ac}$	122
6.7.a	Influência de $h_c$ sobre os perfis de temperatura	123
6.7.b	Influência de $h_c$ sobre os perfis de $c_{et}$	124
6.7.c	Influência de $h_c$ sobre os perfis de $c_{ac}$	124
6.8.a	Perfis radiais de temperatura	125
6.8.b	Perfis radiais de $c_{et}$	126
6.8.c	Perfis radiais de $c_{ac}$	126
6.9.a	Perfil tridimensional de temperatura	127
6.9.b	Perfil tridimensional de $c_{et}$	128
7.1	Reator de placas paralelas	134
7.2.a	Perfis de temperatura	153
7.2.b	Perfis de $c_{et}$	154
7.2.c	Perfis de $c_{ac}$	154
7.3.a	Perfis de temperatura no eixo Y	155
7.3.b	Perfis de $c_{et}$ no eixo Y	156
7.3.c	Perfis de $c_{ac}$ no eixo Y	156
7.4.a	Influência de $T_0$ sobre os perfis de temperatura	162
7.4.b	Influência de $T_0$ sobre os perfis de $c_{et}$	163
7.4.c	Influência de $T_0$ sobre os perfis de $c_{ac}$	163
7.5.a	Influência de $R$ sobre os perfis de temperatura	164
7.5.b	Influência de $R$ sobre os perfis de $c_{et}$	165
7.5.c	Influência de $R$ sobre os perfis de $c_{ac}$	165
7.6.a	Influência de $G$ sobre os perfis de temperatura	166
7.6.b	Influência de $G$ sobre os perfis de $c_{et}$	167
7.6.c	Influência de $G$ sobre os perfis de $c_{ac}$	167
7.7.a	Influência de $d_p$ sobre os perfis de temperatura	168
7.7.b	Influência de $d_p$ sobre os perfis de $c_{et}$	169
7.7.c	Influência de $d_p$ sobre os perfis de $c_{ac}$	169
7.8.a	Influência de $d_t$ sobre os perfis de temperatura	170
7.8.b	Influência de $d_t$ sobre os perfis de $c_{et}$	171
7.8.c	Influência de $d_t$ sobre os perfis de $c_{ac}$	172
7.9.a	Influência de $h_c$ sobre os perfis de temperatura	172
7.9.b	Influência de $h_c$ sobre os perfis de $c_{et}$	173
7.9.c	Influência de $h_c$ sobre os perfis de $c_{ac}$	173
7.10.a	Influência de $e_c$ sobre os perfis de temperatura	175
7.10.b	Influência de $e_c$ sobre os perfis de $c_{et}$	176

7.10.c	Influência de $e_t$ sobre os perfis de $C_{ac}$	176
7.11.a	Influência de $e_t$ sobre os perfis de temperatura	177
7.11.b	Influência de $e_t$ sobre os perfis de $C_{et}$	178
7.11.c	Influência de $e_t$ sobre os perfis de $C_{ac}$	178
7.12.a	Perfil tridimensional de temperatura	179
7.12.b	Perfil tridimensional de $C_{et}$	180

## Lista de Tabelas

4.1	Diâmetros de colisão e energias características	18
4.2	Constantes da equação de $k_p$	19
4.3	Constantes da equação de $C_p$	20
5.1	Classificação dos modelos de reator de leito fixo	29
5.2	Dados usados para comparação do tempo de execução	57
5.3	Comparação dos tempos de processamento	58
5.4	Modelos usados para o cálculo dos parâmetros físicos	61
5.5	Casos estudados	67
5.6	Caso 1 : Dados usados para comparação entre DF e EF	71
5.7	Caso 1 : Perfis axiais no centro do reator	72
5.8	Caso 1 : Perfis radiais no ponto quente	73
5.9	Caso 2 : Dados usados para comparação entre DF e EF	74
5.10	Caso 2 : Perfis axiais no centro do reator	75
5.11	Caso 2 : Perfis radiais no ponto quente	76
5.12	Casos estudados	78
6.1	Casos estudados	111
6.2	Concentrações na saída dos reatores	130
7.1	Definição de $\delta_1$ e $\delta_2$	137
7.2	Casos estudados	158
7.3	Influência da espessura do leito catalítico	161
8.1	Classificação dos reatores	184

## Nomenclatura

- $C_j$  concentração da espécie química  $j$ .  
 $c_j$  concentração adimensional da espécie química  $j$ .  
 $C_p$  capacidade calorífica do fluido a pressão constante.  
 $C_{p,i}$  capacidade calorífica da espécie química  $i$  a pressão constante.  
 $C_v$  capacidade calorífica do fluido a volume constante.  
 $\vec{D}$  vetor de difusividades mássicas no espaço tridimensional.  
 $D_r$  difusividade mássica efetiva radial.  
 $d_i$  diâmetro do recheio inerte do reator de placas paralelas.  
 $d_p$  diâmetro do catalisador.  
 $D_t$  diâmetro do reator.  
 $e$  emissividade do leito.  
 $e_c$  espessura do leito catalítico.  
 $e_i$  espessura do leito inerte.  
 $G$  velocidade mássica de escoamento no leito.  
 $h_c$  coeficiente de película no lado do fluido de refrigeração.  
 $h_{fs}$  coeficiente de transferência de calor entre o sólido e o fluido.  
 $h_p$  coeficiente de transferência de calor na parede.  
 $h_{pf}$  coeficiente de transferência de calor entre a parede e o fluido.  
 $H$  distância entre o centro do leito inerte e a parede do reator de placas paralelas.  
 $H_c$  distância entre o centro do leito inerte e o leito catalítico do reator de placas paralelas.  
 $H_t$  distância entre o centro do leito inerte e a tela do reator de placas paralelas.  
 $k_g$  condutividade térmica do fluido.  
 $k_{g,j}$  condutividade térmica da espécie química  $j$ .  
 $k_m$  coeficiente de transferência de massa na parede.  
 $k_r$  condutividade térmica efetiva radial.  
 $k_{rs}$  condutividade térmica radial efetiva do sólido.  
 $k_s$  condutividade térmica da fase sólida.  
 $k_x$  condutividade térmica efetiva na direção  $x$  do espaço cartesiano.

$k_y$  condutividade térmica efetiva na direção  $y$  do espaço cartesiano.  
 $k_z$  condutividade térmica efetiva na direção  $z$  do espaço cartesiano.  
 $k_1, k_2$   
 $k_3, k_4$  constantes da taxa global de reação.  
 $k_B$   
 $L$  comprimento do reator.  
 $M_i$  peso molecular da espécie química  $i$ .  
 $\bar{M}$  peso molecular médio do fluido.  
 $n$  número de pontos nodais no sentido perpendicular à direção predominante do escoamento.  
 $N_i, N_j$  funções interpolação linear para o método dos elementos finitos.  
 $P$  pressão.  
 $\bar{q}$  fluxo de energia.  
 $Q$  termo de geração/consumo de calor da equação de energia.  
 $r$  coordenada radial adimensional nos reatores de leito fixo e tubular de parede.  
 $R$  coordenada radial nos reatores de leito fixo e tubular de parede; razão molar ar/etanol; constante dos gases ideais.  
 $R_j$  taxa de reação para a espécie química  $j$ .  
 $R_0$  raio do leito.  
 $\mathcal{R}$  taxa global de reação por unidade de volume do catalisador.  
 $\mathcal{R}'$  taxa global de reação por unidade de área do catalisador.  
 $t$  tempo.  
 $T$  temperatura adimensional no interior do reator.  
 $T_K$  temperatura absoluta.  
 $T'$  temperatura no interior do reator.  
 $T'_r$  temperatura do fluido de refrigeração.  
 $T_c$  temperatura adimensional do fluido de refrigeração.  
 $T_p$  temperatura adimensional na parede do reator.  
 $T'_p$  temperatura na parede do reator.  
 $u$  velocidade na direção predominante do escoamento.  
 $u_s$  velocidade superficial na direção predominante do escoamento.

$v_x$	velocidade de escoamento na direção x do espaço cartesiano para reator de placas planas.
$v_y$	velocidade de escoamento na direção y do espaço cartesiano para reator de placas planas.
$v_z$	velocidade de escoamento na direção z do espaço cartesiano para reator de placas planas.
$\vec{v}$	vetor de velocidades de escoamento.
$x$	coordenada adimensional na direção x do espaço cartesiano.
$X$	conversão total de etanol, coordenada na direção x do espaço cartesiano.
$y$	coordenada adimensional na direção y do espaço cartesiano.
$Y$	coordenada na direção y do espaço cartesiano.
$y_i$	fração molar da espécie química i.
$z$	coordenada axial adimensional nos reatores de leito fixo e tubular de parede, coordenada adimensional na direção z do espaço cartesiano para o reator de placas paralelas.
$Z$	coordenada axial dos reatores de leito fixo e tubular de parede, coordenada na direção z do espaço cartesiano para o reator de placas paralelas.

#### Letras gregas

$\alpha$	parâmetro das equações diferenciais para reator de leito fixo e tubular de parede, definido pela equação (5.34).
$\beta$	parâmetro das equações diferenciais para reator de leito fixo e tubular de parede, definido pela equação (5.35).
$\gamma$	parâmetro das equações diferenciais para reator de leito fixo e tubular de parede, definido pelas equações (5.42) e (6.20).
$\Delta H_1$	calor de oxidação de etanol à acetaldeído.
$\Delta H_2$	calor de combustão de etanol.
$\Delta r$	incremento radial no método das diferenças finitas.
$\Delta z$	incremento axial no método das diferenças finitas.
$\epsilon$	fração de vazios do leito fixo.
$\xi$	parâmetro das equações diferenciais para reator de placas paralelas, definido pela equação (7.21).
$\theta$	fator de seleção do método das diferenças finitas.
$\lambda_r$	difusividade térmica efetiva radial.
$\mu$	viscosidade do fluido.
$\mu_i$	viscosidade da espécie química i.
$\xi$	parâmetro das equações diferenciais para reator de placas paralelas, definido pela equação (7.22).
$\rho$	densidade do fluido.

- $\sigma$  diâmetro de colisão; constante de Stefan-Boltzmann.  
 $\tau$  tensor tensão.  
 $\phi$  rendimento instantâneo da reação em relação à formação de acetaldeído.  
 $\bar{\phi}$  rendimento global da reação em relação à formação de acetaldeído.  
 $\phi_{i,j,k}^i$  variável genérica. O superescrito  $i$  indica sua posição axial, o subscrito  $j$  a sua posição radial e o subscrito  $k$  o seu tipo.  
 $\chi$  parâmetro das equações diferenciais para reator de leito fixo, definido pela equação (5.28)  
 $\psi$  parâmetro das equações diferenciais para reator de leito fixo, definido pela equação (5.29)  
 $\Omega_c$  integral de colisão, definida pela equação (4.2).

#### Números adimensionais

- $Pe_h$  número de Peclet para transferência de calor,  $v.d_p/\lambda_r$ .  
 $Pe_m$  número de Peclet para transferência de massa,  $v.d_p/D_r$ .  
 $Pr$  número de Prandtl,  $\mu.C_p/k_g$ .  
 $Re$  número de Reynolds baseado no diâmetro do recheio,  $v.d_p.\rho/\mu$ .  
 $Re_s$  número de Reynolds baseado no diâmetro do recheio e na velocidade superficial do fluido,  $d_p.v_s.\rho/\mu$ .  
 $Sc$  número de Schmidt,  $\mu/\rho.D_m$ .

#### Subscritos

- $0$  condições na entrada do leito.  
 $ac$  acetaldeído.  
 $et$  etanol.  
 $p$  condições na parede do leito.

#### Superescritos

- $c$  leito catalítico.  
 $e$  valor da variável no elemento finito.  
 $r$  recheio.  
 $t$  tela.

# Capítulo 1

## Introdução

A maior parte dos processos industriais envolvendo catálise heterogênea é realizada em reatores catalíticos de leito fixo. Existem vários tipos de reatores catalíticos com características distintas de modo a satisfazer uma ampla faixa de condições operacionais.

O objetivo desse trabalho é fazer um estudo comparativo entre três tipos de reatores catalíticos de leito fixo para a reação de oxidação de etanol à acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. Os reatores analisados são o reator de leito fixo de fluxo axial, o reator tubular de parede e o reator de placas paralelas. Adicionalmente, para o reator de leito fixo de fluxo axial, dois métodos de discretização, diferenças finitas e elementos finitos, e dois métodos de resolução de sistemas de equações algébricas não-lineares, Newton-Raphson e Gauss-Seidel, são comparados quanto ao tempo de execução e qualidade dos resultados obtidos.

A revisão bibliográfica sobre modelagem matemática e simulação de reatores catalíticos de leito fixo é apresentada no capítulo 2.

O capítulo 3 contém a descrição sucinta das reações estudadas e do procedimento adotado para a obtenção da taxa de reação.

O capítulo 4 descreve o procedimento utilizado para cálculo ou estimativa das propriedades físicas dos reagentes, produtos, catalisador e do reator, necessárias para a simulação.

O capítulo 5 trata da modelagem matemática e da simulação do reator de leito fixo de fluxo axial. Nesse capítulo são, também, comparados entre si os métodos das diferenças finitas e dos elementos finitos, bem como os de Newton-Raphson e Gauss-Seidel. Adicionalmente, algumas correlações para estimativa da condutividade térmica efetiva radial e do coeficiente de transferência de calor na parede são analisadas e os efeitos da utilização de cada uma delas sobre os resultados obtidos pela simulação são apresentados.

O capítulo 6 apresenta a modelagem matemática do reator tubular de parede e os resultados obtidos por simulação numérica.

O capítulo 7 contém a modelagem matemática do reator de placas paralelas e apresenta os resultados obtidos por simulação numérica.

No capítulo 8 os três tipos de reatores são comparados entre si no que diz respeito aos perfis de concentração e de temperatura, as conclusões finais são apresentadas e algumas sugestões para estudos futuros são discutidas.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

A literatura sobre modelagem matemática e simulação de reatores de leito fixo é muito vasta, englobando desde modelos muito simplificados, como os unidimensionais e pseudo-homogêneos, até modelos heterogêneos sofisticados. Vários livros sobre cálculo de reatores dedicam capítulos inteiros à esse tema, como os de autoria de Hill [1], Froment e Bischoff [2], Carberry [3], Trambouze et alli [4] e Lee [5], entre outros. Alguns livros sobre métodos matemáticos aplicados à engenharia química também discorrem detalhadamente sobre esse assunto, como os de Finlayson [6,7] e Viladsen e Michelsen [8].

Na revisão bibliográfica a seguir, fixou-se a atenção, principalmente, nos modelos bidimensionais e pseudo-homogêneos de reatores de leito fixo, que formam o núcleo deste trabalho. Uma breve revisão sobre os métodos para a predição de propriedades de transporte em leito fixo usados nos modelos estudados nos capítulos 5, 6 e 7 será, também, apresentada.

#### 2.1 Reator de Leito Fixo

Froment [9] apresentou uma comparação entre os resultados da simulação de um reator de leito fixo para oxidação de naftaleno sobre  $V_2O_5$  utilizando um modelo unidimensional e outro bidimensional, ambos pseudo-homogêneos. Os modelos foram discretizados através do método de Crank-Nicolson e concluiu-se que: 1) o modelo unidimensional previa

temperaturas médias inferiores às estimadas pelo modelo bidimensional, restringindo seu uso a etapas exploratórias; 2) ambos os modelos foram pouco sensíveis à variação da difusividade mássica efetiva radial, mas sofreram grande influência da condutividade térmica efetiva radial e do coeficiente de transferência de calor na parede.

Carberry e White [10] analisaram a influência dos parâmetros de transporte sobre o comportamento de um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, para reator de leito fixo, de maneira análoga à realizada por Froment [9], incluindo, desta vez, resistências intraparticulares através do módulo de Thiele. O modelo foi resolvido pelo método de Crank-Nicolson. As seguintes conclusões foram salientadas: 1) de acordo com o comportamento observado por Froment [9], o modelo mostrou-se muito sensível aos valores usados para o coeficiente de transferência de calor na parede e para a condutividade térmica efetiva radial e pouco afetado pela difusividade mássica efetiva radial; 2) as resistências intraparticulares tiveram influência marcante nos resultados obtidos por simulação; 3) devido à pouca confiabilidade das correlações para cálculo dos parâmetros de transporte no leito, os méritos principais da simulação foram de origem qualitativa, o que os autores denominaram de simulação relativa.

Finlayson [11] comparou a solução do modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, pelo método da colocação ortogonal com a solução mais tradicional pelo método de Crank-Nicolson. Adicionalmente, comparou o modelo convencional que supunha escoamento empistonado com um modelo incluindo um perfil radial de velocidades medido experimentalmente por Schwartz e Smith [12]. O autor concluiu que o método da colocação ortogonal foi superior ao de Crank-Nicolson em relação à precisão dos resultados e ao tempo de processamento e que os modelos com escoamento empistonado e com perfis radiais de velocidade produziram resultados semelhantes se os coeficientes de transporte no leito, calculados pelo modelo com perfis de velocidade, fossem usados no modelo de escoamento empistonado.

Smith e Carberry [13] utilizaram um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, para a otimização multiparamétrica de um reator de leito fixo para oxidação de naftaleno sobre  $V_2O_5$ . O modelo foi discretizado pelo método de Crank-Nicolson e aplicou-se o algoritmo de Hooke-Jeeves durante a otimização. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o modelo podia ser considerado uma ferramenta útil para a otimização das condições operacionais e para previsão de regiões de instabilidade do reator.

Valstar et alli [14] compararam os resultados experimentais da reação de síntese de acetato de vinila a partir de acetileno e ácido acético sobre catalisador de zinco em carbono ativado com os obtidos por simulação numérica de um modelo bidimensional e pseudo-homogêneo. Os parâmetros físicos do modelo foram obtidos experimentalmente. Para discretização, utilizou-se o método de Crank-Nicolson. A concordância entre dados experimentais e resultados da simulação foi considerada satisfatória, especialmente para razões molares acetileno/ácido acético próximas a 1. Os desvios observados entre o modelo e os experimentos foram atribuídos, principalmente, a erros experimentais durante a determinação dos parâmetros físicos do modelo.

Lerou e Froment [15] propuseram um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, que levou em conta perfis radiais de velocidade e porosidade. O perfil de velocidade foi medido pelos autores e utilizou-se o perfil de porosidade proposto por Benenati e Brosilow [16]. Os resultados obtidos foram comparados com os gerados por um modelo de escoamento empistonado. Concluiu-se que o modelo com perfis radiais de velocidade e porosidade foi mais adequado para a predição da temperatura e concentrações do reator que o modelo de escoamento empistonado, que previu perfis de temperatura menos acentuados.

Hofmann [17] realizou uma revisão bibliográfica sobre modelos matemáticos para reatores de leito fixo e concluiu que, para o estado de conhecimento científico da época, o modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, era, ainda, o mais

adequado para a simulação estacionária desse sistema. O autor baseou-se nas seguintes considerações: 1) um modelo não deve ser mais detalhado do que o estritamente necessário para alcançar os seus objetivos; 2) um modelo deve conter um número mínimo de parâmetros; 3) correlações confiáveis devem existir para a estimativa desses parâmetros; 4) o esforço computacional envolvido na solução desse modelo deve ser o menor possível.

Ahmed e Fahien [18] propuseram um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, com perfis radiais de velocidade, para simulação da oxidação de  $SO_2$  à  $SO_3$  em catalisador de platina. Utilizou-se o perfil de velocidades proposto por Fahien e Stankovich [19] e o modelo foi resolvido por colocação ortogonal. Os autores compararam os resultados obtidos via simulação com os dados experimentais de Schuler et alii [20], encontrando excelente concordância entre eles.

Kalthoff e Vortmeyer [21] compararam dados experimentais da reação de oxidação de etano sobre paládio- $\gamma Al_2O_3$  em reator de leito fixo com os obtidos por simulação de modelos bidimensionais, pseudo-homogêneos, com escoamento empistonado ou com perfis radiais de velocidade e porosidade propostos pelos autores. Ambos os modelos foram resolvidos pelo método das direções alternadas e concluiu-se que o modelo que incluía perfis radiais de velocidade e porosidade reproduzia melhor os dados experimentais.

Vortmeyer e Winter [22] propuseram um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, incluindo perfis radiais de porosidade e velocidade para a reação de oxidação de etano sobre paládio em um reator de leito fixo em operação adiabática ou com resfriamento na parede. Quando comparado com o modelo de escoamento empistonado, o modelo proposto provou reproduzir melhor os dados experimentais. O modelo foi discretizado pelo método das diferenças finitas.

Delmas e Froment [23] estudaram um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, com perfis radiais de porosidade e velocidade. A partir de considerações feitas sobre esses

perfis, os autores derivaram três modelos diferentes para cálculo dos parâmetros de transferência de calor no leito. Os resultados desses modelos, juntamente com o do modelo de escoamento empistonado, mostraram significativas diferenças nos perfis de temperatura e de concentração de reagentes e produtos. Os autores concluíram que a escolha do modelo mais adequado, "a priori", ainda estava sujeita a um aprofundamento do conhecimento da hidrodinâmica do leito fixo.

Recentemente, Herkowitz e Hagan [24] propuseram um novo modelo unidimensional, pseudo-homogêneo, para o reator de leito fixo, baseado num trabalho preliminar de Hagan et alii [25]. Essa nova formulação, denominada de modelo  $\alpha$ , foi baseada em uma análise assintótica do modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, assumindo que o aumento máximo de temperatura entre a parede e o centro do reator é muito inferior ao aumento adiabático de temperatura nas mesmas condições. Essa análise levou a uma expressão analítica para o perfil radial de temperatura. Substituindo-se essa expressão nas equações do modelo bidimensional e obtendo-se o valor médio na secção transversal do reator, chegou-se ao modelo unidimensional proposto. Os resultados previstos pelo modelo unidimensional, pelo modelo  $\alpha$  e pelo modelo bidimensional foram comparados para a síntese de acetato de vinila a partir de ácido acético e acetileno. O modelo  $\alpha$  previu perfis de temperatura apenas ligeiramente inferiores aos estimados pelo modelo bidimensional, enquanto que o modelo unidimensional previu perfis significativamente menos acentuados.

## 2.2 Reator Tubular de Parede

O reator tubular de parede é apresentado como uma alternativa ao reator de leito fixo devido à sua maior estabilidade operacional e baixo aquecimento.

Smith e Carberry [26] propuseram um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, para descrever a reação de oxidação de naftaleno sobre  $V_2O_5$  em um reator tubular de parede. O modelo foi discretizado pelo método de Crank-Nicolson e otimizado pelo algoritmo de Hooke-Jeeves. Os autores concluíram que, devido às boas características de transferência de calor e de massa do reator tubular de parede, era possível operá-lo em condições que levariam um reator de leito fixo ao descontrole, mas que eram mais favoráveis em relação à conversão dos reagentes. Desse modo, o reator tubular de parede foi considerado mais eficiente do que o reator de leito fixo por poder operar em regiões de maior produtividade e menor requerimento de catalisador.

Smith e Carberry [27] estudaram o comportamento dinâmico do reator tubular de parede através de um modelo transiente, bidimensional e pseudo-homogêneo, concluindo que esse reator possuía alta estabilidade operacional e um tempo de resposta muito curto.

Pennline et alli [28] apresentaram dados experimentais da operação de um reator tubular de parede para a metanação de gás de síntese. Os resultados estão de acordo com o comportamento previsto por Smith e Carberry [27], comprovando a elevada estabilidade operacional do reator.

Parent et alli [29] propuseram um sistema alternativo de resfriamento para o reator tubular de parede. O reator foi resfriado por um tubo de calor anular ("annular heat pipe"). Um tubo de calor anular é um equipamento estático de transferência de calor de alta condutividade térmica, composto por dois tubos concêntricos. As paredes do espaço anular entre os tubos são revestidas por um material poroso saturado com um líquido de refrigeração. Esse líquido vaporiza na região de absorção de calor e condensa na zona de remoção de calor. O catalisador é depositado nas paredes do tubo interno, que é preenchido com recheio inerte. Utilizando um modelo unidimensional, os autores compararam o desempenho do arranjo proposto com o da abordagem convencional. O sistema de refrigeração proposto mostrou-se mais eficaz que o

método convencional, permitindo taxas de reação mais altas e, conseqüentemente, reduzindo o tamanho do reator.

### 2.3 Outros Reatores de Leito Fixo

Alguns tipos alternativos de reatores de leito fixo têm sido propostos visando agrupar as características do reator de leito fixo e do reator tubular de parede. Em relação ao primeiro, tenta-se manter as altas conversões de reagentes e a menor sensibilidade à desativação ou ao envenenamento do catalisador; em relação ao segundo, a estabilidade operacional e a facilidade na remoção do calor gerado na reação.

Haynes et alli [30] apresentaram dados experimentais da reação de metanação de gás de síntese para o reator adiabático de placas paralelas ou de reciclo. O catalisador (Raney níquel) é depositado sobre um conjunto de placas dispostas paralelamente dentro do casco do reator. Os reagentes escoam entre as placas e a reação se processa de maneira adiabática. Parte do calor é removido através de um reciclo frio de produtos. Um modelo unidimensional simples, levando em conta a desativação do catalisador, foi proposto e os resultados concordaram satisfatoriamente com os dados experimentais.

De Bruijn et alli [31] propuseram outro tipo de reator para a reação de metanação de gás de síntese: o reator de passagem paralela. A unidade básica desse reator consiste em duas placas paralelas onde o catalisador é depositado, em fina granulometria, sobre a face interna das placas, sustentado por uma tela inerte. Os reagentes e produtos escoam no espaço central, sendo transportados para o catalisador por difusão molecular. Em baixas concentrações de

reagentes, o reator permaneceu praticamente isotérmico. O modelo matemático proposto não conseguiu reproduzir todos os dados experimentais.

Davis et alli [32] sugeriram uma modificação do modelo de De Bruijn et alli [31], reproduzindo mais adequadamente os dados experimentais reportados por esses autores. Adicionalmente, propuseram uma nova configuração para o reator de passagem paralela, denominado reator anular. Esse reator é formado por um tubo com três regiões distintas: recheio inerte, no centro do reator; leito catalítico, junto à parede do reator e tela inerte, separando o inerte e o catalisador. Os autores utilizaram um modelo bidimensional e isotérmico para estudar o comportamento do reator e concluíram que a utilização do recheio inerte foi proveitosa em relação ao reator de De Bruijn pois favoreceu a transferência de massa entre o centro do reator e o catalisador, aumentando a conversão total dos reagentes.

Davis e Yamanis [33] estenderam o modelo de Davis et alli [32], incluindo perfis radiais de velocidade para o recheio inerte e operação não-isotérmica. O modelo foi discretizado pelo método de Crank-Nicolson. As seguintes conclusões foram apresentadas: 1) o modelo previu operação quase isotérmica e isobárica; 2) a utilização de diâmetros grandes para o recheio inerte favoreceu a transferência de massa radial e, conseqüentemente, a conversão dos reagentes; 3) para uma dada área de catalisador disponível, leitos catalíticos mais estreitos foram mais eficientes do que leitos mais espessos; 4) a operação à números de Reynolds altos diminuiu a conversão de reagentes e os gradientes de temperatura.

## 2.4 Estimativa dos Parâmetros de Transferência de Calor e de Massa

A literatura sobre esse tema é muito vasta e polêmica. Vários métodos têm sido propostos mas sua confiabilidade, especialmente para a condutividade térmica efetiva radial e o coeficiente de transferência de calor na parede, ainda é muito controversa. Recentemente Stankiewicz [34] apresentou uma revisão detalhada sobre os principais métodos para cálculo desses e de outros parâmetros físicos para reatores de leito fixo.

Argo e Smith [35] propuseram um método para estimativa da condutividade térmica efetiva radial em leito fixo envolvendo a soma de todos os mecanismos pelos quais o calor é conduzido radialmente no leito. A equação proposta levou em conta efeitos da porosidade, temperatura, velocidade mássica, tamanho das partículas, condutividade térmica do sólido e propriedades físicas do fluido. A correlação proposta apresentou boa concordância com os dados experimentais disponíveis.

Fahien e Smith [36] propuseram equações para o cálculo do número de Peclet médio e pontual para transferência de massa. A variação radial foi atribuída à variação da porosidade do leito.

Yagi e Wakao [37] obtiveram expressões para estimativa do coeficiente de transferência de calor e de massa na parede de leitos fixos a partir de dados experimentais. Ar foi usado nos experimentos de troca térmica e água nos de transferência de massa.

Beek [38] sugeriu uma modificação para a equação de Argo e Smith [35]. Essa equação modificada ajustou-se mais adequadamente a dados experimentais medidos para Reynolds acima de 40.

De Wasch e Froment [39] interpretaram dados de transferência de calor em leito fixo segundo vários modelos: modelo unidimensional com um parâmetro, modelo bidimensional com um parâmetro e modelo bidimensional com dois parâmetros. Esses modelos foram correlacionados em função da vazão, diâmetro do reator e da partícula, divididos em contribuições estáticas e dinâmicas. Todos os três modelos ajustaram-se bem aos dados experimentais.

Dixon e Cresswell [40] propuseram uma metodologia teórica para estimativa do coeficiente de transferência de calor na parede, da condutividade térmica efetiva radial e da condutividade térmica efetiva axial, em contraste com os trabalhos predominantemente empíricos propostos anteriormente. Os autores conseguiram correlacionar dados experimentais disponíveis na literatura com relativo sucesso, especialmente para a condutividade térmica radial, mas salientaram que a maior parte dos dados existentes de transferência de calor em leito fixo era pouco confiável e que seria indispensável a realização de mais experimentos nessa área para alcançar-se uma teoria plenamente confiável.

Paterson e Carberry [41] analisaram o desempenho insatisfatório dos modelos bidimensionais, pseudo-homogêneos, para reator de leito fixo e concluíram que sua principal falha era a utilização de valores muito baixos para as propriedades de transferência de calor radial do leito. Visando resolver esse problema, os autores sugerem a utilização da equação proposta por Dixon e Cresswell [40] para estimativa da condutividade térmica efetiva radial e propõe uma correlação para o coeficiente de transferência de calor na parede baseado em dados experimentais de Dixon et alii [42].

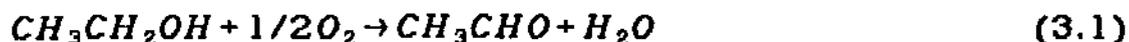
## Capítulo 3

### Cinética de Oxidação de Etanol à Acetaldeído sobre Cobre Oxidado

A taxa da reação de oxidação de etanol à acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado foi determinada por Moura [43] através da análise, pelo método integral, de dados experimentais obtidos em um reator de leito fixo. Os dados experimentais foram analisados mediante um mecanismo do tipo Temkin [44].

#### 3.1 Mecanismo Proposto para a Reação

O seguinte esquema reacional foi proposto por Moura para descrever a reação de oxidação de etanol à acetaldeído sobre cobre oxidado:

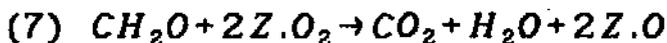
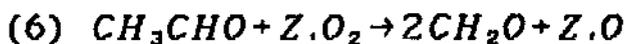
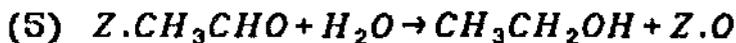
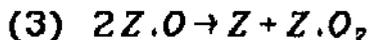
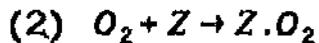
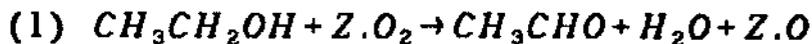


Moura, baseado em evidências experimentais, definiu as três rotas e as sete etapas de reação descritas abaixo:

Rotas de reação:



Etapas de reação:



O mecanismo proposto traz implícitas as seguintes suposições:

- \* As etapas 3 e 7 são muito rápidas;
- \* O oxigênio que participa das reações nas etapas mais lentas é molecular e só é adsorvido em um único tipo de sítio ativo, Z;
- \* A fração de sítios ativos coberta por oxigênio atômico é praticamente desprezível, porque reações com oxigênio atômico são muito rápidas;
- \* O etanol, em fase gasosa, reage com o oxigênio molecular adsorvido formando acetaldeído, água e oxigênio atômico adsorvido;
- \* Todo o dióxido de carbono formado é proveniente da reação de combustão do acetaldeído, com formação de formaldeído como composto intermediário;
- \* Pequena parte do acetaldeído formado é adsorvido e permanece em equilíbrio com o acetaldeído da fase

gasosa. O choque de moléculas de água em fase gasosa com moléculas de acetaldeído adsorvidas pode regenerar parcialmente o etanol.

O mecanismo apresentado acima foi utilizado para obtenção das equações para a taxa da reação. Detalhes dessa dedução são apresentados em [43].

### 3.2 Equação da Taxa de Reação

Utilizando o mecanismo apresentado no item anterior, Moura [43] deduziu a seguinte expressão para a taxa global de oxidação de etanol:

$$\frac{1}{R'} = \left[ \frac{1+R+0,5X}{(a-X)} \frac{1}{k_2 P} + \frac{1+R+0,5X}{(1-X)} \frac{1}{k_1 P} + \frac{X^2}{(a-X)(1-X)} \frac{k_4 k_3}{k_1 k_2} + \frac{X}{(a-X)} \frac{k_3}{k_2} \right], \quad (3.5)$$

$$a = 0,42R, \quad (3.6)$$

onde

$R'$  = taxa global de reação,  $kmol \text{ etanol}/m^2.h$

$R$  = razão molar ar/etanol,

$X$  = conversão total de etanol,

$P$  = pressão, atm,

$k_1, k_2, k_4, k_5$  = constantes da taxa de reação,  $kmol \text{ etanol}/(m^2.h.atm)$ ,

$k_3$  = constante da taxa de reação,  $atm^{-1}$ .

Por hipótese, os gradientes no filme ao redor do catalisador serão considerados desprezíveis e a taxa de reação será calculada para as condições do fluido.

As constantes  $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$  foram determinadas por Moura a partir de dados experimentais e expressas pelas equações a seguir:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 8,727 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{37361}{RT_K}\right) \\
 k_2 &= 4,537 \times 10^4 \exp\left(-\frac{15692}{RT_K}\right) \\
 k_3 &= 2,740 \exp\left(\frac{3762}{RT_K}\right) \\
 k_4 &= 2,504 \times 10^3 \exp\left(-\frac{7140}{RT_K}\right) \\
 k_5 &= 1,221 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{37361}{RT_K}\right),
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

onde

$T_K$  = temperatura, K,

$R$  = constante dos gases ideais.

O rendimento global em acetaldeído em relação ao etanol consumido foi expresso pela equação [43]:

$$\bar{\phi} = \frac{(1-X)^{k_5/k_1} - (1-X)}{X(1-k_5/k_1)}. \tag{3.7}$$

Finalmente, o rendimento instantâneo ou seletividade em termos de formação de acetaldeído em relação ao etanol consumido é dado por [43]:

$$\phi = 1 - \frac{k_5}{k_1} \frac{X\bar{\phi}}{1-X}. \tag{3.8}$$

## Capítulo 4

### Cálculo dos Parâmetros Físicos

Nos modelos matemáticos desenvolvidos para os reatores de leito fixo, tubular de parede e de placas paralelas, os parâmetros físicos necessários são calculados para as condições da alimentação do reator e mantidos constantes durante toda a simulação. As equações usadas para o cálculo e estimativa desses parâmetros serão apresentadas a seguir.

#### 4.1 Viscosidade

A viscosidade dos compostos puros é calculada pela equação de Chapman-Enskog [45]:

$$\mu_i = \frac{(26,69)(M_i T_K)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (4.1)$$

$$\Omega_v = A(T^*)^{-B} + C \exp(-DT^*) + E \exp(-FT^*) \quad (4.2)$$

$$T^* = \frac{kT_k}{\epsilon}$$

$$A = 1,16145 \quad , \quad B = 0,14874 \quad , \quad C = 0,52487 \quad (4.3)$$

$$D = 0,77320 \quad , \quad E = 2,16178 \quad , \quad F = 2,43787.$$

onde

$\mu_i$  = viscosidade da espécie química  $i$ ,  $\mu^P$ ,

$M$  = peso molecular,

$T_x$  = temperatura, K,  
 $\sigma$  = diâmetro de colisão, Å,  
 $k$  = constante de Boltzmann, cal/K<sup>0</sup>.cm<sup>2</sup>.s,  
 $\epsilon$  = energia característica, cal/K<sup>0</sup>.cm<sup>2</sup>.s.

O diâmetro de colisão,  $\sigma$ , e a energia característica,  $\epsilon$ , são tabelados em [45] para etanol, oxigênio e nitrogênio. Os valores usados são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Diâmetros de colisão e energias características

Compostos	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k(K)$
Etanol	4,530	362,6
O <sub>2</sub>	3,467	106,7
N <sub>2</sub>	3,798	71,4

A viscosidade da mistura reacional é estimada pelo método de Wilke [45]:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{i,j}} \quad (4.4)$$

$$\phi_{i,j} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}}, \quad (4.5)$$

onde

$y_i$  = fração molar da espécie química  $i$ .

## 4.2 Condutividade Térmica

A condutividade térmica dos compostos puros é calculada através da expressão polinomial abaixo:

$$k_{\theta_i} = A + BT_x + CT_x^2 + DT_x^3 \quad (4.6)$$

onde

$k_{\theta_i}$  = condutividade térmica da espécie química  $i$ , W/m.K,  
 $T_x$  = temperatura, K.

As constantes da equação acima para etanol, oxigênio e nitrogênio são fornecidas em [45] e reproduzidas na tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2 - Constantes da equação de  $k_{\theta}$

Compostos	$A \times 10^4$	$B \times 10^5$	$C \times 10^8$	$D \times 10^{12}$
Etanol	-77,97	4,167	12,14	-51,84
$N_2$	3,919	9,816	-5,067	15,04
$O_2$	-3,273	9,966	-3,743	9,732

A condutividade térmica da mistura é calculada pela equação de Wassiljewa, dada por:

$$k_{\theta} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i k_{\theta_i}}{\sum_{j=1}^n y_j A_{i,j}} \quad (4.7)$$

$$A_{i,j} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\nu_i}{\nu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}}, \quad (4.8)$$

onde

$y_i$  = fração molar da espécie química  $i$ .

### 4.3 Capacidade Calorífica

A capacidade calorífica dos compostos puros é calculada por uma expressão polinomial de terceiro grau:

$$C_{p,i} = A + BT_K + CT_K^2 + DT_K^3 \quad (4.9)$$

onde

$C_{p,i}$  = capacidade calorífica da espécie química  $i$ ,  
cal/gmol.K,

$T_K$  = temperatura, K.

As constantes dessa equação fornecidas em [45] são reproduzidas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Constantes da equação de  $C_p$

Compostos	A	$B \times 10^2$	$C \times 10^6$	$D \times 10^9$
Etanol	2,153	5,113	-20,04	0,328
$N_2$	7,440	-0,324	6,4	-2,79
$O_2$	6,713	-0,0000879	4,170	-2,544

Para cálculo da capacidade calorífica da mistura, utiliza-se a relação válida para gases ideais:

$$C_P = \sum_{i=1}^n y_i C_{P_i} \quad (4.10)$$

onde

$y_i$  = fração molar da espécie química  $i$ .

#### 4.4 Densidade

A densidade da mistura é estimada pela lei dos gases ideais:

$$\rho = \frac{P\bar{M}}{RT_K} \quad (4.11)$$

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n y_i M_i \quad (4.12)$$

onde

$\rho$  = densidade da mistura,  $g/cm^3$ ,

$P$  = pressão, atm,

$R$  = constante dos gases ideais,  $cm^3 \cdot atm/mol \cdot K$ ,

$T_K$  = temperatura, K,

$M_i$  = peso molecular da espécie química  $i$ ,

$y_i$  = fração molar da espécie química  $i$ .

## 4.5 Condutividade Térmica Efetiva Radial

Duas correlações para previsão da condutividade térmica efetiva radial serão comparadas durante a simulação do reator de leito fixo: a equação de Argo e Smith [35] modificada por Beek [38] e a equação de Dixon e Cresswell [40].

A equação de Argo-Smith-Beek é expressa por:

$$k_r = \frac{\rho C_p \epsilon v d_p}{Pe_m} + \frac{0,6 h d_p k_s}{2k_s + 0,7 h d_p} + 2\epsilon \sigma d_p T_K^3, \quad Re > 200 \quad (4.13)$$

$$\left(\frac{h}{C_p G}\right) \left(\frac{C_p \mu}{k_g}\right)^{2/3} = 1,95 \left(\frac{d_p G}{\mu}\right)^{-0,81}, \quad (4.14)$$

onde

- $k_r$  = condutividade térmica efetiva radial,  $cal/^{\circ}C.cm.s$ ,
- $\rho$  = densidade,  $gmol/cm^3$ ,
- $C_p$  = capacidade calorífica,  $cal/^{\circ}C.gmol$ ,
- $\epsilon$  = fração de vazios do leito,
- $v$  = velocidade de escoamento,  $cm/s$ ,
- $d_p$  = diâmetro do recheio,  $cm$ ,
- $Pe_m$  = número de Peclet para transferência de massa,  $v.d_p/D_r$ ,
- $k_g$  = condutividade térmica do gás,  $cal/^{\circ}C.cm.s$ ,
- $k_s$  = condutividade térmica do sólido,  $cal/^{\circ}C.cm.s$ ,
- $e$  = emissividade,
- $\sigma$  = constante de Boltzmann,  $cal/K^4.cm^2.s$ ,
- $T_K$  = temperatura,  $K$ .

A equação de Dixon e Cresswell é expressa por:

$$k_r = k_g + k_{rs} \frac{1 + \frac{6k_g}{h_{pf} D_t}}{1 + \frac{(16/3)k_{rs}(1/(h_{fs} d_p) + 0,1/(k_g))}{(1-\epsilon)(D_t/d_p)^2}} \quad , \quad 50 < Re < 500 \quad (4.15)$$

A condutividade radial efetiva do sólido,  $k_{rs}$ , o coeficiente de transferência de calor entre o sólido e o fluido,  $h_{fs}$ , e o coeficiente de transferência de calor entre o fluido e a parede,  $h_{pf}$ , são estimados pelas expressões a seguir [40]:

$$\frac{k_{rs}}{k_g} = \sqrt{(1-\epsilon)} \left( \frac{k_{gs}^0}{k_g} \right) \quad (4.16)$$

$$\frac{k_{gs}^0}{k_g} = \frac{2}{(1-k_g B/k_s)} \left[ \frac{(1-k_g/k_s)B}{(1-k_g B/k_s)^2} \ln \left( \frac{k_s}{Bk_g} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{(1-k_g B/k_s)} \right] \quad (4.17)$$

$$B = 1,4 \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)^{10/9} \quad (4.18)$$

$$\frac{h_{fs} d_p}{k_g} = \frac{0,255}{\epsilon} Pr^{1/3} Re^{2/3} \quad (4.19)$$

$$\frac{h_{pf} d_p}{k_g} = 0,2 Pr^{1/3} Re^{0,6} \quad (4.20)$$

onde

$Re$  = número de Reynolds,  $d_p \cdot v \cdot \rho / \mu$ ,

$Pr$  = número de Prandtl,  $\mu \cdot C_p / k_g$ .

$\mu$  = viscosidade, g/cm.s,

$D_t$  = diâmetro do leito, cm.

## 4.6 Difusividade Molecular

A difusividade molecular de etanol e acetaldeído em ar é calculada pela equação de Fuller et alii [45]:

$$D_{ij} = \frac{0,00143T_K^{1,75}}{PM_{ij}^{1/2} \left[ (\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3} \right]^2}, \quad (4.21)$$

onde

$D_{i,j}$  = coeficiente de difusão binário,  $cm^2/s$ ,

$T_K$  = temperatura, K,

$M_i$  = peso molecular da espécie química i,

$M_j$  = peso molecular da espécie química j,

$M_{ij} = 2[(1/M_i) + (1/M_j)]^{-1}$ ,

$P$  = pressão, bar,

$\sum v_i$  = contribuições de grupo, vide referência [45].

## 4.7 Difusividade Mássica Efetiva Radial

Segundo Beek [38], o número de Peclet para difusão de massa em regime turbulento em leito fixo é aproximadamente igual a 10. Além disso, Carberry e White demonstraram que modelos de reatores de leito fixo pseudo-homogêneos são praticamente insensíveis ao valor desse parâmetro [10]. Desse modo, a difusividade mássica radial foi calculada através da definição do número de Peclet, assumindo-se um valor igual a 10 para esse número adimensional. Assim:

$$D_r = \frac{vd_p}{Pe_m} = \frac{vd_p}{10}, \quad (4.22)$$

onde

$D_r$  = difusividade mássica efetiva radial,  $cm^2/s$ ,  
 $u$  = velocidade de escoamento do fluido,  $cm/s$ ,  
 $d_p$  = diâmetro do recheio,  $cm$ .

#### 4.8 Coeficiente de Transferência de Calor na Parede

Três correlações para estimativa do coeficiente de transferência de calor na parede serão comparadas durante a simulação do reator de leito fixo: correlação de Paterson e Carberry [41], correlação de Dixon e Cresswell [40] e correlação de Yagi e Wakao [37].

A correlação de Paterson e Carberry é definida pela equação a seguir:

$$\frac{h_p d_p}{k_g} = \frac{5.73 \sqrt{2 \frac{k_g}{d_p} Pr} (0.11 Re + 20.64)}{Re^{0.262}}, \quad 35 < Re < 535. \quad (4.23)$$

A correlação de Dixon e Cresswell possui a forma abaixo:

$$\frac{h_p d_p}{k_r} = 3.0 Re^{-0.25}, \quad Re > 40. \quad (4.24)$$

Finalmente, a correlação de Yagi e Wakao é definida por:

$$h_p = 0.18 \frac{k_g}{d_p} (\epsilon Re)^{4/5}, \quad Re > 20. \quad (4.25)$$

onde

$h_p$  = coeficiente de transferência de calor na parede,  
 $cal/^{\circ}C.cm^2.s$ .

$d_p$  = diâmetro do recheio, cm,  
 $k_g$  = condutividade térmica do gás, cal/°C.cm.s,  
 $R_0$  = raio do tubo, cm,  
 $k_r$  = condutividade térmica efetiva radial, cal/°C.cm.s,  
 $Re$  = número de Reynolds,  $d_p \cdot v \cdot \rho / \mu$ ,  
 $Pr$  = número de Prandtl,  $\mu \cdot C_p / k_g$ ,  
 $\epsilon$  = fração de vazios do leito.

#### 4.9 Coeficiente de Transferência de Massa na Parede

O coeficiente de transferência de massa na parede para o modelo do reator tubular de parede, é calculado pela correlação de Yagi e Wakao [37], segundo a expressão abaixo:

$$k_m = \frac{0,2v_s}{Sc^{2/3} Re_s^{1/5}}, \quad (4.26)$$

onde

$v_s$  = velocidade superficial, cm/s,  
 $Sc$  = número de Schmidt,  $\mu / \rho \cdot D_m$ ,  
 $\mu$  = viscosidade, g/cm.s,  
 $\rho$  = densidade, g/cm<sup>3</sup>,  
 $D_m$  = difusividade molecular, cm<sup>2</sup>/s,  
 $Re_s$  = número de Reynolds calculado com a velocidade superficial,  $d_p \cdot \epsilon \cdot v \cdot \rho / \mu$ ,  
 $d_p$  = diâmetro do recheio, cm,  
 $\epsilon$  = fração de vazios do leito.

#### 4.10 Condutividade Térmica dos Sólidos

A condutividade térmica do catalisador de cobre e da tela de aço inox que separa o leito de catalisador do recheio inerte no reator de placas paralelas foram obtidas em [46].

#### 4.11 Propriedades do Catalisador

Foram usadas as propriedades físicas reportadas por Moura [43] para o catalisador de cobre oxidado.

## Capítulo 5

### Reator de Leito Fixo

A maior parte dos processos industriais envolvendo catálise heterogênea é realizada em reatores catalíticos de leito fixo. Em geral, esses reatores consistem em unidades formadas por um grande número de tubos recheados ou leitos catalíticos. Os reatores podem operar de maneira adiabática, com retirada de calor (no caso de reações exotérmicas) ou fornecimento de calor (no caso de reações endotérmicas). Froment [2] apresenta exemplos de diversos tipos de reatores de leito fixo comerciais.

Os modelos matemáticos para reator de leito fixo podem ser classificados, segundo Froment [2], de acordo com a tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Classificação dos modelos de reator de leito fixo

	Pseudo - Homogêneo	Heterogêneo
Unidimensional	Ideal	+ Gradientes interfaciais
	+ Difusão axial	+ Gradientes intraparticulares
Bidimensional	+ Difusão radial	+ Difusão radial

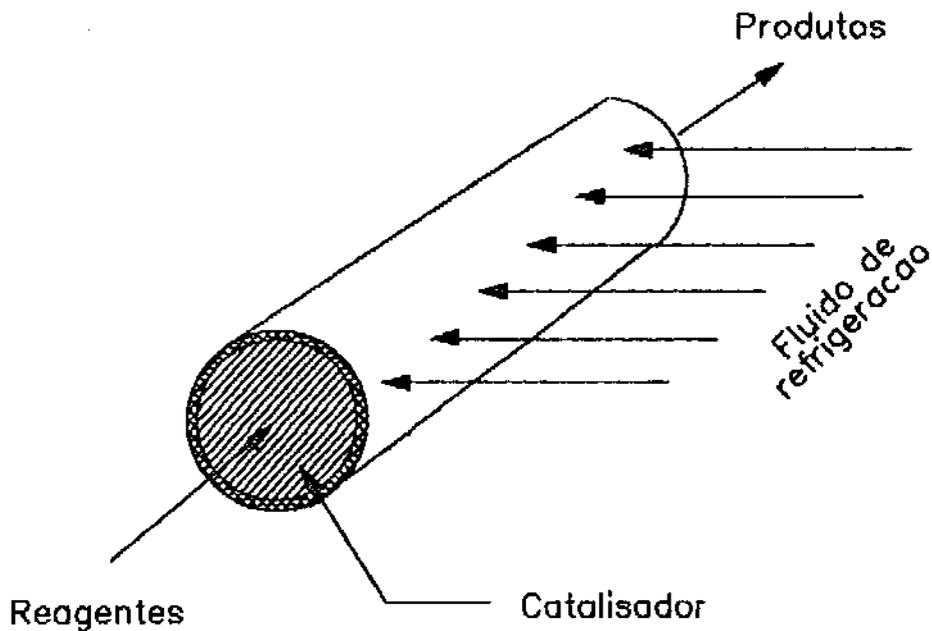


Figura 5.1 - Reator de Leito Fixo

Os modelos pseudo-homogêneos não fazem distinção entre a fase fluida e a fase sólida, contrariamente aos modelos heterogêneos que estabelecem equações distintas para ambas as fases. Os modelos unidimensionais consideram apenas as variações ao longo da direção predominante do escoamento (parâmetros agrupados, segundo a classificação de Himmelblau [47]), enquanto que os bidimensionais levam em conta

variações perpendiculares à essa direção (parâmetros distribuídos, ídem [47]). Não são usados modelos tridimensionais.

Dentro de cada categoria, os modelos são classificados em grau crescente de complexidade. Dessa forma, para modelos pseudo-homogêneos, o modelo unidimensional e ideal leva em consideração apenas as variações ao longo da direção predominante de escoamento em regime empistonado. O modelo pode ter sua complexidade aumentada incluindo-se efeitos de dispersão axial e posteriormente de difusão radial, quando passa a ser considerado bidimensional. Os modelos heterogêneos seguem a mesma escala de complexidade, com adição de equações para a fase sólida.

O reator que será modelado a seguir consiste na unidade básica de um reator industrial de leito fixo de fluxo axial, ou seja, um único tubo recheado com catalisador de cobre oxidado. O reator tem operação não-adiabática e não-isotérmica e o calor liberado na reação é retirado por um fluido de refrigeração à temperatura constante. Uma vez que a maior resistência à transferência de calor entre o reator e o fluido de refrigeração é o coeficiente de transferência de calor na parede no lado do leito catalítico, as demais resistências não serão consideradas. A perda de carga no reator é suposta desprezível.

Utilizando a classificação proposta na tabela 5.1, o modelo utilizado será pseudo-homogêneo e bidimensional mas os efeitos de dispersão axial serão desprezados. Os seguintes fatores determinaram a escolha desse modelo:

- \* Pseudo-homogêneo: O catalisador de cobre oxidado não é poroso e portanto não existem gradientes internos de concentração e, devido à alta condutividade térmica do cobre, perfis internos de temperatura no catalisador não são esperados;

- \* Bidimensional: A reação de oxidação de etanol à acetaldeído é muito exotérmica e o reator de leito fixo tem más propriedades de condução radial de calor o que propicia a existência de perfis radiais significativos;
- \* Dispersão axial desprezível: A análise do reator será realizada em regime turbulento ( $Re > 100$ ).

## 5.1 Modelagem Matemática

A formulação do modelo matemático escolhido para a representação da reação de oxidação de etanol à acetaldeído em reator de leito fixo foi baseada nas equações fenomenológicas de conservação de massa e energia em sua forma mais genérica [48], utilizando-se coeficientes efetivos de transferência de calor e de massa [3].

A variação da temperatura de um fluido escoando em regime laminar com reação química pode ser expressa pela equação:

$$\rho C_v \frac{DT'}{Dt} = -(\nabla \cdot \vec{q}) - T' \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \rho (\nabla \cdot \vec{v}) - (\tau : \nabla \vec{v}) + Q, \quad (5.1)$$

onde

$\rho$  = densidade do fluido,

$C_v$  = capacidade calorífica a volume constante,

$T'$  = temperatura,

$t$  = tempo,

$\vec{q}$  = fluxo de energia,

$P$  = pressão,

$\vec{v}$  = vetor de velocidades,

$\tau$  = tensor tensão,

$Q$  = termo de liberação ou de consumo de calor.

As seguintes simplificações [10] serão associadas à equação acima:

- \* As variações angulares são desprezíveis;
- \* Apenas o componente axial da velocidade é significativo;
- \* A dissipação viscosa é desprezível;
- \* O fluido é newtoniano;

- \* A condutividade térmica, a viscosidade e a densidade são constantes;
- \* A condução axial é desprezível;
- \* Estado estacionário.

Sob essas condições, substituindo-se a condutividade térmica molecular pela condutividade térmica efetiva radial e incluindo-se o efeito da porosidade do leito catalítico, a equação da conservação da energia assume a seguinte forma simplificada:

$$\epsilon v \frac{\partial T'}{\partial Z} - \lambda_r \left( \frac{\partial^2 T'}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T'}{\partial R} \right) = \frac{(1-\epsilon)Q}{\rho C_p}, \quad (5.2)$$

onde

- $\epsilon$  = fração de vazios do leito,
- $Z$  = coordenada axial, cm,
- $v$  = velocidade axial de escoamento, cm/s,
- $R$  = coordenada radial, cm,
- $C_p$  = capacidade calorífica a pressão constante, cal/gmol.°C,
- $Q$  = termo de geração/consumo de calor, cal/cm<sup>3</sup>.s,
- $T'$  = temperatura, °C,
- $\lambda_r$  = difusividade térmica efetiva radial,  $k_r/\rho C_p$ , cm<sup>2</sup>/s.

A equação (5.2) está submetida às seguintes condições iniciais e de contorno:

$$T'(R,0) = T'_0 \quad (5.3.a)$$

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial R} \right|_{0,Z} = 0 \quad (5.3.b)$$

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial R} \right|_{R_0, z} = \frac{h_p}{k_r} (T'_p - T'), \quad (5.3.c)$$

onde

$T'_0$  = temperatura de entrada do reator, °C,

$R_0$  = raio do reator, cm,

$h_p$  = coeficiente de transferência de calor na parede, cal/°C.cm<sup>2</sup>.s,

$T'_p$  = temperatura do fluido de refrigeração, °C,

$k_r$  = condutividade térmica efetiva radial, cal/°C.cm.s.

A equação (5.2) pode ser adimensionalizada através da seguinte mudança de variáveis:

$$T = \frac{T'}{T'_0}, \quad r = \frac{R}{d_p}, \quad z = \frac{Z}{d_p}, \quad (5.4)$$

onde

$d_p$  = diâmetro do catalisador, cm.

Substituindo-se as equações (5.4) em (5.2) obtém-se a expressão adimensionalizada da equação da conservação da energia para o modelo em estudo:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{1}{Pe_h} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{(1-\epsilon)Qd_p}{\rho C_p v_s T'_0}, \quad (5.5)$$

onde  $v_s$  é a velocidade superficial e  $Pe_h$  é o número de Peclet para transferência de calor, definido por:

$$Pe_h = \frac{\epsilon v d_p}{\lambda_r}, \quad (5.6)$$

Analogamente, as condições iniciais e de contorno são alteradas para as formas adimensionais abaixo:

$$T(r,0) = 1 \quad (5.7.a)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{0,z} = 0 \quad (5.7.b)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{R_0/d_p, z} = \frac{h_p d_p}{k_r} (T_p - T). \quad (5.7.c)$$

Considerando-se o esquema reacional apresentado anteriormente para a reação de oxidação de etanol à acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado, o termo de geração das equações (5.2) e (5.5) é descrito pela expressão:

$$Q = \phi \mathfrak{R}(-\Delta H_1) + (1 - \phi) \mathfrak{R}(-\Delta H_2). \quad (5.8)$$

Substituindo-se a expressão acima na equação (5.5) obtém-se a forma final da equação da conservação da energia para o modelo:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{1}{Pe_h} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = (1 - \epsilon) \frac{\mathfrak{R}[\phi(-\Delta H_1) + (1 - \phi)(-\Delta H_2)] d_p}{\rho C_p \nu_s T_0}. \quad (5.9)$$

$$\mathfrak{R} = \frac{\text{area do catalisador}}{\text{volume do catalisador}} \mathfrak{R}' = \frac{4l_p + 2d_p}{d_p l_p} \mathfrak{R}' = \frac{6}{d_p} \mathfrak{R}'$$

onde

$\mathfrak{R}$  = taxa global de reação,  $gmol/cm^3.s$ ,

$\Delta H_1$  = calor de oxidação de etanol à acetaldeído, cal/gmol,

$\Delta H_2$  = calor de combustão de etanol, cal/gmol,

$\phi$  = rendimento instantâneo da reação.

$d_p$  = diâmetro do catalisador, igual a altura do catalisador,  $l_p$ , em todos os casos estudados.

A equação da conservação da massa para a espécie química j escoando em regime laminar pode ser expressa por [3,48]:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \nabla \cdot (C_j \vec{v}) + \nabla \cdot \vec{J}_j = R_j, \quad (5.10)$$

$$\vec{J}_j = -\rho \vec{D} \nabla \left( \frac{C_j}{\rho} \right), \quad (5.11)$$

onde

$C_j$  = concentração da espécie química j,

$t$  = tempo,

$\vec{v}$  = vetor de velocidades,

$R_j$  = taxa de consumo ou formação da espécie química j,

$\rho$  = densidade do fluido,

$\vec{D}$  = vetor de difusividades mássicas.

As seguintes hipóteses [10] serão associadas à equação (5.10):

- \* As variações angulares são desprezíveis;
- \* Apenas o componente axial da velocidade é significativo;
- \* A densidade e a difusividade mássica são constantes;
- \* A difusividade axial é desprezível;
- \* Estado estacionário.

Impostas as simplificações acima, substituindo-se a difusividade molecular pela difusividade efetiva radial e incluindo-se o efeito da porosidade do leito catalítico, a equação (5.10) reduz-se à:

$$\epsilon v \frac{\partial C_j}{\partial Z} - D_r \left( \frac{\partial^2 C_j}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_j}{\partial R} \right) = (1 - \epsilon) R_j, \quad (5.12)$$

onde

$D_r$  = difusividade mássica efetiva radial,  $cm^2/s$ ,

$Z$  = coordenada axial,  $cm$ ,

$R$  = coordenada radial,  $cm$ ,

$\epsilon$  = fração de vazios do leito.

A equação (5.12) está submetida às seguintes condições iniciais e de contorno:

$$C_j(R, 0) = C_{j_0} \quad (5.13.a)$$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial R} \right|_{0,Z} = 0 \quad (5.13.b)$$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial R} \right|_{R_0,Z} = 0. \quad (5.13.c)$$

onde

$C_{j_0}$  = concentração da espécie química  $j$  na entrada do reator,  $gmol/cm^3$ ,

$R_0$  = raio do reator,  $cm$ .

A equação (5.12) pode ser adimensionalizada através das seguintes mudanças de variáveis:

$$c_j = \frac{C_j}{C_{j_0}}, \quad r = \frac{R}{d_p}, \quad z = \frac{Z}{d_p}, \quad (5.14)$$

onde

$C_{et_0}$  = concentração de etanol na entrada do reator,  
 $gmol/cm^3$ ,

$d_p$  = diâmetro do catalisador, cm.

Substituindo (5.14) em (5.12) obtém-se a forma adimensionalizada da equação da conservação da massa para o modelo estudado:

$$\frac{\partial c_j}{\partial z} - \frac{1}{Pe_m} \left( \frac{\partial^2 c_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) = (1 - \epsilon) \frac{d_p R_j}{v_s C_{j_0}} \quad (5.15)$$

onde  $Pe_m$  é o número de Peclet para transferência de massa, definido por:

$$Pe_m = \frac{\epsilon v d_p}{D_r} \quad (5.16)$$

Do mesmo modo, as condições iniciais e de contorno são alteradas para:

$$c_{et}(r, 0) = 1 \quad , \quad c_{ac}(r, 0) = 0 \quad (5.17.a)$$

$$\left. \frac{\partial c_j}{\partial r} \right|_{0,x} = 0 \quad (5.17.b)$$

$$\left. \frac{\partial c_j}{\partial r} \right|_{R_0/d_p, x} = 0 \quad (5.17.c)$$

Os termos de reação das equações acima são expressos para etanol e acetaldeído de acordo com as expressões:

$$R_{et} = -X \quad (5.18)$$

$$R_{ac} = \phi X \quad (5.19)$$

Substituindo-se as expressões acima na equação (5.15) obtém-se as formas finais da equação da conservação da massa para etanol e acetaldeído do modelo estudado:

$$\frac{\partial c_{et}}{\partial z} - \frac{1}{Pe_m} \left( \frac{\partial^2 c_{et}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{et}}{\partial r} \right) = -(1-\epsilon) \frac{\mathcal{R}d_p}{v_s C_{et_0}} \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial c_{ac}}{\partial z} - \frac{1}{Pe_m} \left( \frac{\partial^2 c_{ac}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_{ac}}{\partial r} \right) = (1-\epsilon) \frac{\phi \mathcal{R}d_p}{v_s C_{et_0}}. \quad (5.21)$$

## 5.2 Discretização com Diferenças Finitas

As seguintes expressões foram utilizadas para a discretização das equações diferenciais parciais (5.9), (5.20) e (5.21) em diferenças finitas [7,49]:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{\Phi_j^{i+1} - \Phi_j^i}{\Delta z} \quad (5.22)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = (1-\theta) \left( \frac{\Phi_{j+1}^i - \Phi_{j-1}^i}{2\Delta r} \right) + \theta \left( \frac{\Phi_{j+1}^{i+1} - \Phi_{j-1}^{i+1}}{2\Delta r} \right) \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} = (1-\theta) \left( \frac{\Phi_{j+1}^i - 2\Phi_j^i + \Phi_{j-1}^i}{(\Delta r)^2} \right) + \theta \left( \frac{\Phi_{j+1}^{i+1} - 2\Phi_j^{i+1} + \Phi_{j-1}^{i+1}}{(\Delta r)^2} \right), \quad (5.24)$$

onde

$$\Phi = \Phi(z, r)$$

$$\theta = \begin{cases} 0 & \Rightarrow \text{método explícito} \\ 0,5 & \Rightarrow \text{Crank-Nicolson} \\ 1 & \Rightarrow \text{método implícito,} \end{cases}$$

e o superescrito i indica a posição no eixo z e o subscrito j a posição no eixo r.

Durante a discretização as equações (5.9), (5.20) e (5.21) serão representadas na forma genérica abaixo:

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial z} - \frac{1}{Pe_k} \left( \frac{\partial^2 \Phi_k}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_k}{\partial r} \right) = (1-\epsilon) \mathcal{R} \chi_k \psi_k, \quad (5.25)$$

onde

$$\Phi_1 = T \quad , \quad \Phi_2 = C_{st} \quad , \quad \Phi_3 = C_{ac} \quad (5.26)$$

$$Pe_1 = Pe_h \quad , \quad Pe_2 = Pe_3 = Pe_m \quad (5.27)$$

$$\chi_1 = \phi(-\Delta H_1) + (1-\phi)(-\Delta H_2) \quad , \quad \chi_2 = -1 \quad , \quad \chi_3 = \phi \quad (5.28)$$

$$\psi_1 = \frac{d_p}{\rho C_p v_s T_0} \quad , \quad \psi_2 = \psi_3 = \frac{d_p}{v_s C_{st_0}} \quad (5.29)$$

Analogamente, as condições de contorno podem ser expressas pelas seguintes expressões genéricas:

$$\left. \frac{\partial \Phi_k}{\partial r} \right|_{0,x} = 0 \quad , \quad k=1,2,3 \quad (5.30)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_k}{\partial r} \right|_{R_0/d_p,x} = \frac{h_p d_p}{k_r} (\Phi_{k_p} - \Phi_k) \quad , \quad k=1 \quad (5.31)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_k}{\partial r} \right|_{\frac{r}{d_p},x} = 0 \quad , \quad k=2,3.$$

Discretizando-se a equação (5.25) em diferenças finitas, obtém-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_{j,k}^{i+1} - \Phi_{j,k}^i}{\Delta z} = & (1-\theta) \left\{ \frac{1}{Pe_k} \left[ \frac{\Phi_{j+1,k}^i - 2\Phi_{j,k}^i + \Phi_{j-1,k}^i}{(\Delta r)^2} + \frac{1}{j\Delta r} \frac{\Phi_{j+1,k}^i - \Phi_{j-1,k}^i}{2\Delta r} \right] \right\} + \\ & \theta \left\{ \frac{1}{Pe_k} \left[ \frac{\Phi_{j+1,k}^{i+1} - 2\Phi_{j,k}^{i+1} + \Phi_{j-1,k}^{i+1}}{(\Delta r)^2} + \frac{1}{j\Delta r} \frac{\Phi_{j+1,k}^{i+1} - \Phi_{j-1,k}^{i+1}}{2\Delta r} \right] \right\} + \\ & \mathfrak{R}_j^{i+1} \chi_k^{i+1} \psi_k. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Rearranjando a equação acima para uma forma mais conveniente, obtém-se a forma final da equação discretizada do modelo:

$$\alpha_k \left( \frac{1}{2j} + 1 \right) \Phi_{j+1,k}^{i+1} - (2\alpha_k + 1) \Phi_{j,k}^{i+1} + \alpha_k \left( 1 - \frac{1}{2j} \right) \Phi_{j-1,k}^{i+1} + \Delta z \mathfrak{X}_j^{i+1} \chi_k^{i+1} \psi_k = \\ -\beta_k \left( \frac{1}{2j} + 1 \right) \Phi_{j+1,k}^i + (2\beta_k - 1) \Phi_{j,k}^i + \beta_k \left( \frac{1}{2j} - 1 \right) \Phi_{j-1,k}^i \quad (5.33)$$

onde

$$\alpha_k = \frac{\theta \Delta z}{Pe_k (\Delta r)^2} \quad (5.34)$$

$$\beta_k = \frac{1 - \theta \Delta z}{Pe_k (\Delta r)^2} \quad (5.35)$$

A condição de contorno no centro do reator, equação (5.30), é incluída através do desenvolvimento de  $\Phi_k$  em série de Taylor ao redor do ponto  $(z, 0)$ :

$$\Phi_{1,k}^i = \Phi_{0,k}^i + \Delta r \left. \frac{\partial \Phi_{0,k}^i}{\partial r} \right|_{r=0} + \frac{(\Delta r)^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \Phi_{0,k}^i}{\partial r^2} \right|_{r=0} \quad (5.36)$$

Substituindo-se a condição de contorno (5.30) em (5.36) obtém-se a expressão da segunda derivada no centro do reator:

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi_{0,k}^i}{\partial r^2} \right|_{r=0} = \frac{2}{(\Delta r)^2} (\Phi_{1,k}^i - \Phi_{0,k}^i) \quad (5.37)$$

Substituindo-se as equações (5.30) e (5.37) em (5.25) e representando o gradiente axial pela equação (5.22), obtém-se a equação discretizada para o centro do reator:

$$2\alpha_k \Phi_{1,k}^{i+1} - (2\alpha_k + 1)\Phi_{0,k}^{i+1} + \Delta z \mathfrak{X}_0^{i+1} \chi_{0,k}^{i+1} \psi_k = -2\beta_k \Phi_{1,k}^i + (2\beta_k - 1)\Phi_{0,k}^i. \quad (5.38)$$

A condição de contorno na parede do reator (5.31) é introduzida de uma maneira similar, desenvolvendo  $\Phi$  em série de Taylor em torno do ponto (i,n):

$$\Phi_{n-1,k}^i = \Phi_{n,k}^i - \Delta r \left. \frac{\partial \Phi_{n,k}^i}{\partial r} \right|_{r=R/d_p} + \frac{(\Delta r)^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \Phi_{n,k}^i}{\partial r^2} \right|_{r=R/d_p}. \quad (5.39)$$

Através de um procedimento análogo ao realizado para a equação (5.36), obtém-se as expressões para a parede do reator:

$$\begin{aligned} & - \left\{ \alpha_k \left[ 2 + \Delta r \gamma \left( 2 + \frac{1}{n} \right) \right] + 1 \right\} \Phi_{n,k}^{i+1} + 2\alpha_k \Phi_{n-1,k}^{i+1} + \Delta z \mathfrak{X}_n^{i+1} \chi_{n,k}^{i+1} \psi_k = \\ & \left\{ \beta_k \left[ 2 + \Delta r \gamma \left( 2 + \frac{1}{n} \right) \right] - 1 \right\} \Phi_{n,k}^i - 2\beta_k \Phi_{n-1,k}^i - \\ & (\alpha_k + \beta_k) \left( 2 + \frac{1}{n} \right) \Delta r \gamma T_p, \quad k=1 \end{aligned} \quad (5.40)$$

$$\begin{aligned} & -(1 + 2\alpha_k) \Phi_{n,k}^{i+1} + 2\alpha_k \Phi_{n-1,k}^{i+1} + \Delta z \mathfrak{X}_n^{i+1} \chi_{n,k}^{i+1} \psi_k = \\ & (2\beta_k - 1) \Phi_{n,k}^i - 2\beta_{n-1,k}^i, \quad k=2,3. \end{aligned} \quad (5.41)$$

onde

$$\gamma = \frac{h_p d_p}{k_r}. \quad (5.42)$$

O sistema formado pelas equações (5.33), (5.38), (5.40) e (5.41) representa os perfis discretizados de temperatura,

concentração de etanol e acetaldeído dentro do reator. Esse sistema pode ser convenientemente representado em forma matricial pela equação a seguir:

$$[A]_{n \times n} \{\Phi\}_{n \times 1} + \{G\}_{n \times 1} = \{C\}_{n \times 1}, \quad (5.43)$$

onde

$$\begin{aligned} A_{1,1} &= -(2\alpha_k + 1) \\ A_{1,2} &= 2\alpha_k \\ A_{l,l-1} &= \alpha_k \left(1 - \frac{1}{2j}\right) \\ A_{l,l} &= -(1 + 2\alpha_k) \\ A_{l,l+1} &= \alpha_k \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \\ A_{n,n-1} &= 2\alpha_k \\ A_{n,n} &= -\alpha_k \left[2 + \Delta r \gamma \left(2 + \frac{1}{n}\right)\right] - 1, \quad k=1 \\ A_{n,n} &= -1 - 2\alpha_k, \quad k=2,3 \\ A_{l,c} &= 0 \quad \text{se } c \leq l+2 \quad \text{ou} \quad c \geq l+2 \end{aligned} \quad (5.44)$$

$$C_1 = -2\beta_k \Phi_{1,k}^i + (2\beta_k - 1)\Phi_{0,k}^i$$

$$C_i = -\beta_k \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \Phi_{i+1,k}^i - (1 - 2\beta_k) \Phi_{i,k}^i + \beta_k \left(\frac{1}{2j} - 1\right) \Phi_{i-1,k}^i$$

$$C_n = \left\{ \beta_k \left[ 2 + \Delta r \gamma \left( 2 + \frac{1}{n} \right) \right] - 1 \right\} \Phi_{n,k}^i - 2\beta_k \Phi_{n-1,k}^i - \quad (5.45)$$

$$(\alpha_k + \beta_k) \left( 2 + \frac{1}{n} \right) \Delta r \gamma T_p, \quad k=1$$

$$C_n = (2\beta_n - 1)\Phi_{n,k}^i - 2\beta_k \Phi_{n-1,k}^i, \quad k=2,3$$

$$G_i = \Delta z \mathfrak{X}_i^{i+1} \chi_{i,k}^{i+1} \psi_k. \quad (5.46)$$

Na equação acima, [A] é a matriz tridiagonal de coeficientes do sistema discretizado, {Φ} representa o vetor de variáveis, {G} engloba os termos de geração e {C} é o vetor de constantes.

### 5.3 Discretização com Elementos Finitos

As equações de conservação de massa e energia para o modelo de reator de leito fixo, representadas genericamente pela expressão (5.25), serão discretizadas em elementos finitos lineares utilizando-se o método dos resíduos ponderados e o critério de Galerkin [7,50].

Para aplicação do critério de Galerkin é conveniente expressar a equação (5.25) na forma abaixo:

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial z} - \frac{1}{Pe_k} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Phi_k}{\partial r} \right) + G(\Phi), \quad (5.47)$$

onde  $G(\Phi)$  representa a função de geração.

Os seguintes critérios serão usados para a discretização da equação (5.47):

- \* Os gradientes radiais serão discretizados em elementos finitos lineares;
- \* Os gradientes axiais serão calculados pelo método das diferenças finitas e serão considerados constantes em cada elemento radial.

Desse modo, a função  $\Phi_k$  é aproximada em cada elemento radial pela expressão:

$$\Phi^k = \sum_{i=1}^2 N_i(r) \Phi_i(z) = [N] \{\Phi\}, \quad (5.48)$$

onde  $N_i(r)$  são funções de interpolação linear [50] dadas por:

$$N_i = \frac{r - r_i}{r_j - r_i}, \quad N_j = \frac{r_j - r}{r_j - r_i}, \quad (5.49)$$

Aplicando-se o critério de Galerkin à equação (5.47) obtém-se, em cada elemento:

$$\int_{r_i}^{r_j} N_i \left[ \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial z} - \frac{1}{Pe_k} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial r} \right) - G^*(\Phi_k) \right] 2\pi r dr = 0. \quad (5.50)$$

Utilizando-se integração por partes, pode-se fazer:

$$\int_{r_i}^{r_j} N_i \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial r} \right) dr = N_i r \left. \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial r} \right|_{r_i}^{r_j} - \int_{r_i}^{r_j} \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial r} \frac{\partial N_i}{\partial r} r dr. \quad (5.51)$$

O primeiro termo do segundo membro só é diferente de zero em  $r = R/d_p$  para  $\Phi_k =$  temperatura. Nesse ponto:

$$N_i r \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial r} = N_i \frac{R}{d_p} \gamma (T_p - T_i). \quad (5.52)$$

Substituindo-se (5.51) e (5.52) em (5.50) e rearranjando os termos, obtém-se:

$$\int_{r_i}^{r_j} N_i G_i^* r dr - \int_{r_i}^{r_j} N_i r \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial z} dr = \frac{1}{Pe_k} \left[ \int_{r_i}^{r_j} \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial r} \frac{\partial N_i}{\partial r} r dr - N_i \frac{R}{d_p} \gamma (T_p - T) \right]. \quad (5.53)$$

(A)                      (B)                      (C)                      (D)

A função geração  $G(\Phi_k)$  é discretizada em cada elemento pela expressão:

$$G^a = \sum_{i=1}^2 N_i(r) G_i(z). \quad (5.54)$$

Assim, o termo (A) da equação (5.53) torna-se:

$$(A) = \int_{r_1}^{r_2} N_i(r) N_j(r) G_i(z) r dr. \quad (5.55)$$

Substituindo-se as equações (5.49) e integrando-se a expressão acima, obtém-se:

$$(A) = G_i(z) f(r), \quad (5.56)$$

onde

$$\begin{aligned} f(r) &= \frac{r_2^4 - 6r_1^2 r_2^2 + 8r_1^3 r_2 - 3r_1^4}{12(r_2 - r_1)^2} & \text{se } i=j=1 \\ f(r) &= \frac{3r_2^4 - 8r_2^3 r_1 + 6r_2^2 r_1^2 - r_1^4}{12(r_2 - r_1)^2} & \text{se } i=j=2 \\ f(r) &= \frac{r_2^4 - r_1^4 + 2r_1^3 r_2 - 2r_1 r_2^3}{12(r_2 - r_1)^2} & \text{se } i \neq j. \end{aligned} \quad (5.57)$$

Discretizando-se a variável genérica  $\Phi_k$  através da equação (5.48) tem-se que:

$$\frac{\partial \Phi_{i,k}}{\partial z} = N_i \frac{\partial \Phi_{i,k}^0}{\partial z}. \quad (5.58)$$

Substituindo-se as equações (5.48) e (5.58) no termo (B) da equação (5.53) obtém-se:

$$(B) = \int_{r_i}^{r_j} N_i N_j \frac{\partial \Phi_{i,k}}{\partial z} r dr = \Delta(\Phi)_k \int_{r_i}^{r_j} N_i N_j r dr, \quad (5.59)$$

onde  $\Delta(\Phi)_k$  é o valor da derivada de  $\Phi_k$  em relação à  $z$  em diferenças finitas, ou seja:

$$\Delta(\Phi)_k = \frac{\Phi_{i,k}^{x+\Delta z} - \Phi_{i,k}^x}{\Delta z}. \quad (5.60)$$

Integrando-se (5.59) chega-se à expressão:

$$(B) = \Delta(\Phi)_k f(r), \quad (5.61)$$

onde  $f(r)$  são dadas pelas equações (5.57).

Para o desenvolvimento do termo (C) da equação (5.53) observa-se que:

$$\frac{\partial \Phi_k^x}{\partial r} = \frac{\partial N_i}{\partial r} \Phi_{i,k}^x, \quad (5.62)$$

e que:

$$\frac{\partial N_i}{\partial r} = \frac{1}{r_j - r_i}, \quad \frac{\partial N_j}{\partial r} = -\frac{1}{r_j - r_i}. \quad (5.63)$$

Substituindo-se as expressões (5.62) e (5.63) na definição do termo (C) e integrando-se a expressão resultante, obtém-se:

$$(C) = \Phi_{i,k} g(r), \quad (5.64)$$

onde

$$g(r) = \frac{r_2 + r_1}{2(r_2 - r_1)} \quad \text{se } i = j$$

$$g(r) = -\frac{r_2 + r_1}{2(r_2 - r_1)} \quad \text{se } i \neq j. \quad (5.65)$$

Como o termo (D) é não nulo apenas para a equação da energia em  $r = R/d_p$ , tem-se que:

$$(D) = r_2 \gamma (T_p - T_2). \quad (5.66)$$

Substituindo-se as expressões (5.56), (5.61), (5.64) e (5.66) na equação (5.53) chega-se à:

$$G_i(z) f(r) - \Delta(\Phi)_k f(r) = \frac{1}{Pe_k} [\Phi_{i,k} g(r) - r_2 \gamma (T_p - T_2)]. \quad (5.67)$$

A equação acima é mais convenientemente expressa na seguinte forma matricial:

$$-\begin{bmatrix} B_{1,1} & B_{1,2} \\ B_{2,1} & B_{2,2} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Delta(\Phi)_{1,k} \\ \Delta(\Phi)_{2,k} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{1,1} & B_{1,2} \\ B_{2,1} & B_{2,2} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} G_{1,k} \\ G_{2,k} \end{Bmatrix} =$$

$$\frac{1}{2Pe_k} \frac{r_2 + r_1}{r_2 - r_1} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Phi_{1,k} \\ \Phi_{2,k} \end{Bmatrix} - \frac{r_2}{Pe_k} \gamma (T_p - T_2) \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \end{Bmatrix}. \quad (5.68)$$

Substituindo-se a definição de  $\Delta(\Phi)_k$  em (5.68) e rearranjando a equação resultante, obtém-se a forma final das equações da conservação da massa e energia em cada elemento:

$$[A]_{2,2} \{\Phi_k\}_{2,1} - [B]_{2,2} \{G_k\}_{2,1} = \{C\}_{2,1} + \{D\}_{2,1}. \quad (5.69)$$

onde

$$B_{1,1} = \frac{r_2^4 + 8r_1^3 r_2 - 6r_1^2 r_2^2 - 3r_1^4}{12(r_2 - r_1)^2}$$

$$B_{2,2} = \frac{3r_2^4 - 8r_2^3 r_1 + 6r_1^2 r_2^2 - r_1^4}{12(r_2 - r_1)^2} \quad (5.70)$$

$$B_{1,2} = B_{2,1} = \frac{r_2^4 - 2r_1 r_2^3 + 2r_1^3 r_2 - r_1^4}{12(r_2 - r_1)^2}$$

$$A_{i,j} = \frac{B_{i,j}}{\Delta z} + (-1)^{i+j} \left[ \frac{r_2 + r_1}{2Pe_k(r_2 - r_1)} \right], \quad i, j = 1, 2 \quad (5.71)$$

$$C_i = \sum_{k=1}^2 \frac{B_{i,j}}{\Delta z} \Phi_{i,k}, \quad j = 1, 2 \quad (6.72)$$

$$D_i = 0 \quad \forall \Phi_k \neq T \wedge i \neq n$$

$$D_2 = \frac{r_1}{Pe_k} \gamma(\Phi_{k,p} - \Phi_{2,k}) \quad \text{se } \Phi_k = T \wedge i = n. \quad (5.73)$$

As equações elementares devem ser agrupadas para a obtenção das equações globais do sistema discretizado. O procedimento para agrupamento das matrizes elementares é apresentado por Huebner [50] e consiste nas seguintes etapas:

1. Definir matrizes nulas  $n \times n$  e  $n \times 1$ ;
2. Transformar as coordenadas locais das equações discretizadas em coordenadas globais;
3. Transformar as coordenadas locais das matrizes elementares em coordenadas globais;

4. Inserir os elementos das matrizes elementares em suas posições equivalentes na matriz global. Toda vez que um termo for inserido em uma posição que já contenha outro elemento, ambos devem ser somados;

5. Retornar ao item 2 até que todos os elementos tenham sido introduzidos na matriz global.

Utilizando esse procedimento, as equações globais para 3 elementos assumem a forma abaixo:

$$\begin{pmatrix} a_{1,1}^1 & a_{1,2}^1 & 0 & 0 \\ a_{2,1}^1 & a_{2,2}^1 + a_{1,1}^2 & a_{1,2}^2 & 0 \\ 0 & a_{2,1}^2 & a_{2,2}^2 + a_{1,1}^3 & a_{1,2}^3 \\ 0 & 0 & a_{2,1}^3 & a_{2,2}^3 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \Phi_1^1 \\ \Phi_2^1 + \Phi_1^2 \\ \Phi_2^2 + \Phi_1^3 \\ \Phi_2^3 \end{Bmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} b_{1,1}^1 & b_{1,2}^1 & 0 & 0 \\ b_{2,1}^1 & b_{2,2}^1 + b_{1,1}^2 & b_{1,2}^2 & 0 \\ 0 & b_{2,1}^2 & b_{2,2}^2 + b_{1,1}^3 & b_{1,2}^3 \\ 0 & 0 & b_{2,1}^3 & b_{2,2}^3 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} G_1^1 \\ G_2^1 + G_1^2 \\ G_2^2 + G_1^3 \\ G_2^3 \end{Bmatrix} =$$

$$\begin{Bmatrix} C_1^1 \\ C_2^1 + C_1^2 \\ C_2^2 + C_1^3 \\ C_2^3 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} D_1^1 \\ D_2^1 + D_1^2 \\ D_2^2 + D_1^3 \\ D_2^3 \end{Bmatrix}$$

Na equação acima, as coordenadas elementares foram mantidas para ilustrar melhor o processo de obtenção das matrizes globais e os superescritos indicam o número do elemento que forneceu o termo.

## 5.4 Resolução do Modelo Discretizado

O sistema de equações algébricas não-lineares resultante da discretização das equações da conservação da massa e da energia para o modelo de reator de leito fixo deve ser resolvido numericamente para obtenção dos perfis de temperatura e de concentração de produtos e reagentes.

Três alternativas foram testadas para a solução dessas equações e os resultados obtidos foram comparados quanto ao tempo de execução e à precisão dos resultados: método de Newton-Raphson [49], método de Gauss-Seidel [49] e método de Newton-Raphson combinado com o de Gauss-Seidel.

Na primeira alternativa, o sistema de equações discretizadas é resolvido simultaneamente, em uma dada posição axial, para todos os pontos radiais, através do método de Newton-Raphson. Quando a convergência é alcançada, a variável axial é incrementada e o processo é repetido até a saída do reator.

O algoritmo básico é o seguinte:

1. Incrementar a variável axial;
2. Utilizar como estimativa dos perfis radiais para essa posição axial os valores obtidos para a posição axial imediatamente anterior;
3. Calcular o jacobiano do sistema usando as estimativas das raízes;
4. Calcular o valor das funções usando as estimativas das raízes;
5. Calcular as novas estimativas das raízes usando a equação (5.74);

6. Calcular as diferenças entre os valores estimados anteriormente para as raízes e os atuais;
7. Se essas diferenças forem maiores que a tolerância estabelecida, retornar ao passo 3;
8. Se o fim do reator não tiver sido alcançado, retornar ao passo 1;
9. Fim do programa.

O método de Newton-Raphson é definido para um sistema de equações algébricas não-lineares por:

$$\vec{x}^{(k)} = \vec{x}^{(k-1)} - J(\vec{x})^{-1} F(\vec{x}), \quad (5.74)$$

onde  $k$  representa o número de iterações,  $F(\vec{x})$  é um vetor que contém o valor das funções nos pontos  $\vec{x}^{(k-1)}$  e  $J(\vec{x})$  é o jacobiano do sistema, definido por:

$$J(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(\vec{x})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n(\vec{x})}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n(\vec{x})}{\partial x_n} \end{pmatrix}. \quad (5.75)$$

No segundo procedimento testado, método de Gauss-Seidel, as etapas de cálculo são essencialmente as mesmas realizadas no método de Newton-Raphson, porém o jacobiano não precisa ser calculado. O método de Gauss-Seidel é definido pela expressão abaixo:

$$x_i^{(k)} = f_i(x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_{i-1}^{(k)}, x_i^{(k-1)}, \dots, x_n^{(k-1)}), \quad (5.76)$$

No último algoritmo, o sistema é resolvido em duas etapas distintas. Inicialmente o método de Newton-Raphson é usado para resolver o sistema em cada ponto nodal de uma determinada posição axial, mantendo-se fixos os valores dos demais pontos. O processo é repetido para todos os pontos de uma mesma posição axial até que a convergência seja alcançada simultaneamente em todas elas; só então a variável axial é incrementada e o processo repetido para a nova posição.

O algoritmo básico é o seguinte:

1. Incrementar a variável axial;
2. Utilizar como estimativa dos perfis radiais para essa posição axial os valores obtidos para a posição axial imediatamente anterior;
3. Iniciar a resolução a partir do centro do reator;
4. Utilizar como estimativa das variáveis no ponto nodal os valores obtidos na iteração anterior;
5. Calcular o jacobiano do sistema pontual usando as estimativas das raízes;
6. Calcular o valor das funções no ponto nodal atual usando as estimativas das raízes;
7. Calcular as novas estimativas das raízes no ponto nodal atual usando a equação (5.74);
8. Calcular as diferenças entre os valores anteriores e os atuais estimados para as raízes no ponto nodal atual;
9. Se essas diferenças forem maiores que a tolerância estabelecida, retornar ao passo 4;

10. Se o ponto nodal atual não estiver localizado na parede do reator, incrementar a variável radial e retornar ao passo 4;
11. Se pelo menos uma das variáveis radiais não tiver convergido na primeira iteração, retornar ao passo 3;
12. Se o fim do reator não tiver sido alcançado, retornar ao passo 1;
13. Fim do programa.

Os três métodos descritos acima foram aplicados para o caso listado na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Dados usados para comparação do tempo de execução

$T'_0(^{\circ}\text{C})$	320,0	$D_1(\text{cm})$	0,7
P (atm)	1,0	L (cm)	100,0
R	10,0	$T'_c(^{\circ}\text{C})$	320,0
G ( $\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$ )	1,0	$\Delta r(\text{cm})$	0,05556
$d_p(\text{cm})$	0,1	$\Delta z(\text{cm})$	0,01

Foram feitas várias simulações para o caso apresentado, variando-se os métodos numéricos e a tolerância para a convergência, definida como:

$$\text{tolerância} = \frac{\text{estimativa atual} - \text{estimativa anterior}}{\text{estimativa anterior}}$$

A tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos em termos de tempo total de processamento, em minutos, em um computador do tipo PC-AT com coprocessador aritmético 80287. Nessa tabela, NR, NR/GS e GS simbolizam os métodos de Newton-Raphson, de Newton-Raphson e Gauss-Siedel combinados e de Gauss-Seidel. Esses resultados são representados graficamente na figura 5.2.

Tabela 5.3 - Comparação dos tempos de processamento

tolerância	tempo de processamento (min)		
	NR	NR/GS	GS
0,001000	2,68	1,92	1,98
0,000100	4,88	5,28	3,52
0,000010	4,88	9,90	6,98
0,000001	4,88	14,15	9,95

NR = método de Newton-Raphson,

NR/GS = método de Newton-Raphson/Gauss-Seidel,

GS = método de Gauss-Seidel.

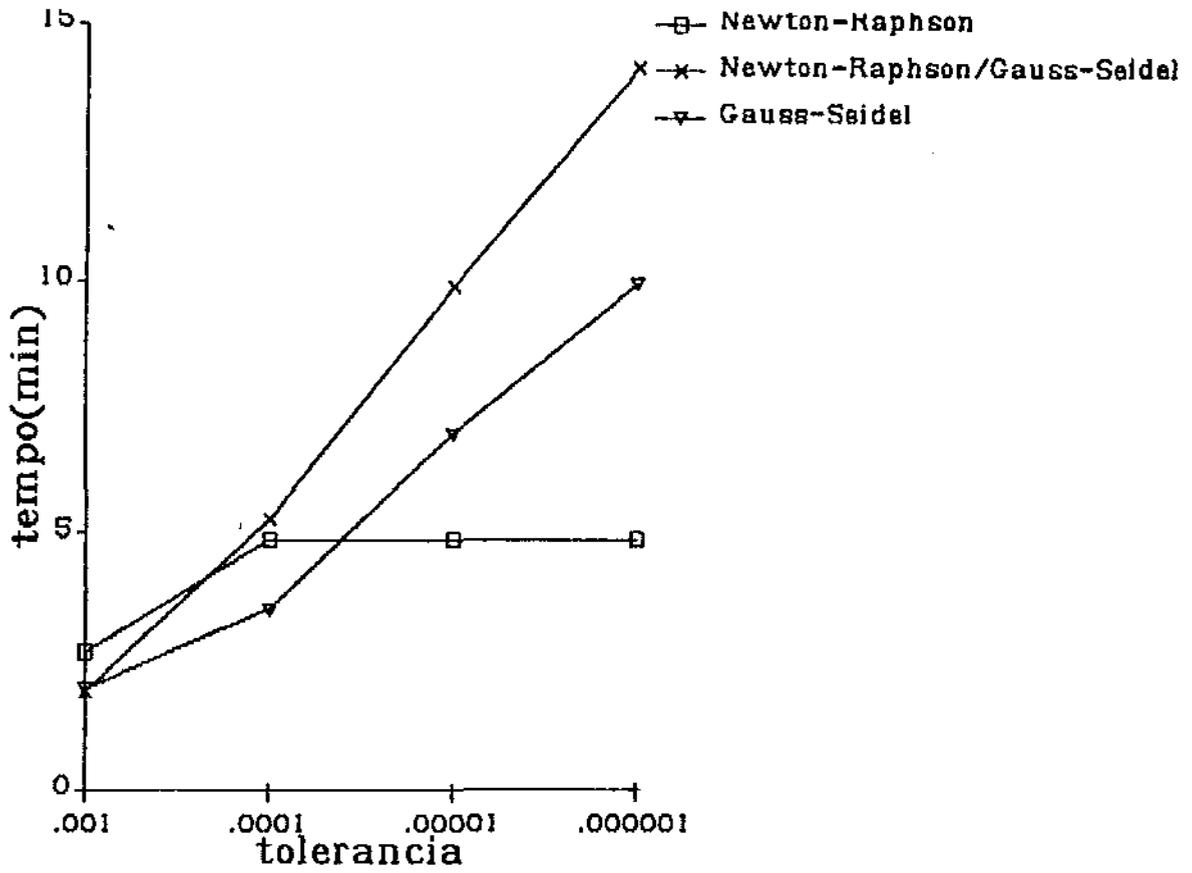


Figura 5.2 - Tempos de processamento X tolerância

Como pode ser observado na tabela 5.3 e na figura 5.2, a eficiência relativa entre os métodos, em relação ao tempo total de processamento, altera-se significativamente em função do valor escolhido para a tolerância.

O método de Newton-Raphson é o mais estável dos três algoritmos, em relação ao tempo de computação. Para esse algoritmo, o tempo de processamento permanece inalterado em uma faixa de tolerância de 0,0001 à 0,000001. Esse comportamento é devido à sua alta taxa de convergência (o método de Newton-Raphson possui taxa de convergência quadrática) que o leva a alcançar a raiz muito mais rapidamente que os demais métodos. Para tolerâncias baixas, esse é o método mais eficiente.

O método de Gauss-Seidel só se mostrou mais eficiente que o de Newton-Raphson para tolerâncias altas, porque, nesse caso, o tempo gasto devido ao maior número de iterações requeridas por esse método é inferior ao tempo gasto para o cálculo do jacobiano no método de Newton-Raphson.

O método combinado foi o mais ineficiente, exceto para tolerância igual à 0,001, quando praticamente iguala-se ao método de Gauss-Seidel. Nesse caso, o tempo usado para o cálculo do jacobiano é compensado pela maior velocidade de convergência no ponto nodal. Para tolerâncias menores, entretanto, a convergência do laço externo torna-se muito demorada e o algoritmo passa a ser pouco eficiente.

Em relação à precisão numérica dos resultados, tanto o método combinado como o de Gauss-Seidel são superados pelo de Newton-Raphson devido à sua alta taxa de convergência, como pode ser inferido a partir figura 5.2.

O método de Newton-Raphson foi considerado o mais adequado, entre os três métodos estudados, para a resolução do sistema de equações discretizadas do modelo do reator de leito fixo, uma vez que garante alta precisão dos resultados no menor tempo de processamento.

## 5.5 Influência da Escolha do Modelo de Cálculo dos Parâmetros Físicos

As correlações para estimativa da condutividade térmica efetiva radial e do coeficiente de transferência de calor na parede no lado do leito são muito importantes para a definição do modelo, uma vez que esses parâmetros exercem profunda influência no desempenho do reator.

A tabela 5.4 apresenta as correlações para estimativa desses parâmetros que foram comparadas entre si.

Tabela 5.4 - Modelos usados para cálculo dos parâmetros físicos

Modelos	$k_r(\text{cal}/^\circ\text{C}\cdot\text{cm}\cdot\text{s})$	$h_p(\text{cal}/^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s})$
Modelo 1	Dixon-Cresswell [40]	Paterson-Carberry [41]
Modelo 2	Dixon-Cresswell [40]	Dixon-Cresswell [40]
Modelo 3	Adams-Smith-Beek [38]	Yagi-Wakao [37]

O comportamento dessas correlações em relação ao número de Reynolds, diâmetro do catalisador e diâmetro do reator foi analisado para a faixa utilizada durante o estudo de sensibilidade paramétrica do reator de leito fixo. Os resultados são apresentados nas figuras 5.3.

Como pode ser observado através dessas figuras, os resultados obtidos diferem significativamente entre si, tanto em valores absolutos como na tendência das curvas. Como regra geral, a correlação de Paterson e Carberry prevê os maiores valores para o coeficiente de transferência de calor na parede.

A correlação de Dixon e Cresswell para  $k_r$  prevê valores praticamente constantes na região de Reynolds elevados, enquanto que a correlação de Adams e Smith estima um crescimento constante desse parâmetro. Em relação à  $h_p$ , as correlações de Paterson e Carberry bem como a de Dixon e Cresswell prevêem crescimento constante, contrariamente à tendência representada pela correlação de Yagi e Wakao.

Em relação ao diâmetro do catalisador, o comportamento das correlações de Dixon e Cresswell e Adams e Smith para estimativa de  $k_r$  é completamente oposto, a primeira prevendo redução com o diâmetro da partícula e a segunda crescimento. Em relação à  $h_p$ , todas as três correlações apresentam a mesma tendência, embora os valores previstos sejam diferentes, especialmente para valores pequenos de  $d_p$ .

Considerando-se o diâmetro do reator, a correlação de Dixon e Cresswell para  $k_r$  prevê um crescimento inicial, com posterior estabilização, enquanto que a correlação de Adams e Smith não prevê variação de  $k_r$  com esse parâmetro. Para estimativa de  $h_p$ , a correlação de Paterson e Cresswell prevê crescimento constante e as demais não levam em conta o efeito dessa variável.

A escolha de um modelo para predição dos parâmetros físicos do leito fixo foi feita baseando-se no comportamento das curvas obtidas e em referências bibliográficas disponíveis.

A correlação de Dixon e Cresswell foi considerada a mais adequada para o cálculo da condutividade térmica efetiva radial, uma vez que, em relação aos parâmetros estudados, foi a que apresentou, qualitativamente, a maior consistência. Considerando-se o número de Reynolds, a previsão de uma estabilização de  $k_r$  está de acordo com o esperado, uma vez que após alcançado um determinado grau de turbulência os mecanismos de transferência de calor radial alcançam sua eficiência máxima. Em relação ao diâmetro da partícula, o comportamento previsto também é coerente, uma vez que com a

diminuição do diâmetro há um acréscimo da quantidade de calor transmitida por condução entre as partículas do recheio, fator que contribui para o aumento da condutividade radial efetiva. O efeito do diâmetro do reator também é corretamente equacionado, uma vez que, mantendo-se constante o diâmetro do recheio,  $k_r$  deve decrescer com a diminuição do diâmetro do leito.

Para estimativa de  $h_p$ , a correlação de Paterson e Carberry foi considerada a mais adequada. O comportamento em relação ao número de Reynolds indica crescimento devido ao aumento da turbulência na interface leito - parede. A tendência em relação ao diâmetro do reator e do catalisador pode ser analisado mais convenientemente considerando-se o quociente entre essas duas variáveis. Aumentando-se esse quociente, ou seja, aumentando-se o diâmetro do reator para um diâmetro constante do catalisador, os efeitos de escoamento preferencial pela parede com redução da turbulência são minimizados, com conseqüente aumento de  $h_p$ .

Segundo Paterson e Carberry [41], a causa principal do fracasso dos modelos pseudo-homogêneos para reator de leito fixo tem sido devida à estimativas muito baixas para a condutividade térmica efetiva radial e para o coeficiente de transferência de calor na parede. Como possível solução, os autores sugerem a utilização da correlação de Dixon e Cresswell para cálculo de  $k_r$  e apresentam uma equação para previsão de  $h_p$ . Os resultados aqui obtidos estão de acordo com a sugestão de Paterson e Carberry e por isso o Modelo 1 foi escolhido para estimativa dos parâmetros físicos do leito catalítico.

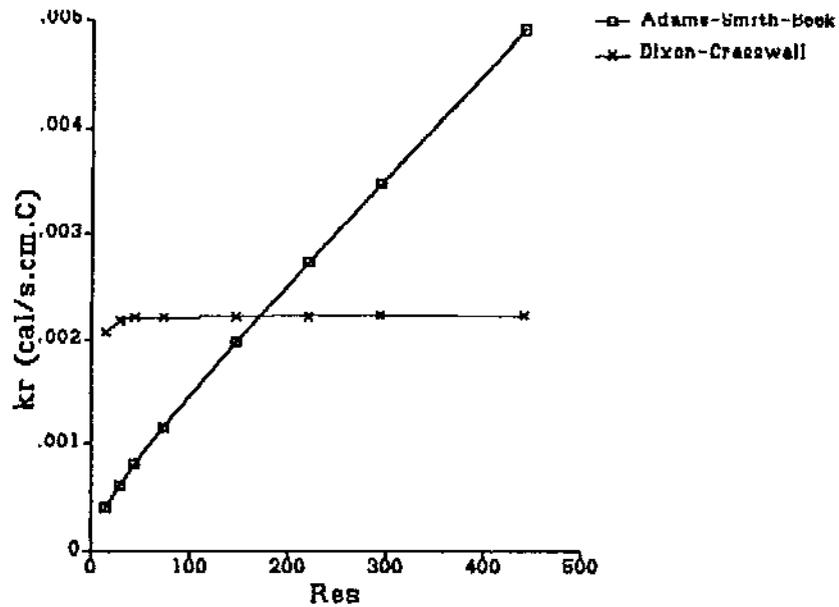


Figura 5.3.a - Influência de  $Re$ , sobre  $k_r$ ,

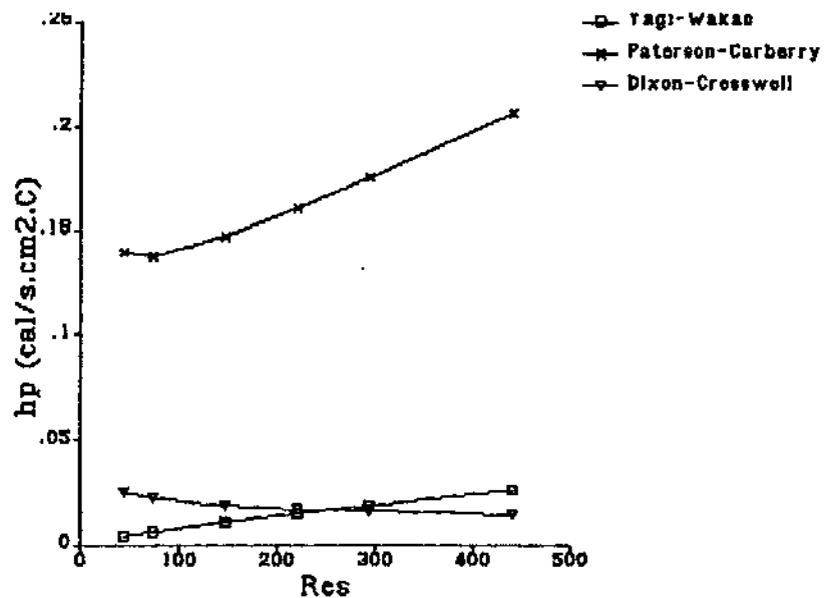


Figura 5.3. b - Influência de  $Re$ , sobre  $h_p$ ,

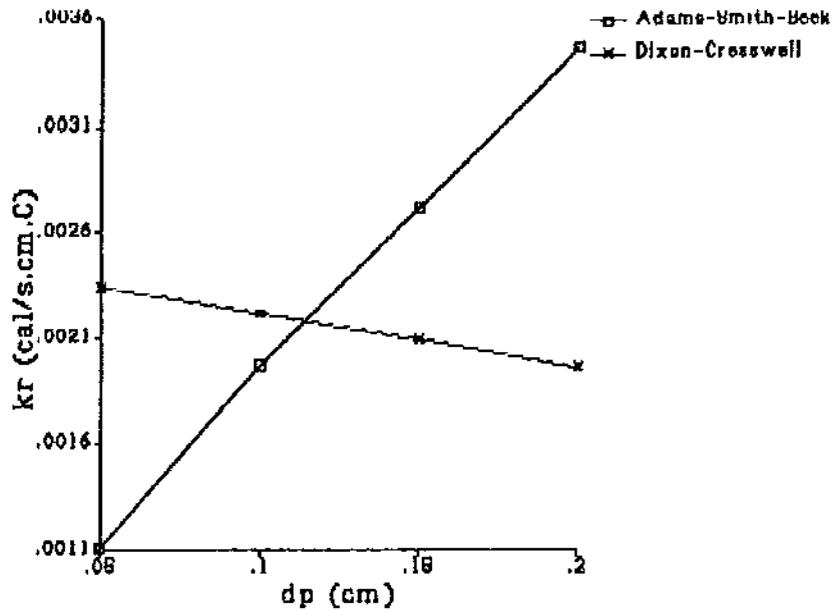


Figura 5.3.c - Influência de  $d_p$  sobre  $k_r$

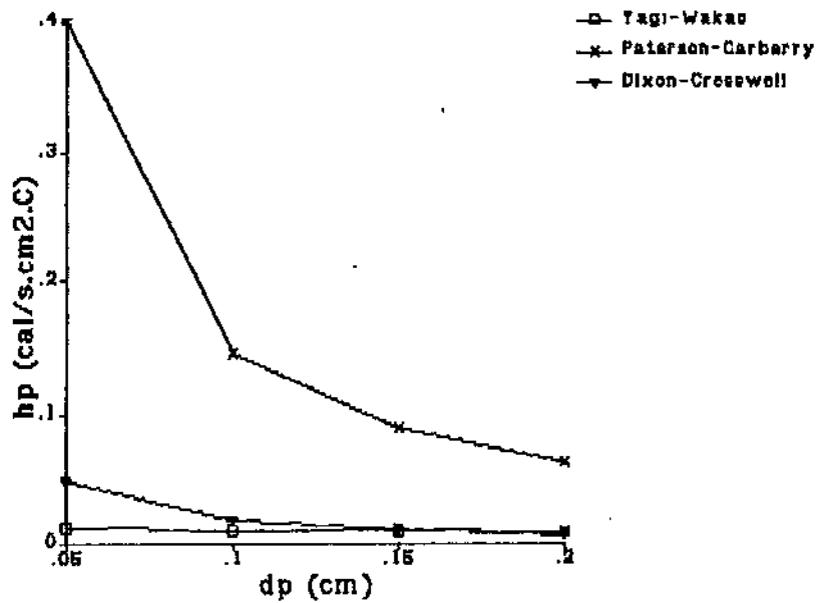


Figura 5.3.d - Influência de  $d_p$  sobre  $h_p$

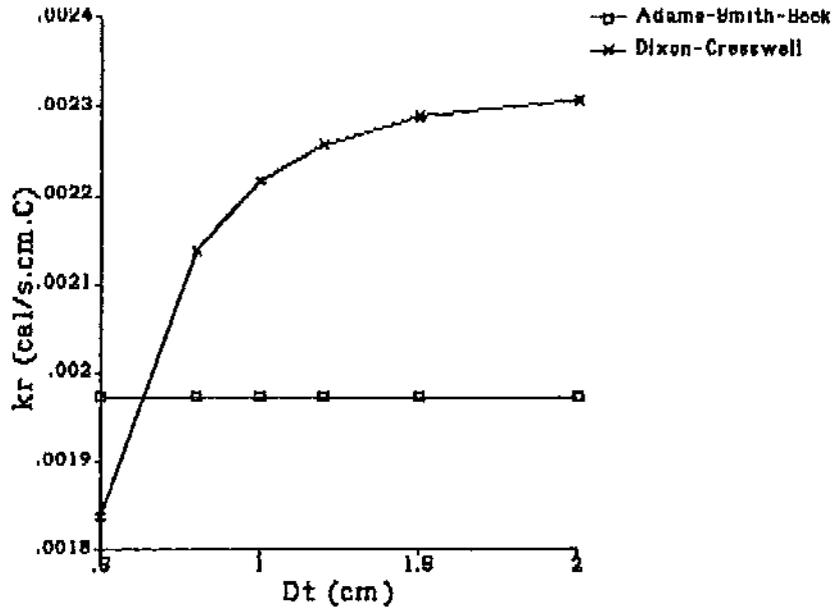


Figura 5.3.e - Influência de  $D_t$  sobre  $k_r$

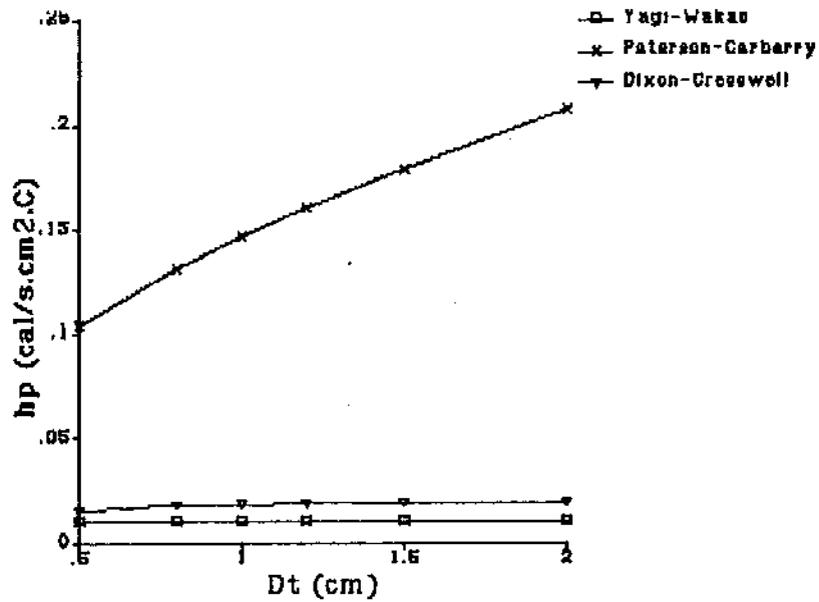


Figura 5.3.f - Influência de  $D_t$  sobre  $h_p$

Para analisar a influência dessas correlações sobre os perfis de temperatura do reator, dois casos foram estudados utilizando-se valores estimados para  $k_r$  e  $h_p$  por cada um dos modelos propostos. Os dados usados são os da tabela 5.5 e os resultados são apresentados graficamente nas figuras 5.4.

Tabela 5.5 - Casos estudados

	Caso 1	Caso 2	Figura
$T'_0(^{\circ}C)$	340,0	320,0	5.4.a
$T'_c(^{\circ}C)$	340,0	320,0	5.4.b
P (atm)	1,0	$D_i(cm)$	0,7
R	30,0	L (cm)	100,0
G (g/cm <sup>2</sup> .s)	1,0	$\Delta r(cm)$	0,05556
$d_p(cm)$	0,1	$\Delta z(cm)$	0,01

Como pode ser observado, o modelo é muito sensível às correlações usadas para a estimativa desses parâmetros. Para os casos estudados, o Modelo 1 prevê perfis de temperatura menos acentuados, devido à utilização de valores mais elevados para  $k_r$  e  $h_p$ . O Modelo 2, como utiliza valores menores para  $h_p$  que o Modelo 1, prevê um perfil de temperatura mais elevado. O Modelo 3 apresenta grandes diferenças em relação aos demais, chegando a entrar em região de instabilidade no caso 1, devido à estimativa de valores muito inferiores tanto para  $k_r$ , quanto para  $h_p$ .

A partir desses resultados, fica evidente a necessidade da utilização de valores o mais precisos possíveis para essas grandezas, uma vez que sua inadequação pode comprometer completamente os resultados obtidos na simulação.

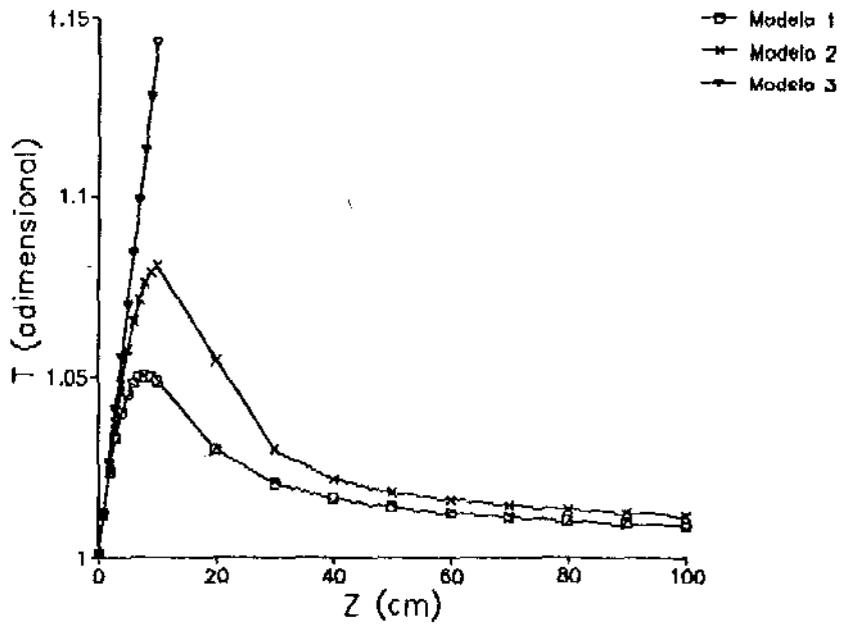


Figura 5.4. a - Influência de  $h_p$  e  $k_r$  sobre  $T$  - Caso 1

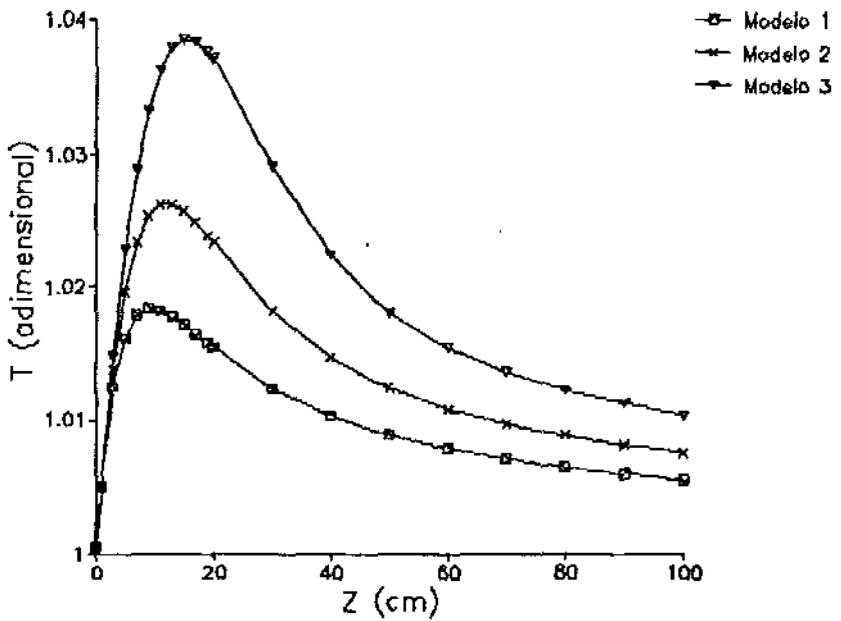


Figura 5.4. b - Influência de  $h_p$  e  $k_r$  sobre o  $T$  - Caso 2

## 5.6 Comparação entre a Solução por Diferenças Finitas e Elementos Finitos

Duas abordagens diferentes foram empregadas para a resolução das equações diferenciais parciais que constituem o modelo do reator de leito fixo: o método das diferenças finitas com  $\theta=0,5$  (Crank-Nicolson) [7,49] e o método dos elementos finitos [7,50]. As equações algébricas resultantes dessas discretizações são apresentadas nos itens 5.2 e 5.3, respectivamente.

Foram feitas simulações utilizando ambas abordagens para comparação dos resultados obtidos em cada um dos métodos. As tabelas 5.6 (caso 1) e 5.9 (caso 2) apresentam os dados usados nessas simulações. Em ambos os casos, utilizou-se uma tolerância de 0,00001.

Os resultados obtidos para o caso 1 são apresentados nas tabelas 5.7 e 5.8, onde DF e EF representam diferenças finitas e elementos finitos, respectivamente, e *desvlo* é definido por:

$$desvlo = \frac{DF - EF}{DF} \times 100$$

Na tabela 5.7 são apresentados os perfis axiais de temperatura e concentração de etanol no centro do reator. Não existem variações apreciáveis entre os dois métodos, o que indica um bom condicionamento de ambos para as condições estudadas. O método das diferenças finitas tende à prever um perfil de temperaturas ligeiramente mais elevado e um perfil de concentrações de etanol um pouco menor que o estimado pelo método dos elementos finitos. As diferenças entre as duas discretizações são maiores entre a entrada do reator e o ponto quente devido à maior inclinação da curva nesse trecho.

A tabela 5.8 apresenta os perfis radiais de temperatura e concentração de etanol do reator no ponto quente. Os resultados obtidos por ambos os métodos são praticamente equivalentes, com as diferenças aumentando em direção ao centro do reator.

Tabela 5.6 - Caso 1 :Dados usados para comparação entre diferenças finitas e elementos finitos

$T_0(^{\circ}C)$	320,0	$D_i(cm)$	1,0
P (atm)	1,0	L (cm)	100,0
R	10,0	$T_c(^{\circ}C)$	320,0
G g/(cm <sup>2</sup> .s)	1,0	$\Delta r(cm)$	0,05556
$d_p(cm)$	0,1	$\Delta z(cm)$	0,01

Tabela 5.7 - Caso 1 : Perfis axiais no centro do reator

Z (cm)	T (adimensional)			c <sub>00</sub> (adimensional)		
	DF	EF	desvio	DF	EF	desvio
0,1	1,00097	1,00097	0	0,99926	0,99926	0
1	1,01015	1,01009	0,005939	0,99221	0,99222	-0,00100
2	1,01985	1,01957	0,027455	0,98366	0,9837	-0,00406
3	1,02754	1,02702	0,050606	0,97476	0,97487	-0,01128
4	1,03311	1,03242	0,066788	0,96591	0,9661	-0,01967
5	1,03688	1,03605	0,080047	0,95739	0,95766	-0,02820
10	1,03876	1,03779	0,093380	0,92233	0,9228	-0,05095
20	1,02391	1,02339	0,050785	0,87934	0,87971	-0,04207
30	1,01624	1,01593	0,030504	0,8513	0,8516	-0,03524
40	1,01261	1,01239	0,021726	0,8299	0,83015	-0,03012
60	1,0091	1,00894	0,015855	0,79746	0,79767	-0,02633
80	1,00731	1,00719	0,011912	0,77272	0,77289	-0,02200
100	1,00621	1,0061	0,010932	0,75246	0,75262	-0,02126

Tabela 5.8 - Caso 1 : Perfis radiais no ponto quente

R (cm)	T (adimensional)			c <sub>et</sub> (adimensional)		
	DF	EF	desvio	DF	EF	desvio
0	1,04035	1,03935	0,096121	0,93481	0,93524	-0,04599
0,05555	1,03931	1,03867	0,061579	0,93509	0,93541	-0,03422
0,11111	1,03759	1,03708	0,049152	0,93553	0,93581	-0,02992
0,16666	1,03495	1,03453	0,040581	0,93617	0,93642	-0,02670
0,22222	1,03138	1,03105	0,031995	0,93698	0,93719	-0,02241
0,27777	1,02694	1,02668	0,025317	0,93788	0,93805	-0,01812
0,33333	1,02169	1,0215	0,018596	0,93877	0,93891	-0,01491
0,38888	1,01572	1,01559	0,012798	0,93957	0,93966	-0,00957
0,44444	1,00912	1,00905	0,006936	0,94014	0,94021	-0,00744
0,5	1,002	1,00199	0,000998	0,94037	0,94041	-0,00425

De maneira equivalente, os resultados para o caso 2 são apresentados nas tabelas 5.10 e 5.11 As mesmas considerações feitas para o caso 1 nos parágrafos anteriores são válidas para o caso 2.

Observa-se que as diferenças entre os métodos são maiores para o caso 2 uma vez que este possui perfis de temperatura e concentração mais acentuados. Essas diferenças são facilmente minimizadas aumentando-se o número de pontos nodais da discretização.

Tabela 5.9 - Caso 2 : Dados usados para comparação entre diferenças finitas e elementos finitos

$T_0(^{\circ}C)$	330,0	$D_1(cm)$	0,7
P (atm)	1,0	L (cm)	100,0
R	10,0	$T_c(^{\circ}C)$	330,0
G (g/cm <sup>2</sup> .s)	1,0	$\Delta r(cm)$	0,05556
$d_p(cm)$	0,1	$\Delta z(cm)$	0,01

Tabela 5.10 - Caso 2 : Perfis axiais no centro do reator

Z (cm)	T(adimensional)			c <sub>tt</sub> (adimensional)		
	DF	EF	desvio	DF	EF	desvio
0,1	1,00143	1,00143	0	0,99887	0,99887	0
1	1,01522	1,01512	0,009850	0,98792	0,98793	-0,00101
2	1,0303	1,02981	0,047558	0,97424	0,97434	-0,01026
3	1,04252	1,04163	0,085370	0,95985	0,96011	-0,02708
4	1,05145	1,05022	0,116981	0,94566	0,94612	-0,04864
5	1,05736	1,05587	0,140917	0,93226	0,93291	-0,06972
10	1,05733	1,05561	0,162673	0,88194	0,88301	-0,12132
20	1,03	1,0293	0,067961	0,83039	0,83114	-0,09031
30	1,01929	1,01893	0,035318	0,79828	0,79883	-0,06889
40	1,01492	1,01466	0,025617	0,77371	0,77418	-0,06074
60	1,01085	1,01066	0,018796	0,73637	0,73675	-0,05160
80	1,00879	1,00864	0,014869	0,70783	0,70814	-0,04379
100	1,0075	1,00737	0,012903	0,68444	0,68472	-0,04090

Tabela 5.11 - Caso 2 : Perfis radiais no ponto quente

R (cm)	T (adimensional)			c <sub>et</sub> (adimensional)		
	DF	EF	desvio	DF	EF	desvio
0	1,06188	1,06011	0,166685	0,9088	0,90972	-0,10123
0,05555	1,06022	1,05902	0,113184	0,90938	0,91009	-0,07807
0,11111	1,05748	1,05651	0,091727	0,91032	0,91093	-0,06700
0,16666	1,05329	1,05249	0,075952	0,91169	0,91221	-0,05703
0,22222	1,04767	1,04702	0,062042	0,91339	0,91382	-0,04707
0,27777	1,04074	1,04022	0,049964	0,91527	0,91563	-0,03933
0,33333	1,03262	1,03224	0,036799	0,91715	0,91742	-0,02943
0,38888	1,02349	1,02324	0,024426	0,91881	0,919	-0,02067
0,44444	1,01353	1,0134	0,012826	0,92	0,92012	-0,01304
0,5	1,00294	1,00292	0,001994	0,92048	0,92055	-0,00760

## 5.7 Resultados Obtidos por Simulação

A análise da sensibilidade paramétrica do modelo do reator de leito fixo foi realizada para as variáveis temperatura de entrada dos reagentes, razão molar ar/etanol, velocidade superficial de reagentes, diâmetro do reator e diâmetro do catalisador.

O efeito dessas variáveis sobre os perfis de temperatura e concentrações de etanol e acetaldeído foi determinado por

variação discreta de cada um desses parâmetros, mantendo-se os demais constantes. A tabela 5.12 sintetiza os casos estudados.

Tabela 5.12 - Casos estudados

	Variável Estudada				
	$T_0(^{\circ}C)$	R	G (g/cm <sup>2</sup> .s)	$D_r(cm)$	$d_p(cm)$
Figura	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
$T_0(^{\circ}C)$	X	340,0	340,0	340,0	340,0
P (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
R	10,0	X	10,0	10,0	10,0
G(g/cm <sup>2</sup> .s)	1,0	1,0	X	1,0	1,0
$D_r(cm)$	1,0	1,0	1,0	X	1,0
$d_p(cm)$	0,1	0,1	0,1	0,1	X
L (cm)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
$T_c(^{\circ}C)$	X	340,0	340,0	340,0	340,0
$\Delta r(cm)$	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555
$\Delta z(cm)$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

As figuras 5.5 a 5.9 apresentam os perfis no centro do reator para os casos estudado na tabela 5.12.

A versão do modelo de reator de leito fixo utilizada para a geração dos resultados possui as seguintes características:

- \* Discretização por elementos finitos;
- \* Resolução do sistema discretizado por Newton-Raphson;

- \* Coeficiente de transferência de calor na parede estimada pela correlação de Paterson e Carberry [41];
- \* Condutividade térmica efetiva radial estimada pela equação de Dixon e Cresswel [40].

A influência da temperatura de entrada dos reagentes é ilustrada nas figuras 5.5 para uma faixa de temperatura de 300 a 360 °C. Pode-se observar a forte dependência dos perfis internos do reator em relação à esse parâmetro. A temperatura ao longo do reator tende a elevar-se bruscamente para pequenas variações da temperatura do reagente, causando o descontrole do reator à 360 °C. Os perfis de concentração são, também, muito afetados por variações desse parâmetro, com aumento do consumo de etanol e de formação de acetaldeído em temperaturas mais elevadas.

As figuras 5.6 apresentam a influência da razão molar ar/etanol na faixa compreendida entre 5 a 40. O efeito sobre o perfil de temperaturas do reator é menos pronunciado do que no caso de variação da temperatura de entrada e não foi observado descontrole do reator nesse intervalo. O perfil de concentrações é muito sensível à razão molar ar/etanol, podendo-se obter altas conversões de etanol por passe no reator para valores elevados dessa variável. Entretanto, essa maior conversão está associada à uma menor produção de acetaldeído, uma vez que implica no aumento do excesso de um dos reagentes.

O efeito da variação da velocidade mássica superficial do fluido é exemplificado nas figuras 5.7 para o intervalo de 0,3 a 3,0 g/cm<sup>2</sup>.s. Contrariamente aos casos anteriores, variações dessa grandeza não alteram significativamente a magnitude do ponto quente do reator. Isso é devido, principalmente, à utilização da correlação de Dixon e Cresswel para o cálculo da condutividade radial efetiva, uma vez que nesse correlação, o valor de  $k_r$  é praticamente independente do número de Reynolds para valores acima de 100. Entretanto, a posição axial do ponto quente tende a se distanciar da entrada do reator quando aumenta-se a

velocidade superficial devido à redução do tempo de residência. Essa mesma redução exerce influência marcante sobre a conversão de acetaldeído que é tanto maior quanto menor for a velocidade superficial do fluido.

O diâmetro do catalisador é um parâmetro muito importante para o projeto desse sistema. Uma vez que as partículas do catalisador não são porosas e que os sítios ativos estão distribuídos apenas na sua superfície externa, variações do seu diâmetro alteram significativamente a área ativa disponível de catalisador e portanto os perfis de temperatura e concentrações do reator. Nas figuras 5.8 pode-se observar como a redução do diâmetro do catalisador eleva o valor ponto quente, chegando a um ponto de descontrole para diâmetros em torno de 0,05 cm. A conversão de etanol é significativamente favorecida para diâmetros pequenos do catalisador devido à maior área ativa disponível para reação.

Finalmente, a influência do diâmetro do reator é mostrada nas figuras 5.9 para a faixa de 0,5 a 2,0 cm. Observa-se que a temperatura do ponto quente tende a elevar-se bruscamente com o aumento do diâmetro do reator, uma vez que a área de troca térmica aumenta com o quadrado do diâmetro do reator e a geração de calor cresce com o cubo desse parâmetro, alcançando limites de estabilidade para valores superiores à 1,2 cm. A conversão de etanol é apenas indiretamente afetada pelo diâmetro do reator, devido à conseqüente alteração dos perfis de temperatura.

Perfis radiais de temperatura e concentração de etanol para o caso estudado na figura 5.5 para temperatura de entrada igual a 340 °C, estão ilustrados nas figuras 5.10. Observa-se variações radiais acentuadas da temperatura ao longo do eixo do reator, alcançando valores máximos no ponto quente, tendendo à isothermicidade com a extinção da reação. Por outro lado, os perfis de concentração de etanol são praticamente lineares, devido à eficiente transferência de massa dentro do leito em regime turbulento.

Nas figuras 5.11 observa-se os perfis tridimensionais de temperatura e concentração de etanol para esse mesmo caso.

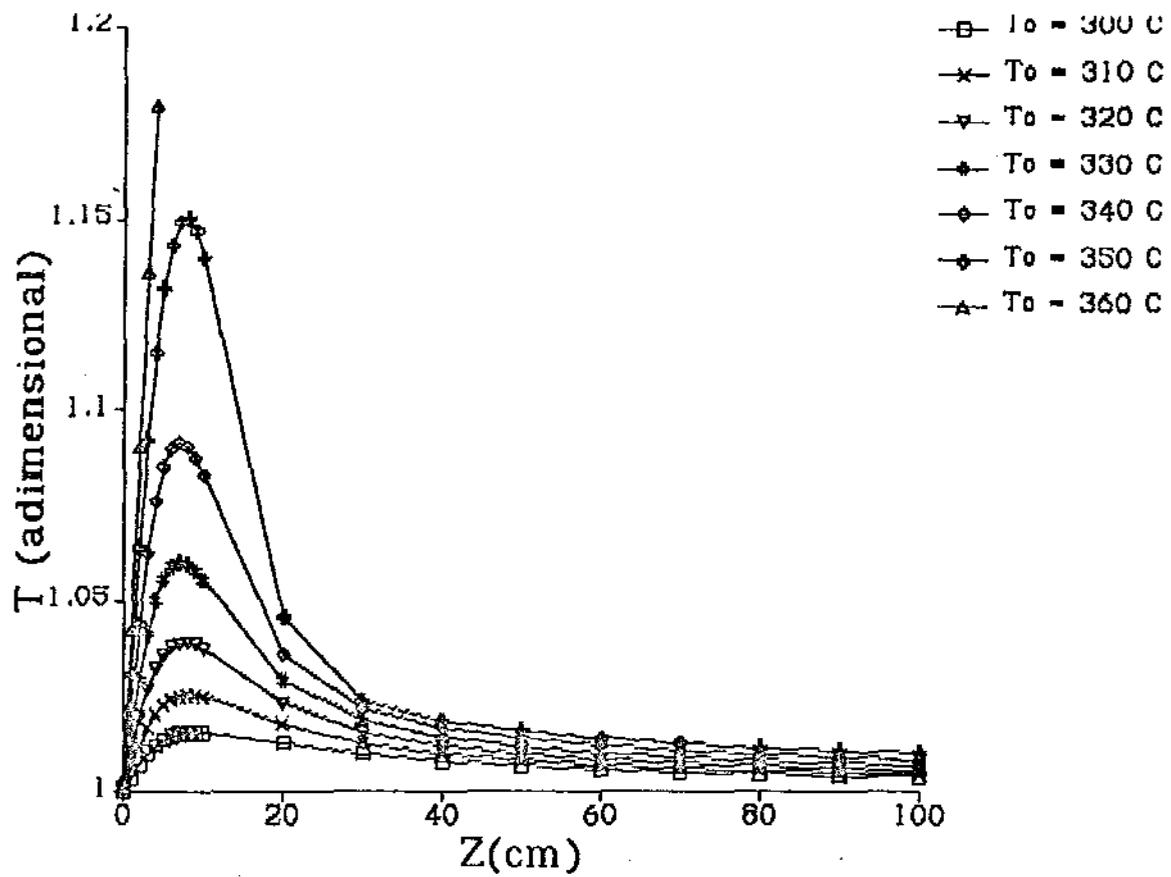


Figura 5.5.a - Influência de  $T_0$  sobre os perfis de temperatura

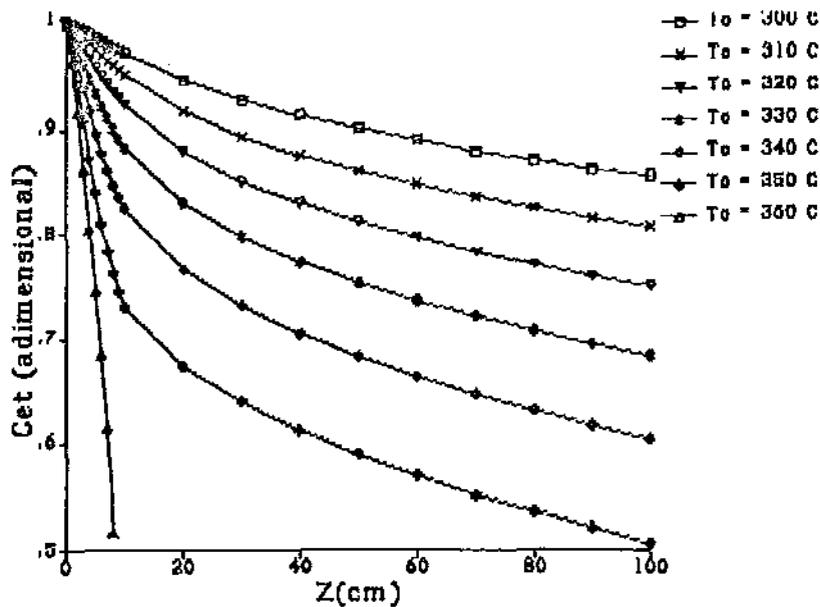


Figura 5.5.b - Influência de  $T_0$  sobre os perfis de  $c_{et}$

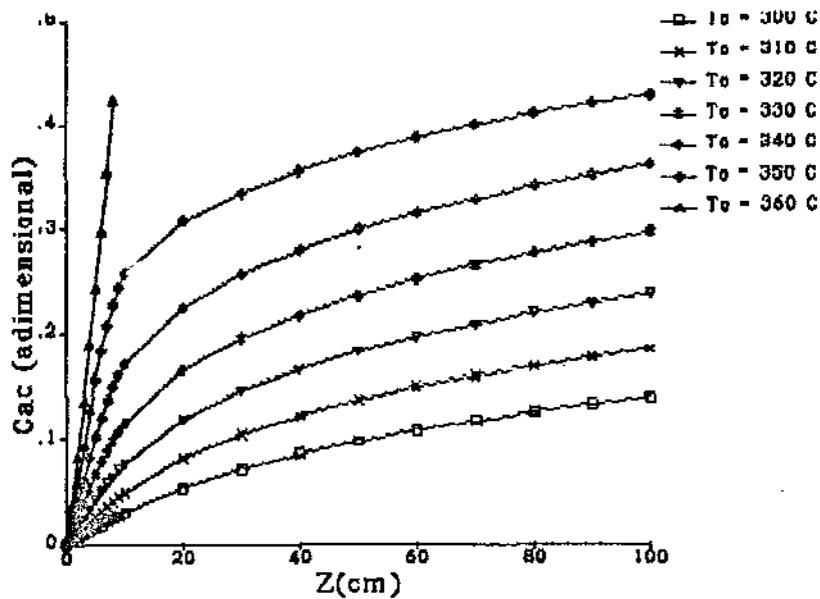


Figura 5.5.c - Influência de  $T_0$  sobre os perfis de  $c_{ac}$

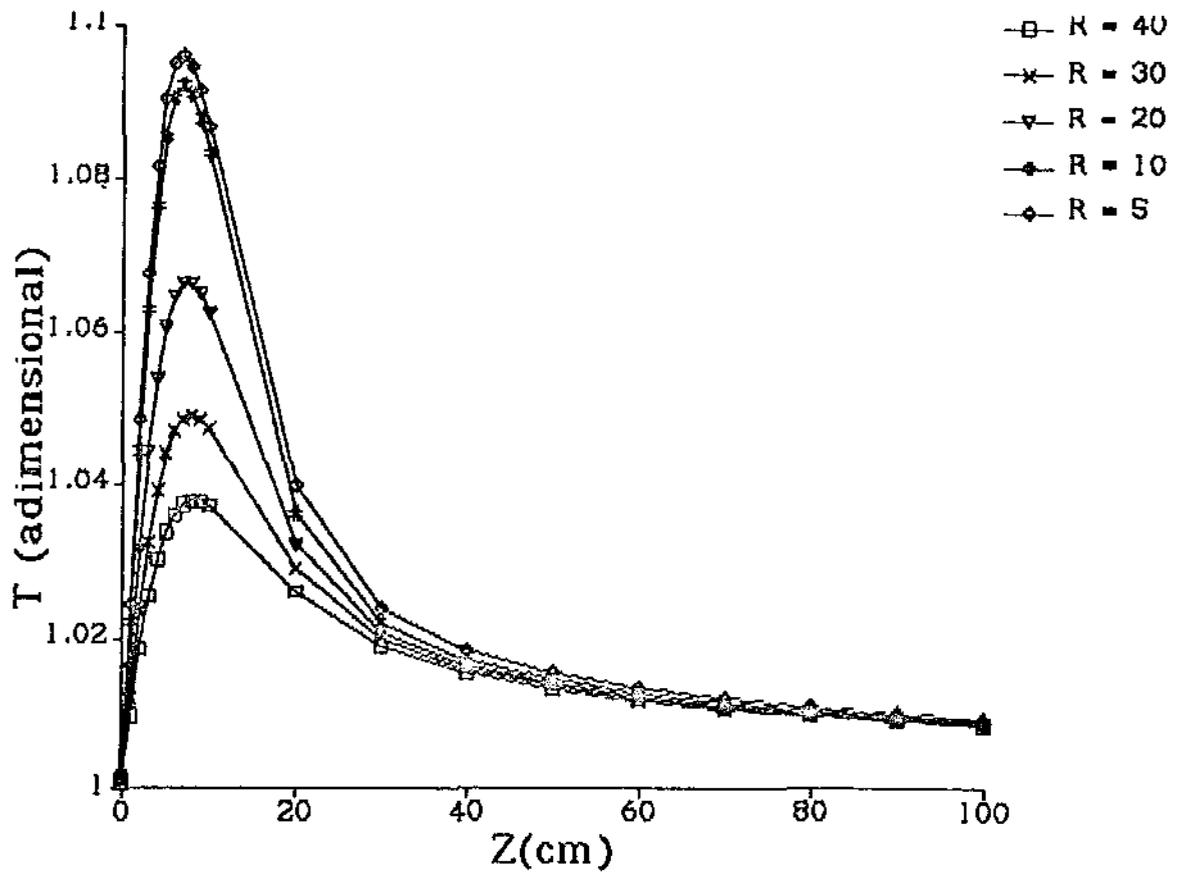


Figura 5.6.a - Influência de R sobre os perfis de temperatura

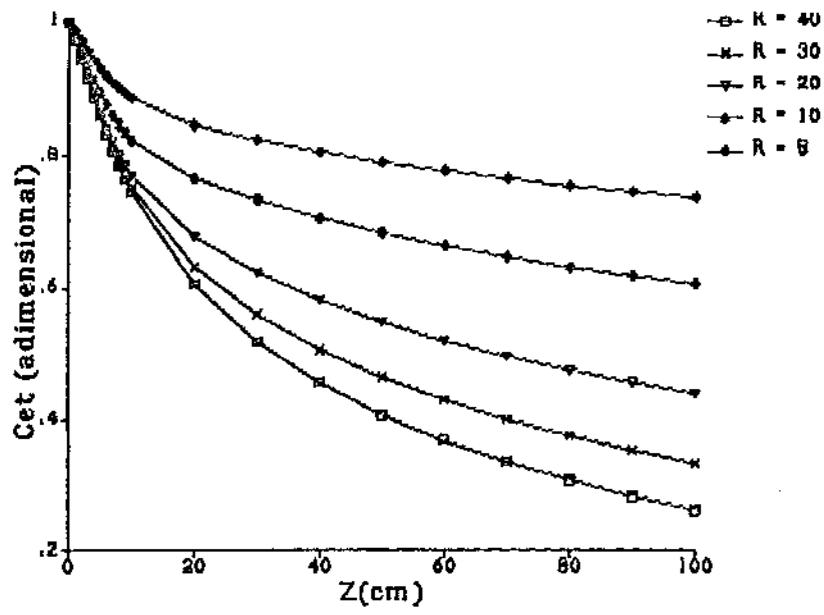


Figura 5.6.b - Influência de R sobre os perfis de  $C_{ct}$

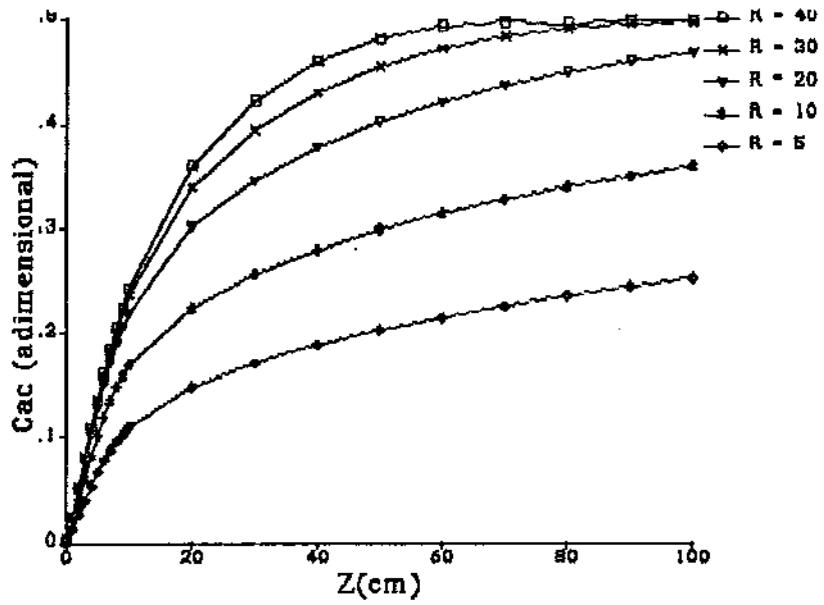


Figura 5.6.c - Influência de R sobre os perfis de  $C_{ac}$

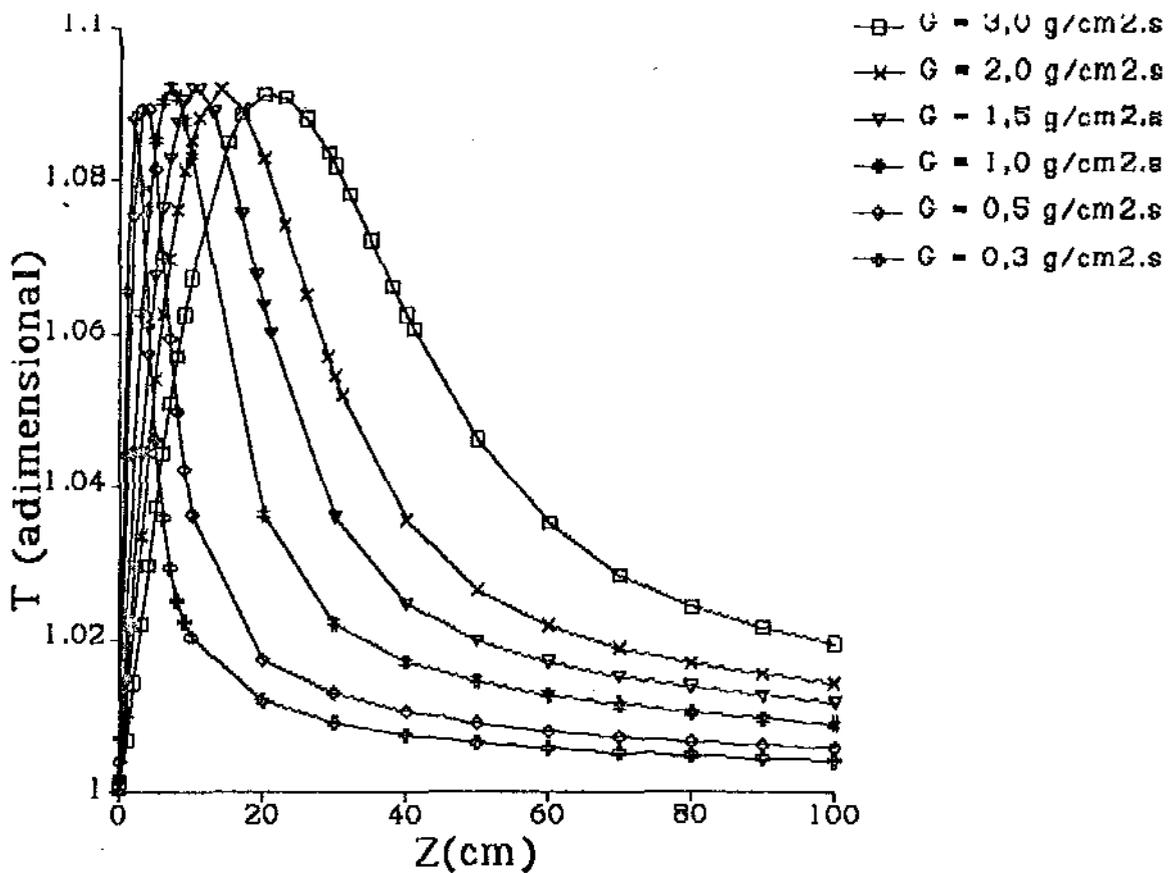


Figura 5.7.a - Influência da  $G$  sobre os perfis de temperatura

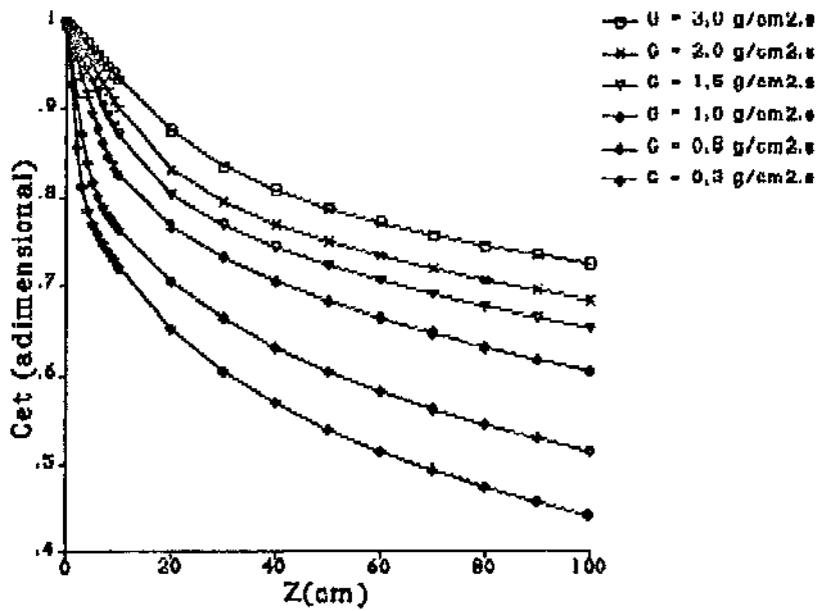


Figura 5.7.b - Influência de  $G$  sobre os perfis de  $c_{ct}$

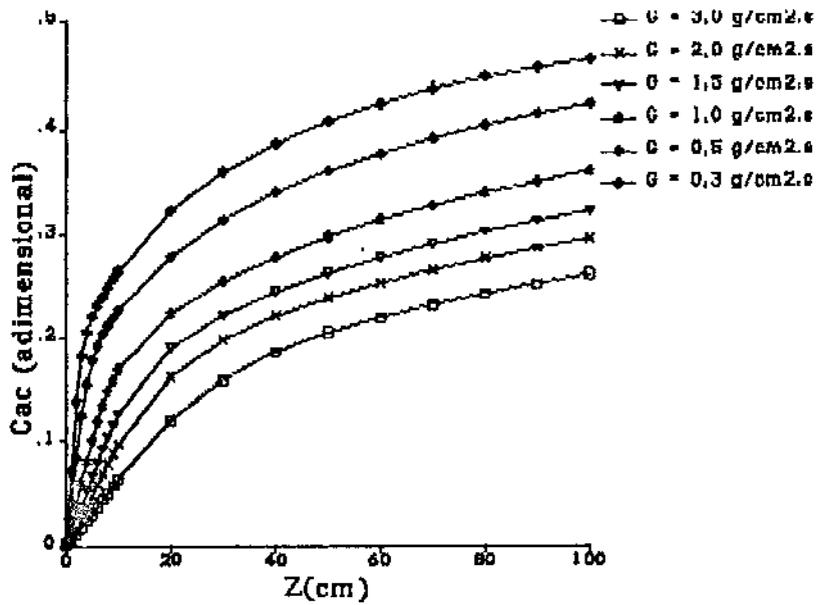


Figura 5.7.c - Influência de  $G$  sobre os perfis de  $c_{ac}$

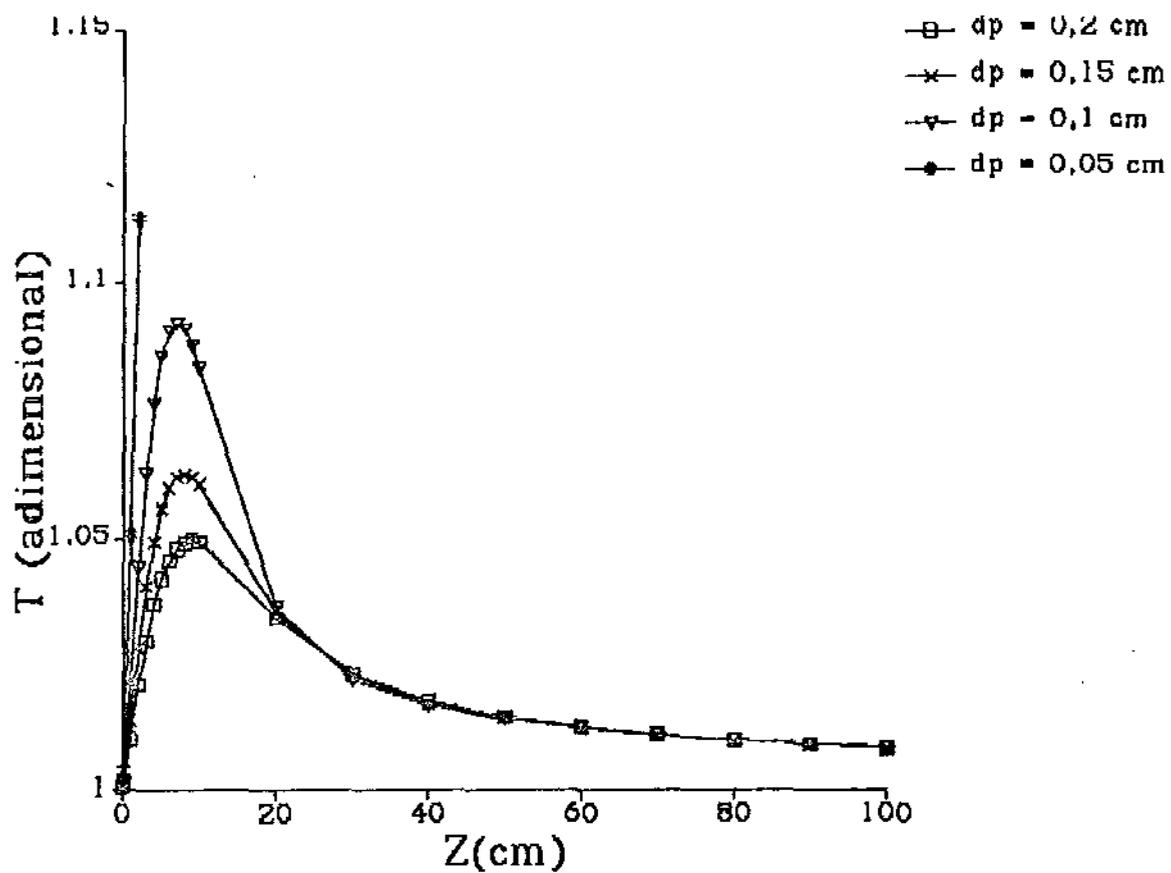


Figura 5.8.a - Influência de  $d_p$  sobre os perfis de temperatura

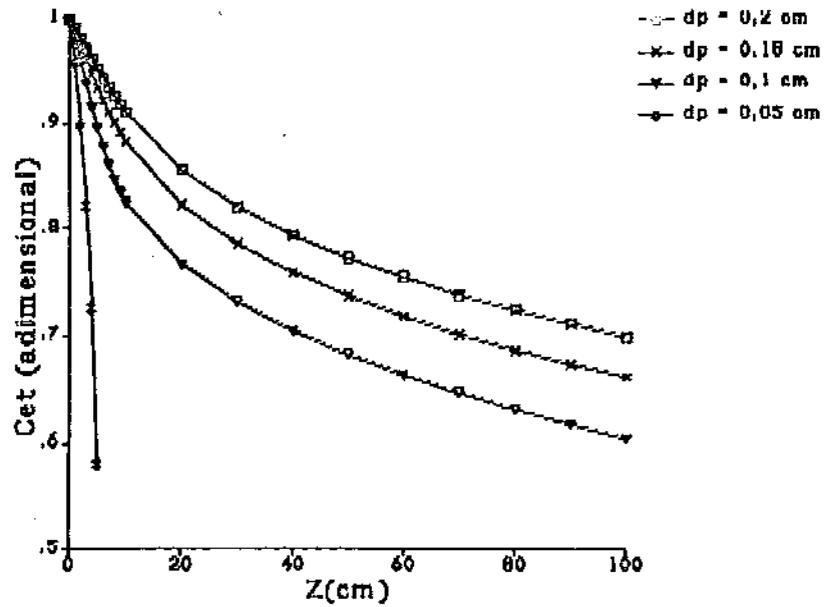


Figura 5.8.b - Influência de  $d_p$  sobre os perfis de  $c_{et}$

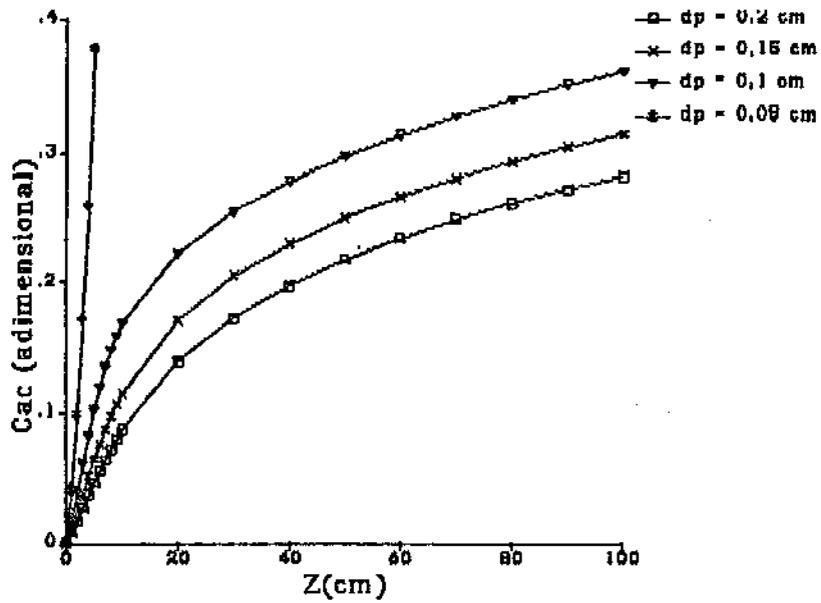


Figura 5.8.c - Influência de  $d_p$  sobre os perfis de  $c_{ac}$

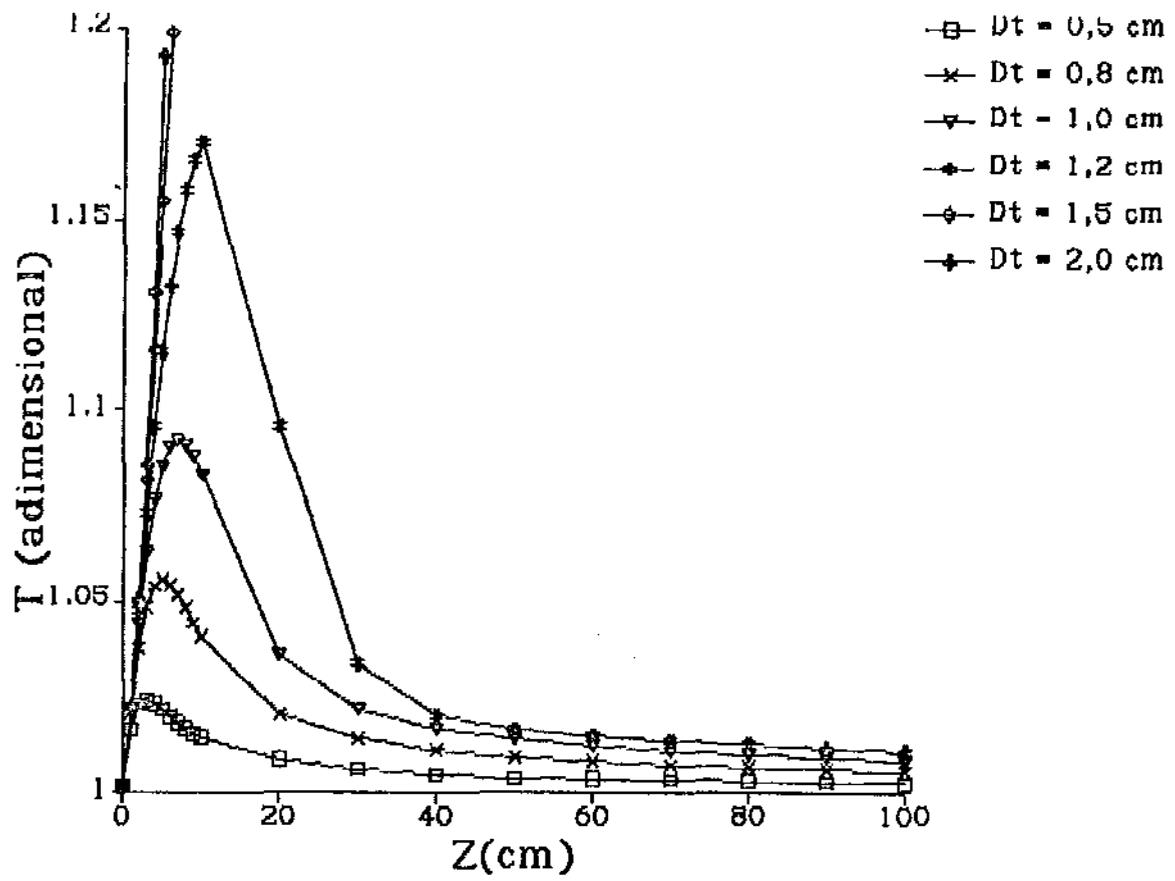


Figura 5.9.a - Influência de  $D$ , sobre os perfis de temperatura

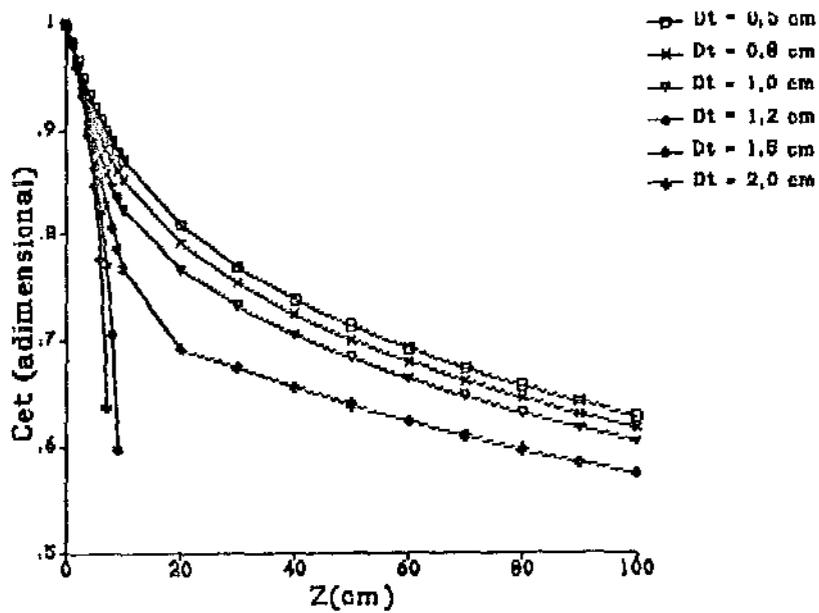


Figura 5.9.b - Influência de  $D_t$  sobre os perfis de  $c_{et}$

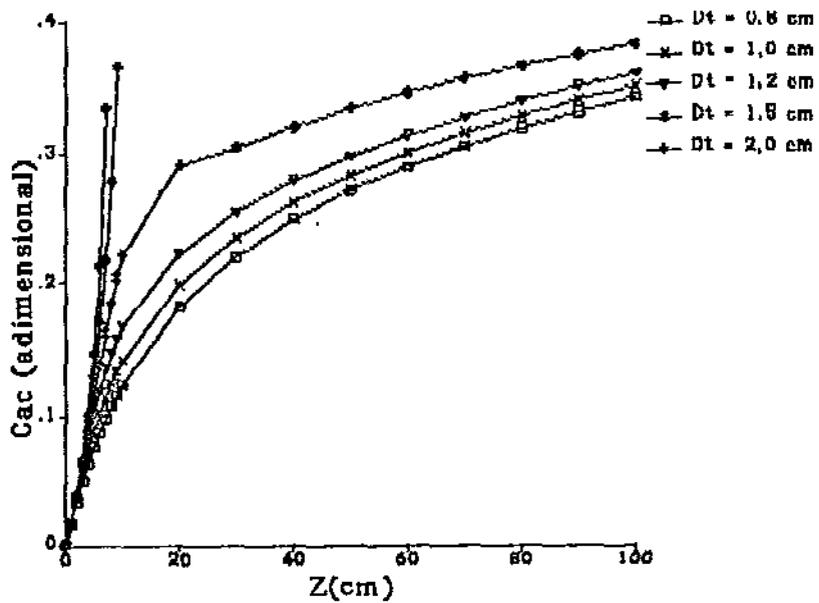


Figura 5.9.c - Influência de  $D_t$  sobre os perfis de  $c_{ac}$

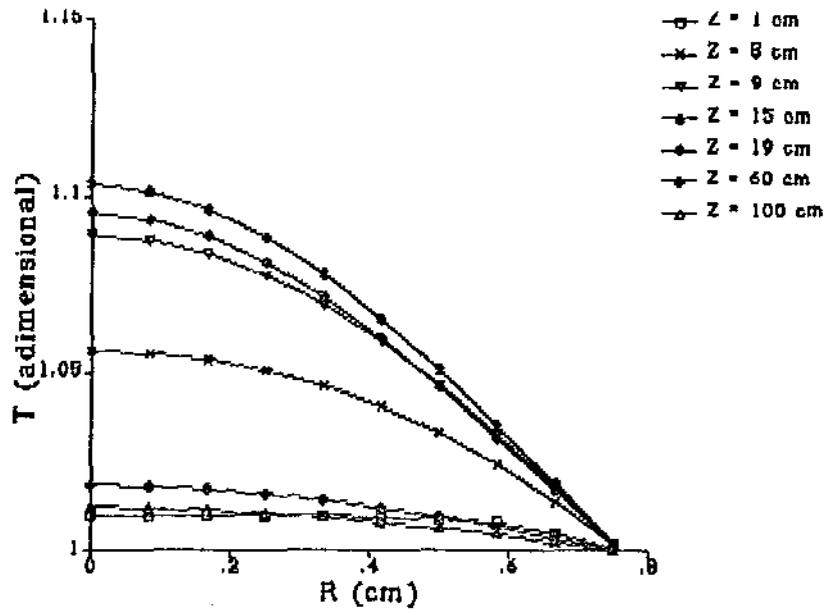


Figura 5.10.a - Perfis radiais de temperatura

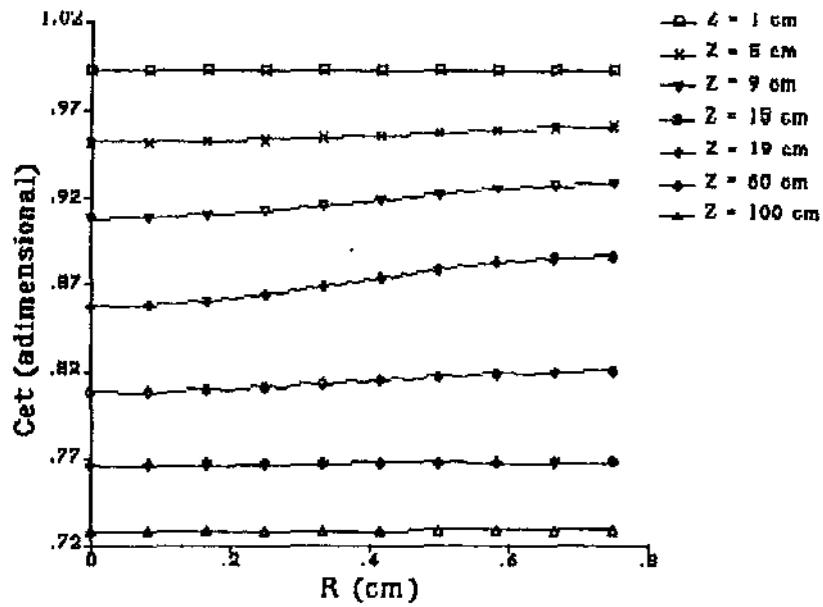


Figura 5.10.b - Perfis radiais de  $C_{ct}$

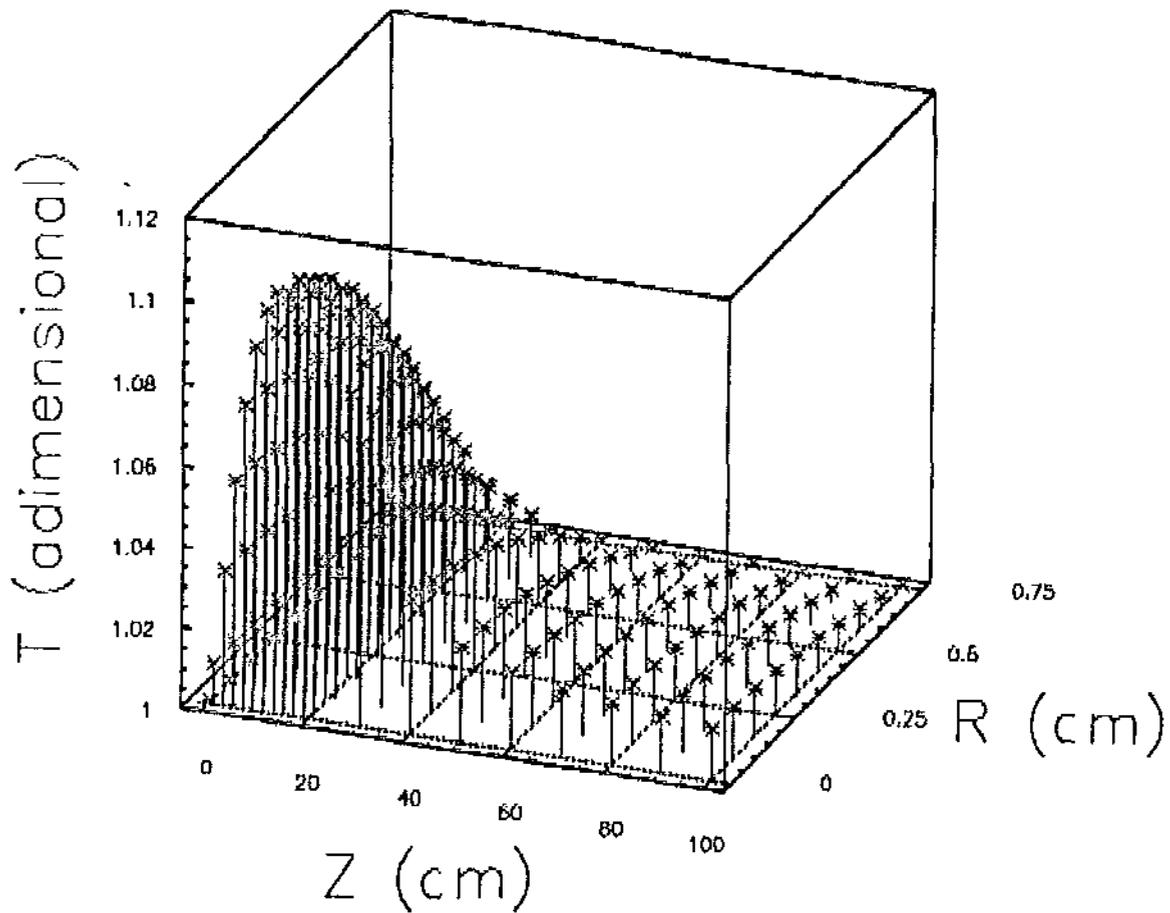


Figura 5.11.a - Perfil tridimensional de temperatura

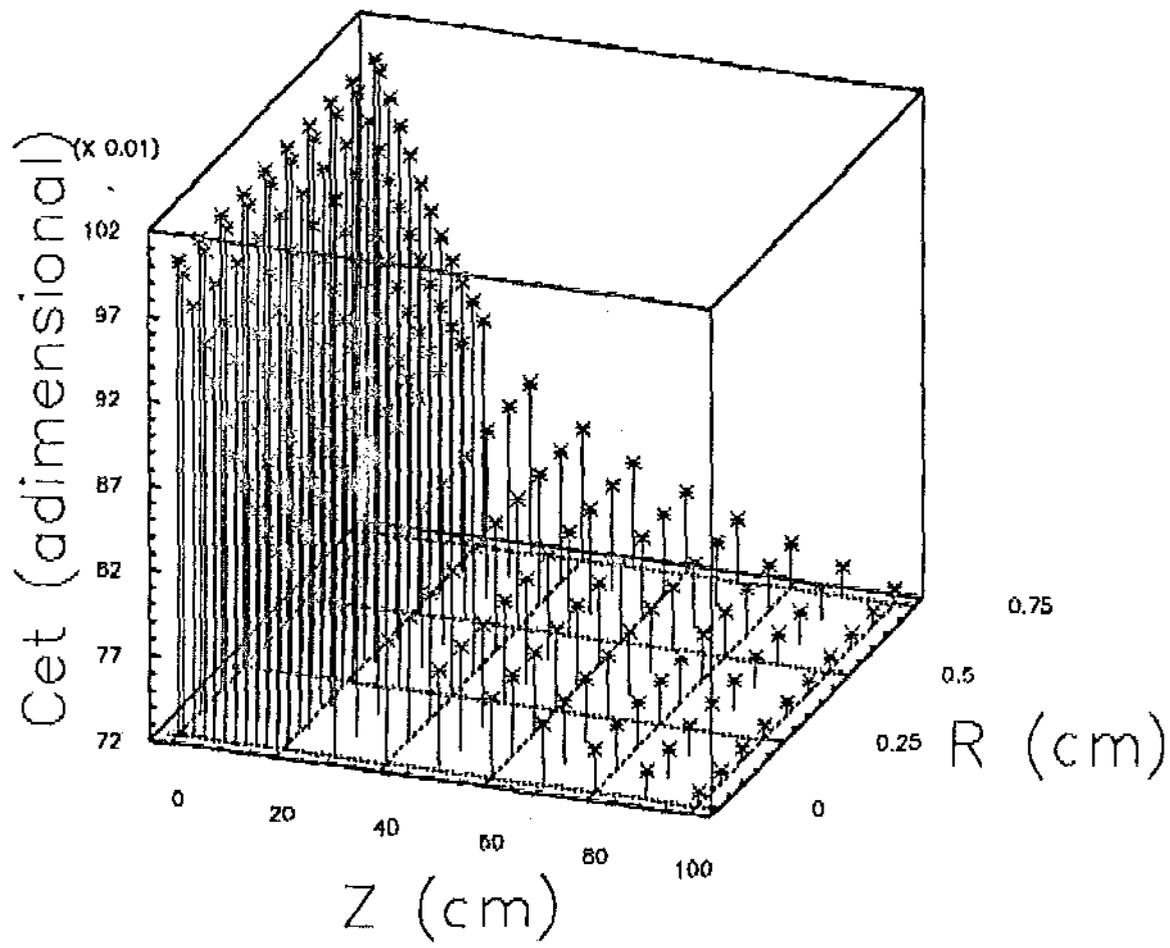


Figura 5.11.b - Perfil tridimensional de  $c_{st}$

## 5.8 Conclusões

O modelo proposto para simulação da reação de oxidação de etanol à acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado mostrou-se adequado para a avaliação qualitativa do comportamento do reator de leito fixo.

Os resultados obtidos indicam que o reator de leito fixo é muito sensível, no que se refere à sua estabilidade, à variações na temperatura de entrada dos reagentes, no diâmetro do catalisador e no diâmetro do reator. Essas variáveis alteram significativamente, também, a conversão de etanol.

O modelo mostrou-se pouco sensível, no que se refere à magnitude do ponto quente, à velocidade de escoamento dos reagentes. Entretanto, esse parâmetro exerce influência pronunciada sobre as conversões do reator, uma vez que implica na redução ou no aumento do tempo de residência dos reagentes.

A razão molar ar/etanol mostrou-se um parâmetro importante para o controle da temperatura e das conversões por passe do reator.

De um modo geral, é esperado que o reator alcance seu rendimento ótimo, no que se refere à perfis de temperatura suaves e altas conversões, para valores pequenos de temperatura de entrada, diâmetro do catalisador, diâmetro do reator e velocidade de reagentes, mantendo-se uma razão molar ar/etanol alta.

Como foi salientado no item 5.5, a correlação utilizada para estimativa do coeficiente de transferência de calor na parede bem como para estimativa da condutividade térmica efetiva radial representa um fator determinante para o sucesso do modelo. Uma vez que as correlações disponíveis na literatura apresentam pouca confiabilidade, sempre que

possível recomenda-se a determinação experimental desse parâmetros e a utilização de uma equação com parâmetros ajustáveis, como a proposta por De Wasch e Froment [39].

Considerando-se a discretização das equações de conservação de massa e energia, verificou-se que os dois métodos utilizados, Crank-Nicolson e elementos finitos lineares, conduzem a resultados consistentes para o mesmo grau de esforço computacional. A resolução das equações discretizadas é realizada com eficiência máxima, no que concerne ao tempo total de processamento e precisão numérica dos resultados, pelo método de Newton-Raphson.

## Capítulo 6

### Reator Tubular de Parede

Um dos grandes problemas do reator de leito fixo para reações exotérmicas é o aparecimento de regiões de temperatura muito elevada devido à baixa condutividade térmica do leito catalítico. Esse aquecimento excessivo influencia negativamente o equilíbrio de reações exotérmicas, podendo causar danos ao catalisador, formação de subprodutos e até mesmo descontrole do reator por superaquecimento, como pode ser notado em alguns casos estudados no capítulo anterior.

O reator tubular de parede é uma alternativa para o reator de leito fixo tradicional para reações fortemente exotérmicas. Nesse reator, o catalisador é depositado em uma fina camada sobre as paredes internas dos tubos [3,26], cujos interiores são preenchidos com recheio inerte para facilitar a transferência de massa entre a parede catalítica e o fluido reagente. Uma de suas desvantagens evidentes é que, caso o catalisador seja sujeito à desativação ou envenenamento, o tempo de campanha do reator tubular de parede será muito inferior ao do reator de leito fixo devido ao menor inventário de catalisador [32].

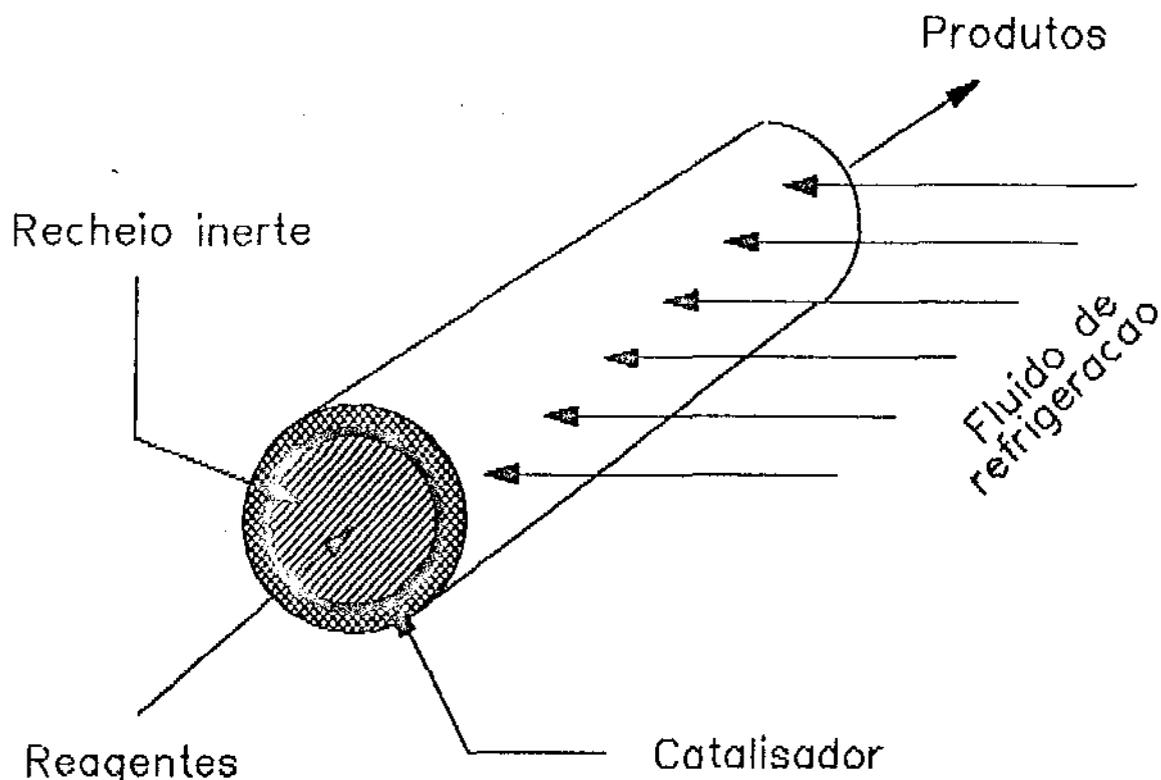


Figura 6.1 - Reator tubular de parede

O reator tubular de parede será analisado como uma alternativa para a reação de oxidação de etanol à acetaldeído. O modelo matemático adotado para a simulação é similar ao proposto por Smith e Carberry [26]. Segundo a classificação proposta no item 5, o modelo é pseudo-homogêneo, bidimensional, não-adiabático e não-isotérmico. O reator é resfriado externamente por um fluido de refrigeração mantido a temperatura constante. Considera-se que as únicas resistências apreciáveis à retirada de calor são os coeficientes de transferência de calor na parede dos lados interno e externo do tubo. A perda de carga e a dispersão axial são consideradas desprezíveis. Essas simplificações baseiam-se nas mesmas considerações adotadas durante a modelagem do reator de leito fixo no item 5.

## 6.1 Modelagem Matemática

A modelagem matemática do reator tubular de parede obedece aos mesmos critérios adotados durante a modelagem do reator de leito fixo. Submetendo-se a equação (5.1) às hipóteses simplificadoras descritas no item 5.1 e lembrando que para esse sistema não há reação no interior do leito, a equação da conservação da energia assume a seguinte forma:

$$\epsilon v \frac{\partial T'}{\partial Z} - \lambda_r \left( \frac{\partial^2 T'}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T'}{\partial R} \right) = 0, \quad (6.1)$$

onde

$\epsilon$  = fração de vazios do leito,

$v$  = velocidade de escoamento axial, cm/s,

$T'$  = temperatura, °C,

$Z$  = coordenada axial, cm,

$R$  = coordenada radial, cm,

$\lambda_r$  = difusividade térmica efetiva radial,  $k_r/\rho C_p$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

A equação (6.1) está submetida às condições de contorno descritas pelas expressões abaixo:

$$T'(R,0) = T'_0$$

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial R} \right|_{0,Z} = 0 \quad (6.2)$$

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial R} \right|_{R_0,Z} = \frac{h_p}{k_r} (T'_p - T'),$$

onde

$T'_0$  = temperatura de entrada dos reagentes, °C,

$h_p$  = coeficiente de transferência de calor na parede,  $\text{cal}/^\circ\text{C}.\text{cm}^2.\text{s}$ ,

$k_r$  = condutividade térmica efetiva radial,  $\text{cal}/^\circ\text{C}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}$ .

$R_0$  = raio do reator,  $\text{cm}$ ,

$T_p'$  = temperatura na parede do reator,  $^\circ\text{C}$ ,

$T_c'$  = temperatura do fluido de refrigeração,  $^\circ\text{C}$ .

$T_p'$  é calculada por um balanço de massa estacionário na parede do reator levando em conta a reação de oxidação de etanol que ocorre nesse local. Considerando-se que a quantidade de calor liberada na reação é igual a quantidade de calor transferida para o interior do reator mais a quantidade de calor cedida ao fluido de refrigeração, tem-se que:

$$T_p' = \frac{h_c T_c' + h_p T' + [(-\Delta H_1)\phi + (-\Delta H_2)(1-\phi)]\mathcal{R}'}{h_c + h_p}, \quad (6.3)$$

onde

$h_c$  = coeficiente de película externo,  $\text{cal}/^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}$ ,

$\Delta H_1$  = calor de oxidação de etanol à acetaldeído,  $\text{cal}/\text{gmol}$ ,

$\Delta H_2$  = calor de combustão de etanol,  $\text{cal}/\text{gmol}$ ,

$\phi$  = rendimento instantâneo da reação,

$\mathcal{R}'$  = taxa global de reação,  $\text{gmol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ .

A equação (6.1) pode ser adimensionalizada pela mudança de variáveis definida pelas expressões (5.4), resultando em:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{1}{Pe_h} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0, \quad (6.4)$$

onde  $Pe_h$  é o número de Peclet para transferência de calor, definido na equação (5.6).

Repetindo esse procedimento para as condições iniciais e de contorno, tem-se:

$$T(r,0) = 1$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{0,x} = 0 \quad (6.5)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{R_0/d_p,x} = \frac{h_p d_p}{k_r} (T_p - T).$$

Do mesmo modo, a equação (5.3) assume a forma abaixo:

$$T_p = \frac{h_c T_c + h_p T + [(-\Delta H_1)\phi + (-\Delta H_2)(1-\phi)]\mathcal{R}'/T_0}{h_c + h_p} \quad (6.6)$$

Similarmente ao procedimento adotado para a equação da conservação da energia, obtém-se a equação para a conservação da massa:

$$\epsilon v \frac{\partial C_j}{\partial Z} - D_r \left( \frac{\partial^2 C_j}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_j}{\partial R} \right) = 0, \quad (6.7)$$

onde

$C_j$  = concentração da espécie química  $j$ ,  $gmol/cm^3$ ,

$D_r$  = difusividade mássica efetiva radial,  $cm^2/s$ .

A equação (6.7) está submetida às seguintes condições iniciais e de contorno:

$$C_j(R, 0) = C_{j_0}$$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial R} \right|_{0,z} = 0 \quad (6.8)$$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial R} \right|_{R_0,z} = \frac{k_m}{D_r} (C_{j_p} - C_j),$$

onde

$C_{j_0}$  = concentração da espécie química  $j$  na entrada do reator,  $gmol/cm^3$ ,

$C_{j_p}$  = concentração da espécie química  $j$  na parede do reator,  $gmol/cm^3$ ,

$k_m$  = coeficiente de transferência de massa na parede do reator,  $cm/s$ .

No estado estacionário, a quantidade de etanol que difunde para a parede é igual a quantidade de etanol consumida pela reação, portanto  $C_{et}$  é expressa por:

$$C_{et,p} = C_{et} - \frac{R'}{k_m}, \quad (6.9)$$

onde

$C_{et}$  = concentração de etanol,  $gmol/cm^3$ ,

$C_{et,p}$  = concentração de etanol na parede,  $gmol/cm^3$ .

Do mesmo modo, a quantidade de acetaldeído que difunde da parede para o leito é igual à quantidade de acetaldeído produzido pela reação e portanto:

$$C_{ac,p} = C_{ac} + \frac{\phi R'}{k_m}, \quad (6.10)$$

onde

$C_{ac}$  = concentração de acetaldeído  $gmol/cm^3$ ,

$C_{ac,p}$  = concentração de acetaldeído na parede,  $gmol/cm^3$ .

Adimensionalizando-se as equações (6.7), (6.8), (6.9) e (6.10) pela mudança de variáveis definida em (5.14), obtém-se:

$$\frac{\partial c_j}{\partial z} - \frac{1}{Pe_m} \left( \frac{\partial^2 c_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) = 0 \quad (6.11)$$

$$c_{et}(r,0) = 1 \quad , \quad c_{ac}(r,0) = 0$$

$$\left. \frac{\partial c_j}{\partial r} \right|_{0,x} = 0 \quad (6.12)$$

$$\left. \frac{\partial c_j}{\partial r} \right|_{R_0/a_p,x} = \frac{k_m d_p}{D_r} (c_{j,p} - c_j)$$

$$C_{ot,p} = C_{ot} - \frac{R'}{k_m C_{ot0}} \quad (6.13)$$

$$C_{ac,p} = C_{ac} + \frac{\phi R'}{k_m C_{ot0}}, \quad (6.14)$$

onde  $Pe_m$  é o número de Peclet para transferência de massa, definido na equação (5.16).

## 6.2 Discretização com Diferenças Finitas

As equações do modelo do reator tubular de parede firme foram discretizadas utilizando o método de Crank-Nicolson [7,49] de diferenças finitas, expresso no item 5.2 pelas equações (5.22) a (5.24).

Durante a discretização, as equações da conservação da massa e energia em sua forma adimensional serão representadas pela forma genérica a seguir:

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial z} - \frac{1}{Pe_k} \left( \frac{\partial^2 \Phi_k}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_k}{\partial r} \right) = 0, \quad (6.15)$$

onde

$$\Phi_1 = T, \quad \Phi_2 = c_{ot}, \quad \Phi_3 = c_{ac} \quad (6.16)$$

$$Pe_1 = Pe_h, \quad Pe_2 = Pe_3 = Pe_m. \quad (6.17)$$

Analogamente, suas condições de contorno serão expressas por:

$$\left. \frac{\partial \Phi_k}{\partial r} \right|_{0,z} = 0 \quad (6.18)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_k}{\partial r} \right|_{R_0/d_p,z} = \gamma_k (\Phi_{k,r} - \Phi_k), \quad (6.19)$$

onde

$$\gamma_1 = \frac{h_p d_p}{k_r}, \quad \gamma_2 = \gamma_3 = \frac{k_m d_p}{D_r}. \quad (6.20)$$

Discretizando-se a equação (6.15) em diferenças finitas, obtém-se:

$$\alpha_k \left( \frac{1}{2j} + 1 \right) \Phi_{j+1,k}^{i+1} - (2\alpha_k + 1) \Phi_{j,k}^{i+1} + \alpha_k \left( 1 - \frac{1}{2j} \right) \Phi_{j-1,k}^{i+1} = \\ -\beta_k \left( \frac{1}{2j} + 1 \right) \Phi_{j+1,k}^i + (2\beta_k - 1) \Phi_{j,k}^i + \beta_k \left( \frac{1}{2j} - 1 \right) \Phi_{j-1,k}^i \quad (6.21)$$

onde  $\alpha_k$  e  $\beta_k$  são definidos pelas equações (5.34) e (5.35).

A condição de contorno no centro do reator, equação (6.18), é incluída através do desenvolvimento de  $\Phi_k$  em série de Taylor ao redor do ponto  $(0, z)$ , do mesmo modo como realizado para o reator de leito fixo no item 5.2. Desse modo, obtém-se a seguinte equação discretizada para o centro do reator:

$$2\alpha_k \Phi_{1,k}^{i+1} - (2\alpha_k + 1) \Phi_{0,k}^{i+1} = -2\beta_k \Phi_{1,k}^i + (2\beta_k - 1) \Phi_{0,k}^i. \quad (6.22)$$

A condição de contorno na interface leito-parede do reator é incluída desenvolvendo-se  $\Phi_k$  em série de Taylor em torno do ponto  $(i, n)$ . Assim:

$$\Phi_{n-1,k}^i = \Phi_{n,k}^i - \Delta r \left. \frac{\partial \Phi_{n,k}^i}{\partial r} \right|_{r=R_B/a_p} + \frac{(\Delta r)^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \Phi_{n,k}^i}{\partial r^2} \right|_{r=R_B/a_p}, \quad (6.23)$$

Explicitando-se a segunda derivada e introduzindo-se a condição de contorno na interface leito-parede, equação (6.19), obtém-se:

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi_{n,k}^i}{\partial r^2} \right|_{r=R_B/a_p} = \frac{2}{(\Delta r)^2} [(\Phi_{n-1,k}^i - \Phi_{n,k}^i) + \Delta r \gamma_k (\Phi_{p,k}^i - \Phi_{n,k}^i)]. \quad (6.24)$$

Rearranjando a equação acima, chega-se à expressão final para a interface leito-parede do reator:

$$\alpha_k \left( 2 + \frac{1}{n} \right) \Delta r \gamma_k \phi_{p,k}^{i+1} - \left\{ \alpha_k \left[ 2 + \Delta r \gamma_k \left( 2 + \frac{1}{n} \right) \right] + 1 \right\} \phi_{n,k}^{i+1} + 2\alpha_k \phi_{n-1,k}^{i+1} =$$

$$-\beta_k \left( 2 + \frac{1}{n} \right) \Delta r \gamma_k \phi'_{p,k} - \left\{ 1 - \beta_k \left[ 2 + \Delta r \gamma_k \left( 2 + \frac{1}{n} \right) \right] \right\} \phi'_{n,k} - 2\beta_k \phi'_{n-1,k}. \quad (6.25)$$

O sistema formado pelas equações (6.21), (6.22) e (6.25) representa os perfis discretizados de temperatura e concentrações de etanol e acetaldeído dentro do reator. Juntamente com as condições na parede, equações (6.6), (6.13) e (6.14), esse sistema pode ser representado matricialmente por:

$$A_{n+1 \times n+1} \{\Phi\}_{n+1,1} + \{G\}_{n+1,1} = \{C\}_{n+1,1}. \quad (6.26)$$

Na equação (6.26), [A] é a matriz tridiagonal de coeficientes do sistema discretizado,  $\{\Phi\}$  representa o vetor de variáveis,  $\{G\}$  engloba os termos de geração e  $\{C\}$  é o vetor de constantes. Os elementos dessas matrizes são dados a seguir:

$$A_{1,1} = -(2\alpha_k + 1)$$

$$A_{1,2} = 2\alpha_k$$

$$A_{l,l-1} = \alpha_k \left(1 - \frac{1}{2j}\right)$$

$$A_{l,l} = -(1 + 2\alpha_k)$$

$$A_{l,l+1} = \alpha_k \left(1 + \frac{1}{2j}\right)$$

$$A_{n,n-1} = 2\alpha_k$$

$$A_{n,n} = -\alpha_k \left[2 + \Delta r \gamma_k \left(2 + \frac{1}{n}\right)\right] - 1 \quad (6.27)$$

$$A_{n,n+1} = \alpha_k \left(2 + \frac{1}{n}\right) \Delta r \gamma_k$$

$$A_{n+1,n} = -\frac{h_p}{h_p + h_c} \quad , \quad k=1$$

$$A_{n+1,n} = -1 \quad , \quad k=2,3$$

$$A_{n+1,n-1} = 1$$

$$A_{l,c} = 0 \quad \text{se} \quad c \leq l+2 \quad \text{ou} \quad c \geq l+2$$

$$\begin{aligned}
C_1 &= -2\beta_k \Phi'_{1,k} + (2\beta_k - 1)\Phi'_{0,k} \\
C_l &= -\beta_k \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \Phi'_{l+1,k} - (1 - 2\beta_k) \Phi'_{l,k} + \beta_k \left(\frac{1}{2j} - 1\right) \Phi'_{l-1,k} \\
C_n &= -\beta_k \left(2 + \frac{1}{n}\right) \Delta r \gamma_r \Phi'_{p,k} + \left\{ \beta_k \left[ 2 + \Delta r \gamma_k \left(2 + \frac{1}{n}\right) \right] - 1 \right\} \Phi'_{n,k} \\
&\quad - 2\beta_k \Phi'_{n-1,k}
\end{aligned} \tag{6.28}$$

$$C_{n+1} = \frac{h_c T_c}{h_p + h_c}, \quad k=1$$

$$C_{n+1} = 0, \quad k=2,3$$

$$G_l = 0 \quad \text{se} \quad l < n+1$$

$$G_{n+1} = -\frac{\mathfrak{X}' [(-\Delta H_1) + (1-\phi)(-\Delta H_2)]}{T_c(h_p + h_c)}, \quad k=1$$

$$G_{n+1} = \frac{\mathfrak{X}'}{k_m C_{\text{set}_0}}, \quad k=2 \tag{6.29}$$

$$G_{n+1} = -\frac{\phi \mathfrak{X}'}{k_m C_{\text{set}_0}}, \quad k=3.$$

### 6.3 Resolução do Modelo Discretizado

As equações discretizadas de conservação de energia e de massa para etanol e acetaldeído foram resolvidas utilizando-se o método de Newton-Raphson [49] devido aos bons resultados obtidos por esse algoritmo na solução do modelo do reator de leito fixo.

Desse modo, o sistema de equações discretizadas foi resolvido simultaneamente para todos os pontos radiais de uma dada posição axial através do método de Newton-Raphson. Quando a convergência é alcançada, a variável axial é incrementada e o processo é repetido até o final do reator. Um algoritmo mais detalhado desse procedimento é apresentado no item 5.4.

A tolerância adotada como critério de convergência, segundo a definição dada no item 5.4, foi de 0,00001 em todas as simulações realizadas.

#### 6.4 Resultados Obtidos por Simulação

A análise da sensibilidade paramétrica do modelo de reator tubular de parede foi realizada para as seguintes variáveis: temperatura de entrada dos reagentes, razão molar ar/etanol, velocidade mássica superficial dos reagentes, diâmetro do recheio, diâmetro do reator e coeficiente de película externo.

O procedimento utilizado nessa análise é análogo ao aplicado para o modelo de reator de leito fixo: uma das variáveis sofre variações discretas, enquanto que as demais assumem um valor constante. A tabela 6.1 apresenta os casos estudados.

Tabela 6.1 - Casos estudados

	Variável Estudada					
	$T_0(^{\circ}C)$	R	G (g/cm <sup>2</sup> .s)	$D_1(cm)$	$d_p(cm)$	$h_c$ (cal/ <sup>o</sup> C.cm <sup>2</sup> .s)
Figura	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7
$T_0(^{\circ}C)$	X	340,0	340,0	340,0	340,0	340,0
P (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
R	10,0	X	10,0	10,0	10,0	10,0
G (g/cm <sup>2</sup> .s)	1,0	1,0	X	1,0	1,0	1,0
$D_1(cm)$	1,0	1,0	1,0	X	1,0	1,0
$d_p(cm)$	0,1	0,1	0,1	0,1	X	0,1
$h_c$ (cal/ <sup>o</sup> C.cm <sup>2</sup> .s)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	X
L (cm)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
$T_c(^{\circ}C)$	X	340,0	340,0	340,0	340,0	340,0
$\Delta r(cm)$	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555
$\Delta z(cm)$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

As figuras 6.2 à 6.8 apresentam os perfis de temperatura e concentração de etanol e acetaldeído na parede do reator. Em contraste com o perfil de temperatura obtido para o reator de leito fixo, o reator tubular de parede é de operação praticamente isotérmica. Isso deve-se ao fato de o calor de

reação ser liberado apenas na parede do reator, o que favorece a sua retirada pelo fluido de refrigeração. Em nenhum dos casos estudados o reator apresentou instabilidade de operação.

O efeito da temperatura de entrada de reagentes é ilustrado nas figuras 6.2., para uma faixa de temperatura de 300 a 360 °C. Os perfis de temperatura e concentrações são influenciados por esse parâmetro, mas não da forma acentuada observada no caso do reator de leito fixo. Temperaturas altas favorecem a conversão de etanol e aumentam a magnitude do ponto quente.

A influência da razão molar ar/etanol é apresentada nas figuras 6.3 para a faixa de 5 a 40. A conversão de etanol é favorecida pelo crescimento desse parâmetro, do mesmo modo que observado para o reator de leito fixo. O efeito sobre o perfil de temperatura é menos pronunciado e o valor do ponto quente é tanto maior quanto menor for a razão molar ar/etanol.

O efeito da variação da velocidade mássica superficial do fluido é exemplificado pelas figuras 6.4. Observa-se que a temperatura na parede cresce proporcionalmente com o valor dessa variável devido à uma melhor transferência de massa entre a parede e o leito. A conversão de etanol diminui com a velocidade superficial devido ao decréscimo do tempo de residência.

O diâmetro do recheio inerte tem pouca influência sobre os perfis de temperatura e concentração do reator tubular de parede, como ilustrado nas figuras 6.5 para o intervalo de 0,025 a 0,2 cm. A temperatura do ponto quente tende a elevar-se quando diminui-se o valor do diâmetro do recheio devido à redução da taxa de transferência de calor entre a parede e o fluido interno. A concentração de etanol na parede cresce com o acréscimo da turbulência no leito devido ao acréscimo no diâmetro do recheio.

As figuras 6.6 ilustram o efeito do diâmetro do reator para a faixa compreendida entre 1,0 a 4,0 cm. Observa-se que o valor do ponto quente é muito pouco influenciado por esse parâmetro e que após o ponto quente a temperatura decresce mais rapidamente para diâmetros menores. Isso pode ser explicado pelo fato de que, para diâmetros menores, os reagentes em uma dada secção transversal do reator são consumidos mais rapidamente, devido à menor dificuldade para a transferência de massa, do que para diâmetros maiores. Essa suposição é confirmada quando analisa-se os perfis de concentração, uma vez que a concentração de etanol decresce mais rapidamente para diâmetros menores do reator.

Entre todas as variáveis estudadas, a que exerce a maior influência sobre o perfil de temperatura do reator é o coeficiente de película externo, como pode ser observado nas figuras 6.7 para o intervalo de 0,15 a 0,03  $\text{cal}/^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}$ . Contrariamente ao reator de leito fixo, a maior resistência ao resfriamento do reator é o coeficiente de película externo, uma vez que o calor é liberado na parede do reator. Esse efeito fica bastante evidente na figura 6.7.a e indica que esse é um parâmetro bastante adequado para o controle da temperatura desse reator. A conversão de etanol é praticamente insensível à esse parâmetro uma vez que o tempo de residência e a taxa de reação não são alteradas significativamente.

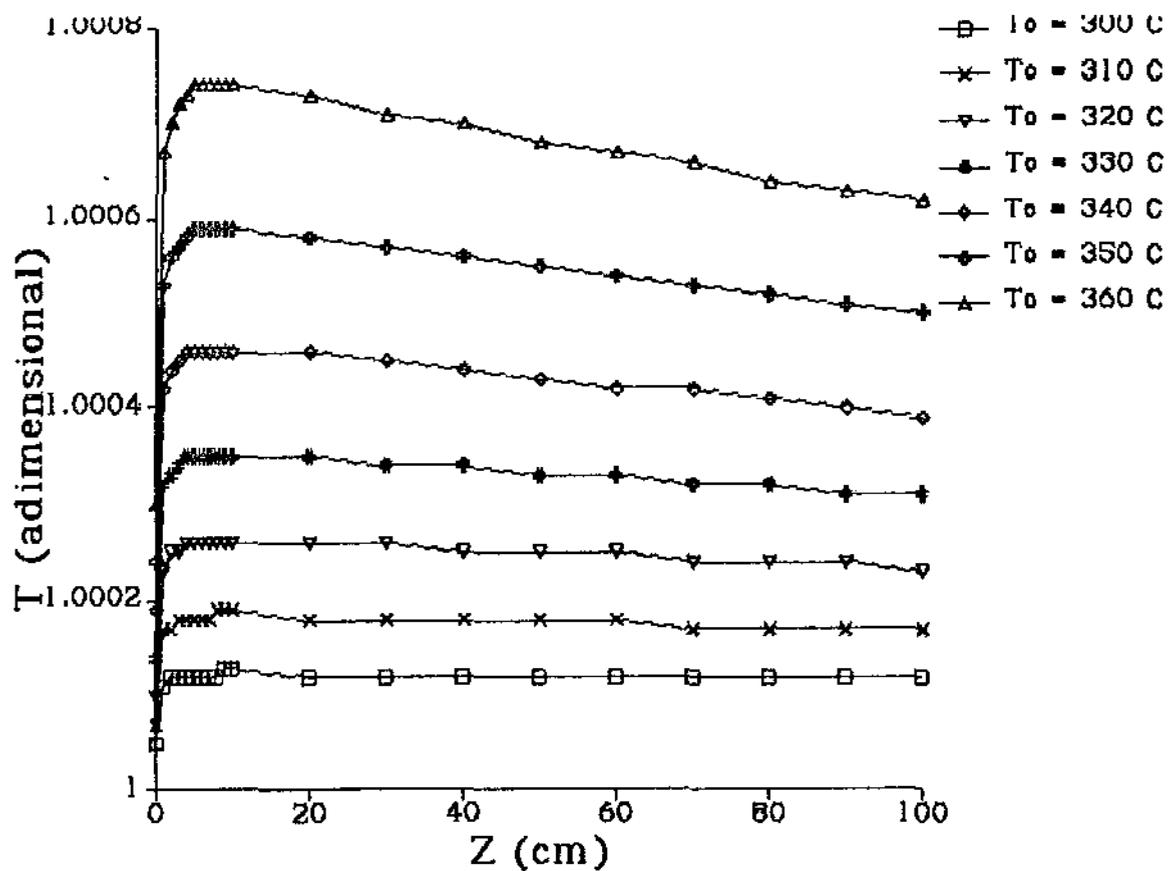


Figura 6.2.a - Influência de  $T_0$  sobre os perfis de temperatura

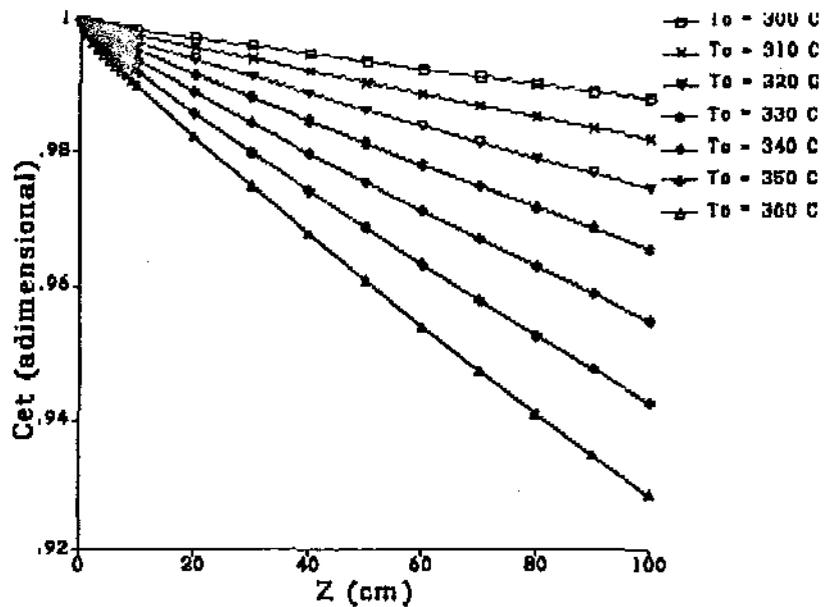


Figura 6.2.b - Influência de  $T_0$  sobre os perfis de  $C_{et}$

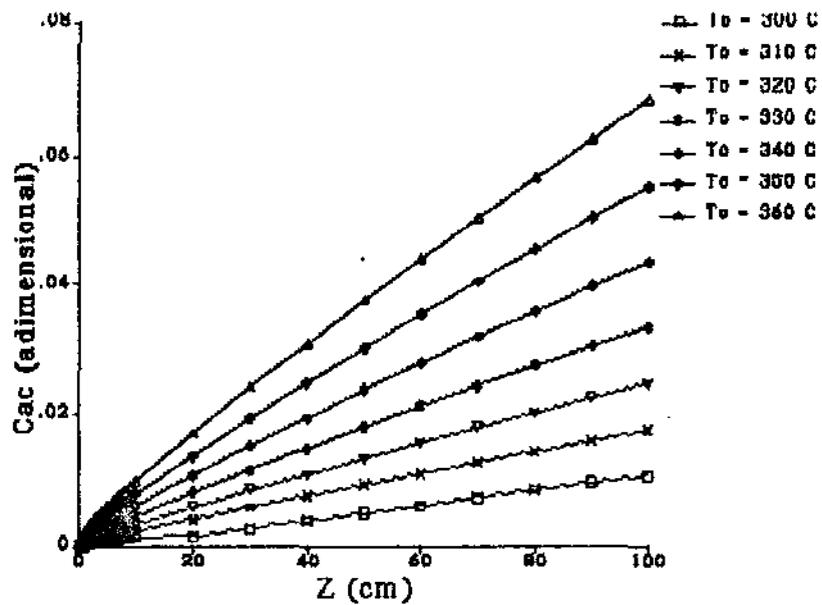


Figura 6.2.c - Influência de  $T_0$  sobre os perfis de  $C_{ac}$

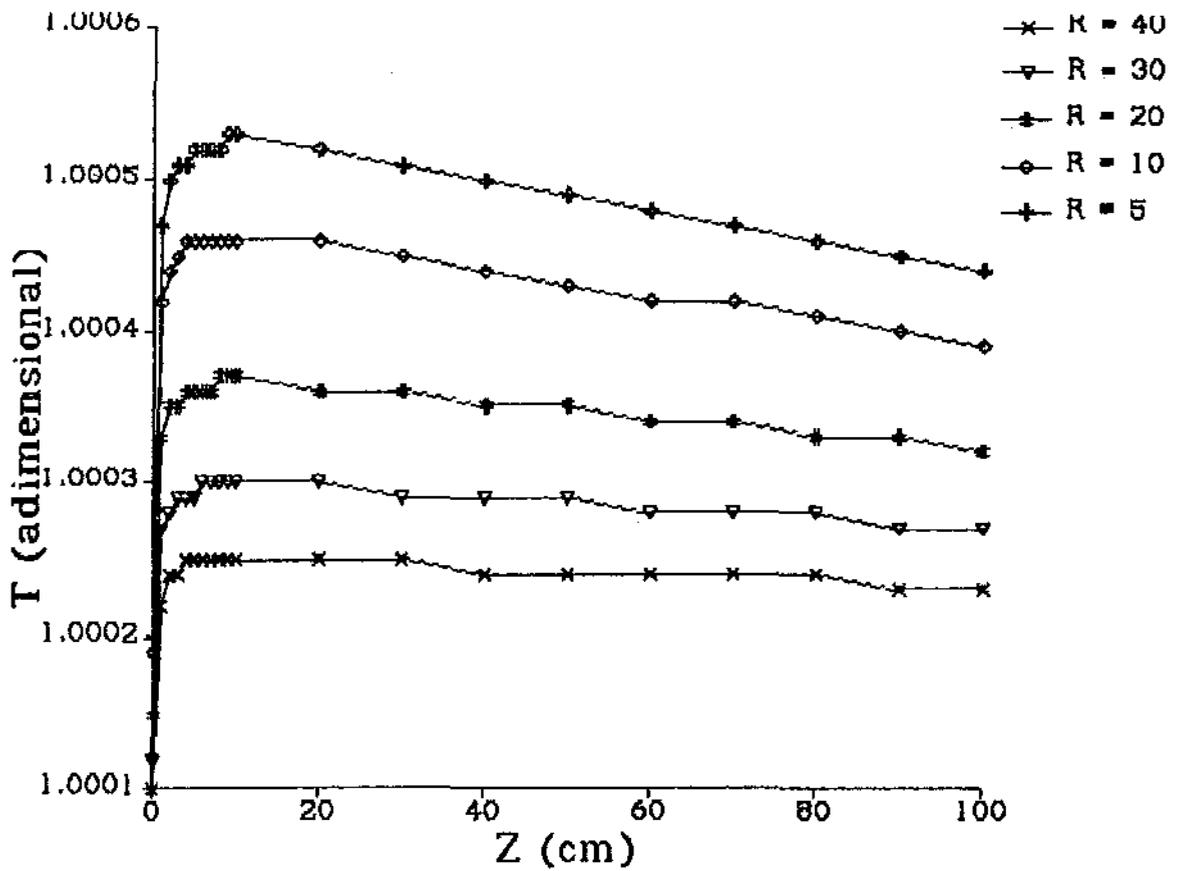


Figura 6.3.a - Influência de  $R$  sobre os perfis de temperatura

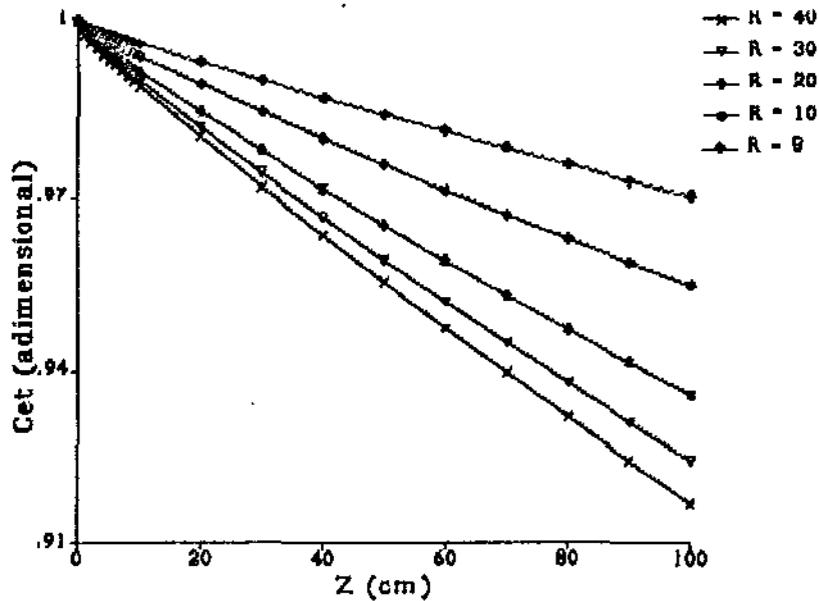


Figura 6.3.b - Influência de  $R$  sobre os perfis de  $c_{st}$

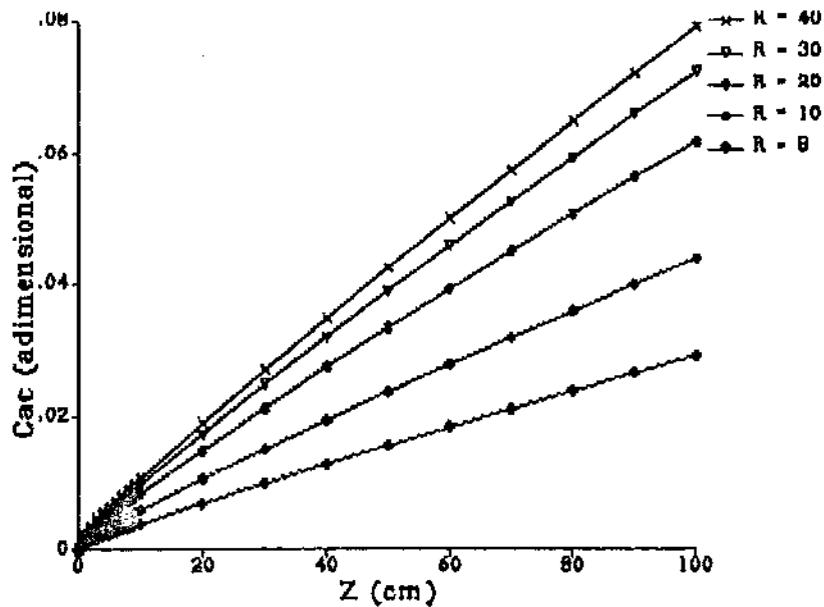


Figura 6.3.c - Influência de  $R$  sobre os perfis de  $c_{ac}$

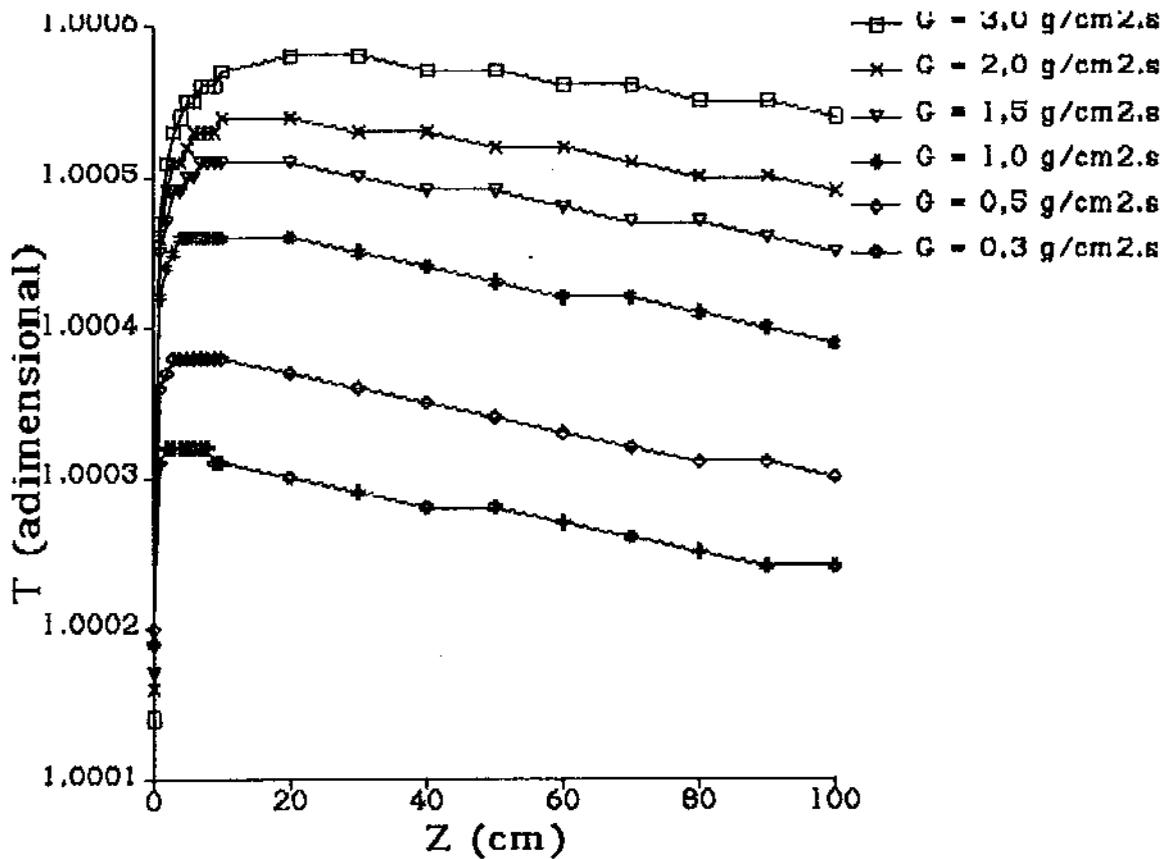


Figura 6.4.a - Influência de  $G$  sobre os perfis de temperatura

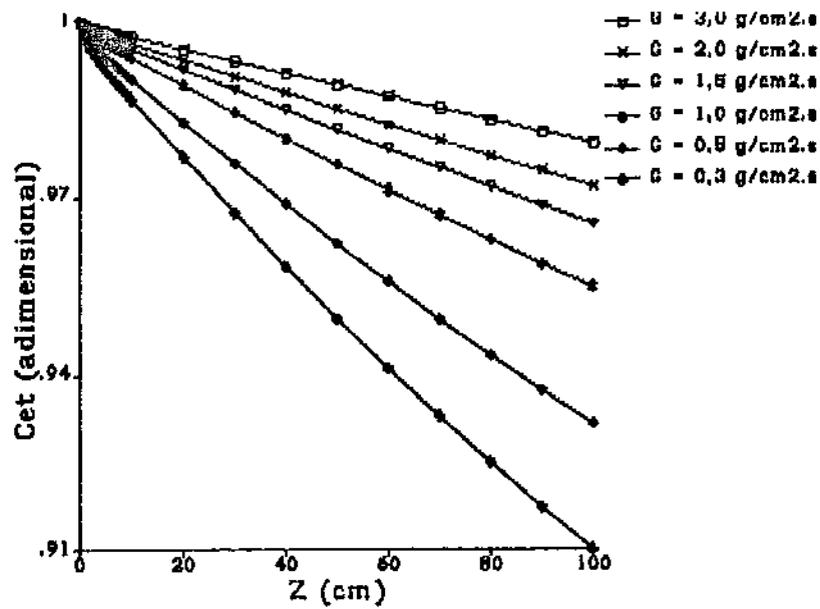


Figura 6.4.b - Influência de  $G$  sobre os perfis de  $C_{ct}$

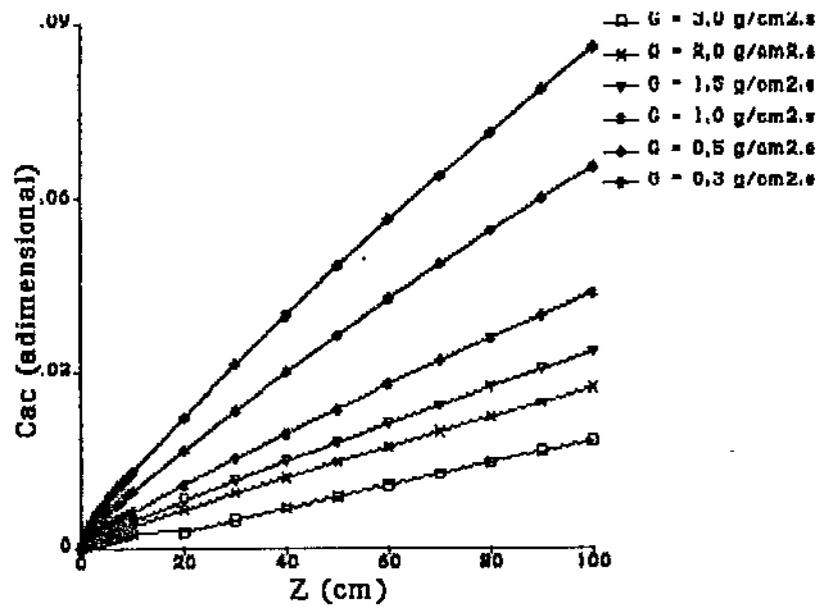


Figura 6.4.c - Influência de  $G$  sobre os perfis de  $C_{ac}$

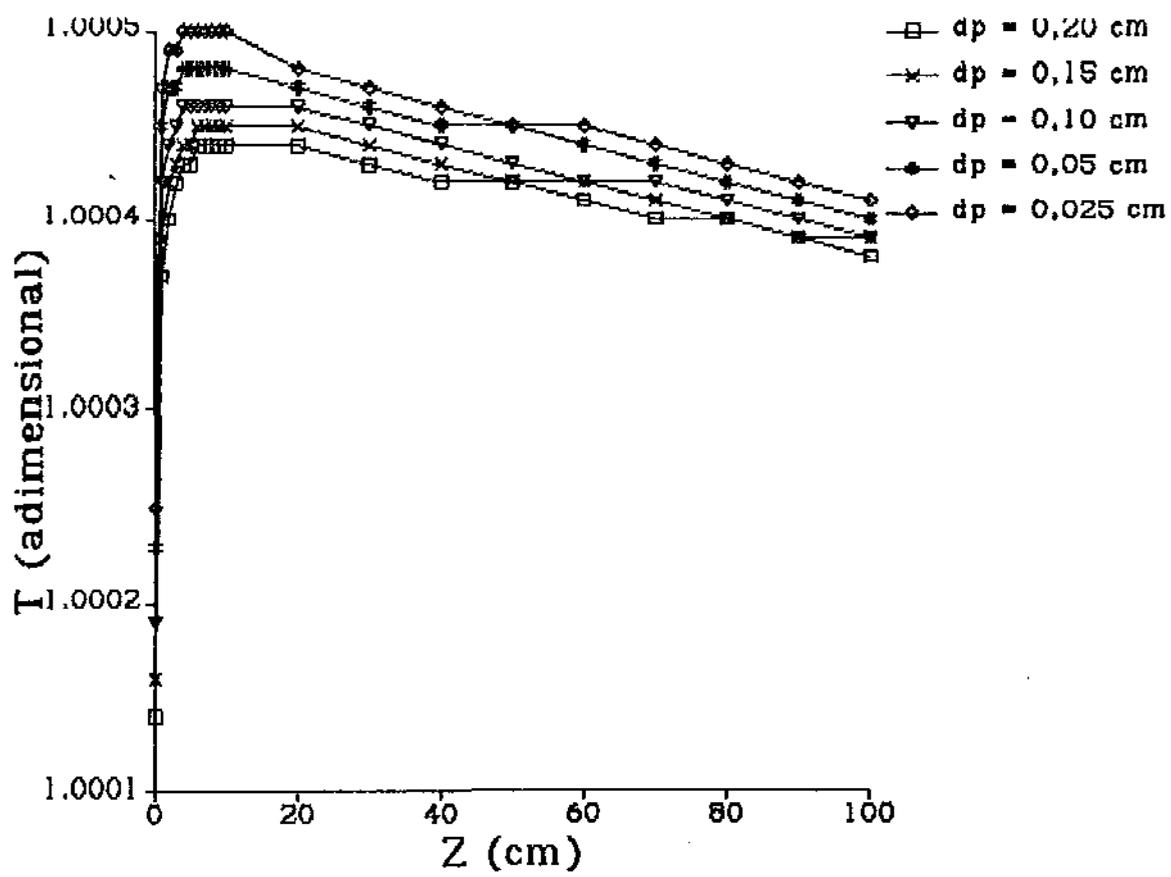


Figura 6.5.a - Influência de  $d_p$  sobre os perfis de temperatura

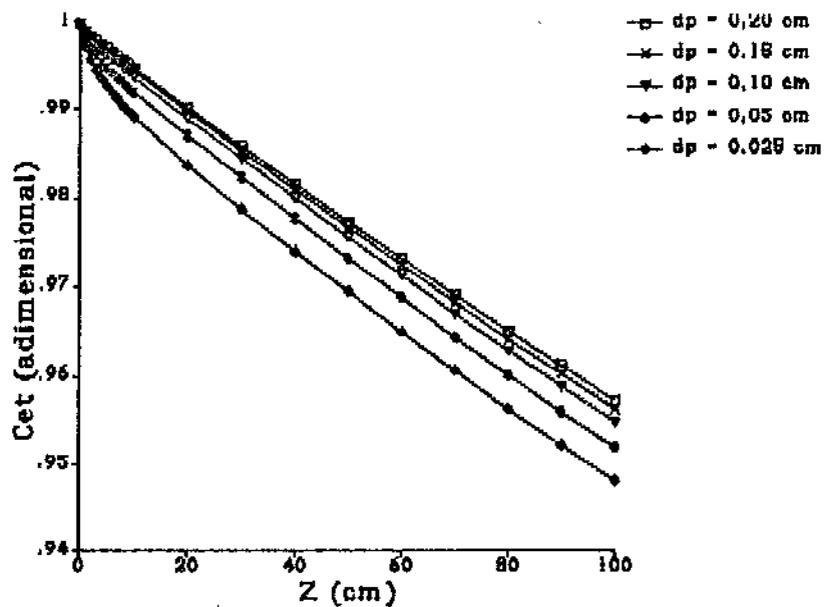


Figura 6.5.b - Influência de  $d_p$  sobre os perfis de  $C_{ct}$

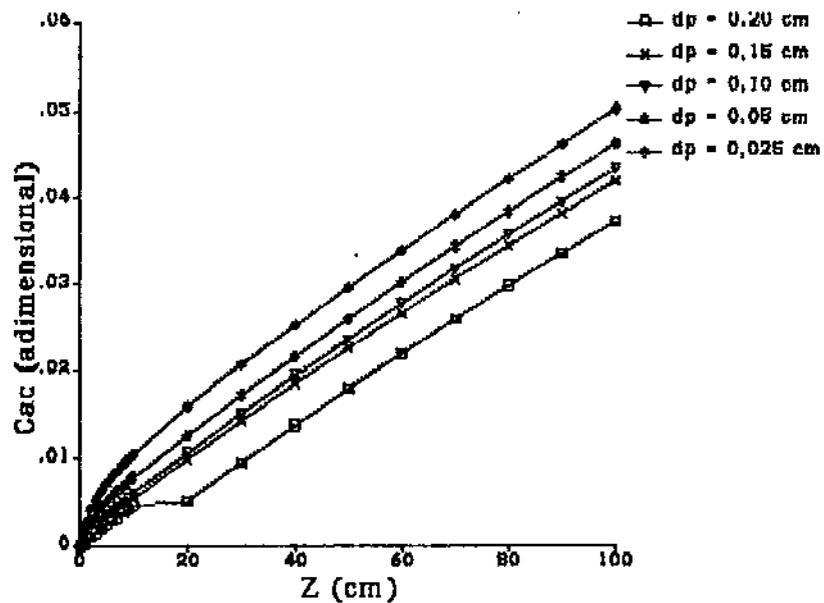


Figura 6.5.c - Influência de  $d_p$  sobre os perfis de  $C_{ac}$

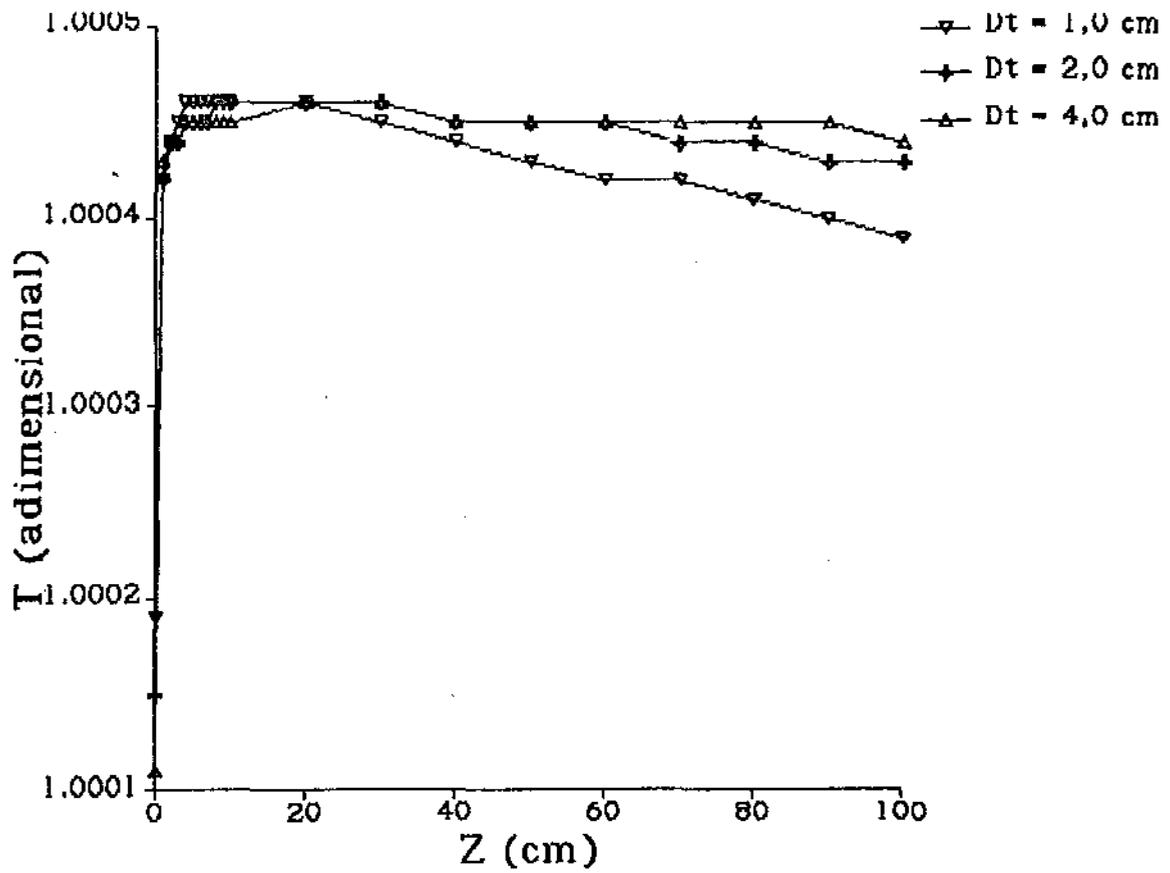


Figura 6.6.a - Influência de  $D$ , sobre os perfis de temperatura

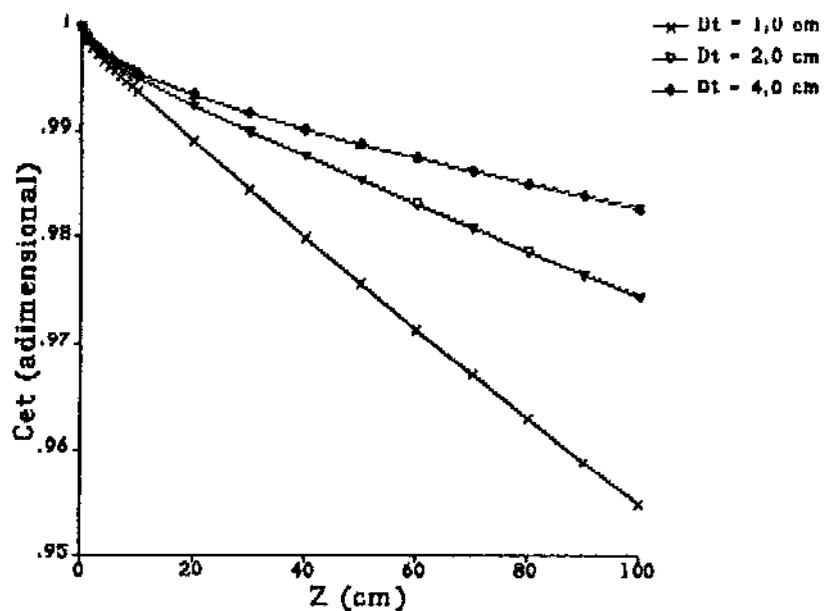


Figura 6.6.b - Influência de  $D_t$  sobre os perfis de  $C_{ct}$

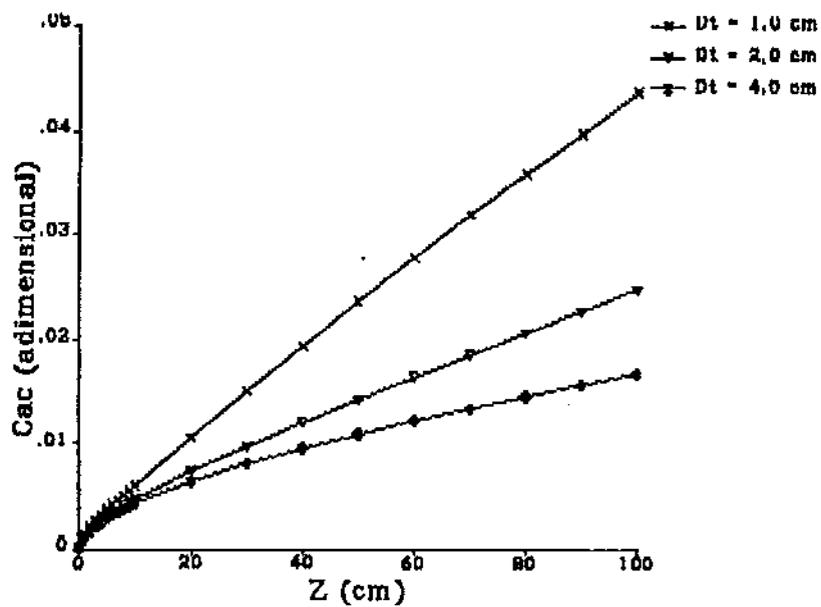


Figura 6.6.c - Influência de  $D_t$  sobre os perfis de  $C_{ac}$

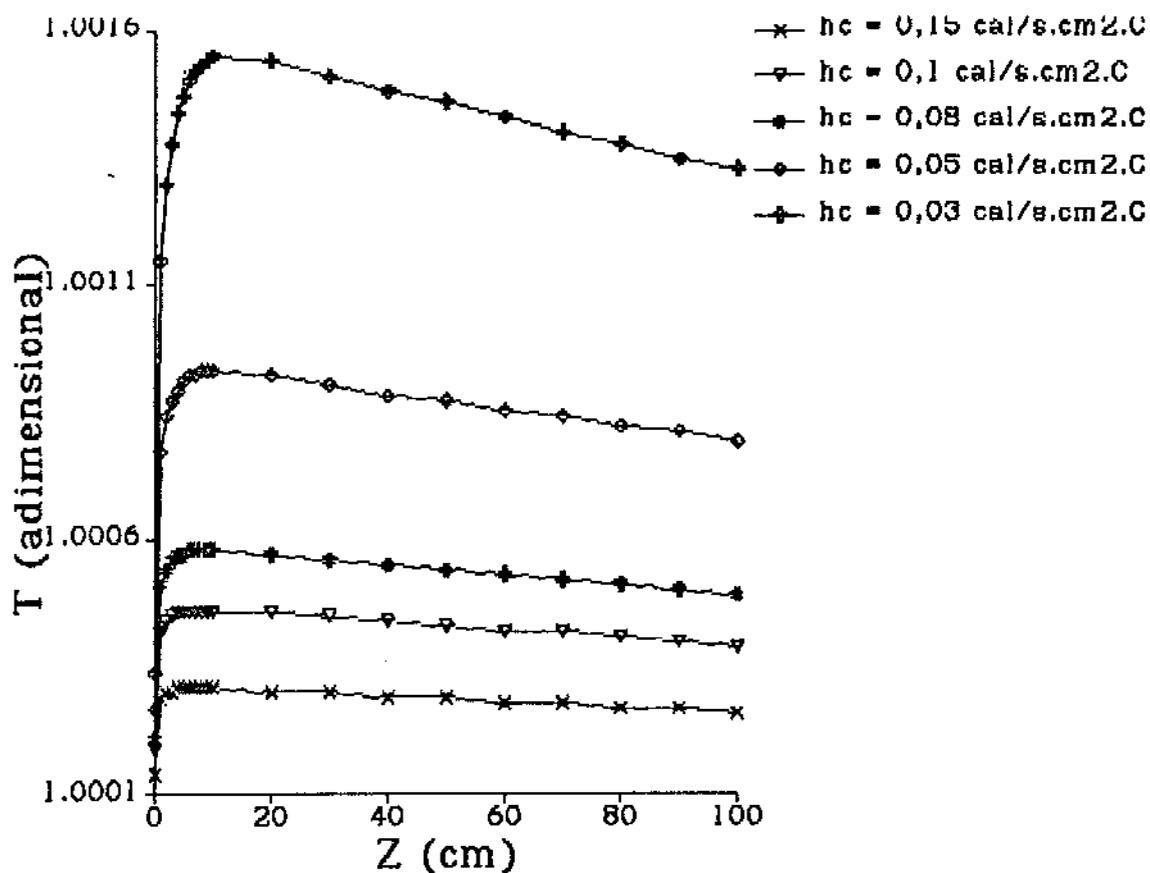


Figura 6.7.a - Influência de  $h_c$  sobre os perfis de temperatura

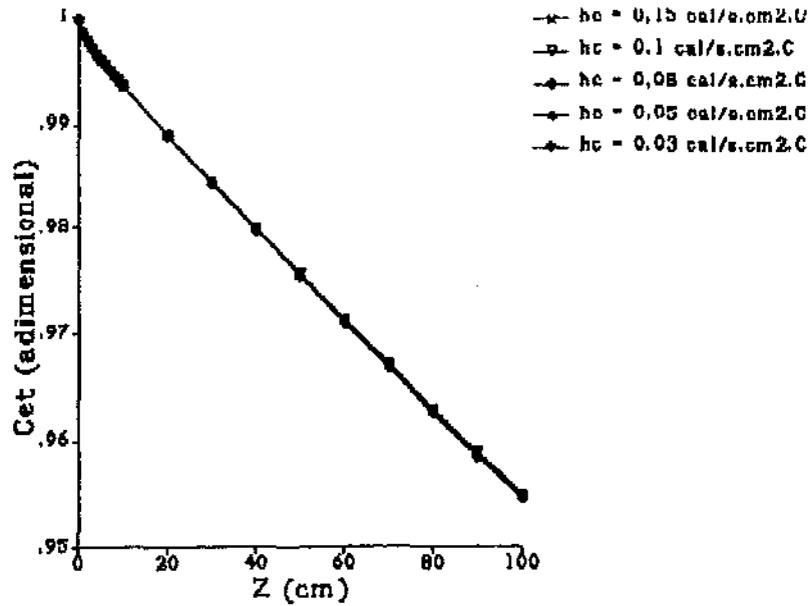


Figura 6.7.b - Influência de  $h_c$  sobre os perfis de  $C_{et}$

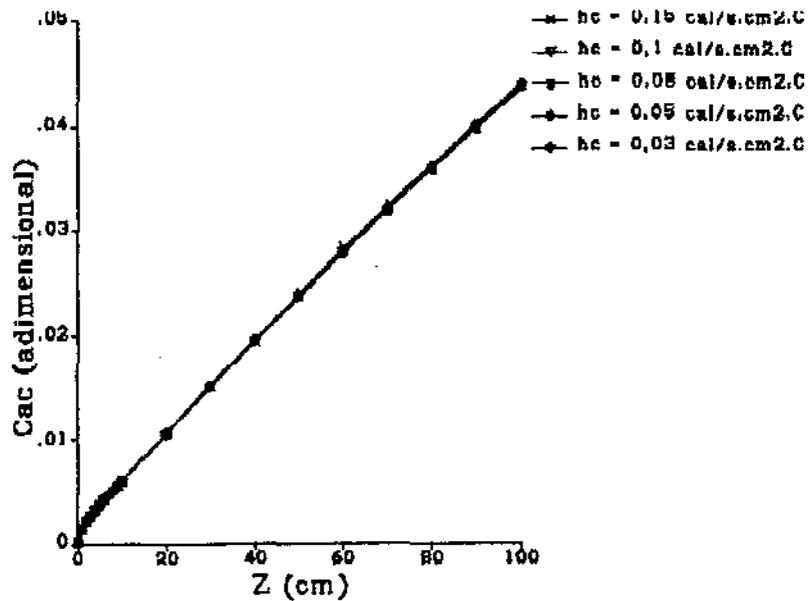


Figura 6.7.c - Influência de  $h_c$  sobre os perfis de  $C_{ac}$

Perfis radiais de temperatura e concentrações são apresentados nas figuras 6.8 para o caso estudado na figura 6.2 a 340 °C. O perfil de temperatura apresenta um gradiente radial, crescente do centro para a parede, durante os primeiros centímetros do reator assumindo um comportamento invariante para posições afastadas do ponto quente. As concentrações de etanol e acetaldeído não apresentam variações radiais significativas.

As figuras 6.9 apresentam perfis tridimensionais de temperatura e concentrações para o caso estudado na figura 6.2 a 340 °C, onde observase claramente a suavidade dos perfis axiais e radiais do reator.

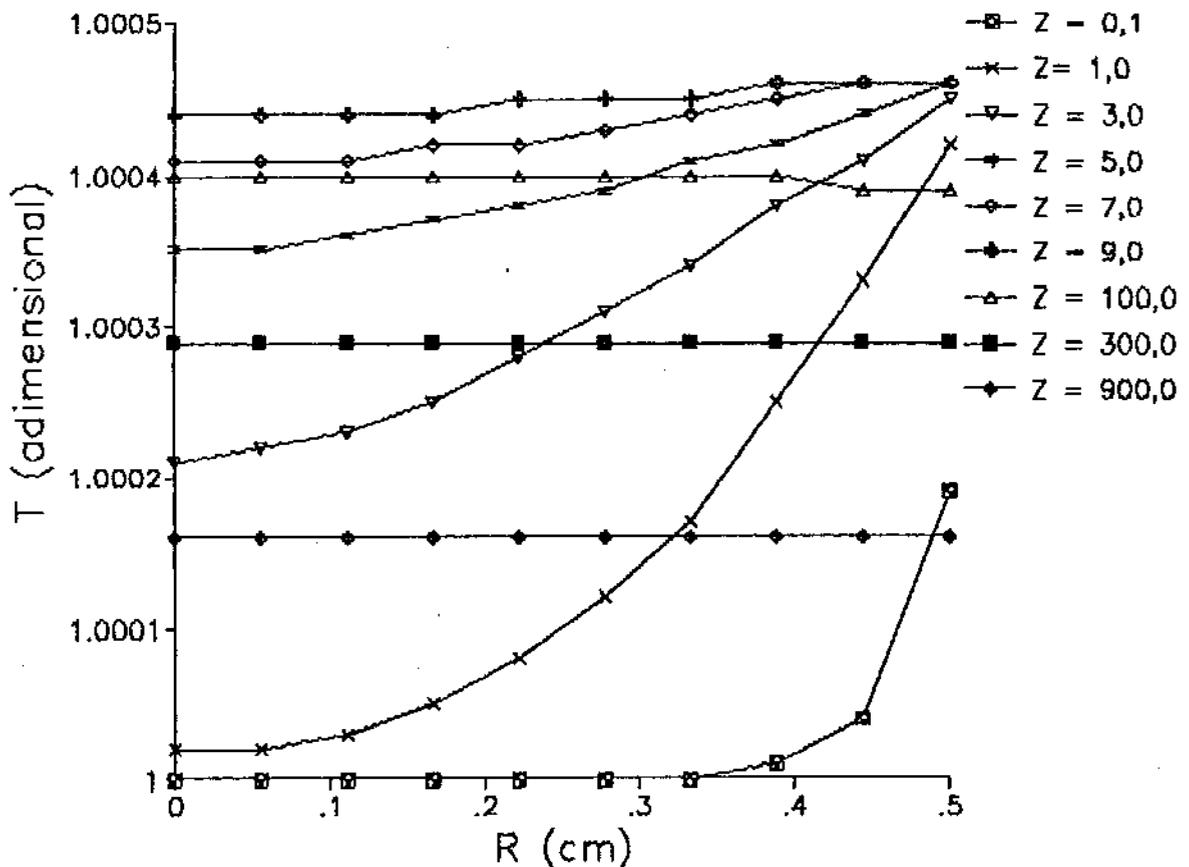


Figura 6.8.a - Perfis radiais de temperatura

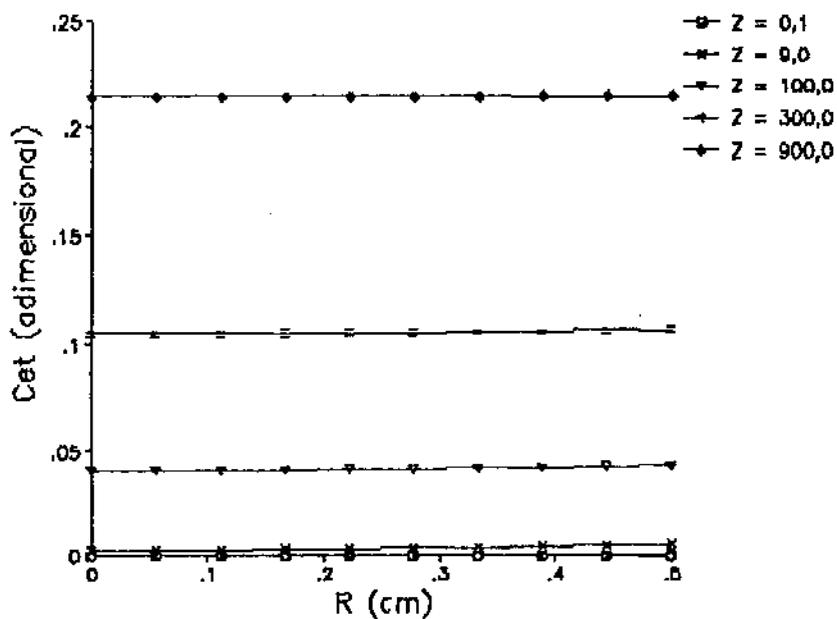


Figura 6.8.b - Perfis radiais de  $c_{et}$

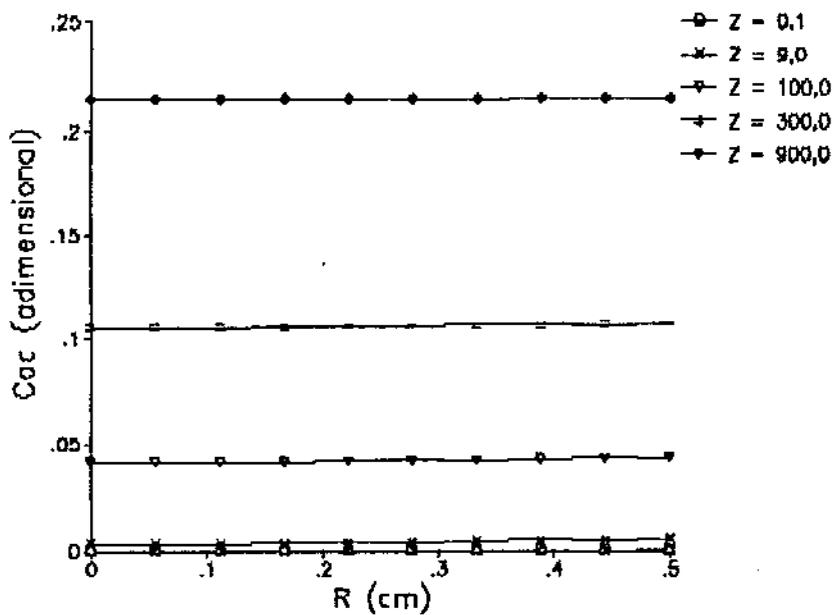


Figura 6.8.c - Perfis radiais de  $c_{ec}$

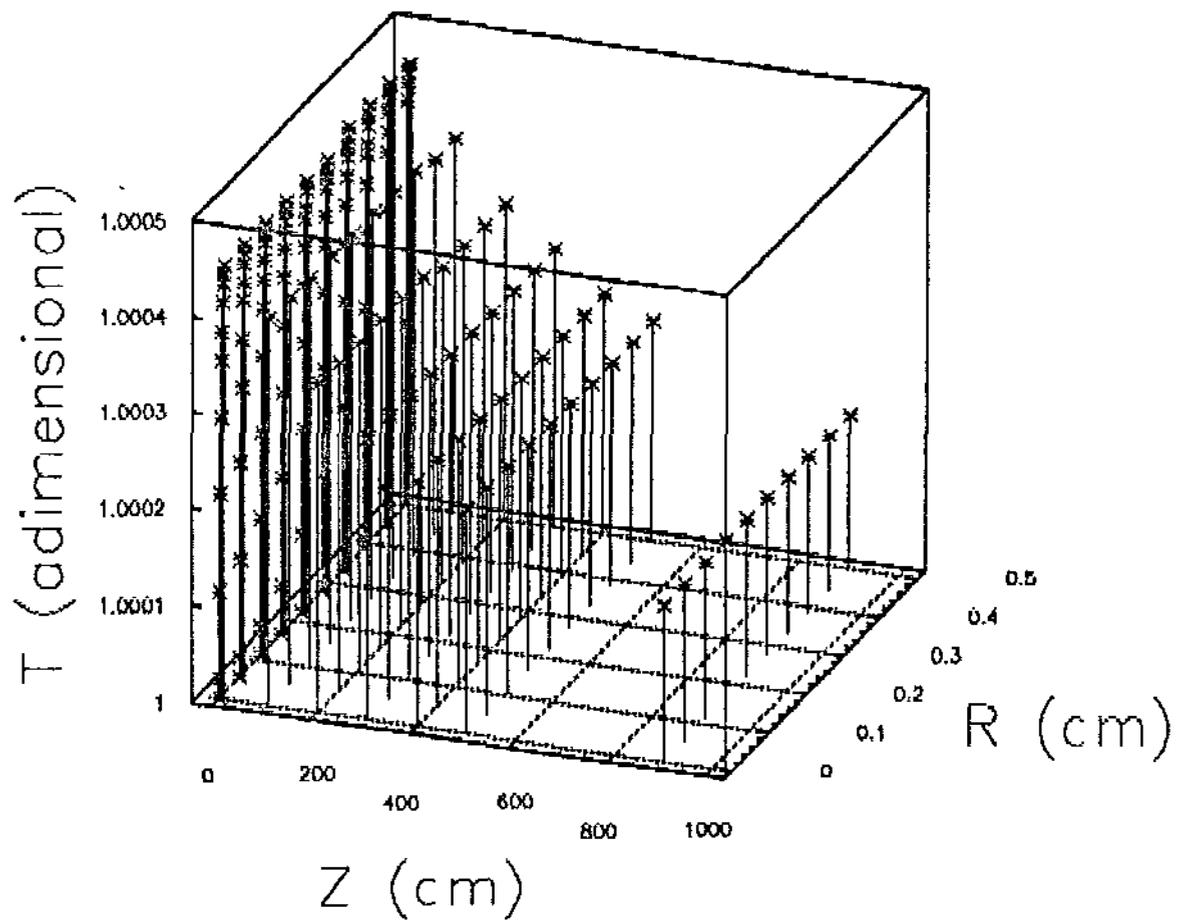


Figura 6.9.a - Perfil tridimensional de temperatura

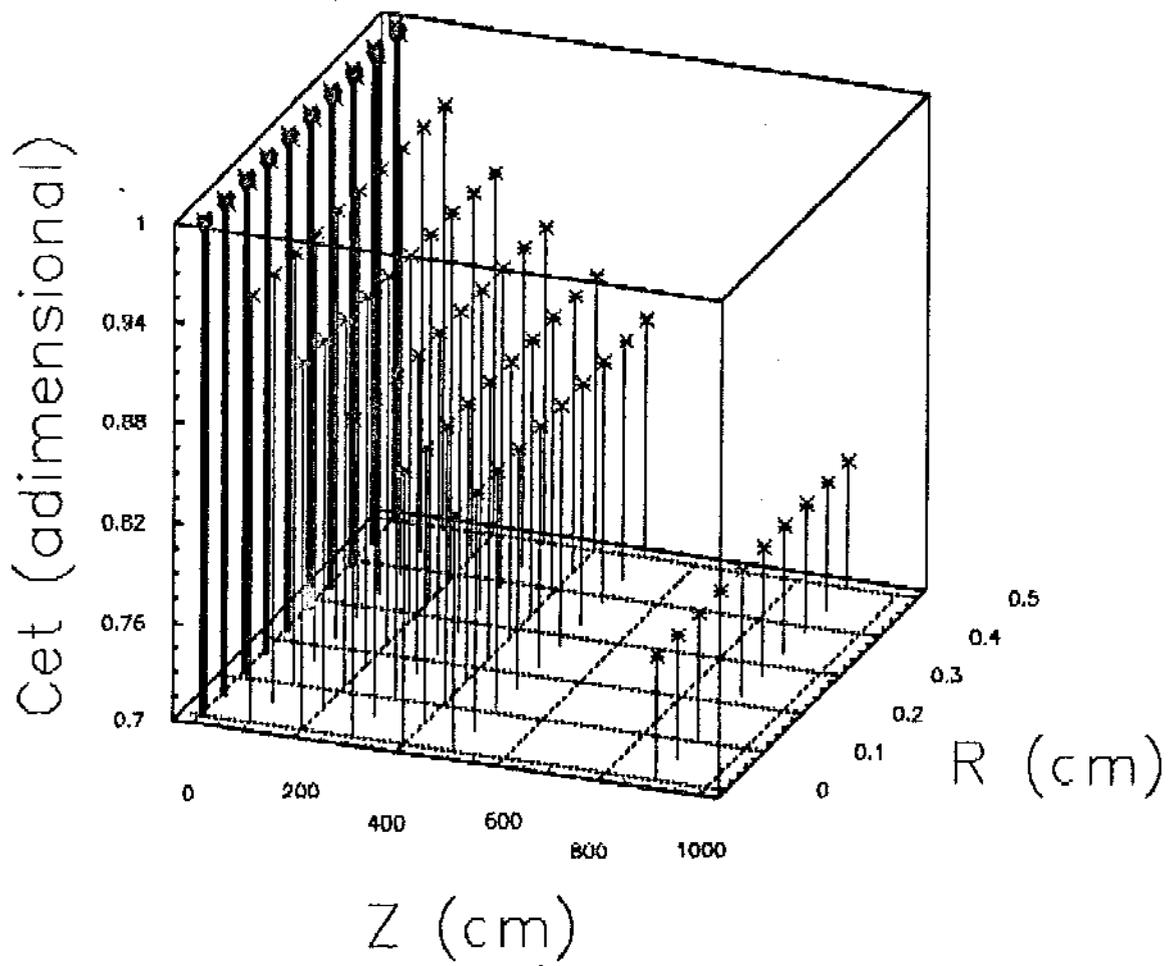


Figura 6.9.b - Perfil tridimensional de  $c_{cc}$

Finalmente, é interessante comparar o desempenho do reator tubular de parede com o do reator de leito fixo no que se refere à conversão de etanol e à produção de acetaldeído.

Para essa comparação foi escolhido o caso estudado na figura 5.5.a para temperatura de entrada de 340 °C. O comprimento do reator tubular de parede que tem a mesma área superficial disponível de catalisador de cobre oxidado pode ser determinado pelas expressões:

$$A_{RTP} = A_{RLF} \quad (6.30)$$

$$A_{RTP} = \pi D_i Z_{RTP} \quad (6.31)$$

$$A_{RLF} = n \frac{3}{2} \pi d_p^2 \quad (6.32)$$

$$n = \frac{V_{RLF}(1-\epsilon)}{V_p} = \frac{D_i^2 Z_{RLF}(1-\epsilon)}{d_p^3}, \quad (6.33)$$

onde

$A_{RLF}$  = área de catalisador disponível em um reator de leito fixo,  $cm^2$ ,

$A_{RTP}$  = área de catalisador disponível em um reator tubular de parede,  $cm^2$ ,

$Z_{RTP}$  = comprimento do reator tubular de parede, cm,

$Z_{RLF}$  = comprimento do reator de leito fixo, cm,

$n$  = número de partículas de catalisador em um reator de leito fixo,

$V_{RLF}$  = volume de catalisador contido em um reator de leito fixo,  $cm^3$ ,

$V_p$  = volume de uma partícula cilíndrica de catalisador,  $cm^3$ .

Desse modo, substituindo-se (6.31), (6.32) e (6.33) em (6.30) e explicitando-se  $Z_{RTP}$  tem-se que:

$$Z_{RTP} = \frac{3D_t Z_{RLF}(1-\epsilon)}{2d_p} \quad (6.34)$$

Utilizando-se a expressão acima, encontra-se que o comprimento equivalente do reator tubular de parede, quando comparado com os reatores de 100 cm estudados no capítulo anterior, é de 900 cm. Os perfis desse reator são ilustrados nas figuras 6.9.

As concentrações de etanol e acetaldeído na saída do reator de leito fixo e do reator tubular de parede equivalente são apresentadas na tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Concentrações na saída dos reatores

Reator	$C_{et}$	$C_{ac}$
Leito fixo	0,60508	0,36020
Tubular de parede	0,77639	0,21395

Observa-se que a conversão de etanol na saída do reator de leito fixo é maior que a da saída do reator tubular de parede equivalente. A causa principal desse comportamento deve-se ao fato de que o maior aquecimento do reator de leito fixo proporciona um acréscimo da taxa de reação, implicando em um consumo mais rápido dos reagentes. Desse modo, para alcançar-se conversões maiores de reagentes, deve-se operar em temperaturas de entrada superiores às adotadas para o reator de leito fixo.

## 6.5 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que o reator tubular de parede apresenta um comportamento praticamente isotérmico para toda a faixa de valores pesquisados e que os gradientes radiais de temperatura e concentrações são pequenos.

A velocidade superficial de reagentes, a razão molar ar/etanol e a temperatura de entrada de reagentes são parâmetros adequados para o controle da composição do efluente do reator, uma vez que possuem pouca influência sobre o valor absoluto do ponto quente e têm efeito marcante sobre a conversão de etanol.

O coeficiente de película externo apresenta as melhores características para o controle da temperatura do reator, uma vez que é o mecanismo de resistência à transferência de calor mais importante desse sistema.

De um modo geral, é esperado que o reator alcance desempenho máximo, no que se refere à conversões ótimas de etanol, para valores pequenos de velocidade superficial de reagentes e diâmetro do reator, mantendo-se elevados os valores da temperatura de entrada de reagentes, da razão molar ar/etanol e do coeficiente de película externo.

Em comparação com o reator de leito fixo, mantendo-se as mesmas condições operacionais e área catalítica disponível, o reator tubular de parede possui um desempenho inferior em relação conversão de etanol e à produção de acetaldeído.

## Capítulo 7

### Reator de Placas Paralelas

O reator de placas paralelas será estudado como uma alternativa intermediária entre o reator de leito fixo e o reator tubular de parede. A configuração proposta é uma combinação do reator isotérmico de passagem paralela estudado por De Bruijn et alii [31] e do reator de leito fixo anular modelado por Davis e Yamanis [33].

Como foi exposto nos itens anteriores, o reator de leito fixo, devido à baixa condutividade térmica do leito catalítico, proporciona o aparecimento de pontos quentes elevados e de faixas de operação instáveis. O reator tubular de parede, estudado como uma alternativa do primeiro, possui operação praticamente isotérmica mas leva a uma conversão inferior por área disponível de catalisador, além de implicar em comprimentos muito maiores dos tubos. O reator de placas paralelas pretende oferecer uma solução alternativa ao problema acima através da combinação de características favoráveis de ambas as configurações, ou seja, manter a alta área disponível de catalisador por secção transversal do reator de leito fixo e a facilidade de remoção de calor do reator tubular de parede. Para alcançar esses objetivos, o reator de placas paralelas é dividido em três setores distintos, recheio inerte, tela e catalisador, como pode ser observado esquematicamente na figura 7.1.

O catalisador, utilizado em baixa granulometria para aumentar a área ativa disponível para a reação e a condutividade térmica do leito, é colocado em uma camada fina junto à parede do reator. O centro do reator é preenchido por partículas de recheio inerte para favorecer a transferência de massa entre o fluido e o leito catalítico, de modo similar ao usado no reator tubular de parede. Uma tela inerte é usada

para separar o catalisador do recheio. O calor de reação é removido por um fluido de refrigeração que escoar em volta das placas do reator.

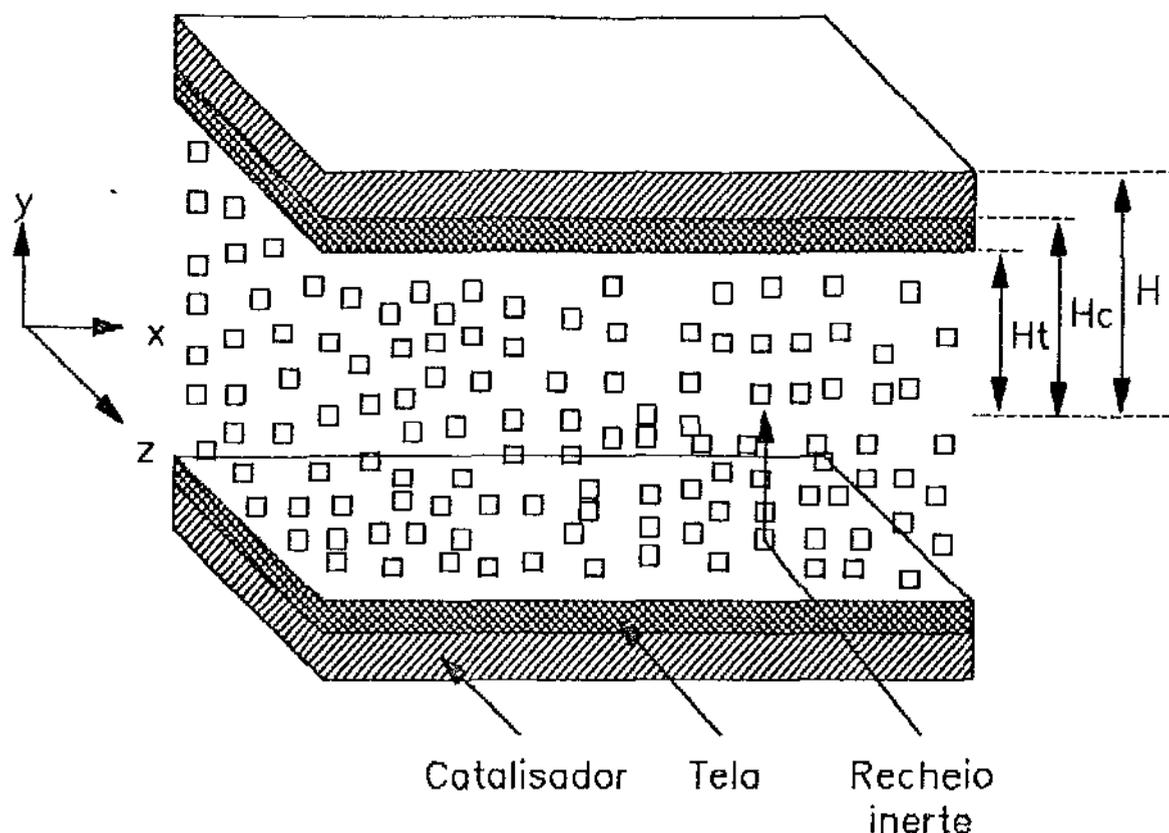


Figura 7.1 - Reator de Placas Paralelas

Segundo Davis e Yamanis [33], o escoamento ocorre apenas no recheio inerte ao longo do eixo  $x$ ; reagentes e produtos são transportados para e do catalisador por difusão molecular. Uma vez que não há escoamento na tela e no catalisador a transferência de calor nessas regiões ocorre por condução molecular. A difusão de massa e a condutividade térmica do recheio inerte são obtidas do mesmo modo que para o reator de leito fixo e para o reator tubular de parede.

O modelo matemático escolhido para a simulação do reator de placas paralelas é similar ao usado por Davis e Yamanis [33] para o reator anular de leito fixo. Segundo a classificação apresentada no item 5, o modelo é pseudo-homogêneo, bidimensional, não-isotérmico e não-adiabático. O reator é resfriado exteriormente por um fluido de refrigeração mantido a temperatura constante.

Considera-se o coeficiente de película externo como resistência predominante à transferência de calor entre o leito catalítico e o fluido de refrigeração. A perda de carga no leito inerte é considerada desprezível.

## 7.1 Modelagem Matemática

A modelagem do reator de placas paralelas baseia-se nas mesmas equações de conservação de energia e massa utilizadas para o reator de leito fixo, definidas pelas expressões (5.1) e (5.10).

Desenvolvendo-se a equação (5.1) em coordenadas retangulares para um fluido Newtoniano com densidade e viscosidade constantes e desprezando-se da dissipação viscosa, tem-se que:

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T'}{\partial t} + v_x \frac{\partial T'}{\partial X} + v_y \frac{\partial T'}{\partial Y} + v_z \frac{\partial T'}{\partial Z} \right) = \frac{\partial}{\partial X} \left( k_x \frac{\partial T'}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left( k_y \frac{\partial T'}{\partial Y} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left( k_z \frac{\partial T'}{\partial Z} \right) + Q, \quad (7.1)$$

onde

$\rho$  = densidade,  $gmol/cm^3$ ,

$C_p$  = capacidade calorífica à pressão constante,  $cal/gmol.^{\circ}C$ ,

$T'$  = temperatura,  $^{\circ}C$ ,

$t$  = tempo, s,

$v_x$  = velocidade no eixo x, cm/s,

$v_y$  = velocidade no eixo y, cm/s,

$v_z$  = velocidade no eixo z, cm/s,

$X, Y, Z$  = coordenadas cartesianas retangulares,

$k_x$  = condutividade térmica no eixo x,  $cal/^{\circ}C.cm.s$ ,

$k_y$  = condutividade térmica no eixo y,  $cal/^{\circ}C.cm.s$ ,

$k_z$  = condutividade térmica no eixo z,  $cal/^{\circ}C.cm.s$ ,

$Q$  = termo de geração/consumo de energia,  $cal/cm^3$ .

Considerando-se que em todas as três regiões do reator de placas paralelas  $v_y = v_z = 0$  e que a condução de calor axial e as variações ao longo do eixo z são desprezíveis, a equação (7.1) para regime estacionário é expressa por:

$$\rho C_p v \frac{\partial T'}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial Y} \left( k_y \frac{\partial T'}{\partial Y} \right) + Q, \quad (7.2)$$

onde  $v_y = v_x = 0$  e  $v = v_x$ .

Introduzindo-se o efeito da porosidade do leito, tem-se, finalmente:

$$v_s \frac{\partial T'}{\partial X} = \frac{\epsilon}{\rho C_p} \frac{\partial}{\partial Y} \left( k_y \frac{\partial T'}{\partial Y} \right) + \frac{(1-\epsilon)Q}{\rho C_p}, \quad (7.3)$$

onde

$v_s$  = velocidade superficial, e.v., cm/s,

$\epsilon$  = fração de vazios do leito.

Para aplicar-se a equação (7.3) aos três setores do reator, definem-se as constantes  $\delta_1$  e  $\delta_2$  que assumem os valores dados na tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Definição de  $\delta_1$  e  $\delta_2$

Setor do reator	$\delta_1$	$\delta_2$
Catalisador	0	1
Tela	0	0
Recheio	1	0

Assim, a equação (7.3) assume a seguinte forma:

$$\delta_1 v_s \frac{\partial T'}{\partial X} = \frac{\epsilon}{\rho C_p} \frac{\partial}{\partial Y} \left( k_y \frac{\partial T'}{\partial Y} \right) + \delta_2 (1-\epsilon) \frac{Q}{\rho C_p} \quad (7.4)$$

A equação (7.4) está submetida às seguintes condições iniciais e de contorno:

$$T'(0, Y) = T_0'$$

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial Y} \right|_{Y=0} = 0$$

$$k_y^r \left. \frac{\partial T'}{\partial Y} \right|_{Y=H_t} = k_y^t \left. \frac{\partial T'}{\partial Y} \right|_{Y=H_t} \quad (7.5)$$

$$k_y^c \left. \frac{\partial T'}{\partial Y} \right|_{Y=H_c} = k_y^o \left. \frac{\partial T'}{\partial Y} \right|_{Y=H_c}$$

$$k_y^e \left. \frac{\partial T'}{\partial Y} \right|_{Y=H} = h_c(T_c' - T_p')$$

onde

$T_0'$  = temperatura de entrada dos reagentes, °C,

$k_y^r$  = condutiv. de térmica no recheio, cal/°C.cm.s,

$k_y^t$  = condutividade térmica na tela, cal/°C.cm.s,

$k_y^e$  = condutividade térmica no catalisador, cal/°C.cm.s,

$T_p'$  = temperatura da parede do reator, °C,

$T_c'$  = temperatura do fluido de refrigeração, °C,

$H$  = distância entre o centro e a parede do reator, cm,

$H_c$  = distância entre o centro do reator e o leito catalítico, cm,

$H_t$  = distância entre o centro do reator e a tela, cm,

$h_c$  = coeficiente de película externo, cal/°C.cm<sup>2</sup>.s.

As equações (7.4) e (7.5) podem ser adimensionalizadas através da seguinte mudança de variáveis:

$$T = \frac{T'}{T_0'} \quad , \quad x = \frac{X}{L} \quad , \quad y = \frac{Y}{H} \quad (7.6)$$

onde L é o comprimento do reator.

Substituindo-se as equações (7.6) em (7.4), obtém-se:

$$\delta_1 v_s \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\epsilon L}{\rho C_p H^2} \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \delta_2 \frac{(1-\epsilon)QL}{\rho C_p T_0} = 0. \quad (7.7)$$

Do mesmo modo, as equações iniciais e de contorno assumem a forma adimensional abaixo:

$$T(0, y) = 1$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0$$

$$k_y^r \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=H_1/H} = k_y^l \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=H_1/H} \quad (7.8)$$

$$k_y^l \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=H_2/H} = k_y^e \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=H_2/H}$$

$$k_y^e \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=1} = H h_c (T_c - T_p).$$

Substituindo-se a definição do termo de geração de calor, Q, dada na equação (5.8) em (7.7), obtém-se a expressão final da equação da conservação da energia para o modelo do reator de placas paralelas:

$$\delta_1 v_s \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\epsilon L}{\rho C_p H^2} \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \frac{\delta_2 L \mathcal{R} [\phi(\Delta H_1) - (1-\phi)(\Delta H_2)] (1-\epsilon)}{\rho C_p T_0} = 0, \quad (7.9)$$

onde

$\Delta H_1$  = calor de oxidação de etanol à acetaldeído,  
cal/gmol,

$\Delta H_2$  = calor de combustão de etanol, cal/gmol,

$\phi$  = rendimento instantâneo da reação.

Similarmente, desenvolvendo-se a equação (5.10) em coordenadas retangulares, tem-se que:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial(C_j v_x)}{\partial X} + \frac{\partial(C_j v_y)}{\partial Y} + \frac{\partial(C_j v_z)}{\partial Z} + \frac{\partial(J_{j,x})}{\partial X} + \frac{\partial(J_{j,y})}{\partial Y} + \frac{\partial(J_{j,z})}{\partial Z} = R_j, \quad (7.10)$$

onde

$C_j$  = concentração da espécie química  $j$ ,  $gmol/cm^3$ ,

$J_{j,x}$  = fluxo da espécie  $j$  na direção  $x$ ,  $gmol/cm^2.s$

$J_{j,y}$  = fluxo da espécie  $j$  na direção  $y$ ,  $gmol/cm^2.s$

$J_{j,z}$  = fluxo da espécie  $j$  na direção  $z$ ,  $gmol/cm^2.s$

$R_j$  = taxa de reação da espécie química  $j$ ,  $gmol/cm^3.s$ .

Considerando-se que em todas as três regiões do reator de placas paralelas  $v_y = v_z = 0$ , que a difusão de massa axial e as variações ao longo do eixo  $z$  são desprezíveis e que a densidade é constante, a equação (7.10) para regime estacionário é expressa por:

$$v \frac{\partial C_j}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial Y} \left( D_y \frac{\partial C_j}{\partial Y} \right) = R_j, \quad (7.11)$$

onde  $D_y$  é a difusividade mássica ao longo do eixo  $y$ .

Finalmente, introduzindo-se o efeito da porosidade do leito e as constantes  $\delta_1$  e  $\delta_2$ , obtém-se:

$$\delta_1 v \frac{\partial C_j}{\partial X} - \epsilon \frac{\partial}{\partial Y} \left( D_y \frac{\partial C_j}{\partial Y} \right) - \delta_2 (1 - \epsilon) R_j, \quad (7.12)$$

A equação (7.12) está submetida às condições iniciais e de contorno a seguir:

$$C_j(0, Y) = C_{j_0}$$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial Y} \right|_{Y=0} = 0$$

$$D_y^r \left. \frac{\partial C_j}{\partial Y} \right|_{Y=H_1} = D_y^t \left. \frac{\partial C_j}{\partial Y} \right|_{Y=H_1} \quad (7.13)$$

$$D_y^t \left. \frac{\partial C_j}{\partial Y} \right|_{Y=H_1} = D_y^c \left. \frac{\partial C_j}{\partial Y} \right|_{Y=H_1}$$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial Y} \right|_{Y=H} = 0,$$

onde

$C_{j_0}$  = concentração da espécie química  $j$  na entrada do reator,  $gmol/cm^3$ ,

$D_y^r$  = difusividade mássica efetiva no recheio,  $cm^2/s$ ,

$D_y^t$  = difusividade mássica efetiva na tela,  $cm^2/s$ ,

$D_y^c$  = difusividade mássica efetiva no catalisador,  $cm^2/s$ .

As equações (7.12) e (7.13) podem ser adimensionalizadas através da mudança de variáveis definida abaixo:

$$c_j = \frac{C_j}{C_{et_0}}, \quad y = \frac{Y}{H}, \quad x = \frac{X}{L}, \quad (7.14)$$

onde

$C_{et_0}$  = concentração de etanol na entrada do reator,  $gmol/cm^3$ .

Substituindo-se (7.14) em (7.12) e (7.13), obtém-se:

$$\delta_1 v_s \frac{\partial c_j}{\partial x} - \frac{\epsilon L}{H^2} \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial c_j}{\partial y} \right) - \frac{\delta_2 (1 - \epsilon) R_j L}{C_{st_0}} = 0 \quad (7.15)$$

$$c_{et}(0, y) = 1 \quad , \quad c_{ac}(0, y) = 0$$

$$\left. \frac{\partial c_j}{\partial y} \right|_{y=0} = 0$$

$$D_y^r \left. \frac{\partial c_j}{\partial y} \right|_{y=\frac{H_c}{H}} = D_y^t \left. \frac{\partial c_j}{\partial y} \right|_{y=\frac{H_c}{H}} \quad (7.16)$$

$$D_y^t \left. \frac{\partial c_j}{\partial y} \right|_{y=\frac{H_c}{H}} = D_y^c \left. \frac{\partial c_j}{\partial y} \right|_{y=\frac{H_c}{H}}$$

$$\left. \frac{\partial c_j}{\partial y} \right|_{y=1} = 0.$$

Os termos de reação da equação (7.15) são definidos para etanol e acetaldeído pelas expressões (5.18) e (5.19). Dessa maneira, substituindo (5.18) e (5.19) em (7.15), obtém-se as formas finais das equações de conservação da massa para esses compostos em forma adimensional. Ou seja:

$$\delta_1 v_s \frac{\partial c_{et}}{\partial x} - \frac{\epsilon L}{H^2} \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial c_{et}}{\partial y} \right) + \frac{\delta_2 (1 - \epsilon) \mathcal{R}_j L}{C_{st_0}} = 0 \quad (7.17)$$

$$\delta_1 v_s \frac{\partial c_{ac}}{\partial x} - \frac{\epsilon L}{H^2} \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial c_{ac}}{\partial y} \right) - \frac{\delta_2 (1 - \epsilon) \phi \mathcal{R}_j L}{C_{st_0}} = 0. \quad (7.18)$$

## 7.2 Discretização com Elementos Finitos

As equações da conservação da energia e da massa para o reator de placas paralelas serão discretizadas utilizando o método de elementos finitos e o critério de Galerkin [7,50].

As equações (7.9), (7.17) e (7.18) podem ser representadas em forma genérica pela seguinte expressão:

$$\delta_1 v_0 \frac{\partial \Phi_k}{\partial x} - \zeta_k \frac{\partial}{\partial y} \left( \xi_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial y} \right) - \delta_2 G(\Phi_k) = 0, \quad (7.19)$$

onde

$$\Phi_1 = T, \quad \Phi_2 = c_{ot}, \quad \Phi_3 = c_{ac} \quad (7.20)$$

$$\zeta_1 = \frac{\epsilon L}{\rho C_p H^2}, \quad \zeta_2 = \zeta_3 = \frac{\epsilon L}{H^2} \quad (7.21)$$

$$\xi_1 = k_y, \quad \xi_2 = \xi_3 = D_y \quad (7.22)$$

$$G(\Phi_1) = \frac{(1-\epsilon)QL}{\rho C_p T_0}$$

$$G(\Phi_2) = \frac{(1-\epsilon)\mathcal{R}_1 L}{C_{ot_0}} \quad (7.23)$$

$$G(\Phi_3) = -\frac{(1-\epsilon)\mathcal{R}_1 L}{C_{ac_0}}$$

Para a discretização da equação genérica (7.19), os seguintes critérios serão aplicados:

\* Os gradientes em  $y$  serão discretizados em elementos finitos lineares, definidos pelas equações (5.49);

\* Os gradientes em  $x$  serão calculados pelo método das diferenças finitas e serão considerados constantes em cada elemento em  $y$ .

Analogamente ao procedimento adotado para o modelo de reator de leito fixo, a função  $\Phi$  será aproximada em cada elemento pela expressão abaixo:

$$\Phi^e = \sum_{i=1}^2 N_i(y)\Phi_i(x) = [N]\{\Phi\}, \quad (7.24)$$

e portanto:

$$\frac{\partial \Phi_k^e}{\partial y} = \Phi_{i,k} \frac{\partial N_i}{\partial y} \quad (7.25)$$

$$\frac{\partial \Phi_k^e}{\partial x} = N_i \frac{\partial \Phi_{i,k}}{\partial x} = N_i \Delta(\Phi)_k, \quad (7.26)$$

onde  $\Delta(\Phi)_k$  é o valor da derivada de  $\Phi_k$  em relação à  $x$  em diferenças finitas, expressa por:

$$\Delta(\Phi)_k = \frac{\Phi_{i,k}^{x+\Delta x} - \Phi_{i,k}^x}{\Delta x}, \quad (7.27)$$

Aplicando-se o critério de Galerkin à equação (7.19), tem-se que:

$$\int_{y_i}^{y_{i+1}} N_i \left[ \theta_1 v_0 \frac{\partial \Phi_k^e}{\partial x} - \zeta_k \frac{\partial}{\partial y} \left( \xi_k \frac{\partial \Phi_k^e}{\partial y} \right) - \theta_2 G^e(\Phi_k) \right] dy = 0. \quad (7.28)$$

O segundo termo da equação (7.28) pode ser integrado por partes. Assim:

$$\int_{y_i}^{y_j} N_i \xi_k \frac{\partial}{\partial y} \left( \xi_k \frac{\partial \Phi_k^0}{\partial y} \right) dy = \xi_k \left[ N_i \xi_k \frac{\partial \Phi_k^0}{\partial y} \Big|_{y_i}^{y_j} - \int_{y_i}^{y_j} \xi_k \frac{\partial \Phi_k^0}{\partial y} \frac{\partial N_i}{\partial y} dy \right]. \quad (7.29)$$

Substituindo-se as equações (7.25), (7.26), (7.27) e (7.29) em (7.28) e rearranjando, obtém-se:

$$\begin{aligned} \delta_1 v_s \Delta(\Phi)_k & \int_{y_i}^{y_j} N_i N_j dy + \xi_k \xi_k \Phi_{k,i} \int_{y_i}^{y_j} \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} dy - \\ & \qquad \qquad \qquad (A) \qquad \qquad \qquad (B) \\ \delta_2 & \int_{y_i}^{y_j} N_i G_k dy - \xi_k \xi_k N_i \frac{\partial \Phi_k^0}{\partial y} \Big|_{y_i}^{y_j} = 0. \end{aligned} \quad (7.30)$$

(C) \qquad \qquad \qquad (D)

A integral do termo (A) da equação (7.30) é facilmente obtida pela seguinte expressão fornecida em Huebner [50]:

$$\int_L N_i^a N_j^b dl = \frac{a! b!}{(a+b+1)!} L. \quad (7.31)$$

Deste modo,

$$\int_{y_i}^{y_j} N_i N_j dy = f(y) = \begin{cases} \frac{y_j - y_i}{3} & \text{se } i = j \\ \frac{y_j - y_i}{6} & \text{se } i \neq j. \end{cases} \quad (7.32)$$

Assim, o termo (A) pode ser expresso por:

$$(A) = \delta_1 v_s \Delta(\Phi)_k f(y). \quad (7.33)$$

Uma vez que:

$$\frac{\partial N_i}{\partial y} = \frac{1}{r_j - r_i}, \quad \frac{\partial N_j}{\partial y} = -\frac{1}{r_j - r_i}, \quad (7.34)$$

a integral do termo (B) da equação (7.30) pode ser expressa por:

$$\int_{y_i}^{y_j} \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} dy = \begin{cases} \frac{1}{y_j - y_i} & \text{se } i = j \\ -\frac{1}{y_j - y_i} & \text{se } i \neq j. \end{cases} \quad (7.35)$$

Assim, o termo (B) assume a seguinte forma:

$$(B) = \frac{(-1)^{i+j}}{y_j - y_i} \zeta_k \xi_k \Phi_{k,i}. \quad (7.36)$$

A função de geração  $G(\Phi_k)$  é discretizada em cada elemento pela expressão abaixo:

$$G^s = \sum_{i=1}^2 N_i(y) G_i(x). \quad (7.37)$$

Substituindo (7.37) na expressão do termo (C) da equação (7.30) e integrando, obtém-se:

$$(C) = \delta_2 G_i f(y), \quad (7.38)$$

com  $f(y)$  definida em (7.32).

Durante o processo de agrupamento das matrizes elementares, o termo D anula-se em todos os pontos, exceto na interface catalisador-parede, quando assume o valor abaixo:

$$(D) = -\zeta_k \xi_k \frac{h_c}{k_y^c} H(T_c - T_p). \quad (7.39)$$

Substituindo-se as equações (7.33), (7.36) e (7.38) em (7.30), obtém-se:

$$\delta_1 v_s \Delta(\Phi)_{k,l} f(y) + \frac{(-1)^{l+1}}{y_l - y_l} \zeta_k \xi_k \Phi_{k,l} - \delta_2 G_l f(y) - \zeta_k \xi_k N_l \left. \frac{\partial \Phi_k^s}{\partial y} \right|_{y_l} = 0. \quad (7.40)$$

A equação acima é mais convenientemente expressa na forma matricial abaixo:

$$\delta_1 v_s (y_l - y_l) \begin{bmatrix} 1/3 & 1/6 \\ 1/6 & 1/3 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Delta(\Phi)_{l,k} \\ \Delta(\Phi)_{l,k} \end{Bmatrix} + \frac{\zeta_k \xi_k}{y_l - y_l} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Phi_{l,k} \\ \Phi_{l,k} \end{Bmatrix} - \delta_2 (y_l - y_l) \begin{bmatrix} 1/3 & 1/6 \\ 1/6 & 1/3 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} G_l \\ G_l \end{Bmatrix} - \zeta_k \xi_k N_l \left. \frac{\partial \Phi_k^s}{\partial y} \right|_{y_l} = 0. \quad (7.41)$$

Substituindo-se a definição de  $\Delta(\Phi)$  na equação (7.41) e rearranjando a equação resultante, obtém-se a forma final das equações da conservação da massa e energia em cada elemento:

$$[E]_{2 \times 2} \{\Phi\}_{2 \times 1} - [F]_{2 \times 2} \{G\}_{2 \times 1} = \{H\}_{2 \times 1} + \zeta_k \xi_k N_l \left. \frac{\partial \Phi_k^s}{\partial y} \right|_{y_l}. \quad (7.42)$$

onde

$$E_{i,j} = \frac{2^{-|i-j|}}{3} \delta_1 v_s \frac{y_j - y_i}{\Delta x} + \frac{(-1)^{|i-j|}}{y_j - y_i} \zeta_k \xi_k \quad (7.43)$$

$$F_{i,j} = \frac{2^{-|i-j|}}{3} \delta_2 (y_j - y_i) \quad (7.44)$$

$$H_i = \delta_1 v_s \frac{y_j - y_i}{\Delta x} \left( \frac{\phi_{i,k}}{3} + \frac{\phi_{j,k}}{6} \right) \quad (7.45)$$

$$H_j = \delta_1 v_s \frac{y_j - y_i}{\Delta x} \left( \frac{\phi_{i,k}}{6} + \frac{\phi_{j,k}}{3} \right).$$

As equações elementares devem ser agrupadas para a obtenção das equações globais do sistema discretizado. O procedimento usado para o agrupamento das matrizes elementares foi descrito no item 5.3.

### 7.3 Resolução do Modelo Discretizado

O método utilizado para resolução do sistema de equações algébricas resultante da discretização por elementos finitos da equação de conservação da energia e massa para o reator de placas paralelas foi o de Gauss-Seidel [49]. O algoritmo detalhado desse método é apresentado no item 5.4.

O método de Gauss-Seidel foi escolhido devido à sua maior simplicidade de implementação, embora tenha sido considerado inferior, no que se refere a tempo total de processamento, ao método de Newton-Raphson, durante a resolução do modelo de reator de leito fixo. A qualidade dos resultados não foi, entretanto, prejudicada, porque adotou-se uma tolerância de 0,000001 para essas simulações, ou seja, uma ordem de magnitude inferior à adotada durante as simulações realizadas para o reator de leito fixo e para o reator tubular de parede.

## 7.4 Resultados Obtidos por Simulação

A análise de sensibilidade paramétrica do modelo de reator de placas paralelas foi realizada para as seguintes variáveis: temperatura de entrada dos reagentes, razão molar ar/etanol, velocidade superficial dos reagentes, diâmetro do catalisador, diâmetro do recheio inerte, coeficiente de película externo, espessura da camada de catalisador e espessura do leito inerte.

O procedimento adotado para essa análise é o mesmo aplicado para os modelos de reator de leito fixo e tubular de parede. A tabela 7.2 apresenta os casos estudados.

Algumas considerações acerca do comportamento do reator de placas paralelas devem ser feitas antes do início do estudo de sensibilidade paramétrica. De um modo geral, o reator possui perfis de temperatura pouco acentuados, tanto ao longo do eixo  $x$  como do eixo  $y$ . Entretanto, os perfis de concentração ao longo desses eixos são bastante pronunciados, especialmente no eixo  $y$ , devido à difusão lenta dos reagentes e produtos no leito de catalisador.

As figuras 7.2 ilustram os perfis de temperatura e concentrações de etanol e acetaldeído ao longo do eixo  $x$  para várias posições em  $y$  dentro do reator. Nessas figuras,  $Y = 0,91$  cm é a interface entre a parede e o catalisador,  $Y = 0,55$  cm é a interface entre a tela e o catalisador,  $Y = 0,5$  cm é a interface entre o leito inerte e a tela e  $Y = 0$  cm é o centro do reator. A temperatura no catalisador e na tela praticamente não possui gradientes ao longo do eixo  $y$ . Dentro do leito inerte esses perfis são mais acentuados devido à maior condutividade térmica. Por outro lado, os perfis de concentrações são bastante acentuados no eixo  $y$ , principalmente na tela e no catalisador, uma vez que reagentes e produtos difundem lentamente nesses meios,

podendo, inclusive, atingir a conversão total dos reagentes para leitos de catalisador espessos, como observado por Davis e Yamanis [33].

Perfis radiais são apresentados nas figuras 7.3 para o caso discutido no parágrafo anterior. Em uma dada seção transversal do reator, a temperatura é praticamente constante no catalisador e na tela e decresce suavemente em direção ao centro do leito. Os perfis de concentração possuem variações significativas. Dentro do leito as concentrações são praticamente constantes, mas no catalisador ocorrem variações acentuadas em direção à parede uma vez que o tempo de contato entre os reagentes e o catalisador é muito elevado. Devido à essas características foi necessário a utilização de uma malha mais fina durante a discretização do modelo ao longo do eixo  $y$ . O espaçamento de 0,04 cm no catalisador, 0,025 na tela e 0,1 no leito inerte foi considerado satisfatório em todos os casos estudados.

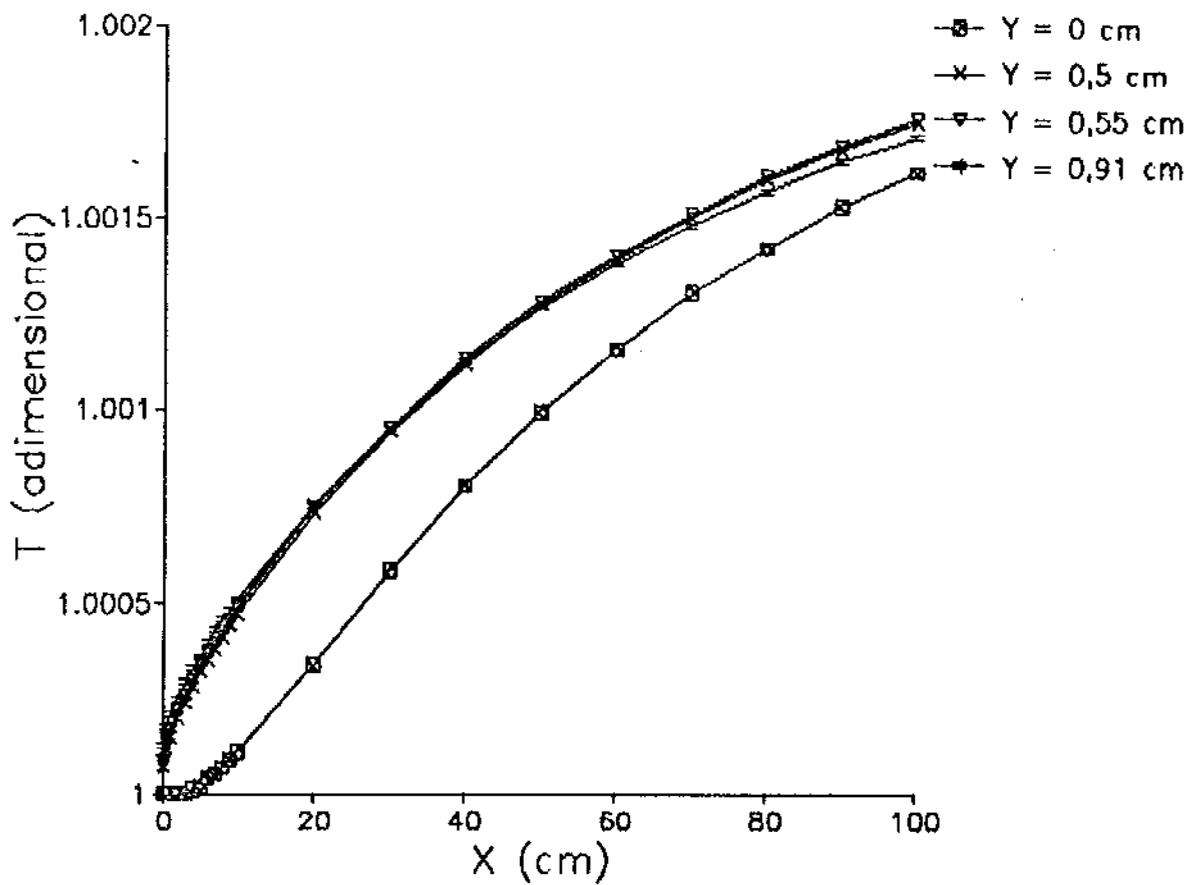


Figura 7.2.a - Perfis de temperatura

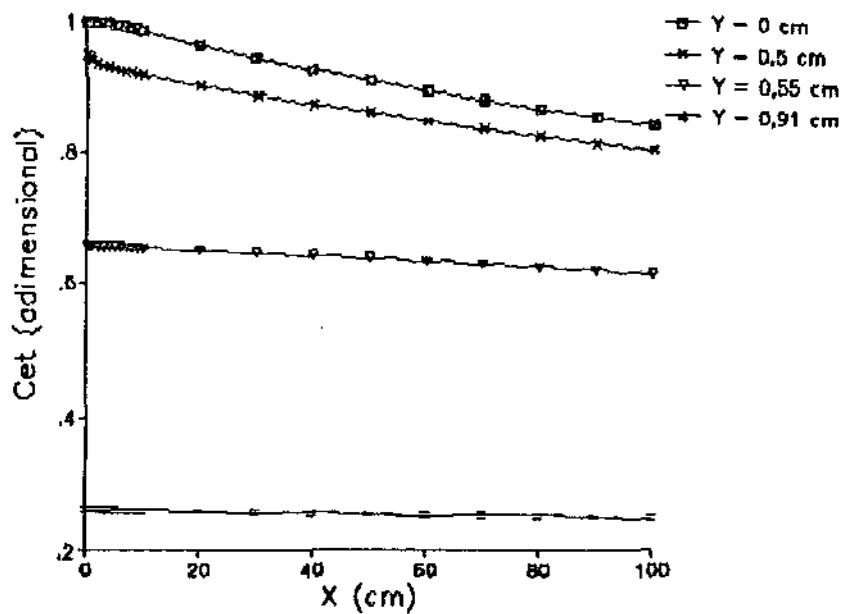


Figura 7.2.b - Perfis de  $c_{et}$

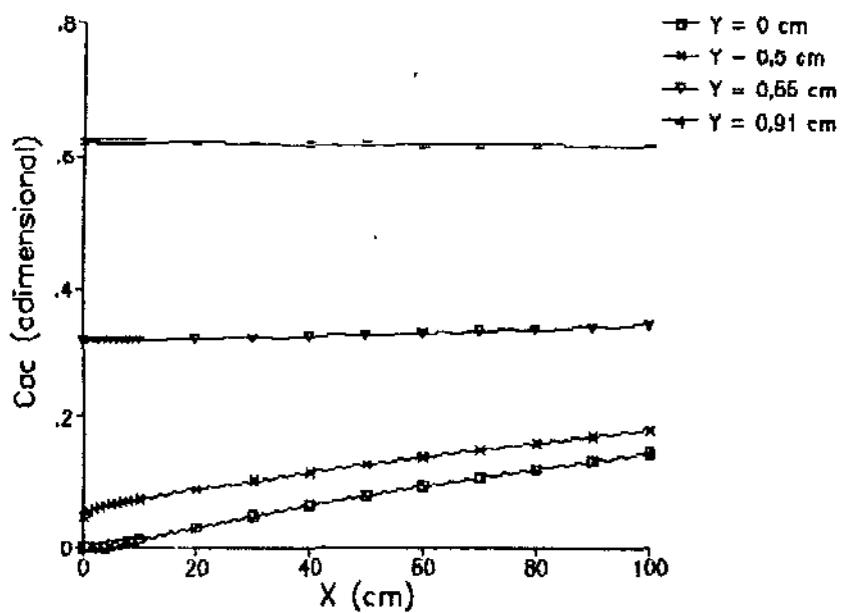


Figura 7.2.c - Perfis de  $c_{ac}$

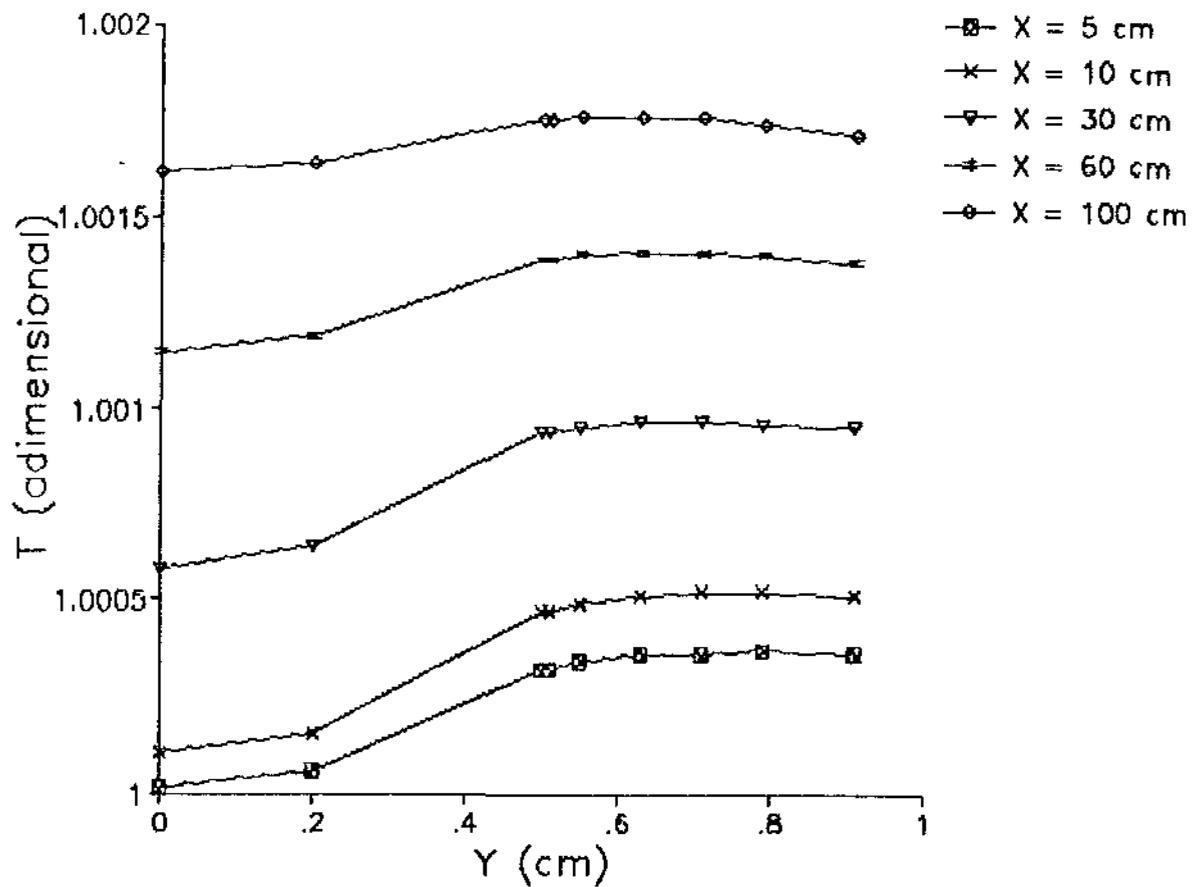


Figura 7.3.a - Perfis de temperatura no eixo Y

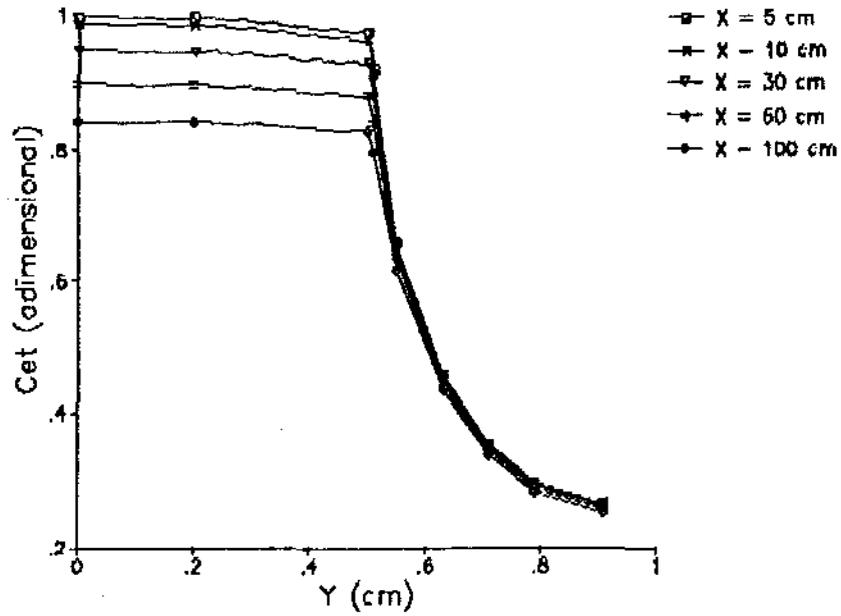


Figura 7.3.b - Perfis de  $c_{et}$  no Eixo Y

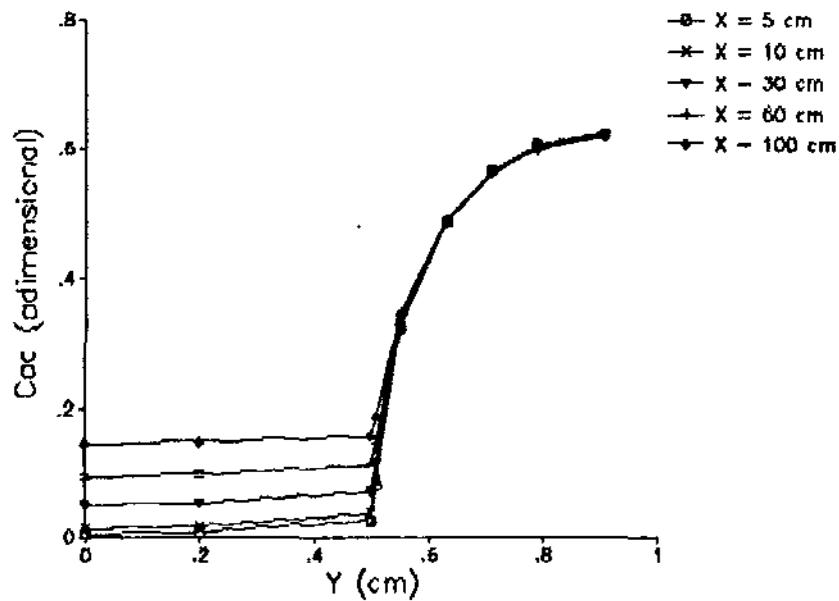


Figura 7.3.c - Perfis de  $c_{ac}$  no Eixo Y

A tabela 7.2 apresenta os casos estudados durante o estudo de sensibilidade paramétrica do reator de placas paralelas, onde  $\theta_c$  e  $\theta_i$  são a espessura do leito de catalisador e a espessura do leito de inerte, respectivamente. A espessura da tela foi arbitrada em 0,05 cm.

As figuras 7.4 a 7.11 representam graficamente o comportamento do reator na região estudada. Em todos os casos, os perfis são representados no centro leito inerte. Em nenhum dos casos estudados observou-se o descontrole do reator por superaquecimento.

Tabela 7.2 - Casos estudados

	Variável Estudada							
	$T_0(^{\circ}C)$	R	G (g/cm <sup>3</sup> .s)	$d_p(cm)$	$d_i(cm)$	$h_s(cal/^{\circ}C.cm^3.s)$	$e_s(cm)$	$e_i(cm)$
Figura	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10	7.11
$T_0(^{\circ}C)$	X	330,0	330,0	330,0	330,0	330,0	330,0	330,0
P (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
R	10,0	X	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
G (g/cm <sup>3</sup> .s)	1,0	1,0	X	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$d_p(cm)$	0,02	0,02	0,02	X	0,02	0,02	0,02	0,02
$d_i(cm)$	0,1	0,1	0,1	0,1	X	0,1	0,1	0,1
$h_s(cal/^{\circ}C.cm^3.s)$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	X	0,1	0,1
$e_s(cm)$	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	X	0,4
$e_i(cm)$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	X
L (cm)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
$T_c(^{\circ}C)$	X	330,0	330,0	330,0	330,0	330,0	330,0	330,0

O efeito da temperatura de entrada dos reagentes é apresentado nas figuras 7.4 para uma faixa de 300 a 330 °C. A temperatura interna do reator, a conversão de etanol e a formação de acetaldeído aumentam com o crescimento desse parâmetro. Nessas condições, para temperaturas maiores que 330 °C, o etanol é completamente consumido pela reação antes de alcançar à parede do reator. Obviamente, essa situação é desfavorável pois implica em regiões de catalisador sem utilidade. Para o esquema reacional estudado a simulação é interrompida devido a erros numéricos, uma vez que o modelo matemático utilizado prevê concentrações negativas de etanol. Esse comportamento foi observado, também, durante a análise dos outros parâmetros.

A influência da razão molar ar/etanol, no intervalo de 5 a 20, é ilustrada nas figuras 7.5. A temperatura do reator não sofre influência significativa desse parâmetro, uma vez que o calor gerado por reação é retirado com facilidade do leito catalítico. A conversão de etanol e, conseqüentemente, a formação de acetaldeído, cresce com a razão molar ar/etanol devido ao excesso de um dos reagentes.

A velocidade mássica superficial dos reagentes é estudada nas figuras 7.6 para  $G$  variando de 1,0 a 3,0  $g/cm^2.s$ . O efeito sobre a temperatura é pouco pronunciado, uma vez que o calor liberado no leito catalítico é conduzido através da parede para o fluido de refrigeração. A conversão de etanol e a formação de acetaldeído diminuem com o crescimento desse parâmetro devido à redução do tempo de residência.

O efeito do diâmetro do catalisador é apresentado nas figuras 7.7 para valores compreendidos entre 0,02 a 0,04 cm. Devido ao aumento da área ativa de catalisador, a diminuição do diâmetro das partículas causa o crescimento da temperatura do leito, da conversão de etanol e da formação de acetaldeído.

A influência do diâmetro do inerte é ilustrada pelas figuras 7.8 para a região de 0,02 a 0,15 cm. O efeito desse parâmetro é secundário, como pode ser observado através da análise dessas figuras. O aumento do diâmetro das partículas do

recheio causa maior turbulência no escoamento dos reagentes e favorece a troca de massa entre o leito de catalisador e o leito de inerte, favorecendo a conversão de etanol.

A influência do coeficiente de película externo pode ser avaliada pelas figuras 7.9. O perfil de temperatura torna-se mais acentuado com a diminuição desse parâmetro, uma vez que é o principal mecanismo de troca de calor entre o leito catalítico e o fluido de refrigeração. As concentrações de etanol e acetaldeído são mantidas praticamente inalteradas.

As figuras 7.10 ilustram o efeito da variação da espessura do leito de catalisador. Para leitos mais espessos o aquecimento do reator é mais acentuado devido a maior dificuldade de troca térmica e a maior quantidade de calor liberada por secção transversal do reator. A conversão de etanol à acetaldeído também cresce com o espessamento do leito catalítico devido à maior área ativa disponível para a reação. Esse crescimento, entretanto, é pouco pronunciado, uma vez que o acesso ao leito catalítico torna-se cada vez mais difícil com o aumento da espessura do leito.

O comprimento dos reatores apresentado nas figuras 7.10 foram ajustados de maneira que a quantidade total de catalisador disponível no reator fosse a mesma para todas as espessuras de leito catalítico. Observa-se que para uma dada quantidade de catalisador, a conversão na saída do leito é tanto maior quanto menos espesso for o leito catalítico o que é facilmente explicado tendo em vista a dificuldade de difusão nesse meio. No caso limite, o reator de placas planas torna-se um reator de parede. A conversão na saída dos quatro reatores estudados é apresentada na tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Influência da espessura do leito catalítico

$e_c$ (cm)	X (cm)	$C_{et}$	$C_{ac}$
0,4	100,0	0,8415	0,1441
0,3	133,3	0,8096	0,1739
0,2	200,0	0,7545	0,2262
0,1	400,0	0,6523	0,3249

Finalmente, o efeito da variação da espessura do leito inerte é apresentado nas figuras 7.11. A temperatura sofre pouca influência dessa variável enquanto que a conversão de etanol para acetaldeído é favorecida em leitos mais estreitos devido a maior facilidade de contato entre os reagentes e o catalisador.

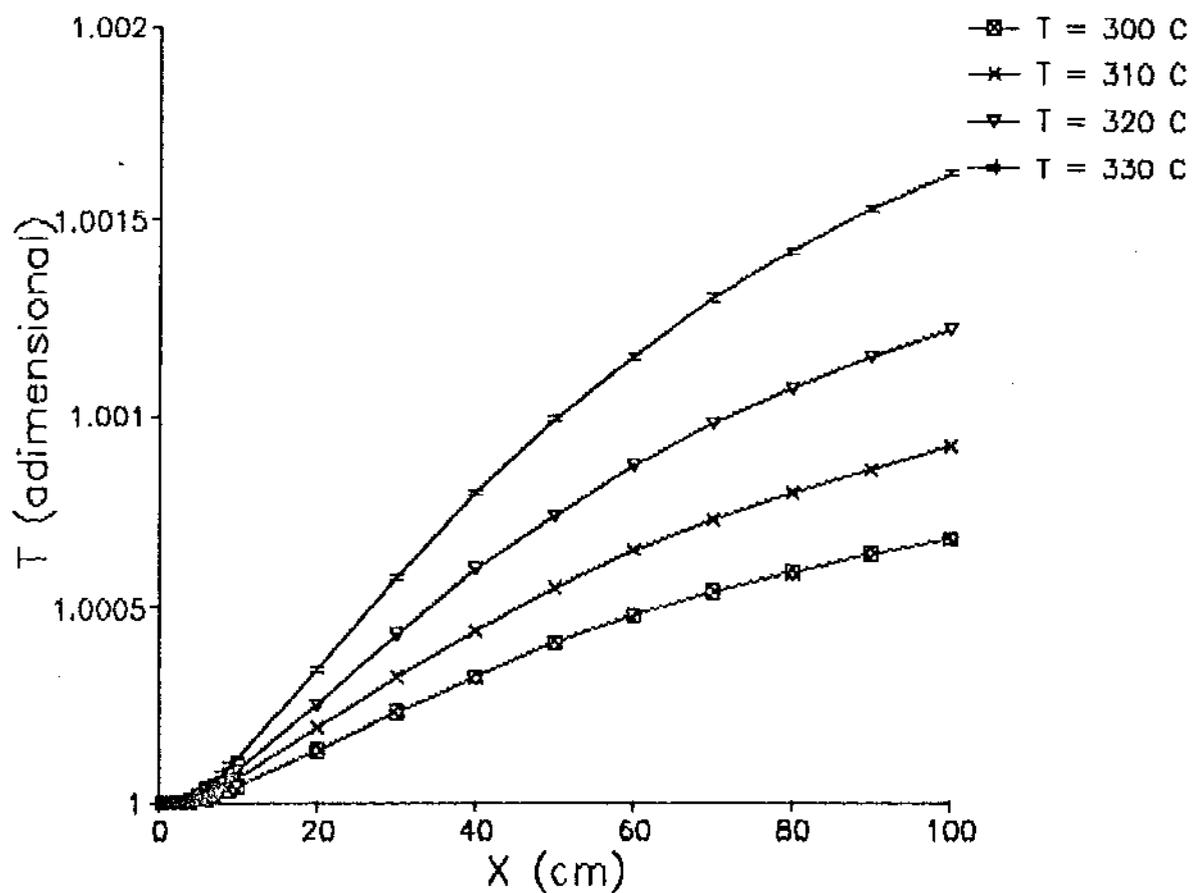


Figura 7.4.a - Influência de  $T_0$  sobre os perfis de temperatura

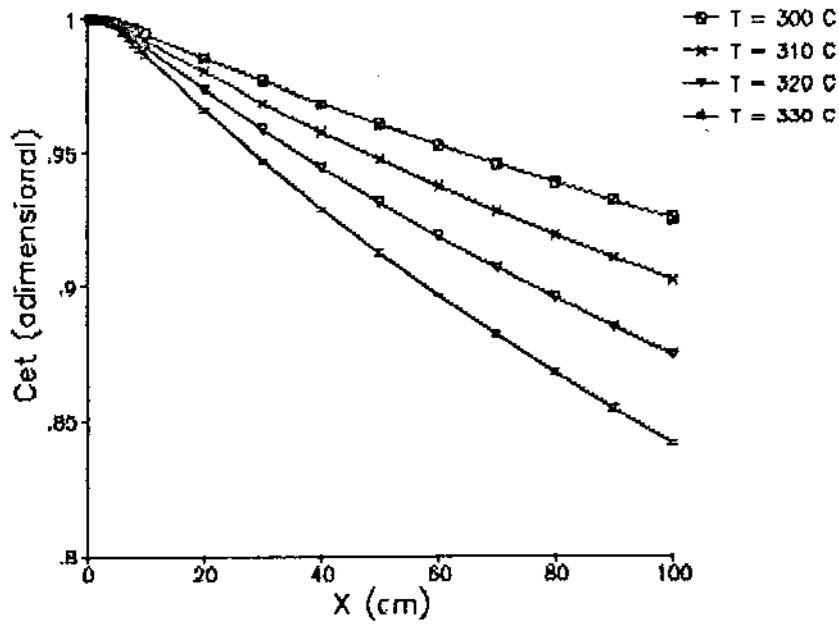


Figura 7.4.b - Influência de  $T_0$  sobre o perfil de  $C_{et}$

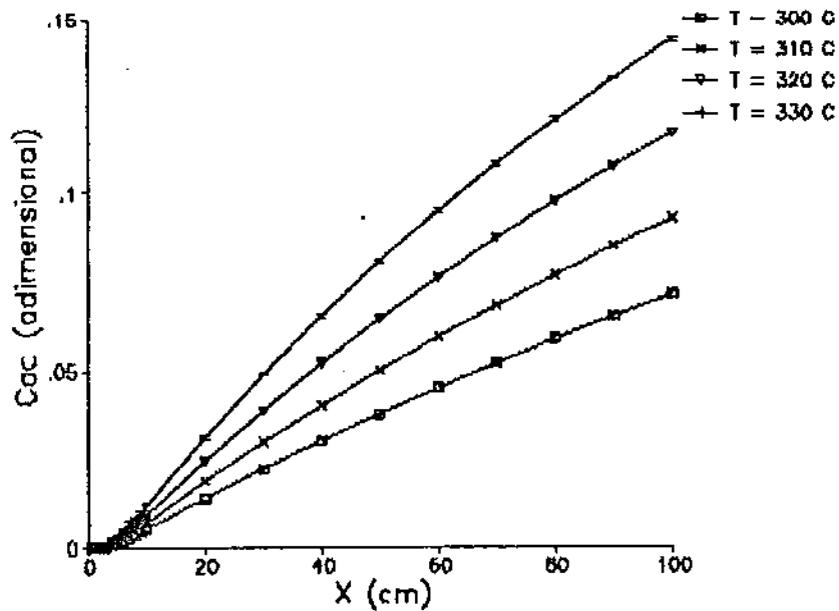


Figura 7.4.c - Influência de  $T_0$  sobre o perfil de  $C_{ac}$

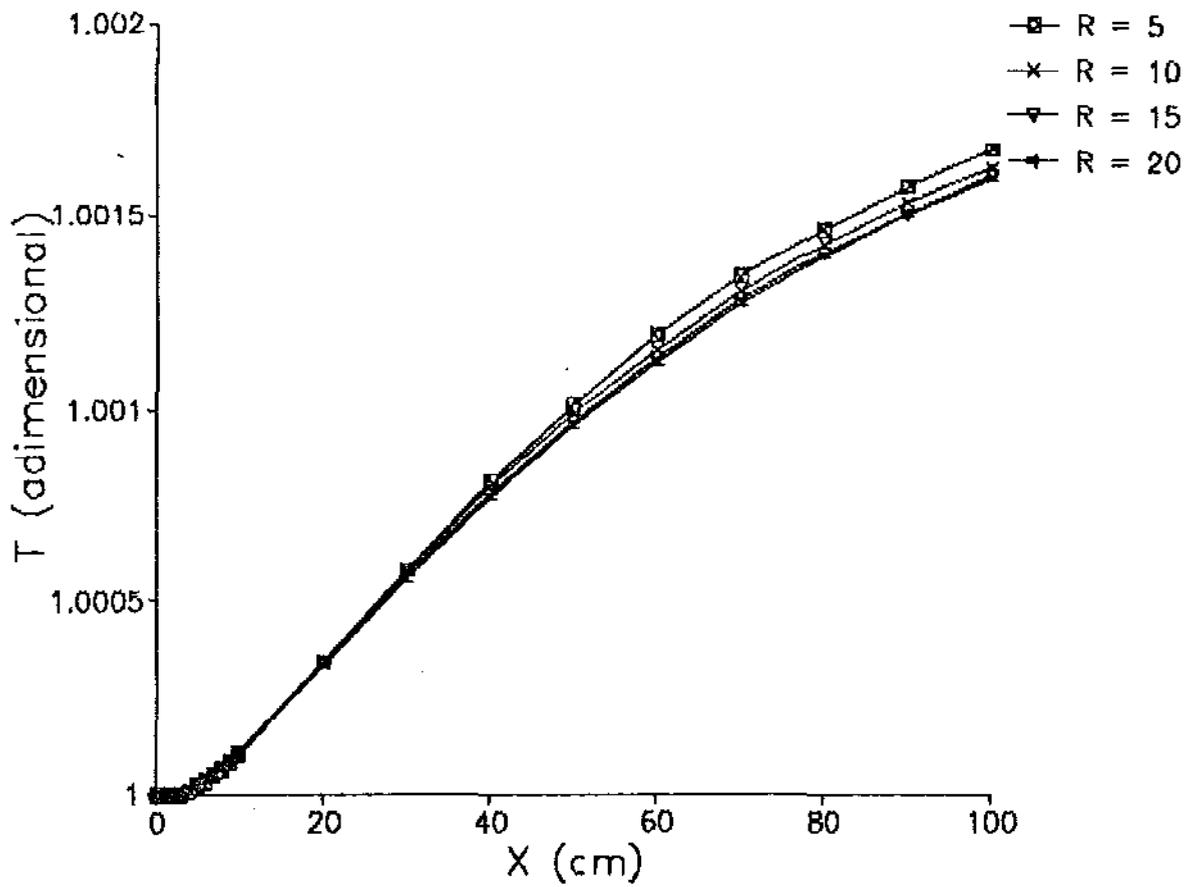


Figura 7.5.a - Influência de  $R$  sobre o perfil de temperatura

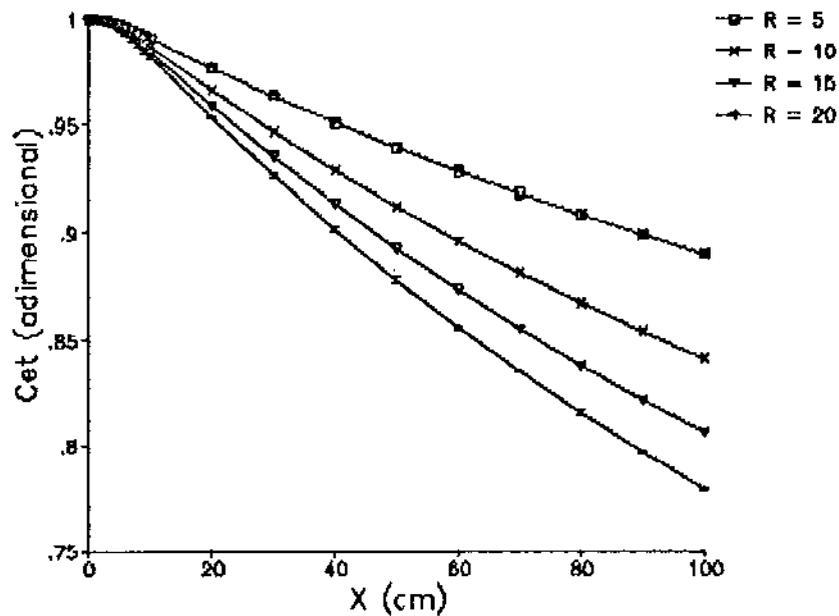


Figura 7.5.b - Influência de R sobre o perfil de  $c_{et}$

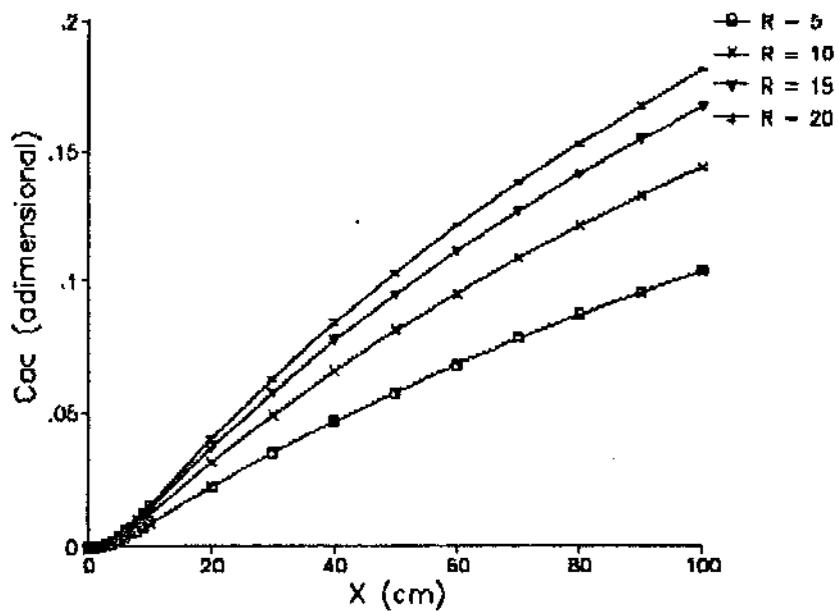


Figura 7.5.c - Influência de R sobre o perfil de  $c_{ac}$

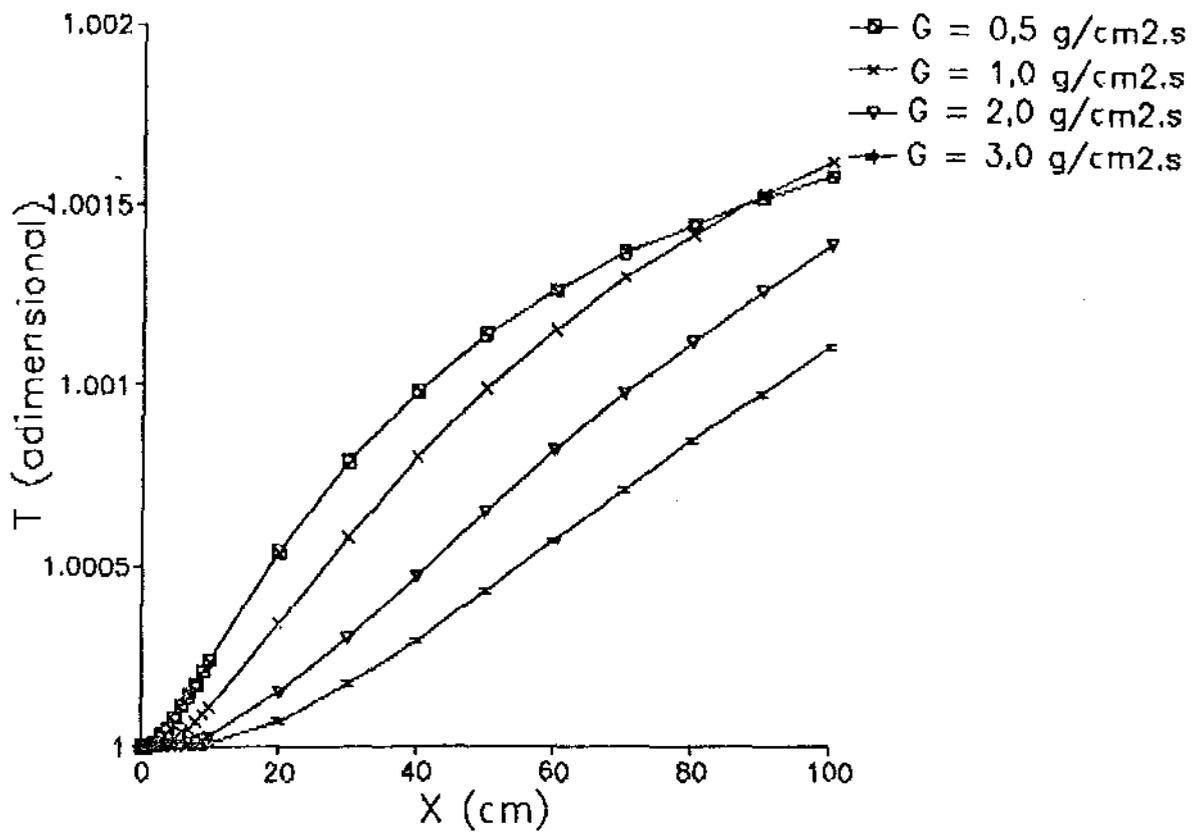


Figura 7.6.a - Influência de  $G$  sobre o perfil de temperatura

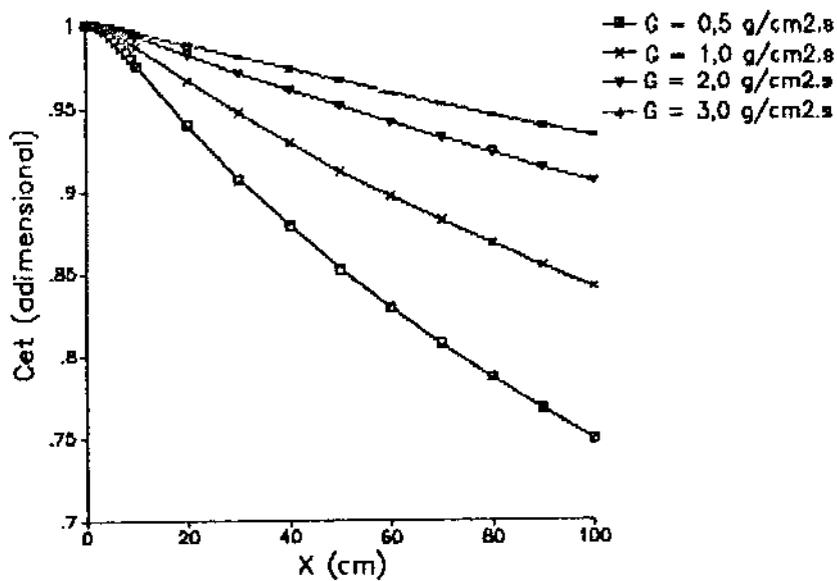


Figura 7.6.b - Influência de  $G$  sobre o perfil de  $c_{et}$

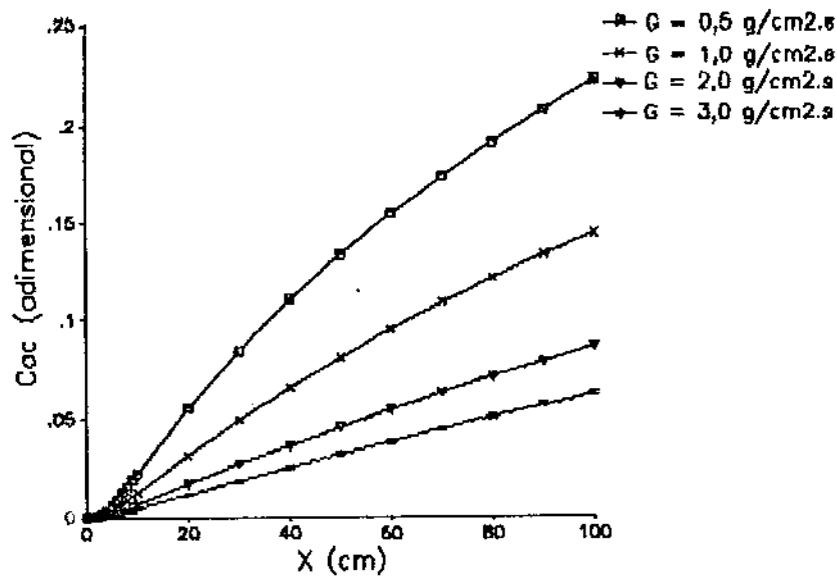


Figura 7.6.c - Influência de  $G$  sobre o perfil de  $c_{et}$

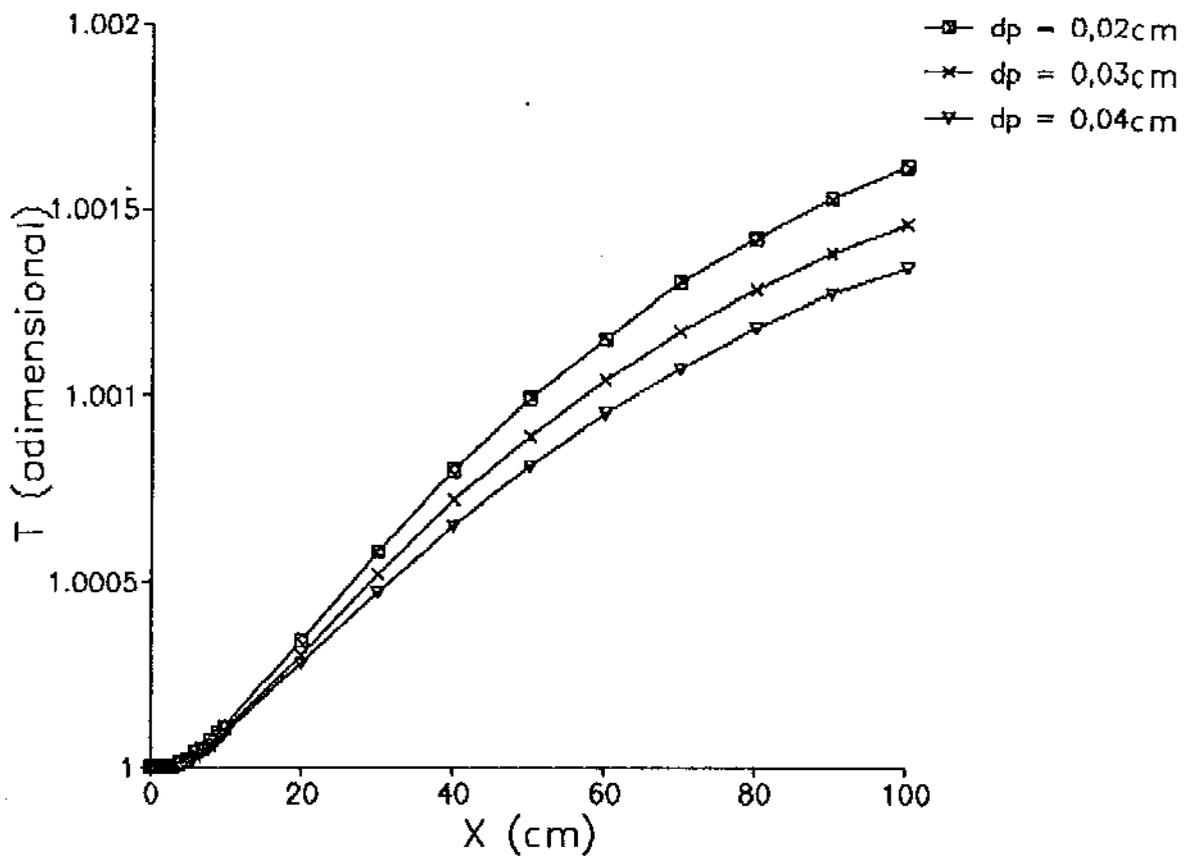


Figura 7.7.a - Influência de  $d_p$  sobre o perfil de temperatura

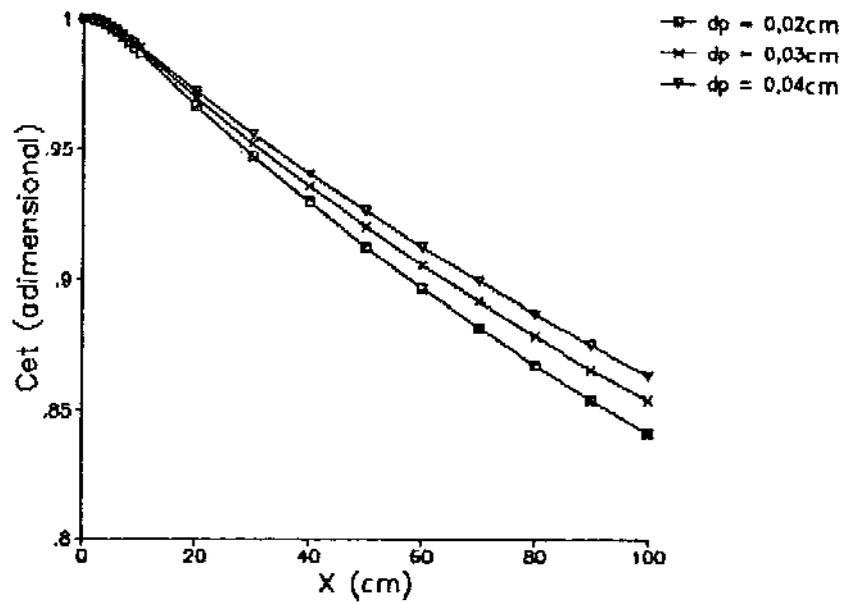


Figura 7.7.b - Influência de  $d_p$  sobre o perfil de  $c_{ct}$

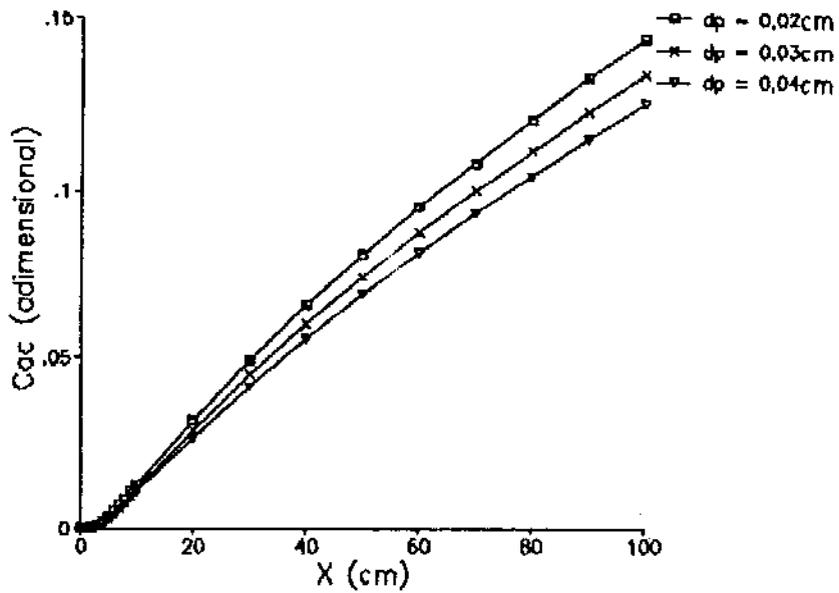


Figura 7.7.c - Influência de  $d_p$  sobre o perfil de  $c_{cc}$

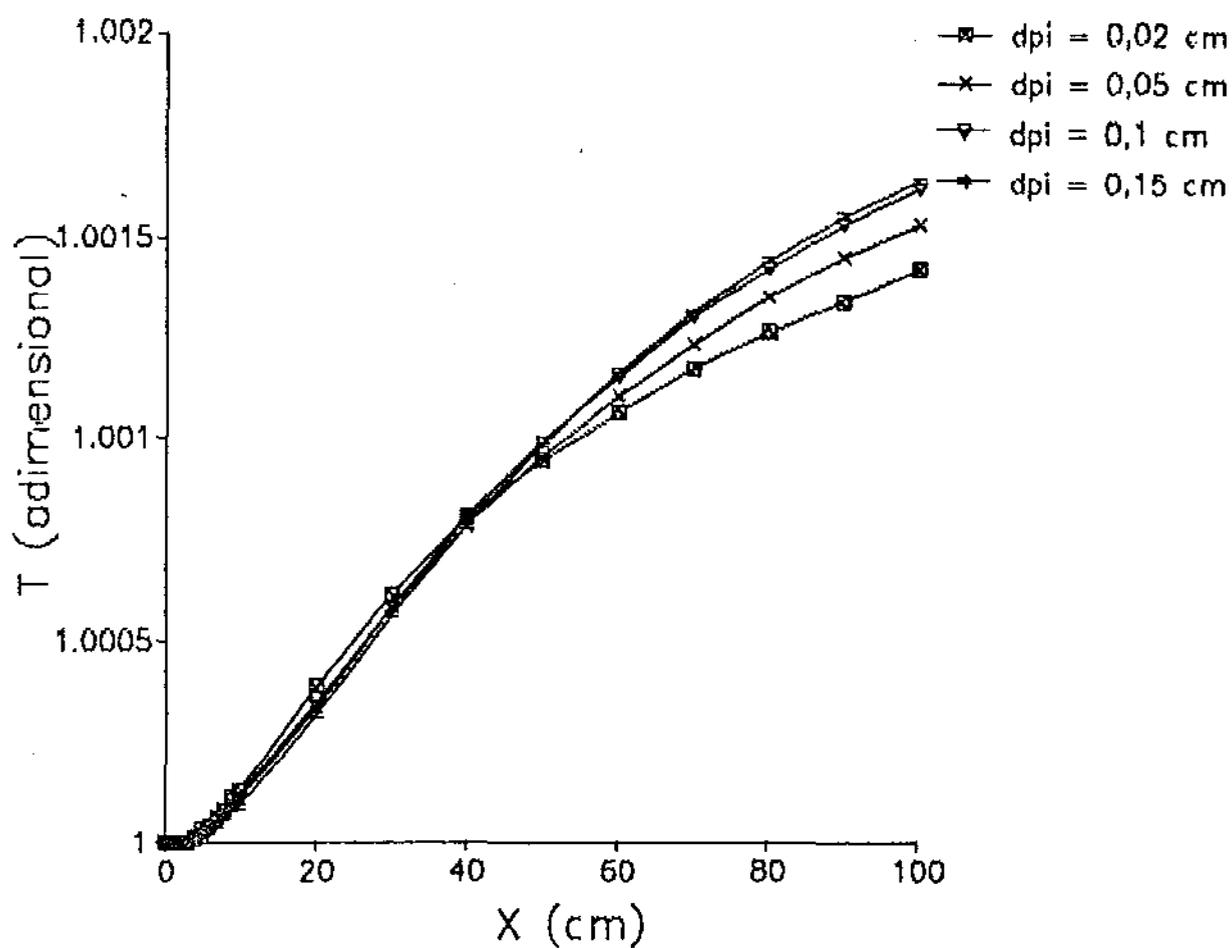


Figura 7.8.a - Influência de  $d_i$  sobre o perfil de temperatura

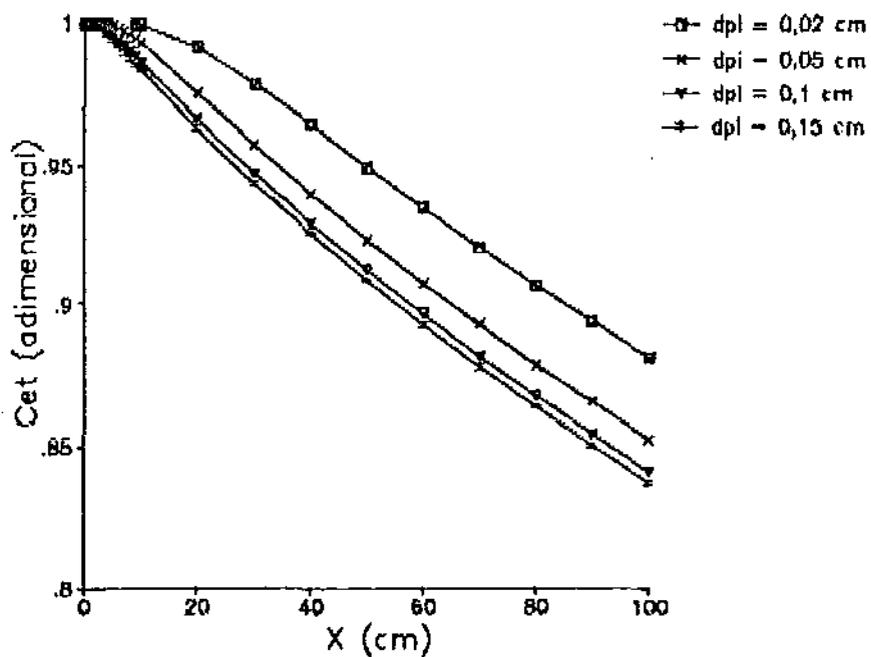


Figura 7.8.b - Influência de  $d_i$  sobre o perfil de  $C_{et}$

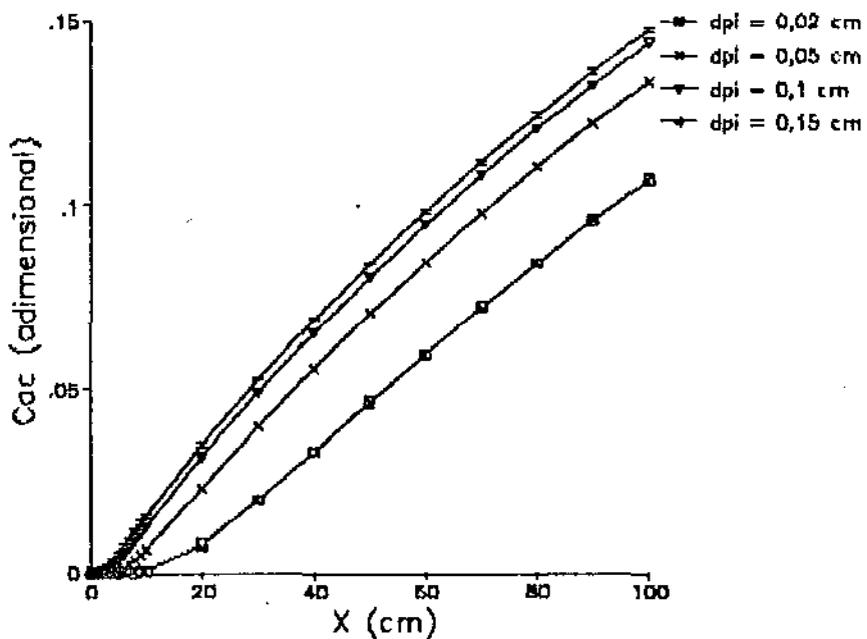


Figura 7.8.c - Influência de  $d_i$  sobre o perfil de  $C_{ec}$

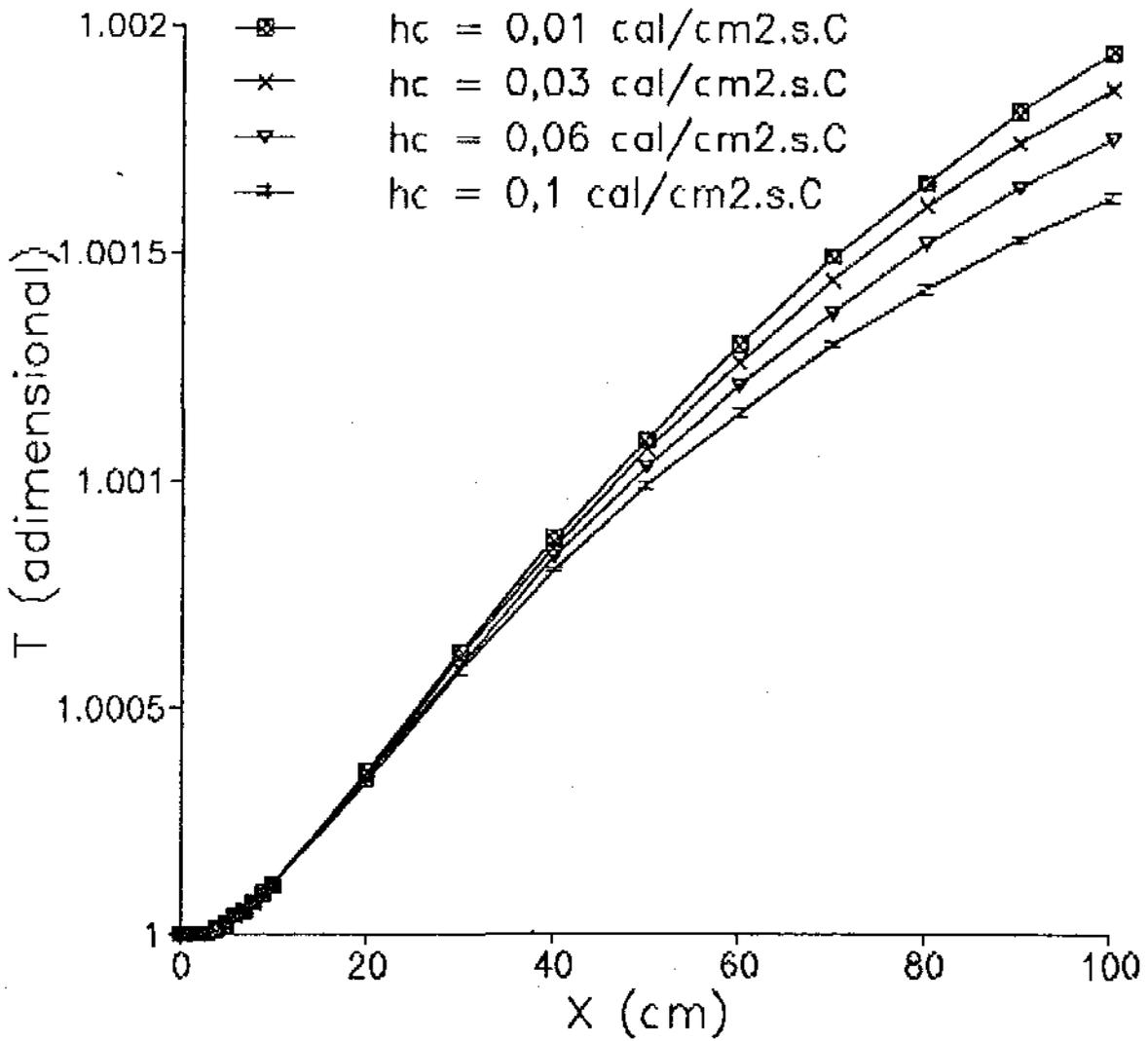


Figura 7.9.a - Influência de  $h_c$  sobre o perfil de temperatura

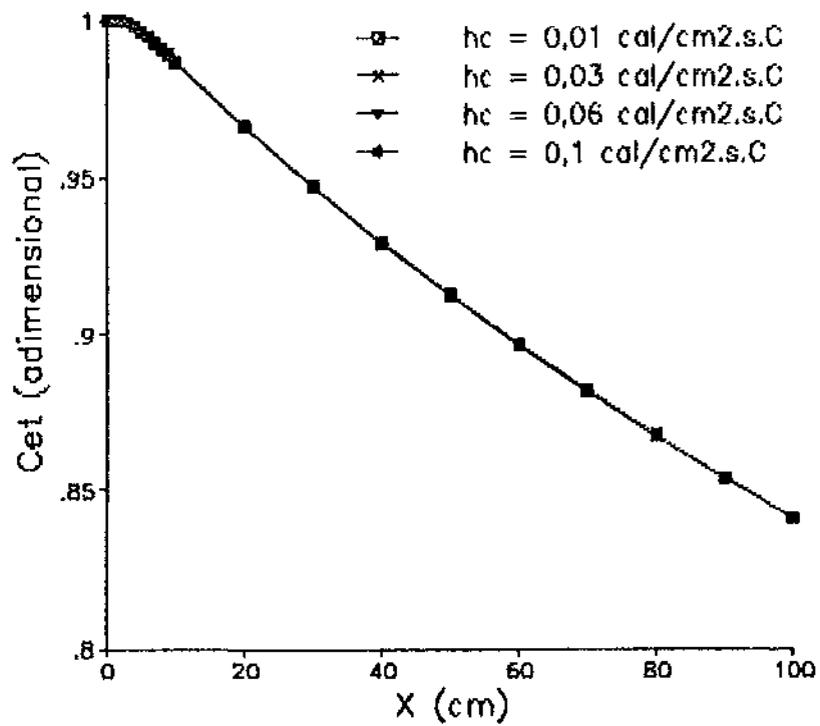


Figura 7.9.b - Influência de  $h_c$  sobre o perfil de  $C_{et}$

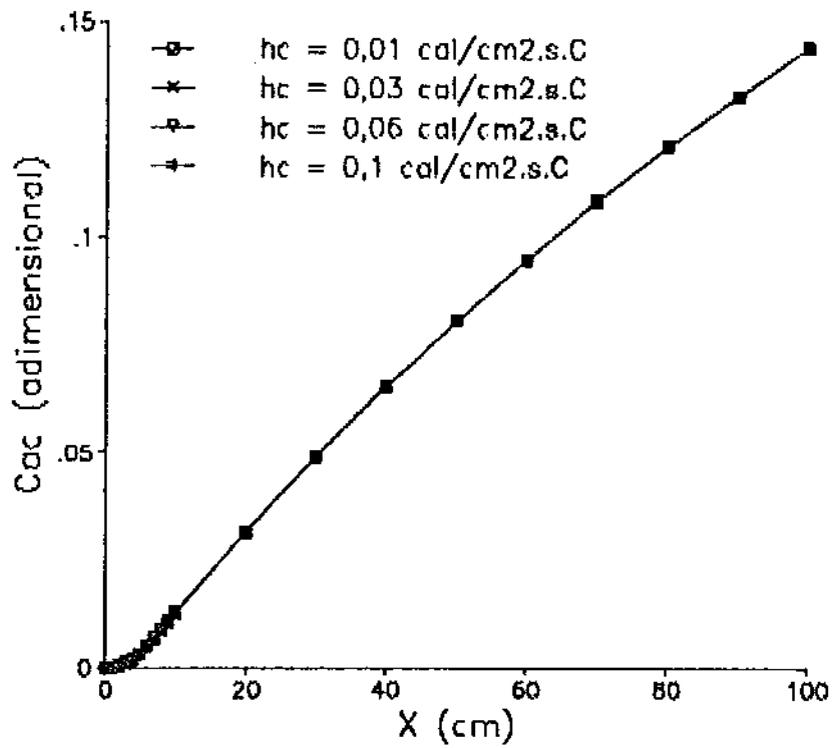


Figura 7.9.c - Influência de  $h_c$  sobre o perfil de  $C_{ac}$

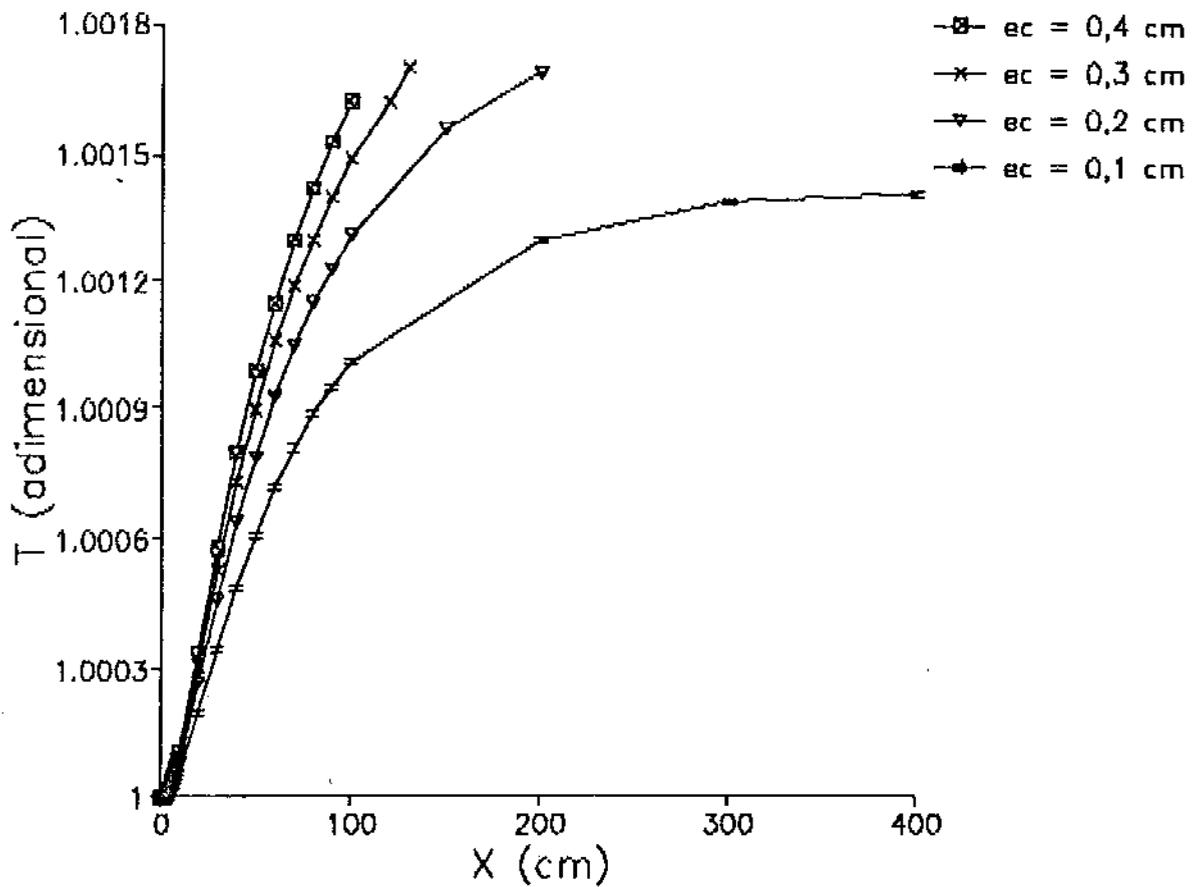


Figura 7.10.a - Influência de  $e_c$  sobre o perfil de temperatura

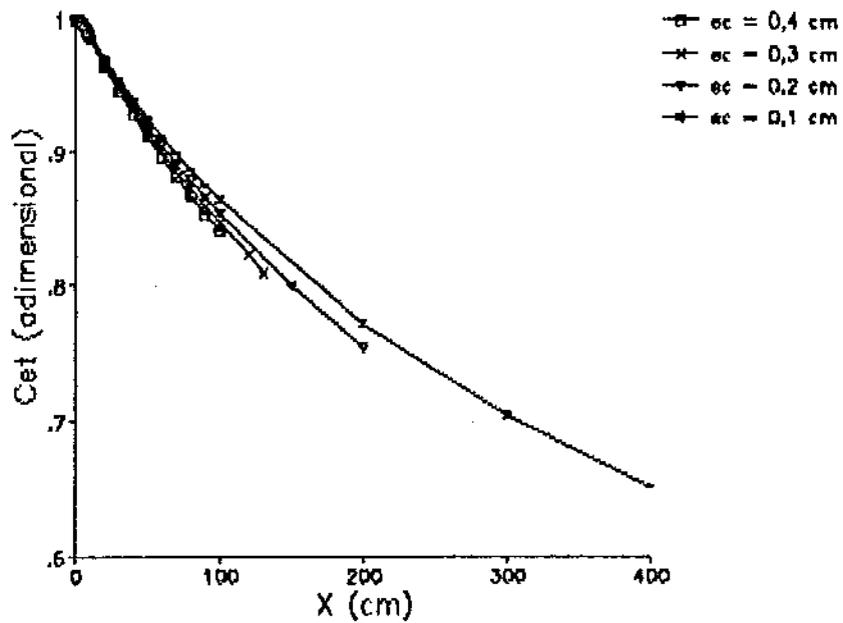


Figura 7.10.b - Influência de  $e_c$  sobre o perfil de  $c_{et}$

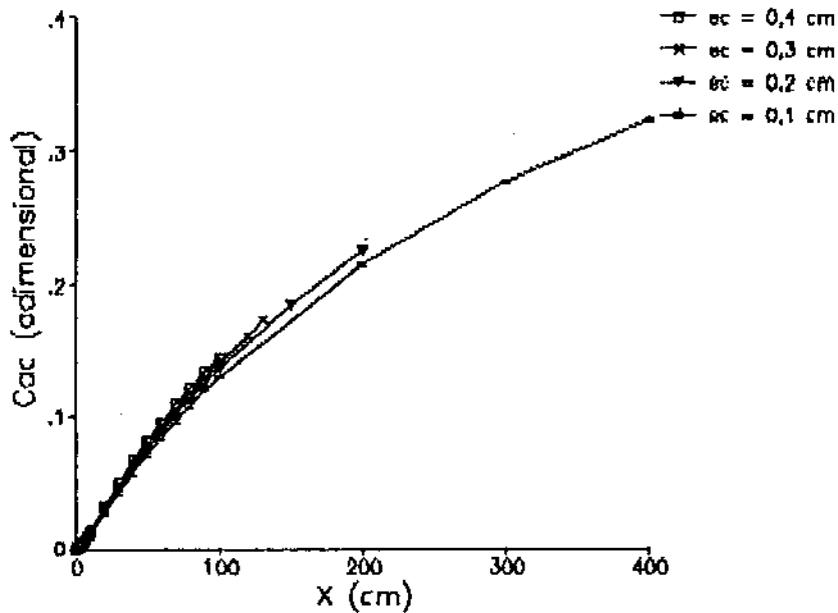


Figura 7.10.c - Influência de  $e_c$  sobre o perfil de  $c_{ec}$

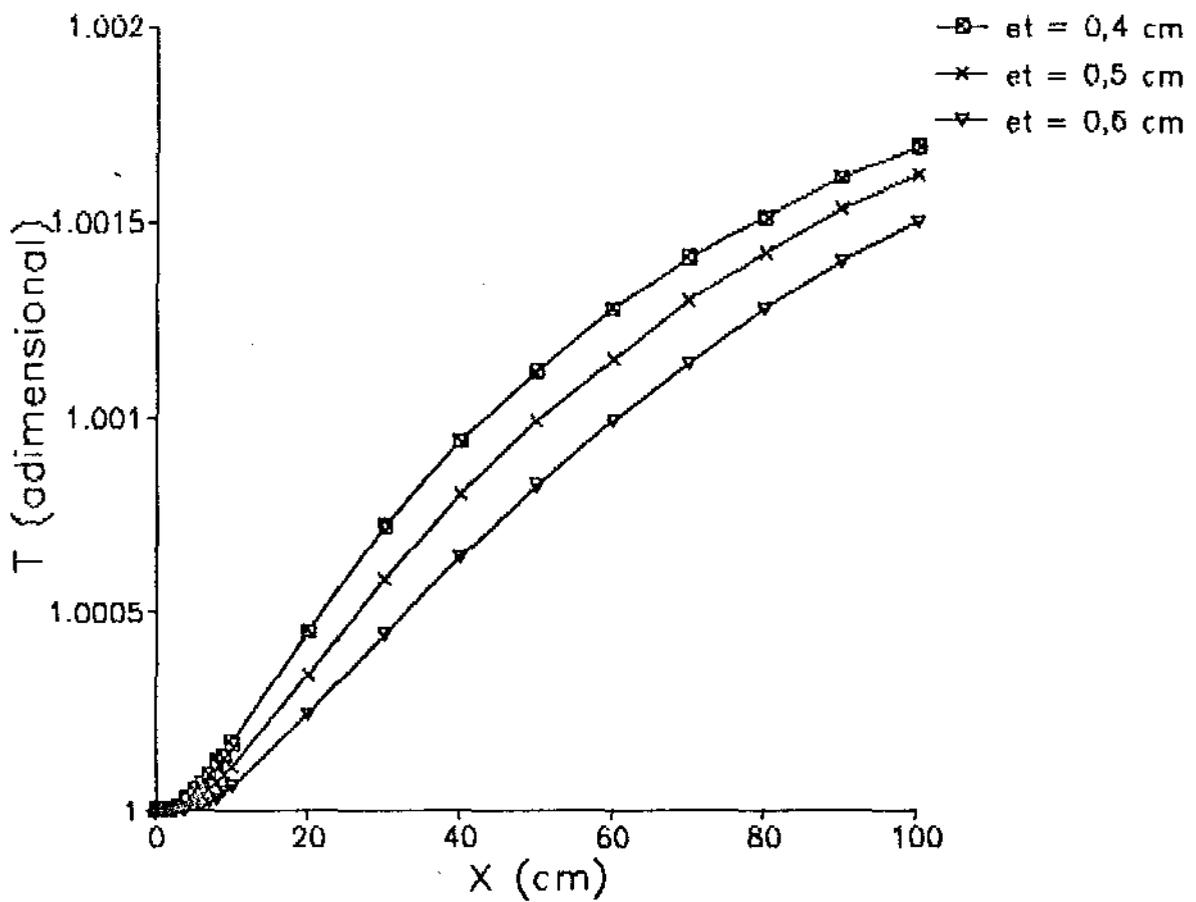


Figura 7.11.a - Influência de  $e$ , sobre o perfil de temperatura

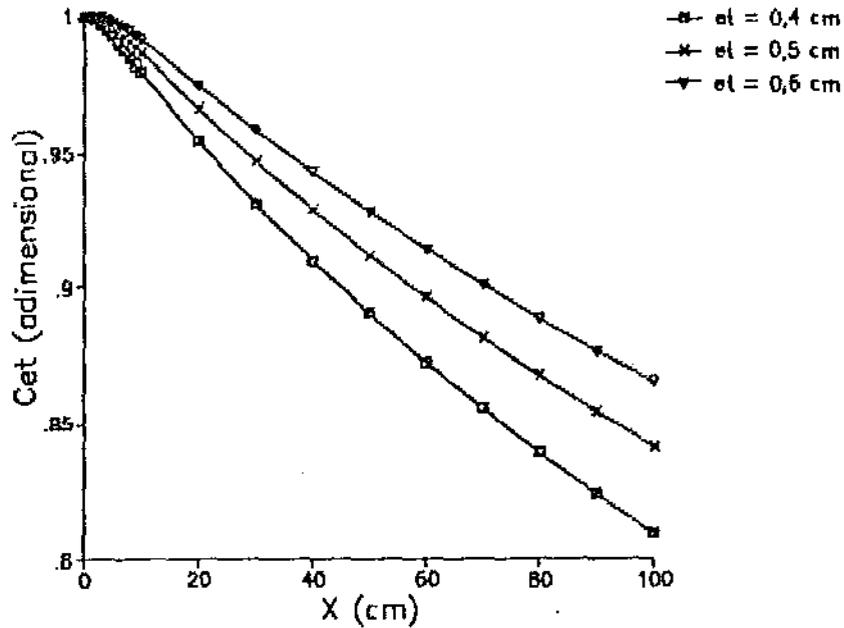


Figura 7.11.b - Influência de  $e_t$  sobre o perfil de  $C_{et}$

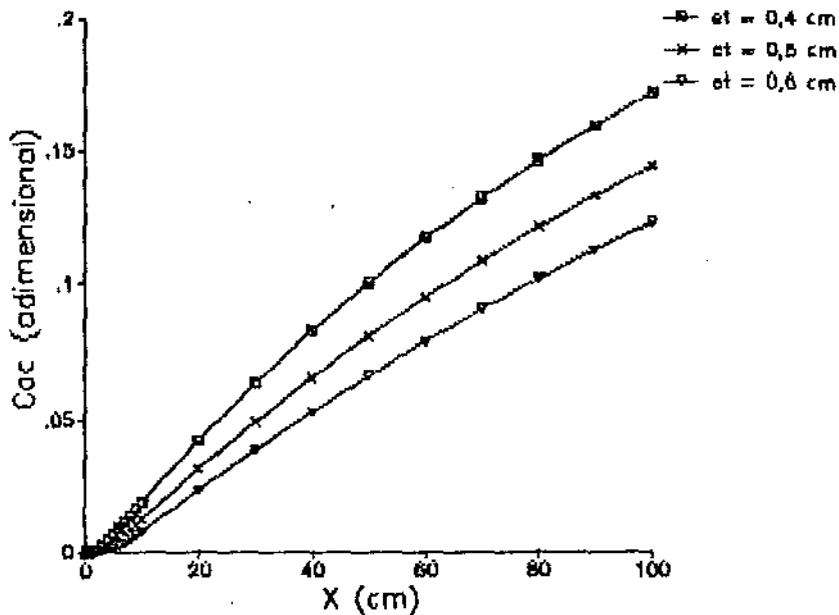


Figura 7.11.c - Influência de  $e_t$  sobre o perfil de  $c_{nc}$

As figuras 7.11 apresentam perfis tridimensionais de temperatura e concentração de etanol típicos para essa configuração de reator, onde salientam-se os acentuados perfis de concentração no eixo  $y$ .

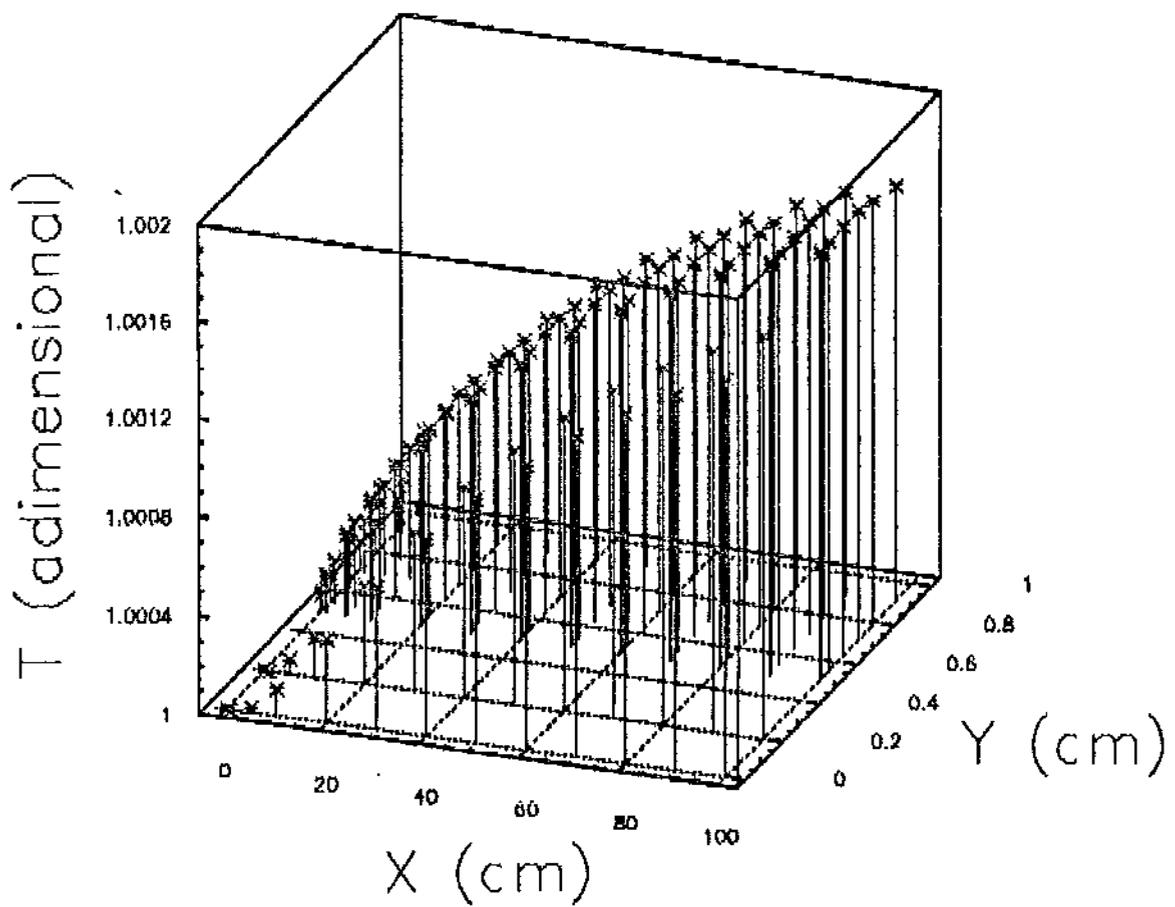


Figura 7.12.a - Perfil tridimensional de temperatura

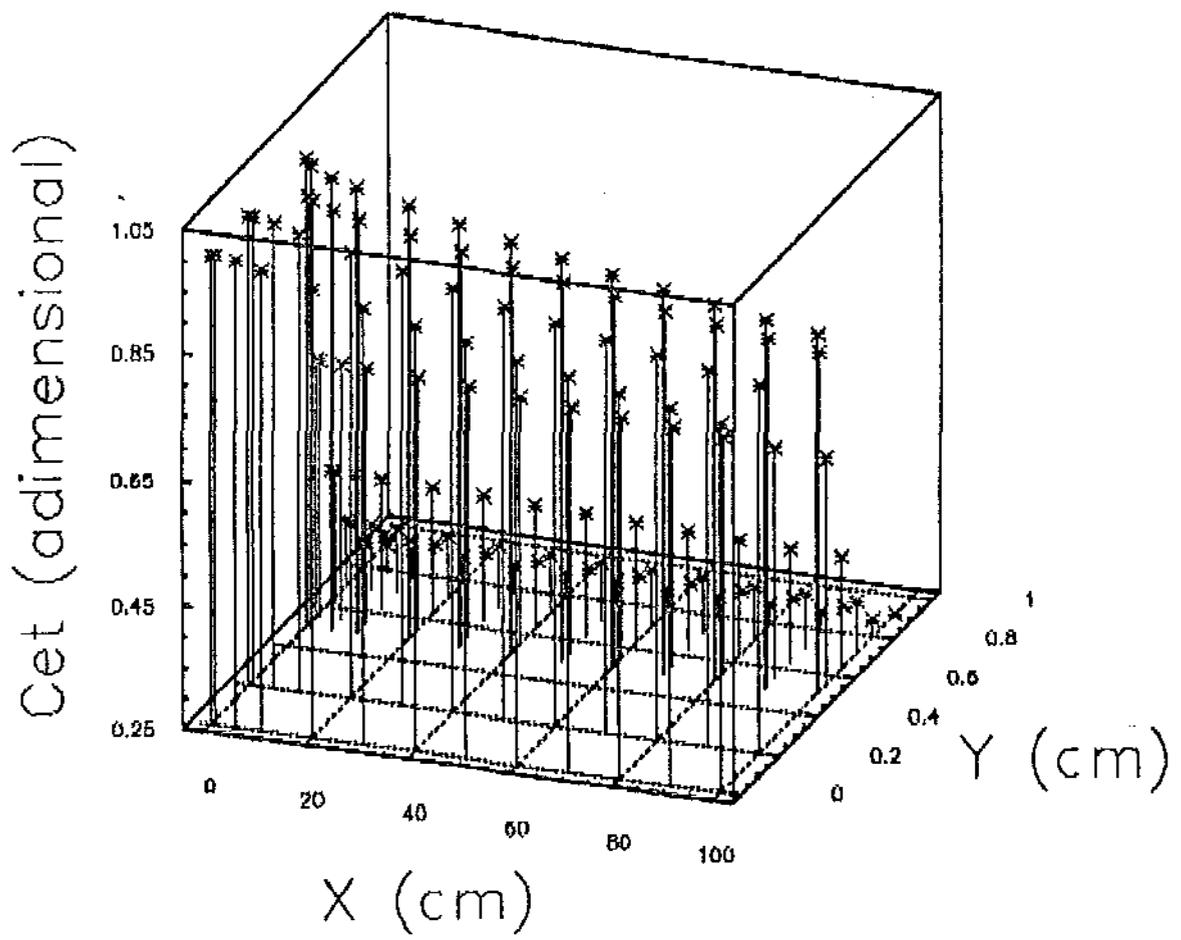


Figura 7.12.b - Perfil tridimensional de  $C_{et}$

## 7.5 Conclusões

Os resultados obtidos por simulação comprovam que o reator de placas planas pode ser uma alternativa viável entre os reatores de leito fixo e tubular de parede, pois combina características favoráveis de ambas as configurações: conversões significativas de etanol, perfis de temperatura suaves e estabilidade operacional.

Uma vez que o reator possui uma estabilidade operacional alta, as variáveis de processo devem ser ajustadas de modo a maximizar a conversão de etanol por passe do reator. Dentro desse enfoque, é interessante operar-se o reator à altas temperaturas de entrada e razões molares ar/etanol. O diâmetro do recheio inerte deve ser mantido alto para favorecer a transferência de massa entre os reagentes e o catalisador e, adicionalmente, diminuir a perda de carga. A espessura do leito de inerte deve ser mantida a menor possível, desde que não prejudique o escoamento dos reagentes e produtos. Diâmetros pequenos para o catalisador favorecem a conversão de etanol, entretanto deve-se ser cuidadoso para evitar concentrações nulas de reagentes nas regiões próximas à parede do reator.

Uma característica importante desse reator é a ocorrência de concentrações muito baixas ou mesmo nulas de reagentes no leito catalítico em posições próximas à parede, comportamento desfavorável porque implica em uma má utilização do catalisador. Entretanto, através do ajuste de algumas variáveis de processo, principalmente a temperatura de entrada dos reagentes e a razão molar ar/etanol, ou de projeto, principalmente a espessura do leito catalítico e o diâmetro do catalisador, esse comportamento pode ser evitado.

Um fator determinante para o projeto desse reator é a espessura do leito catalítico. Como foi demonstrado, para uma dada quantidade de catalisador, a conversão de etanol aumenta com o decréscimo da espessura do leito catalítico. No caso limite, o reator de placas planas torna-se um reator de

parede. Embora esse caso seja o melhor do ponto de vista de conversão de etanol por área de catalisador, implica em reatores que podem ser extremamente longos. Desse modo, a decisão quanto ao tamanho do reator deve levar em conta esses dois fatores, conversão por área de catalisador versus tamanho do reator, chegando à um projeto ótimo tanto do ponto de vista de processo quanto de viabilidade econômica.

## Capítulo 8

### Conclusão

Três tipos diferentes de reatores catalíticos heterogêneos foram estudados para a reação de oxidação de etanol à acetaldeído: reator de leito fixo de fluxo axial, reator tubular de parede e reator de placas paralelas. Em cada caso, procurou-se estudar a influência de variáveis de processo e de projeto sobre os perfis de temperatura e de concentração de etanol e acetaldeído. A modelagem de cada reator baseou-se nas mesmas equações fenomenológicas e as mesmas hipóteses simplificadoras foram assumidas em todos os modelos. Foram, também, analisados diferentes métodos de discretização, (diferenças finitas e elementos finitos), bem como de solução do sistema algébrico resultante (Gauss-Seidel e Newton-Raphson).

A partir dos resultados obtidos, as três configurações estudadas podem ser classificadas segundo algumas características básicas tais como, conversão total de etanol, aquecimento e instabilidade operacional do reator. A tabela 8.1 apresenta uma classificação qualitativa desses reatores segundo os critérios citados acima.

Tabela 8.1 - Classificação dos reatores

Reator	Conversão de etanol	Perfis de Temperatura	Instabilidade Operacional
Leito Fixo	Alta	Acentuados	Alta
Tubular de Parede	Baixa	Praticamente isotérmico	Inexistente na faixa estudada
Placas Paralelas	Média	Suaves	Inexistente na faixa estudada

O reator de leito fixo de fluxo axial apresentou um aquecimento acentuado com formação de pontos quentes bastante nítidos devido à baixa condutividade térmica efetiva radial. As conversões de acetaldeído são as mais elevadas dos três modelos devido, principalmente, à alta área disponível de catalisador, à facilidade de contato entre o catalisador e os reagentes e indiretamente devido ao seu aquecimento rápido que causa o aumento da taxa da reação. Embora possa ser considerado o mais eficiente no que se refere à conversão de etanol, o alto aquecimento implica em algumas características desfavoráveis como instabilidade operacional, maior formação de subprodutos e possível aceleração da desativação do catalisador.

O reator tubular de parede opera de maneira praticamente isotérmica devido à facilidade de transferência de calor entre a camada de catalisador e o fluido de refrigeração. Entretanto, embora sua operação seja estável, a conversão por passe no reator é muito inferior a obtida para o reator de leito fixo uma vez que a área de catalisador disponível é muito menor, problema que tende a agravar-se para catalisadores porosos. Desta forma, o reator tubular de parede deve ser, necessariamente, muito maior que o reator de leito fixo para alcançar conversões satisfatórias de etanol, implicando em maior custo de construção e de instalação.

O reator de placas paralelas pode ser considerado uma solução alternativa entre as duas configurações anteriores. O arranjo geométrico dos leitos favorece a remoção do calor gerado na reação e, conseqüentemente, o aquecimento do reator é pouco pronunciado. Devido a elevada área de catalisador disponível por secção transversal, a conversão de etanol é satisfatória. Como os perfis de concentrações no leito de catalisador na direção perpendicular ao escoamento são muito pronunciados, uma vez que o mecanismo de transporte de massa nesse meio é a difusão molecular, a utilização de leitos estreitos favorece a conversão de etanol para a mesma quantidade de catalisador disponível e evita a formação de zonas de catalisador ociosas junto a parede do reator.

O modelo do reator de leito fixo foi, também, utilizado para a comparação das técnicas numéricas de discretização e solução de sistemas de equações algébricas não-lineares. Ambos os métodos das diferenças finitas (Crank-Nicolson) e dos Elementos Finitos foram considerados adequados para o discretização do modelo no que se refere à qualidade dos resultados obtidos e ao tempo de processamento. Para a solução das equações discretizadas, o método de Newton-Raphson é mais eficiente para tolerâncias pequenas, quanto ao tempo de computação, do que o método de Gauss-Seidel.

As seguintes sugestões são feitas visando estudos futuros de modelagem matemática e simulação de reatores de leito fixo:

- \* Reavaliação dos modelos apresentados para os três tipos de reatores usando as principais equações disponíveis na literatura para cálculo dos perfis radiais de velocidade e porosidade. A partir da revisão bibliográfica nota-se que existe uma tendência à inclusão de perfis radiais de porosidade e velocidade nos modelos pseudo-homogêneos para reatores de leito fixo e que, de um modo geral, esses modelos conseguem reproduzir melhor dados experimentais do que o modelo de fluxo empistonado. Por outro lado, como não existe um consenso sobre quais são as correlações mais adequadas para a estimativa desses perfis, a escolha do melhor modelo dependerá da obtenção de dados experimentais confiáveis que comprovem as hipóteses assumidas.
- \* Comparação do modelo  $\alpha$  [24] com o modelo bidimensional com escoamento empistonado e com perfis radiais de porosidade e velocidade.
- \* Discretizar os modelos propostos pelo método da colocação ortogonal e da colocação ortogonal em elementos finitos. O método da colocação ortogonal têm sido apresentado por alguns pesquisadores, como Mihail e Iordache [51], como mais eficiente do ponto de vista de esforço computacional do que o método de Crank-Nicolson. Carey e Finlayson [52] propuseram o método de colocação ortogonal em elementos finitos como muito eficiente em tempo de computação e de precisão dos resultados.
- \* Solução do sistema de equações discretizadas por um método de quasi-Newton como o de Broyden [53]. Os métodos de quasi-Newton possuem uma taxa de

convergência elevada e dispensam o cálculo do jacobiano a cada iteração, implicando em uma economia considerável de tempo de computação.

- \* Otimizar os três reatores em relação à produtividade de acetaldeído para comparar qual deles possui o projeto mais economicamente atrativo.

## Apêndice A

Listagem dos Programas para  
Simulação do Reator de Leito  
Fixo por Diferenças Finitas.

PROGRAM RLFDF1

\*\*\*\*\*

Programa para simulacao da reacao de oxidacao de etanol a acetaldeido sobre catalisador de cobre oxidado em reator de leito fixo utilizando um modelo bidimensional, pseudo-homogeneo, nao isotermico e nao adiabatico.

Para resolucao do modelo e aplicado o metodo TETA de diferencas finitas.

O sistema de equacoes algebricas nao-lineares resultante da discretizacao e resolvido em cada ponto nodal pelo metodo de Newton-Raphson.

O programa calcula os perfis de temperatura e concentracao de etanol e acetaldeido. Essas grandezas sao representadas pela variavel generica V(I,J,K), onde os indices referem-se a:

- I : posicao axial anterior ou atual (1 ou 2)
- J : posicao radial
- K : 1 - temperatura  
2 - concentracao de etanol  
3 - concentracao de acetaldeido

Descricao das variaveis:

- AREA : area da seccao transversal do reator (cm<sup>2</sup>)
- CP : capacidade calorifica do gas (cal/g.C)
- CTGAS : condutividade termica do gas (cal/cm.s)
- CO : concentracao inicial de etanol (g/cm<sup>3</sup>)
- DENGAS : densidade do gas (gmol/cm<sup>3</sup>)
- DC : densidade do catalisador (g/cm<sup>3</sup>)
- DP : diametro do catalisador (cm)
- DR : incremento radial (adimensional)
- DT : diametro interno do reator (cm)
- DZ : incremento axial (adimensional)
- E : porosidade do leito catalitico
- G : velocidade massica do gas (g/cm<sup>2</sup>.s)
- GS : velocidade massica superficial do gas (g/cm<sup>2</sup>.s)
- IAXIAL(I) : posicao para impressao ao longo do eixo do reator
- IERRD : codigo de erro: 0 - convergencia  
1 - divergencia nodal  
2 - divergencia radial
- IPRINT : contador de impressoes
- M : numero de pontos nodais axiais
- N : numero de pontos nodais radiais
- PM : peso molecular do gas (g/gmol)
- PR : numero de Prandtl
- R : razao molar ar/etanol
- RES : numero de Reynolds baseado no diam. do catalisador e na velocidade superficial do fluido
- S : area superficial do catalisador (cm<sup>2</sup>/g)
- TC : temperatura de refrigeracao (C)
- TETA : parametro do metodo TETA
- TO : temperatura inicial dos reagentes (C)
- V(I,J,K) : variavel generica para temperatura e composicoes
- VEL : velocidade intersticial do gas (cm/s)
- VELS : velocidade superficial do gas (cm/s)
- VISC : viscosidade do gas (g/cm.s)
- ZREAC : comprimento do reator (cm)

\*\*\*\*\*

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 KSE(3)
INTEGER ERR,CERRO
CHARACTER*12 ARGRES,ARGPRF
COMMON /BLOC02/TO,R,S,DC,P,DH(2),DL/BLOC00/SIGMA(3),TETA
COMMON/BLOC08/VISC,CTGAS,CONDS,EM/CPECTLET/DIFM,RES,PR,H
    
```

```

1 DIMENSION ALFA(3), BETA(3), V(2, 20, 3), F1(20, 3), TR(20)
2           IAXIAL(100), IRADIAL(100), ACP(3), BCP(3), CCP(3), DCP(3),
3           ACT(3), BCT(3), CCT(3), DCT(3), PMC(3), CD(3), VCOMP(3),
4           CT(3), CPI(3), Y(3)
5 PARAMETER (PI=3.141593)
6 DATA ACP, BCP, CCP, DCP/2.153, 6.713, 7.44, 5.113D-2, -.879D-6, -.324D-2,
7           -2.004D-5, 4.17D-6, 6.4D-6, .328D-9, -2.544D-9,
8           -2.79D-9/
9 DATA ACT, BCT, CCT, DCT/-7.797D-3, -3.273D-4, 3.919D-4,
10          4.167D-5, 9.966D-5, 9.816D-5,
11          1.214D-7, -3.743D-8, -5.067D-8,
12          -5.184D-11, 9.732D-12, 1.504D-11/
13 DATA PMC/46.069, 31.999, 28.013/
14 DATA KSE/362.6, 106.7, 71.4/
15 DATA CD/4.53, 3.467, 3.798/
16 Leitura de dados
17 CALL LEITURA(DP, DT, G, E, TC, M, N, TETA, ZREAC, ARGRES, ARQPRF, NAXIAL,
18             NRADIAL, IAXIAL, IRADIAL)
19 Calculos preliminares
20 Y(1) = 1/(R+1)
21 Y(2) = 0.3*R/(R+1)
22 Y(3) = 0.7*R/(R+1)
23 PM = 0.
24 DO 3 I = 1, 3
25     PM = PM + Y(I)*PMC(I)
26 3 CONTINUE
27 TK = TO + 273.15
28 CALL VISCOS (0, 3, Y, PMC, KSE, CD, TK, VCOMP, VISC, ERR, CERRO)
29 VISC = VISC*1.D-6
30 CALL CTG (0, 3, ACT, BCT, CCT, DCT, TK, Y, PMC, VCOMP, CT, CTGAS)
31 CTGAS = CTGAS*2.39063D-3
32 CALL CPM (0, 3, ACP, BCP, CCP, DCP, TK, Y, CPI, CP)
33 CP = CP/PM
34 IPRINT=1
35 DENGAS=P/((R2.05*(TO+273.15))
36 S=6/(DP*DC)
37 AREA=PI*DT*DT/4
38 VEL=G/(DENGAS*PM)
39 VELS=VEL*E
40 GS=G*E
41 TC=TC/TO
42 CO=DENGAS/(1+R)
43 DZ=ZREAC/(M*DP)
44 DR=DT/(2*(N-1)*DP)
45 RES=DP*VEL*E*DENGAS*PM/VISC
46 PR=CP*VISC/CTGAS
47 Calculo da difusividade massica efetiva radial
48 DIFM = FDIFM (DP, VEL)
49 PEM = DP*VEL/DIFM
50 Calculo da condutividade termica efetiva radial pela
51 correlacao de Dixon e Cresswell
52 CONDT = FCTDC (E, CTGAS, CONDS, RES, PR, DP, DT)
53 PEH = DP*GS*CP/CONDT
54 Calculo do coeficiente de transferencia de calor na parede
55 pela correlacao de Paterson e Carberry
56 HC = FHC (CTGAS, DT, DP, PR, RES)
57 Impressao dos dados de entrada e calculos preliminares
58 CALL RESULT (ARGRES, DP, DT, G, E, TC, M, N, TETA, ZREAC, AREA, VEL, VELS,
59             GS, CO, DZ, DR, RES, PR, PM, Y, CP, DENGAS, DIFM, PEM, CONDT,
60             PEH, HC)
61 Calculo de parametros das equacoes diferenciais
62 ZR=DZ/(DR*DR)
63 ALFA(1)=TETA*ZR/PEH
64 ALFA(2)=TETA*ZR/PEM
65 ALFA(3)=ALFA(2)
66 BETA(1)=(1-TETA)*ZR/PEH
67 BETA(2)=(1-TETA)*ZR/PEM
68 BETA(3)=BETA(2)
69 SIGMA(1)=DZ*DP/(DENGAS*CP*VELS*TO*PM)
70 SIGMA(2)=DZ*DP/(VELS*CO)
71 SIGMA(3)=SIGMA(2)
72 GAMA=HC*DP/CONDT
73 Calculo da matriz de coeficientes
74 CALL MATRIZ(ALFA, N, DR, GAMA)

```

```

C      Definicao das condicoes iniciais para o reator
      DO 10 I=1,N
          V(2,I,1)=1.
          V(2,I,2)=1.
          V(2,I,3)=0.
          TR(I) = 0.
          FI(I,1) = -DH(1)
          FI(I,2) = -1
          FI(I,3) = 1
      10 CONTINUE
C      Inicio das iteracoes
      DO 100 I=1,M
C      Estimativa das concentracoes e das temperaturas em todos os
C      pontos nodais para uma determinada posicao axial
          DO 30 J=1,N
              DO 20 K=1,3
                  V(1,J,K)=V(2,J,K)
              20 CONTINUE
          30 CONTINUE
C      Calculo do vetor de constantes
          CALL VETCON(ALFA,BETA,V,N,GAMA,DR,TC)
C      Resolucao do sistema em todas as posicoes radiais para uma
C      determinada posicao axial
          CALL NEWTON(N,V,IERRO)
C      Verificacao de ocorrencia de erro durante a resolucao do
C      sistema de equacoes discretizadas
          IF (IERRO.NE.0) CALL ERRO(IERRO,ARQPRF)
          IF (I.EQ.IAXIAL(IPRINT)) THEN
C      Gravacao dos resultados intermediarios
              CALL PERFIL (I,DZ,DP,V,NRADIAL,IRADIAL,ARQPRF)
              IPRINT=IPRINT+1
          ENDIF
      100 CONTINUE
          ENDFILE 3
          CLOSE (UNIT=3)
          STOP
          END

```

SUBROUTINE MATRIZ (ALFA,N,DR,GAMA)

\*\*\*\*\*

Subrotina para calculo da matriz de coeficientes do modelo de reator de leito fixo discretizado pelo metodo TETA de diferencas finitas (versao basica)

Descricao das variaveis:

-----

A(I,J,K) : matriz de coeficientes do sistema  
DR : incremento radial  
N : numero de pontos nodais radiais

\*\*\*\*\*

```

      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON/BLOCOS/A(20,3,3)
      DIMENSION ALFA(3)
      DO 20 K=1,3

```

Coeficientes para o centro do leito

```

      A(1,1,K)=0.
      A(1,2,K)=-2.*ALFA(K)-1
      A(1,3,K)=2.*ALFA(K)

```

Coeficientes para o interior do leito

```

      DO 10 J=2,N-1
          A(J,1,K)=ALFA(K)*(1.-1./(2.*(J-1)))
          A(J,2,K)=-2.*ALFA(K)-1.
          A(J,3,K)=ALFA(K)*(1.+1./(2.*(J-1)))

```

10 CONTINUE

```

C      Coeficientes para a interface leite/parede do reator
      IF (K.EQ.1) THEN
        A(N,1,1)=2*ALFA(1)
        A(N,2,1)=-ALFA(1)*(2+DR*GAMA*(2.+1./(N-1)))-1.
        A(N,3,1)=0.
      ELSE
        A(N,1,K)=2*ALFA(K)
        A(N,2,K)=-1-2*ALFA(K)
        A(N,3,K)=0.
      ENDIF
20 CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE VETCON (ALFA,BETA,V,N,GAMA,DR,TC)
C*****
C      Subrotina para calculo do vetor de constantes do modelo para
C      reator de leite fixo discretizado pelo metodo TETA de diferencas
C      finitas (versao basica)
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      C(I,J)      :   vetor de constantes
C      DR          :   incremento radial
C      N           :   numero de pontos nodais radiais
C      TC         :   temperatura do fluido de refrigeracao
C      V(I,J,K)   :   variavel auxiliar para temperatura e composicao
C*****
C
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,D-Z)
C      COMMON/BLOC06/C(20,3)/BLOC00/SIGMA(3),TETA
C      /BLOC03/TR(20),FI(20,3)
1  DIMENSION ALFA(3),BETA(3),V(2,20,3)
      DO 20 K=1,3
C      Constantes para o centro do leite
C      C(1,K)=-2*BETA(K)*V(1,2,K)+(2*BETA(K)-1)*V(1,1,K)
C      Constantes para o interior do leite
      DO 10 J=2,N-1
        C1=1./(2*(J-1))
        C(J,K)=-BETA(K)*(1.+C1)*V(1,J+1,K)+(2*BETA(K)-1)
          *V(1,J,K)+BETA(K)*(C1-1.)*V(1,J-1,K)
10  CONTINUE
C      Constantes para a interface leite/parede do reator
      IF (K.EQ.1) THEN
        C1=2.+1./(N-1)
        C(N,1)=(BETA(1)*(2+DR*GAMA*C1)-1)*V(1,N,1)-2*BETA(1)*
          V(1,N-1,1)-(ALFA(1)+BETA(1))*C1*DR*GAMA*TC
1  ELSE
        C(N,K)=(2*BETA(K)-1)*V(1,N,K)-2*BETA(K)*V(1,N-1,K)
      ENDIF
20 CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

SUBROUTINE NEWTON(N,V,IERRO)

```

C\*\*\*\*\*

Resolucao do sistema de equacoes algebraicas nao lineares  
resultante da discretizacao do modelo para reator de leito  
fixo pelo metodo de Newton-Raphson em cada posicao axial.

Descricao das variaveis:  
-----

ERROC : erro absoluto maximo para conc. de etanol  
ERROT : erro absoluto maximo para temperatura  
IERRO : indicador de erro  
IFLAG : indicador de convergencia  
ITERMAX : numero maximo de iteracoes radiais  
N : numero de pontos nodais radiais  
R(I,J) : matriz extendida do jacobiano do sistema  
REND(I) : rendimento da reacao  
V(I,J,K) : variavel generica para temperatura e composicoes  
X(I) : vetor correcao

C\*\*\*\*\*

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)  
INTEGER ERROGAUSS  
COMMON/BLOC04/ITERMAX, IMAX, NSIS, ERROC, ERROT  
DIMENSION V(2,20,3), R(20,21), X(20), REND(20)  
EPS = 1.D-10

DO 200 ITER=1, ITERMAX  
IFLAG=0

DO 100 J = 1, N  
C Calculo da taxa de reacao, de suas derivadas e do vetor  
C de termos de geracao.  
CALL TAXA(J,V,REND)  
C Calculo das funcoes  
R(2\*J-1,2\*N+1) = -FUNC(V,J,N,1)  
R(2\*J,2\*N+1) = - FUNC(V,J,N,2)  
C Calculo do jacobiano  
CALL JACOBI(J,R,N)  
100 CONTINUE  
C Calculo do vetor de correcao  
CALL GAUSS(R,X,2\*N,ERROGAUSS,EPS)  
C Verifica se a eliminacao gaussiana foi executada corretamente  
IF (ERROGAUSS .NE. 0) THEN  
IERRO = 1  
RETURN

ENDIF  
Correcao das estimativas  
DO 110 J = 1, N

V(2,J,1) = V(2,J,1) + X(2\*J-1)  
V(2,J,2) = V(2,J,2) + X(2\*J)  
C Calculo de ultrapassagem da tolerancia  
IF ((DABS(X(2\*J-1))/V(2,J,1)).GT.ERROT).OR.(DABS(X(2\*J)/  
V(2,J,2)).GT.ERROC)) IFLAG = 1

110 CONTINUE  
C Teste de convergencia  
IF (IFLAG.EQ.0) GO TO 250

200 CONTINUE  
C ERRO: divergencia no metodo de Newton-Raphson  
IERRO=1  
RETURN

C Convergencia alcançada - Calculo da concentracao de acetaldeido  
250 DO 260 J=1, N  
V(2,J,3)=(1-V(2,J,2))\*REND(J)

260 CONTINUE  
RETURN  
END

SUBROUTINE TAXA(J,V,REND)

```

C*****
C
C      Calculo da taxa de reacao e do rendimento da oxidacao de etanol
C      a acetaldeido sobre cobre oxidado.
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      DC      :   densidade do catalisador (g/cm3)
C      DH(I)   :   entalpia de reacao (cal/gmol)
C      DL      :   densidade do leito catalitico (g/cm3)
C      J       :   posicao radial atual
C      P       :   pressao do reator (atm)
C      R       :   razao molar ar/etanol
C      REND(I) :   rendimento da reacao em relacao a formacao
C                de acetaldeido
C      S       :   area especifica do catalisador (cm2/g)
C      TK      :   temperatura nodal (K)
C      TR(I)   :   taxa de reacao (g/cm3.s)
C      TO      :   temperatura inicial (C)
C      V(J,J,K) :   variavel generica para temperatura e concentracao
C      X       :   conversao total de etanol
C*****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      COMMON/BLOCO2/TO,R,S,DC,P,DH(2),DL/BLOCO3/TR(20),FI(20,3)
C      1 /BLOCO0/SIGMA(3),TETA
C      DIMENSION V(2,20,3),REND(20)
C      Definicao de parametros auxiliares
C      TK=V(2,J,1)*TO+273.15
C      AX=.42*R
C      X=1.-V(2,J,P)
C      IF (X.EQ.0.) X=1.D-3
C      T1=1+R+.5*X
C      T2=AX-X
C      T3=1-X
C      G1=0.7935*DEXP(7897.33/TK)
C      G2=4.1251D-9*DEXP(18802.72/TK)
C      G3=6.2381D-10*DEXP(25000./TK)
C      G4=2.1741*DEXP(9790.64/TK)
C      DEN=(T1*(G1*T3+G2*T2)+P*(X*X*G3+X*G4*T3))
C      Calculo da taxa de reacao
C      TR(J)=S*DL*T2*T3*P/DEN
C      Calculo da rendimento
C      REND(J)=1-.1399*(T3**(-.8601)-1)/.8601
C      Calculo da matriz de termos auxiliares FI(I,J)
C      FI(J,1)=REND(J)*(-DH(1))+(1-REND(J))*(-DH(2))
C      FI(J,2)=-1
C      FI(J,3)=REND(J)
C      Calculo das derivadas da taxa de reacao
C      CALL DERIV(TK,G1,G2,G3,G4,T1,T2,T3,X,DEN)
C      Calculo do vetor de termos de geracao
C      CALL VETGER(J)
C      RETURN
C      END

```

```

C*****
C      FUNCTION FUNC (V,J,N,K)
C*****
C      Calculo da equacao de energia e de conservacao de massa
C      para etanol do modelo de reator de leito fixo discretizado
C      pelo metodo TETA de diferencas finitas (versao basica).
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      A(I,J,K) :   matriz de coeficientes do sistema
C      C(I,J)   :   vetor de constantes do sistema

```

```

C      G(I,J)      :   vetor de termos de geracao do sistema
C      J          :   posicao radial
C      K          :   indice da variavel generica
C      N          :   numero de pontos nodais radiais
C      V(I,J,K)   :   variavel generica para temperatura e concentracao

```

```

C*****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/BLOC05/A(20,3,3)/BLOC06/C(20,3)/BLOC07/G(20,3)
DIMENSION V(2,20,3)
FUNC=A(J,2,K)*V(2,J,K)
IF (J.EQ.1) GO TO 10
FUNC=FUNC+A(J,1,K)*V(2,J-1,K)
IF (J.EQ.N) GO TO 20
10  FUNC=FUNC+A(J,3,K)*V(2,J+1,K)
20  FUNC=FUNC-C(J,K)+G(J,K)
RETURN
END

```

#### SUBROUTINE JACOBI(I,JACOB,N)

```

C*****
Subrotina para calculo do jacobiano do sistema de equacoes
algebricas resultantes da discretizacao do modelo de reator
de leito fixo pelo metodo TETA de diferencas finitas
(abordagem radial)

Descricao das variaveis:
-----
A(I,J,K)      :   matriz de coeficientes do sistema
DFIDC         :   derivada de FI(I,J) em relacao a
                  concentracao de etanol
DRDC          :   derivada da taxa de reacao em relacao a
                  concentracao de etanol
DRDT          :   derivada da taxa de reacao em relacao a
                  temperatura
I             :   posicao radial atual
JACOB(I,J)    :   matriz extendida do jacobiano do sistema
N             :   numero de pontos nodais radiais
TR(I)         :   taxa de reacao (g/cm3.s)

```

```

C*****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 JACOB(20,21)
COMMON/BLOC01/DRDT,DRDC,DFIDC/BLOC03/TR(20),FI(20,3)
1  /BLOC05/A(20,3,3)/BLOC00/SIGMA(3),TETA

IF (I.EQ.1) THEN
  Centro do reator
  DO 10 ILIN = 1,2*N
    DO 5 JCOL = 1,2*N
      JACOB(ILIN,JCOL) = 0.
5     CONTINUE
10    CONTINUE
      JACOB(1,1) = A(1,2,1) + SIGMA(1)*FI(1,1)*DRDT
      JACOB(1,2) = SIGMA(1)*(FI(1,1)*DRDC + TR(1)*DFIDC)
      JACOB(1,3) = A(1,3,1)
      JACOB(2,1) = SIGMA(2)*FI(1,2)*DRDT
      JACOB(2,2) = A(1,2,2) + SIGMA(2)*FI(1,2)*DRDC
      JACOB(2,4) = A(1,3,2)
      RETURN
ELSE
  IF (I.LT.N) THEN

```

```

C      Interior do reator
      L = 2*I - 1
      JACOB(L,L-2) = A(I,1,1)
      JACOB(L,L) = A(I,2,1) + SIGMA(1)*FI(I,1)*DRDT
      JACOB(L,L+1) = SIGMA(1)*(FI(I,1)*DRDC + TR(I)*DFIDC)
      JACOB(L,L+2) = A(I,3,1)
      L = L + 1
      JACOB(L,L-2) = A(I,1,2)
      JACOB(L,L-1) = SIGMA(2)*FI(I,2)*DRDT
      JACOB(L,L) = A(I,2,2) + SIGMA(2)*FI(I,2)*DRDC
      JACOB(L,L+2) = A(I,3,2)
      RETURN
ELSE
C      Parede do reator
      L = 2*N - 1
      JACOB(L,L-2) = A(N,1,1)
      JACOB(L,L) = A(N,2,1) + SIGMA(1)*FI(N,1)*DRDT
      JACOB(L,L+1) = SIGMA(1)*(FI(N,1)*DRDC + TR(N)*DRDT)
      L = L + 1
      JACOB(L,L-2) = A(N,1,2)
      JACOB(L,L-1) = SIGMA(2)*FI(N,2)*DRDT
      JACOB(L,L) = A(N,2,2) + SIGMA(2)*FI(N,2)*DRDC
      RETURN
ENDIF
ENDIF
END

```

SUBROUTINE VETGER(J)

```

C*****
C      Subrotina para calculo do vetor de termos de geracao do modelo
C      de reator de leito fixo discretizado pelo metodo TETA
C      de diferencas finitas (versao basica)
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      G(I,J) : vetor dos termos de geracao
C      J      : posicao radial atual
C      TR(I)  : taxa de reacao (g/cm3.s)
C*****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      COMMON/BLOC03/TR(20),FI(20,3)/BLOC07/G(20,3)
C      1 /BLOC00/SIGMA(3),TETA
C      DO 20 K=1,3
C          Calculo dos termos de geracao
C          G(J,K)=SIGMA(K)*TR(J)*FI(J,K)
C      20 CONTINUE
C      RETURN
C      END

```

SUBROUTINE DERIV(TK,G1,G2,G3,G4,T1,T2,T3,X,DEN)

```

C*****
C      Calculo das derivadas da taxa de reacao de oxidacao de etanol
C      a acetaldeido sobre cobre oxidado.
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      DC      : densidade do catalisador (g/cm3)
C      DFIDC   : derivada de FI(I,J) em relacao a

```



```

C      Eliminacao dos elementos da coluna abaixo da diagonal
C      principal
      DO 590 I = KP1,KP1+I1
        FATOR = A(I,K)/A(K,K)
        A(I,K) = 0.
        DO 580 J = KP1,KP1+I2
          A(I,J) = A(I,J) - FATOR*A(K,J)
580      CONTINUE
        A(I,NP1) = A(I,NP1) - FATOR*A(K,NP1)
590      CONTINUE
600      CONTINUE
C      Substituicao regressiva para obtencao da solucao do sistema
      IF (ABS(A(N,N)) .LT. TOL) THEN
        ERRO = 1
        RETURN
      ENDIF
      X(N) = A(N,NP1)/A(N,N)
      I = NM1
      I3 = 0
      DO 710 I = NM1,1,-1
        IF (ABS(A(I,I)) .LT. TOL) THEN
          ERRO = 1
          RETURN
        ENDIF
        IP1 = I + 1
        SUM = 0.
        IF (I .LE. N-3) I3 = I3 + 1
        DO 700 J = IP1,N - I3
          SUM = SUM + A(I,J)*X(J)
700      CONTINUE
        X(I) = (A(I,NP1) - SUM)/A(I,I)
710      CONTINUE
      RETURN
      END

```

## Apêndice B

Listagem dos Programas para  
Simulação do Reator de Leito  
Fixo por Elementos Finitos

PROGRAM RLFEF

\*\*\*\*\*

Programa para simulacao da reacao de oxidacao de etanol a acetaldeido sobre catalisador de cobre oxidado em reator de leito fixo.

Para resolucao do modelo sao utilizados elementos lineares radiais e discretizacao com diferencas finitas ao longo do eixo do reator. O sistema de equacoes algebricas nao-lineares resultante da discretizacao e resolvido pelo metodo de Newton-Raphson.

Modelo bidimensional, pseudo-homogeneo, nao isotermico e nao adiabatico.

O programa calcula os perfis de temperatura e concentracao de etanol e de acetaldeido. Essas grandezas sao representadas pela variavel generica V(I,J,K), onde os indices referem-se a:

- I : posicao axial (1 = anterior , 2 = atual)
- J : posicao radial
- K : 1 - temperatura  
2 - concentracao de etanol  
3 - concentracao de acetaldeido

Descricao das variaveis:

- AREA : area da seccao transversal do reator (cm<sup>2</sup>)
- CONDT : condutividade termica efetiva radial (cal/cm.s.C)
- CP : capacidade calorifica do gas (cal/g.C)
- CTGAS : condutividade termica do gas (cal/cm.s.C)
- CO : concentracao inicial de etanol (g/cm<sup>3</sup>)
- DENGAS : densidade do gas (gmol/cm<sup>3</sup>)
- DL : densidade do leito catalitico (g/cm<sup>3</sup>)
- DP : diametro do catalisador (cm)
- DR : incremento radial (adimensional)
- DZ : incremento axial (adimensional)
- E : porosidade do leito catalitico
- G : velocidade massica do gas (g/cm<sup>2</sup>.s)
- GAMA : variavel auxiliar
- GS : velocidade massica superficial (g/cm<sup>2</sup>.s)
- IERRO : codigo de erro: 0 - convergencia  
1 - divergencia nodal  
2 - divergencia radial
- M : numero de pontos nodais axiais
- N : numero de pontos nodais radiais
- NE : numero de elementos radiais
- NPRINT : frequencia de gravacoes
- P : pressao do reator (atm)
- PEH : numero de Peclet para transferencia de calor
- PEM : numero de Peclet para transferencia de massa
- PM : peso molecular do gas (g/gmol)
- PR : numero de Prandtl
- R : razao molar ar/etanol
- RES : numero de Reynolds baseado no diam. do catalisador e na velocidade superficial do fluido
- S : area superficial do catalizador (cm<sup>2</sup>/g)
- TR(I) : taxa de reacao (g/cm<sup>3</sup>.s)
- TO : temperatura inicial dos reagentes (C)
- V(I,J,K) : variavel generica para temperatura e concentracao
- VEL : velocidade intersticial do gas (cm/s)
- VELS : velocidade superficial do gas (cm/s)
- VISC : viscosidade do gas (g/cm.s)
- ZREAC : comprimento do reator (cm)

\*\*\*\*\*

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 KSE(3)
INTEGER ERR,CERRO
CHARACTER*12 ARGRES,ARGPRF
COMMON /BLOC02/TO,R,S,DC,P,DH(2),DL/BLOC00/SIGMA(3)/BLOC03/
1 TR(20),FI(20,3)/BLOC07/FG(20,3)
COMMON/BLOC08/VISC,CTGAS,CONDS,EM
DIMENSION V(2,20,3),REND(20),IAXIAL(100),IRADIAL(100),
1 ACP(3),BCP(3),CCP(3),DCP(3),ACT(3),BCT(3),CCT(3),DCT(3),
2 PMC(3),CD(3),VCOMP(3),CT(3),CPI(3),Y(3)
PARAMETER (PI=3.141593)
DATA ACP,BCP,CCP,DCP/2.153,6.713,7.44,5.113D-2,-.879D-6,-.324D-2,
1 -2.004D-5,4.17D-6,6.4D-6,.328D-9,-2.544D-9,
2 -2.79D-9/
DATA ACT,BCT,CCT,DCT/-7.797D-3,-3.273D-4,3.919D-4,
1 4.167D-5,9.966D-5,9.816D-5,
2 1.214D-7,-3.743D-8,-5.067D-8,
3 -5.184D-11,9.732D-12,1.504D-11/
DATA PMC/46.069,31.999,28.013/
DATA KSE/362.6,106.7,71.4/
DATA CD/4.53,3.467,3.798/
C Leitura de dados
CALL LEITURA(DP,DT,G,E,TC,M,N,NULO,ZREAC,ARGRES,ARGPRF,NAXIAL,
1 NRADIAL,IAXIAL,IRADIAL)
C Calculos preliminares
Y(1) = 1/(R+1)
Y(2) = 0.3*R/(R+1)
Y(3) = 0.7*R/(R+1)
PM = 0
DO 3 I = 1,3
PM = PM + Y(I)*PMC(I)
3 CONTINUE
TK = TO + 273.15
CALL VISCOS (0,3,Y,PMC,KSE,CD,TK,VCOMP,VISC,ERR,CERRO)
VISC = VISC*1.D-6
CALL CTG (0,3,ACT,BCT,CCT,DCT,TK,Y,PMC,VCOMP,CT,CTGAS)
CTGAS = CTGAS*2.39063D-3
CALL CPM (0,3,ACP,BCP,CCP,DCP,TK,Y,CPI,CP)
CP = CP/PM
IPRINT=1
NE = N - 1
DENGAS=P/(82.05*(TO+273.15))
S=6/(DP*DC)
AREA=PI*DT*DT/4
VEL=G/(DENGAS*PM)
VELS=VEL*E
GS=G*E
TC=TC/TO
CO=DENGAS/(1+R)
DZ=ZREAC/(M*DP)
DR=DT/(2*(N-1)*DP)
RES=DP*VEL*E*DENGAS*PM/VISC
PR=CP*VISC/CTGAS
C Calculo da difusividade massica efetiva radial
DIFM = FDIFM (DP,VEL)
PEM = DP*VEL/DIFM
C Calculo da condutividade termica efetiva radial pela
C correlacao de Dixon e Cresswell
CONDT = FCTDC (E,CTGAS,CONDS,RES,PR,DP,DT)
PEH = DP*GS*CP/CONDT
C Calculo do coeficiente de transferencia de calor na parede
C pela correlacao de Paterson e Carberry
HC = FHC (CTGAS,DT,DP,PR,RES)
C Impressao dos dados de entrada e calculos preliminares
CALL RESULT (ARGRES,DP,DT,G,E,TC,M,N,TETA,ZREAC,AREA,VEL,VELS,
1 GS,CO,DZ,DR,RES,PR,PM,Y,CP,DENGAS,DIFM,PEM,CONDT,
2 PEH,HC)
C Calculo de parametros das equacoes diferenciais
SIGMA(1)=DP/(DENGAS*CP*VELS*TO*PM)
SIGMA(2)=DP/(VELS*CO)
SIGMA(3)=SIGMA(2)
GAMA=HC*DP/CONDT

```

```

C      Definicao das condicoes iniciais para o reator
DO 10 I=1,N
    V(2,I,1)=1.
    V(2,I,2)=1.
    V(2,I,3)=0.
    TR(I)=0.
    DO 5 K = 2,3
        FG(I,K)=0.
    5 CONTINUE
10 CONTINUE
C      Inicio das iteracoes
DO 100 I=1,M
C      Estimativa das concentracoes e das temperaturas em todos os
C      pontos nodais de uma determinada posicao axial
DO 30 J=1,N
    DO 20 K=1,3
        V(1,J,K)=V(2,J,K)
    20 CONTINUE
    30 CONTINUE
C      Calculo da matriz de coeficientes
CALL MATRIZ(NE,N,DR,DZ,PEM,PEH,V,GAMA,TC)
C      Resolucao do sistema em todas as posicoes radiais de uma
C      determinada posicao axial
CALL NEWTON(N,V,IERR0)
C      Verificacao de ocorrencia de erro na convergencia
IF (IERR0.NE.0) CALL ERRO(IERR0,ARQPRF)
C      IF (I.EQ.IAXIAL(IPRINT)) THEN
C          Gravacao dos resultados intermediarios
CALL PERFIL (I,DZ,DP,V,NRADIAL,IRADIAL,ARQPRF)
IPRINT=IPRINT+1
    ENDIF
100 CONTINUE
ENDFILE 3
CLOSE (UNIT=3)
STOP
END

```

SUBROUTINE MATRIZ(NE,N,DR,DZ,PEM,PEH,V,GAMA,TC)

```

C*****
C
C      Subrotina para calculo da matriz de rigidez do modelo de
C      reator de leito fixo usando elementos finitos.
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      A(I,J)      :   matriz elementar de coeficientes
C      C(I)        :   vetor elementar de coeficientes
C      C1(I,J)     :   matriz de constantes
C      DR         :   comprimento do elemento radial
C      DZ         :   incremento axial
C      E(I,J)     :   matriz elementar de coeficientes
C      G(I,J)     :   matriz de rigidez do termo de geracao
C      N          :   numero de pontos nodais radiais
C      NE         :   numero de elementos radiais
C      PE(I)      :   numero de Peclet
C      RG(I,J,K)  :   matriz de rigidez do sistema
C      R1         :   posicao radial anterior
C      R2         :   posicao radial atual
C      TC         :   temperatura do fluido de refrigeracao
C      V(I,J,K)   :   variavel generica para temperatura e concentracao
C*****

```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/BLOCO9/RG(20,2,2),G(20,2),C1(20,2)
DIMENSION E2(2),C2(2),A(2,2),C(2),V(2,20,3),E(20,2),PE(2)
C Inicializacao das variaveis
PE(1)=PEH
PE(2)=PEM
R1=0.
A2=0.
G(1,1)=0.
D1=0.
D2=0.
D3=0.
DO 10 I=1,2
  RG(1,1,I)=0.
  E2(I)=0.
  C2(I)=0.
10 CONTINUE
C DO 100 I=1,NE
  Calculo das matrizes elementares
  R2=R1+DR
  DEN=12*DR*DR
  D4=R2*R2
  D5=D4*R2
  D6=D5*R2
  A(2,2)=(3*D6-8*D5*R1+6*D1*D4-D3)/DEN
  A(1,2)=(D6-2*R1*D5+2*R2*D2-D3)/DEN
  A(2,1)=A(1,2)
  A(1,1)=(D6+8*D2*R2-6*D1*D4-3*D3)/DEN
C Construcão da matriz de rigidez do termo de reação
G(I+1,1)=A(2,1)
G(I,2)=A2+A(1,1)
A2=A(2,2)
C Construcão da matriz de rigidez do sistema e do
C vetor de constantes
DO 50 J=1,2
  DO 30 K=1,2
    C(K)=0.
    DO 20 K1=1,2
      C(K)=C(K)+A(K,K1)/DZ*V(1,1+K1-1,J)
      E(K,K1)=A(K,K1)/DZ+(-1)**(K+K1)*(R2+R1)/(2*PE(J)*DR)
20 CONTINUE
30 CONTINUE
  RG(I+1,1,J)=E(2,1)
  RG(I,2,J)=E2(J)+E(1,1)
  C1(I,J)=C2(J)+C(1)
  E2(J)=E(2,2)
  C2(J)=C(2)
50 CONTINUE
  R1=R2
  D1=D4
  D2=D5
  D3=D6
100 CONTINUE
  RG(N,2,1)=E2(1)+R2*GAMA/PE(1)
  RG(N,2,2)=E2(2)
  G(N,2)=A(2,2)
  C1(N,1)=C2(1)+R2*GAMA*TC/PE(1)
  C1(N,2)=C2(2)
  RETURN
  END

```

SUBROUTINE NEWTON(N,V,IERRD)

```

*****
C Resolucao do sistema de equacoes algebricas nao lineares
C resultante da discretizacao do modelo para reator de leito
C fixo pelo metodo de Newton-Raphson em cada posicao axial.
C
C Descricao das variaveis:
C -----
C
C ERROC      : erro absoluto maximo para conc. de etanol
C ERROT      : erro absoluto maximo para temperatura
C IERRO      : indicador de erro
C IFLAG      : indicador de convergencia
C ITERMAX    : numero maximo de iteracoes radiais
C N          : numero de pontos nodais radiais
C R(I,J)     : matriz estendida do jacobiano do sistema
C REND(I)    : rendimento da reacao
C V(I,J,K)   : variavel generica para temperatura e composicoes
C X(I)       : vetor correcao
C *****
C IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C INTEGER ERROGAUSS
C COMMON/BLOCO4/ITERMAX,IMAX,NSIS,ERRDC,ERROT
C DIMENSION V(2,20,3),R(40,60),X(40),REND(20)
C EPS = 1.D-10
C DO 200 ITER=1,ITERMAX
C   IFLAG=0
C   DO 100 J = 1,N
C     Calculo da taxa de reacao, de suas derivadas e do vetor
C     de termos de geracao.
C     CALL TAXA(J,V,REND)
C 100   CONTINUE
C     DO 150 J = 1,N
C       Calculo das funcoes
C       R(2*J-1,2*N+1) = -FUNC(V,J,N,1)
C       R(2*J,2*N+1) = - FUNC(V,J,N,2)
C       Calculo do jacobiano
C       CALL JACOBI(J,R,N)
C 150   CONTINUE
C     Calculo do vetor de correcao
C     CALL GAUSS(R,X,2*N,ERROGAUSS,EPS)
C     Verifica se a eliminacao gaussiana foi executada corretamente
C     IF (ERROGAUSS .NE. 0) THEN
C       IERRO = 1
C       RETURN
C     ENDIF
C     Correcao das estimativas
C     DO 110 J = 1,N
C       V(2,J,1) = V(2,J,1) + X(2*J-1)
C       V(2,J,2) = V(2,J,2) + X(2*J)
C     Calculo de ultrapassagem da tolerancia
C     IF ((DABS(X(2*J-1)/V(2,J,1)) .GT. ERROT) .OR. (DABS(X(2*J)/
C 1     V(2,J,2)) .GT. ERROC)) IFLAG = 1
C 110   CONTINUE
C     Teste de convergencia
C     IF (IFLAG.EQ.0) GO TO 250
C 200   CONTINUE
C     ERRO: divergencia no metodo de Newton-Raphson
C     IERRO=1
C     RETURN
C     Convergencia alcançada - Calculo da concentracao de acetaldeido
C 250   DO 260 J=1,N
C         V(2,J,3)=(1-V(2,J,2))*REND(J)
C 260   CONTINUE

```

RETURN  
END

SUBROUTINE TAXA(J,V,REND)

\*\*\*\*\*

Calculo da taxa de reacao e do rendimento da oxidacao de etanol a acetaldeido sobre cobre oxidado.

Descricao das variaveis:

-----  
DC : densidade do catalisador (g/cm3)  
DH(I) : entalpia de reacao (cal/gmol)  
DL : densidade do leito catalitico (g/cm3)  
J : posicao radial atual  
P : pressao do reator (atm)  
R : razao molar ar/etanol  
REND : rendimento da reacao em relacao a formacao de acetaldeido  
S : area especifica do catalisador (cm2/g)  
TK : temperatura nodal (K)  
TR(I) : taxa de reacao (g/cm3.s)  
TO : temperatura inicial (C)  
V(1,J,K) : variavel generica para temperatura e concentracao  
X : conversao total de etanol

\*\*\*\*\*

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)  
COMMON/BLOCO2/TO,R,S,DC,P,DH(2),DL/BLOCO3/TR(20),FI(20,3)

DIMENSION V(2,20,3),REND(20)

Definicao de parametros auxiliares

TK=V(2,J,1)\*TO+273.15

AX=.42\*R

X=1.-V(2,J,2)

IF (X.EQ.0.) X=1.D-3

T1=1+R+.5\*X

T2=AX-X

T3=1-X

G1=0.7935\*DEXP(7897.33/TK)

G2=4.1251D-9\*DEXP(18802.72/TK)

G3=6.2381D-10\*DEXP(25000./TK)

G4=2.1741\*DEXP(9790.64/TK)

DEN=(T1\*(G1\*T3+G2\*T2)+P\*(X\*X\*G3+X\*G4\*T3))

Calculo da taxa de reacao

TR(J)=S\*DL\*T2\*T3\*P/DEN

Calculo da rendimento

REND(J)=1-.1399\*(T3\*\*(-.8601)-1)/.8601

Calculo da matriz de termos auxiliares FI(I,J)

FI(J,1)=REND(J)\*(-DH(1))+(1-REND(J))\*(-DH(2))

FI(J,2)=-1

FI(J,3)=REND(J)

Calculo das derivadas da taxa de reacao

CALL DERIV(J,TK,G1,G2,G3,G4,T1,T2,T3,X,DEN)

Calculo do vetor de termos de geracao

CALL VETGER(J)

RETURN

END

FUNCTION FUNC(V,J,N,K)

```

*****
Subrotina para calculo da equacao da energia e da conservacao
de massa para etanol para o modelo de reator de leito fixo
utilizando elementos finitos.

Descricao das variaveis:
-----

C1(J,K)      : matriz de constantes
FG(I,J)      : matriz de termos de geracao
G(I,J)       : matriz de rigidez do termo de geracao
J            : posicao radial
K            : indice da variavel generica
N            : numero de pontos nodais radiais
RG(I,J,K)    : matriz de rigidez do sistema
V(I,J,K)     : variavel generica para temperatura e concentracao
*****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/BLOC09/RG(20,2,2),G(20,2),C1(20,2)/BLOC07/FG(20,3)
DIMENSION V(2,20,3)
FUNC=RG(J,2,K)*V(2,J,K)-G(J,2)*FG(J,K)
IF (J .EQ. 1) GO TO 10
FUNC = FUNC+RG(J,1,K)*V(2,J-1,K)-G(J,1)*FG(J-1,K)
IF (J .EQ. N) GO TO 20
10 FUNC=FUNC+RG(J+1,1,K)*V(2,J+1,K)-G(J+1,1)*FG(J+1,K)
20 FUNC=FUNC-C1(J,K)
RETURN
END

```

SUBROUTINE JACOBI(I,JACOB,N)

```

*****
Subrotina para calculo do jacobiano do sistema de equacoes
algebricas resultantes da discretizacao do modelo de reator
de leito fixo pelo metodo dos elementos (versao basica).

Descricao das variaveis:
-----

DFIDC(I)     : derivada de FI(I,J,K) em relacao a
               concentracao de etanol
DRDC(I)      : derivada da taxa de reacao em relacao a
               concentracao de etanol
DRDT(I)      : derivada da taxa de reacao em relacao a temperatura
G(I,J)       : matriz de rigidez do termo de geracao
N            : numero de pontos nodais radiais
R(I,J)       : matriz expandida do jacobiano do sistema
RG(I,J,K)    : matriz de rigidez do sistema
TR(I)        : taxa de reacao
*****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 JACOB(40,60)
INTEGER C
COMMON/BLOC09/RG(20,2,2),G(20,2),C1(20,2)
1 /BLOC01/DRDT(20),DRDC(20),DFIDC(20)
2 /BLOC00/SIGMA(3)/BLOC02/T0,D,S,DC,P,DH(2),DL
3 /BLOC03/TR(20),FI(20,3)
DIMENSION R(2,3)
IF (I .EQ. 1) THEN

```

```

C      Centro do reator
      DO 10 ILIN = 1,2*N
        DO 5 JCOL = 1,2*N
          JACOB(ILIN,JCOL) = 0.
5      CONTINUE
10     CONTINUE
      JACOB(1,1) = RG(1,2,1)-G(1,2)*DRDT(1)*FI(1,1)*SIGMA(1)
      JACOB(1,2) = -G(1,2)*SIGMA(1)*(FI(1,1)*DRDC(1)+TR(1)*DFIDC(1))
      JACOB(1,3) = RG(2,1,1)-G(2,1)*DRDT(2)*FI(2,1)*SIGMA(1)
      JACOB(1,4) = -G(2,1)*SIGMA(1)*(FI(2,1)*DRDC(2)+TR(2)*DFIDC(2))
      JACOB(2,1) = -G(1,2)*DRDT(1)*FI(1,2)*SIGMA(2)
      JACOB(2,2) = RG(1,2,2)-G(1,2)*DRDC(1)*FI(1,2)*SIGMA(2)
      JACOB(2,3) = -G(2,1)*DRDT(2)*FI(2,2)*SIGMA(2)
      JACOB(2,4) = RG(2,1,2)-G(2,1)*DRDC(2)*FI(2,2)*SIGMA(2)
ELSE
C      IF ( I .LT. N) THEN
        Interior do reator
        L = 2*I - 1
        C = L - 2
        JACOB(L,C) = RG(I,1,1)-G(I,1)*DRDT(I-1)*FI(I-1,1)*SIGMA(1)
        JACOB(L,C+1) = -G(I,1)*SIGMA(1)*(FI(I-1,1)*DRDC(I-1)+
1          TR(I-1)*DFIDC(I-1))
        JACOB(L,C+2) = RG(I,2,1)-G(I,2)*DRDT(I)*FI(I,1)*SIGMA(1)
        JACOB(L,C+3) = -G(I,2)*SIGMA(1)*(FI(I,1)*DRDC(I)+TR(I)*
1          DFIDC(I))
        JACOB(L,C+4) = RG(I+1,1,1)-G(I+1,1)*DRDT(I+1)*FI(I+1,1)*
1          SIGMA(1)
        JACOB(L,C+5) = -G(I+1,1)*SIGMA(1)*(FI(I+1,1)*DRDC(I+1)+
1          TR(I+1)*DFIDC(I+1))
        L = L + 1
        JACOB(L,C) = -G(I,1)*DRDT(I-1)*FI(I-1,2)*SIGMA(2)
        JACOB(L,C+1) = RG(I,1,2)-G(I,1)*DRDC(I-1)*FI(I-1,2)*SIGMA(2)
        JACOB(L,C+2) = -G(I,2)*DRDT(I)*FI(I,2)*SIGMA(2)
        JACOB(L,C+3) = RG(I,2,2)-G(I,2)*DRDC(I)*FI(I,2)*SIGMA(2)
        JACOB(L,C+4) = -G(I+1,1)*DRDT(I+1)*FI(I+1,2)*SIGMA(2)
        JACOB(L,C+5) = RG(I+1,1,2)-G(I+1,1)*DRDC(I+1)*FI(I+1,2)*
1          SIGMA(2)
ELSE
C      Parede do reator
        L = 2*N - 1
        C = L - 2
        JACOB(L,C) = RG(N,1,1)-G(N,1)*DRDT(N-1)*FI(N-1,1)*SIGMA(1)
        JACOB(L,C+1) = -G(N,1)*SIGMA(1)*(FI(N-1,1)*DRDC(N-1)+
1          TR(N-1)*DFIDC(N-1))
        JACOB(L,C+2) = RG(N,2,1)-G(N,2)*DRDT(N)*FI(N,1)*SIGMA(1)
        JACOB(L,C+3) = -G(N,2)*SIGMA(1)*(FI(N,1)*DRDC(N)+TR(N)*
1          DFIDC(N))
        L = L + 1
        JACOB(L,C) = -G(N,1)*DRDT(N-1)*FI(N-1,2)*SIGMA(2)
        JACOB(L,C+1) = RG(N,1,2)-G(N,1)*DRDC(N-1)*FI(N-1,2)*SIGMA(2)
        JACOB(L,C+2) = -G(N,2)*DRDT(N)*FI(N,2)*SIGMA(2)
        JACOB(L,C+3) = RG(N,2,2)-G(N,2)*DRDC(N)*FI(N,2)*SIGMA(2)
      ENDIF
    ENDIF
  RETURN
END

```

```

SUBROUTINE VETGER(J)

```

```

C*****

```

```

C      Subrotina para calculo do vetor de termos de geracao do modelo
C      para simulacao do reator de leito fixo usando elementos finitos.

```

```

C      Descricao das variaveis:
C      -----

```



```

*****
Subrotina para resolucao do sistema de equacoes algebraicas
resultante da discretizacao do modelo de reator de leito fixo
por elementos finitos usando eliminacao gaussiana

DESCRICAO DAS VARIAVEIS:
-----

A(I,J) : matriz de coeficientes do sistema
X(I)   : vetor de solucoes
N      : numero de equacoes do sistema
ERRO   : codigo de erro = 0 : solucao alcancada
        = 1 : solucao impossivel ou indeterminada
TOL    : valor minimo do elemento pivot

*****
C  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C  INTEGER ERRO,FLAG
C  DIMENSION A(40,60),X(40)
C  ERRO = 0
C  I1 = 2
C  I2 = 2
C  FLAG = 0
C  Inicio da condensacao pivotal
C  NP1 = N + 1
C  NM1 = N - 1
C  DO 600 K = 1,NM1
C     KP1 = K + 1
C     IF (FLAG .EQ. 0) THEN
C       IF (K .EQ. NM1) THEN
C         I1 = 0
C         I2 = 0
C       ELSE
C         FLAG = 1
C         I1 = 2
C         I2 = 2
C       ENDIF
C     ELSE
C       FLAG = 0
C       I1 = 1
C       I2 = 1
C     ENDIF
C  Verifica se o elemento pivot e muito pequeno
C  IF (ABS(A(K,K)) .LT. TOL) THEN
C     ERRO = 1
C     RETURN
C  ENDIF
C  Eliminacao dos elementos da coluna abaixo da diagonal
C  principal
C  DO 590 I = KP1,KP1+I1
C     FATOR = A(I,K)/A(K,K)
C     A(I,K) = 0.
C     DO 580 J = KP1,KP1+I2
C       A(I,J) = A(I,J) - FATOR*A(K,J)
580   CONTINUE
C     A(I,NP1) = A(I,NP1) - FATOR*A(K,NP1)
590   CONTINUE
600 CONTINUE
C  Substituicao regressiva para obtencao da solucao do sistema
C  IF (ABS(A(N,N)) .LT. TOL) THEN
C     ERRO = 1
C     RETURN
C  ENDIF
C  X(N) = A(N,NP1)/A(N,N)
C  I = NM1
C  I3 = 0
C  DO 710 I = NM1,1,-1
C     IF (ABS(A(I,I)) .LT. TOL) THEN
C       ERRO = 1
C       RETURN

```

```

ENDIF
IP1 = I + 1
SUM = 0.
IF (I .LE. N-4 .AND. 2*INT(I/2) .EQ. 1) I3 = I3 + 2
DO 700 J = IP1, N-I3
    SUM = SUM + A(I, J)*X(J)
700 CONTINUE
X(I) = (A(I, NP1) - SUM)/A(I, I)
710 CONTINUE
RETURN
END

```

## Apêndice C

Listagem dos Programas para  
Simulação do Reator Tubular de  
Parede

PROGRAM RTP1

\*\*\*\*\*

Programa para simulacao da reacao de oxidacao de etanol a acetaldeido sobre catalisador de cobre oxidado em reator tubular de parede utilizando um modelo bidimensional, pseudo-homogeneo, nao isotermico e nao adiabatico.

Para resolucao do modelo e aplicado o metodo TETA de diferencas finitas.

O sistema de equacoes algebraicas nao-lineares resultante da discretizacao e resolvido pelo metodo Newton-Raphson.

O programa calcula os perfis de temperatura e concentracao de etanol e acetaldeido. Essas grandezas sao representadas pela variavel generica V(I,J,K), onde os indices referem-se a:

- I : posicao axial anterior ou atual (1 ou 2)
- J : posicao radial
- K : 1 - temperatura  
2 - concentracao de etanol  
3 - concentracao de acetaldeido

Descricao das variaveis:

- AREA : area da seccao transversal do reator (cm<sup>2</sup>)
- CP : capacidade calorifica do gas (cal/g.C)
- CO : concentracao inicial de etanol (g/cm<sup>3</sup>)
- DENGAS : densidade do gas (gmol/cm<sup>3</sup>)
- DC : densidade do catalisador (g/cm<sup>3</sup>)
- DP : diametro do catalisador (cm)
- DR : incremento radial (adimensional)
- DT : diametro interno do reator (cm)
- DZ : incremento axial (adimensional)
- E : porosidade do leito catalitico
- G : velocidade massica do gas (g/cm<sup>2</sup>.s)
- GS : velocidade massica superficial do gas (g/cm<sup>2</sup>.s)
- IAXIAL(I) : posicao para impressao ao longo do eixo do reator
- IERRO : codigo de erro: 0 - convergencia  
1 - divergencia nodal  
2 - divergencia radial
- IPRINT : contador de impressoes
- M : numero de pontos nodais axiais
- N : numero de pontos nodais radiais
- PM : peso molecular do gas (g/gmol)
- PR : numero de Prandtl
- R : razao molar ar/etanol
- RES : numero de Reynolds baseado no diam. do catalisador e na velocidade superficial do fluido
- S : area superficial do catalisador (cm<sup>2</sup>/g)
- TC : temperatura de refrigeracao (C)
- TETA : parametro do metodo TETA
- TO : temperatura inicial dos reagentes (C)
- V(I,J,K) : variavel generica para temperatura e composicoes
- VEL : velocidade intersticial do gas (cm/s)
- VELS : velocidade superficial do gas (cm/s)
- ZREAC : comprimento do reator (cm)

\*\*\*\*\*

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 KPAC,KPET,KSE(3)
INTEGER GA(30),GB(30),NA(30),NB(30),ERR,CERRO
CHARACTER*12 ARGRES,ARGPRF
COMMON /BLOC02/TO,R,S,DC,P,DH(2),DL/BLOC00/SIGMA(3),TETA
COMMON/BLOC08/VISC,CTGAS,CONDS,EM/CPECLET/DIFM,RES,PR,H
COMMON/BLOC09/HC,TC,HR,KPET,CO
DIMENSION BETA(3),V(2,20,3),FI(3),IAXIAL(100),IRADIAL(100),
1 ALFA(3),GAMA(3),ACP(3),BCP(3),CCP(3),DCP(3),
2 ACT(3),BCT(3),CCT(3),DCT(3),PMC(3),CD(3),VCOMP(3),
3 CT(3),CPI(3),Y(3)

```

```

PARAMETER (PI=3.141593)
1 DATA ACP,BCP,CCP,DCP/2.153,6.713,7.44,5.113D-2,-.879D-6,-.324D-2,
2 -2.004D-5,4.17D-6,6.4D-6,.328D-9,-2.544D-9,
3 -2.79D-9/
1 DATA ACT,BCT,CCT,DCT/-7.797D-3,-3.273D-4,3.919D-4,
2 4.167D-5,9.966D-5,9.816D-5,
3 1.214D-7,-3.743D-8,-5.067D-8,
4 -5.184D-11,9.732D-12,1.504D-11/
DATA PMC/46.069,31.999,28.013/
DATA KSE/362.6,106.7,71.4/
DATA CD/4.53,3.467,3.798/
C Leitura de dados
1 CALL LEITURA(DP,DT,G,E,TC,HR,M,N,TETA,ZREAC,ARGRES,ARGPRF,NAXIAL,
2 NRADIAL,IAxIAL,IRADIAL)
C Calculos preliminares
Y(1) = 1/(R+1)
Y(2) = 0.3*R/(R+1)
Y(3) = 0.7*R/(R+1)
PM = 0.
DO 3 I = 1,3
PM = PM + Y(I)*PMC(I)
3 CONTINUE
TK = TO + 273.15
CALL VISCOS (0,3,Y,PMC,KSE,CD,TK,VCOMP,VISC,ERR,CERRO)
VISC = VISC*1.D-6
CALL CTG (0,3,ACT,BCT,CCT,DCT,TK,Y,PMC,VCOMP,CT,CTGAS)
CTGAS = CTGAS*2.39063D-3
CALL CPM (0,3,ACP,BCP,CCP,DCP,TK,Y,CPI,CP)
CP = CP/PM
IPRINT=1
DENGAS=P/(82.05*(TO+273.15))
S=1
AREA=PI*DT*DT/4
VEL=G/(DENGAS*PM)
VELS=VEL*E
GS=G*E
TC=TC/TO
CO=DENGAS/(1+R)
DZ=ZREAC/(M*DP)
DR=DT/(2*(N-1)*DP)
RES=DP*VEL*E*DENGAS*PM/VISC
PR=CP*VISC/CTGAS
C Calculo da difusividade molecular
C Etanol/ar
PMA = 44.069
PMB = 29.
NGA = 3
NGB = 1
GA(1) = 1
GA(2) = 2
GA(3) = 3
GB(1) = 2
NA(1) = 2
NA(2) = 4
NA(3) = 1
NB(1) = 1
DMET = FDM (PMA,PMB,NGA,NGB,GA,GB,NA,NB,TO,P)
SCET = VISC/(DENGAS*DMET)
C Acetaldeido/ar
PMA = 44.054
NGA = 3
GA(1) = 1
GA(2) = 2
GA(3) = 3
NA(1) = 2
NA(2) = 6
NA(3) = 1
DMAC = FDM (PMA,PMB,NGA,NGB,GA,GB,NA,NB,TO,P)
SCAC = VISC/(DENGAS*DMAC)
C Calculo da difusividade massica efetiva radial
DIFM = FDIFM (DP,VEL)
PEM = DP*VEL/DIFM

```

```

C      Calculo da condutividade termica efetiva radial pela
C      correlacao de Dixon e Cresswell
      CONDT = FCTDC (E,CTGAS,CONDS,RES,PR,DP,DT)
      PEH = DP*GS*CP/CONDT
C      Calculo do coeficiente de transferencia de calor na parede
C      pela correlacao de Paterson e Carberry
      HC = FHC (CTGAS,DT,DP,PR,RES)
C      Calculo do coeficiente de transferencia de massa na parede
C      pela correlacao de Yagi-Wakao
      Etanol
      KPET = FKP(VELS,SCET,RES)
      Acetaldeido
      KPAC = FKP(VELS,SCAD,RES)
C      Impressao dos dados de entrada e calculos preliminares
      CALL RESULT (ARQRES,DP,DT,G,E,TC,M,N,TETA,ZREAC,AREA,VEL,VELS,
1      GS,CO,DZ,DR,RES,PR,PM,Y,CP,DENGAS,DIFM,PEM,CONDT,
2      PEH,HC)
C      Calculo de parametros das equacoes diferenciais
      ZR=DZ/(DR*DR)
      ALFA(1)=TETA*ZR/PEH
      ALFA(2)=TETA*ZR/PEM
      ALFA(3)=ALFA(2)
      BETA(1)=(1-TETA)*ZR/PEH
      BETA(2)=(1-TETA)*ZR/PEM
      BETA(3)=BETA(2)
      SIGMA(1)=DZ*DP/(DENGAS*CP*VELS*TO*PM)
      SIGMA(2)=DZ*DP/(VELS*CO)
      SIGMA(3)=SIGMA(2)
      GAMA(1)=HC*DP/CONDT
      GAMA(2)=KPET*DP/DIFM
      GAMA(3) = KPAC*DP/DIFM
C      Calculo da matriz de coeficientes
      CALL MATRTP(ALFA,N,DR,GAMA)
C      Definicao das condicoes iniciais para o reator
      DO 10 I=1,N+1
          V(2,I,1)=1.
          V(2,I,2)=1.
          V(2,I,3)=0.
10  CONTINUE
C      Inicio das iteracoes
      DO 100 I=1,M
C      Estimativa das concentracoes e das temperaturas em todos os
C      pontos nodais para uma determinada posicao axial
          DO 30 J=1,N+1
              DO 20 K=1,3
                  V(1,J,K)=V(2,J,K)
20          CONTINUE
30          CONTINUE
C      Calculo do vetor de constantes
          CALL VCRTP(BETA,V,N,GAMA,DR,TC)
C      Resolucao do sistema em todas as posicoes radiais para uma
C      determinada posicao axial
          CALL NEWRTP(N,V,IERRO,ALFA,GAMA,DR)
C      Verificacao de ocorrencia de erro durante a resolucao do
C      sistema de equacoes discretizadas
          IF (IERRO.NE.0) CALL ERRO(IERRO,ARQPRF)
          IF (I.EQ.IAXIAL(IPRINT)) THEN
C      Gravacao dos resultados intermediarios
          CALL PERFIL (I,DZ,DP,V,NRADIAL,IRADIAL,ARQPRF)
          IPRINT=IPRINT+1
          ENDIF
100  CONTINUE

```

```

ENDFILE 3
CLOSE (UNIT=3)
STOP
END

```

```

SUBROUTINE MATRTP (ALFA,N,DR,GAMA)

```

```

*****

```

```

Subrotina para calculo da matriz de coeficientes do modelo de
reator tubular de parede discretizado pelo metodo TETA de
diferencas finitas (versao basica)

```

```

Descricao das variaveis:
-----

```

```

A(I,J,K)   :  matriz de coeficientes do sistema
B(I,J,K)   :  matriz de coeficientes do sistema
DR          :  incremento radial
N           :  numero de pontos nodais radiais

```

```

*****

```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

```

```

COMMON/BLOC05/A(20,3,3)

```

```

DIMENSION ALFA(3),GAMA(3)

```

```

DO 20 K=1,3

```

```

C   Coeficientes para o centro do leito

```

```

A(1,1,K)=0

```

```

A(1,2,K)=-2*ALFA(K)-1

```

```

A(1,3,K)=2*ALFA(K)

```

```

C   Coeficientes para o interior do leito

```

```

DO 10 J=2,N-1

```

```

A(J,1,K)=ALFA(K)*(1.-1./(2.*(J-1)))

```

```

A(J,2,K)=-2.*ALFA(K)-1.

```

```

A(J,3,K)=ALFA(K)*(1.+1./(2.*(J-1)))

```

```

10  CONTINUE

```

```

C   Coeficientes para a interface leito/parede do reator

```

```

A(N,1,K)=2*ALFA(K)

```

```

A(N,2,K)=-ALFA(K)*(2+DR*GAMA(K)*(2.+1./(N-1)))-1.

```

```

A(N,3,K)=ALFA(K)*(2.+1./(N-1))*DR*GAMA(K)

```

```

20  CONTINUE

```

```

RETURN

```

```

END

```

```

SUBROUTINE VCRTP (BETA,V,N,GAMA,DR,TC)

```

```

*****

```

```

Subrotina para calculo do vetor de constantes do modelo para
reator tubular de parede discretizado pelo metodo TETA de
diferencas finitas (versao basica)

```

```

Descricao das variaveis:
-----

```

```

C(I,J)     :  vetor de constantes
DR         :  incremento radial
N          :  numero de pontos nodais radiais
TC         :  temperatura do fluido de refrigeracao
V(I,J,K)   :  variavel auxiliar para temperatura e composicao

```

```

C*****
C
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  COMMON/BLOC06/C(20,3)
  DIMENSION BETA(3),V(2,20,3),GAMA(3)
  DO 20 K=1,3
  C      Constantes para o centro do leito
  C      C(1,K)=-2*BETA(K)*V(1,2,K)+(2*BETA(K)-1)*V(1,1,K)
  C      Constantes para o interior do leito
  DO 10 J=2,N-1
  C          C1=1./ (2*(J-1))
  C          C(J,K)=-BETA(K)*(1.+C1)*V(1,J+1,K)+(2*BETA(K)-1)
  1          *V(1,J,K)+BETA(K)*(C1-1.)*V(1,J-1,K)
  10      CONTINUE
  C      Constantes para a interface leito/parede do reator
  C      C1=2.+1./ (N-1)
  C      C(N,K)=(BETA(K)*(2+DR*GAMA(K)*C1)-1)*V(1,N,K)-2*BETA(K)*
  1          V(1,N-1,K)-BETA(K)*C1*DR*GAMA(K)*V(1,N+1,K)
  20 CONTINUE
  RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE NEWRTP (N,V,IERRO,ALFA,GAMA,DR)
C*****
C
  Resolucao do sistema de equacoes algebraicas nao lineares
  resultante da discretizacao do modelo para reator tubular de
  parede pelo metodo de Newton-Raphson em cada posicao axial.

  Descricao das variaveis:
  -----
  ERROC      : erro absoluto maximo para conc. de etanol
  ERROT      : erro absoluto maximo para temperatura
  IERRO      : indicador de erro
  IFLAG      : indicador de convergencia
  ITERMAX    : numero maximo de iteracoes radiais
  N          : numero de pontos nodais radiais
  R(J,J)     : matriz extendida do jacobiano do sistema
  REND(I)    : rendimento da reacao
  V(I,J,K)   : variavel generica para temperatura e composicoes
  X(I)       : vetor correcao

```

```

C*****
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  INTEGER ERROGAUSS
  COMMON/BLOC04/ITERMAX,IMAX,NSIS,ERROC,ERROT/BLOC05/A(20,3,3)
  COMMON/BLOC06/C(20,3)
  DIMENSION V(2,20,3),R(22,23),X(22),AT(10),BT(10),CT(10),
  1          DT(10),ET(10),ALFA(3),GAMA(3)
  EPS = 1.D-10
  DO 200 ITER=1,ITERMAX
  IFLAG=0
  DO 100 J = N+1,1,-1.
  C      Calculo da taxa de reacao, de suas derivadas e do vetor
  C      de termos de geracao.
  C      IF (J.EQ. N+1) CALL TAXRTP (N,V,REND)
  C      Calculo das funcoes
  C      R(2*J-1,2*(N+1)+1) = - FRTP (V,J,N,1)
  C      R(2*J,2*(N+1)+1) = - FRTP (V,J,N,2)
  C      Calculo do jacobiano
  C      CALL JACRTP (J,R,N)
  100 CONTINUE
  C      Calculo do vetor de correcao
  NEQUAC = 2*(N+1)
  CALL GAUSS(R,X,NEQUAC,ERROGAUSS,EPS)

```

```

C      Verifica se a eliminacao gaussiana foi executada corretamente
      IF (ERROGAUSS .NE. 0) THEN
          IERRO = 1
          RETURN
      ENDIF
C      Correcao das estimativas
      DO 110 J = 1, N+1
          V(2, J, 1) = V(2, J, 1) + X(2*J-1)
          V(2, J, 2) = V(2, J, 2) + X(2*J)
C      Calculo de ultrapassagem da tolerancia
          IF ((DABS(X(2*J-1)/V(2, J, 1)).GT.ERROT).OR.(DABS(X(2*J)/
110 1      V(2, J, 2)).GT.ERROC)) IFLAG = 1
          CONTINUE
C      Teste de convergencia
          IF (IFLAG.EQ.0) GO TO 250
C      200 CONTINUE
          ERRO: divergencia no metodo de Newton-Raphson
          IERRO=1
          RETURN
C      Convergencia alcançada - Calculo da concentracao de acetaldeido
C      250 V(2, N+1, 3)=(1-V(2, N+1, 2))*REND
C      Calculo do perfil de concentracao de acetaldeido pelo algoritmo
C      de Thomas
C      Definicao da matriz
          DO 300 I = 1, N
              AT(I) = A(I, 1, 3)
              BT(I) = A(I, 2, 3)
              CT(I) = A(I, 3, 3)
              DT(I) = C(I, 3)
C      300 CONTINUE
          DT(N) = DT(N) - ALFA(3)*(2.+1./(N-1))*DR*GAMA(3)*V(2, N+1, 3)
C      Resolucao do sistema
          CALL THOMAS (AT, BT, CT, DT, ET, N, IERRO)
          IF (IERRO .NE. 0) RETURN
          DO 350 I = 1, N
              V(2, I, 3) = ET(I)
C      350 CONTINUE
          RETURN
      END

```

SUBROUTINE TAXRTP(N, V, REND)

C\*\*\*\*\*

Calculo da taxa de reacao e do rendimento da oxidacao de etanol a acetaldeido sobre cobre oxidado.

Descricao das variaveis:

```

-----
DC      : densidade do catalisador (g/cm3)
DH(I)  : entalpia de reacao (cal/gmol)
DL      : densidade do leito catalitico (g/cm3)
P       : pressao do reator (atm)
R       : razao molar ar/etanol
REND(I) : rendimento da reacao em relacao a formacao
         de acetaldeido
S       : area especifica do catalisador (cm2/g)
TK      : temperatura nodal (K)
TR(I)  : taxa de reacao (g/cm3.s)
TO      : temperatura inicial (C)
V(I, J, K) : variavel generica para temperatura e concentracao
X       : conversao total de etanol

```

C\*\*\*\*\*

```

      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON/BLOCO2/T0,R,S,DC,P,DH(2),DL/BLOCO3/TR,FI(3)
1     /BLOCO0/SIGMA(3),TETA
      DIMENSION V(2,20,3)
C     Definicao de parametros auxiliares
      TK=V(2,N+1,1)*T0+273.15
      AX=.42*R
      X=1.-V(2,N+1,2)
      IF (X.EQ.0.) X=1.D-3
      T1=1+R+.5*X
      T2=AX-X
      T3=1-X
      G1=0.7935*DEXP(7897.33/TK)
      G2=4.1251D-9*DEXP(18802.72/TK)
      G3=6.2381D-10*DEXP(25000./TK)
      G4=2.1741*DEXP(9790.64/TK)
      DEN=(T1*(G1*T3+G2*T2)+P*(X*X*G3+X*G4*T3))
C     Calculo da taxa de reacao
      TR=S*T2*T3*P/DEN
C     Calculo da rendimento
      REND=1-.1399*(T3**(-.8601)-1)/.8601
C     Calculo da matriz de termos auxiliares FI(I)
      FI(1)=REND*(-DH(1))+ (1-REND)*(-DH(2))
      FI(2)=-1
      FI(3)=REND
C     Calculo das derivadas da taxa de reacao
      CALL DERRTP (TK,G1,G2,G3,G4,T1,T2,T3,X,DEN)
      RETURN
      END

```

```

      FUNCTION FRTP (V,J,N,K)
C*****
C     Calculo da equacao de energia e de conservacao de massa
C     para etanol do modelo de reator de leito fixo discretizado
C     pelo metodo TETA de diferencas finitas (versao basica).
C
C     Descricao das variaveis:
C     -----
C     A(I,J,K) : matriz de coeficientes do sistema
C     C(I,J)   : vetor de constantes do sistema
C     G(I,J)   : vetor de termos de geracao do sistema
C     J        : posicao radial
C     K        : indice da variavel generica
C     N        : numero de pontos nodais radiais
C     V(I,J,K) : variavel generica para temperatura e concentracao
C*****
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      REAL*8 KPET
      COMMON/BLOCO5/A(20,3,3)/BLOCO6/C(20,3)/BLOCO3/TR,FI(3)
      COMMON/BLOCO9/HC,TC,HR,KPET,CO/BLOCO2/T0,R,S,DC,P,DH(2),DL
      DIMENSION V(2,20,3)
      IF (J.NE.N+1) THEN
          FRTP = A(J,2,K)*V(2,J,K) + A(J,3,K)*V(2,J+1,K)
          IF (J.NE.1) FRTP = FRTP + A(J,1,K)*V(2,J-1,K)
          FRTP = FRTP - C(J,K)
      ELSE
          IF (K.EQ.1) THEN
1          FRTP = V(2,N+1,K) - (HR*TC + HC*V(2,N,K) + TR/T0*FI(1))/
              (HC + HR)
          ELSE
              FRTP = V(2,N+1,K) - V(2,N,K) + TR/(KPET*CO)
          ENDIF
      ENDIF

```

RETURN  
END

SUBROUTINE JACRTP (I,JACOB,N)

\*\*\*\*\*

Subrotina para calculo do jacobiano do sistema de equacoes  
algebricas resultantes da discretizacao do modelo de reator  
tubular de parede pelo metodo TETA de diferencas finitas

Descricao das variaveis:

-----  
A(I,J,K) : matriz de coeficientes do sistema  
DFIDC : derivada de FI(I,J) em relacao a  
concentracao de etanol  
DRDC : derivada da taxa de reacao em relacao a  
concentracao de etanol  
DRDT : derivada da taxa de reacao em relacao a  
temperatura  
I : posicao radial atual  
JACOB(I,J) : matriz extendida do jacobiano do sistema  
N : numero de pontos nodais radiais  
TR(I) : taxa de reacao (g/cm3.s)

\*\*\*\*\*

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

REAL\*8 JACOB(22,23),KP

COMMON/BLOC01/DRDT,DRDC,DFIDC/BLOC03/TR,FI(3)

1 /BLOC05/A(20,3,3)/BLOC00/SIGMA(3),TETA

2 /BLOC09/HC,TC,HR,KP,CO/BLOC02/T0,R,S,DC,P,DH(2),DL

IF (I .EQ. 1) THEN

Centro do reator

JACOB(1,1) = A(1,2,1)

JACOB(1,3) = A(1,3,1)

JACOB(2,2) = A(1,2,2)

JACOB(2,4) = A(1,3,2)

RETURN

ELSEIF (I .LT. N) THEN

Interior do reator

L = 2\*I - 1

JACOB(L,L-2) = A(I,1,1)

JACOB(L,L) = A(I,2,1)

JACOB(L,L+2) = A(I,3,1)

L = L + 1

JACOB(L,L-2) = A(I,1,2)

JACOB(L,L) = A(I,2,2)

JACOB(L,L+2) = A(I,3,2)

RETURN

ELSEIF (I .EQ. N) THEN

Parede do reator

L = 2\*N - 1

JACOB(L,L-2) = A(N,1,1)

JACOB(L,L) = A(N,2,1)

JACOB(L,L+2) = A(N,3,1)

L = L + 1

JACOB(L,L-2) = A(N,1,2)

JACOB(L,L) = A(N,2,2)

JACOB(L,L+2) = A(N,3,2)

RETURN

ELSE

```

C      Catalisador
      DO 10 ILIN = 1,2*(N+1)
        DO 5 JCOL = 1,2*(N+1)
          JACOB(ILIN,JCOL) = 0.
5         CONTINUE
10        CONTINUE
          L = 2*(N+1) - 1
          JACOB(L,L-2) = -HC/(HC+HR)
          JACOB(L,L) = 1 - FI(1)*DRDT/(TO*(HC+HR))
          JACOB(L,L+1) = - (FI(1)*DRDC + TR*DFIDC)/(TO*(HC+HR))
          L = L+1
          JACOB(L,L-2) = -1
          JACOB(L,L-1) = DRDT/(KP*CO)
          JACOB(L,L) = 1 + DRDC/(KP*CO)
      ENDIF
      END

```

```

      SUBROUTINE DERRTP (TK,G1,G2,G3,G4,T1,T2,T3,X,DEN)
C*****
C      Calculo das derivadas da taxa de reacao de oxidacao de etanol
C      a acetaldeido sobre cobre oxidado.
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      DC      :  densidade do catalisador (g/cm3)
C      DFIDC   :  derivada de FI(I,J) em relacao a
C                 concentracao de etanol
C      DH(I)   :  entalpia de reacao (cal/gmol)
C      DRDC    :  derivada da taxa de reacao em relacao a
C                 concentracao de etanol
C      DRDT    :  derivada da taxa de reacao em relacao a temperatura
C      P       :  pressao (atm)
C      S       :  area especifica do catalisador (cm2/g)
C      X       :  conversao total de etanol
C*****
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON/BLOCO1/DRDT,DRDC,DFIDC/BLOCO2/TO,R,S,DC,P,DH(2),DL
      C1=TO/(TK*TK)
      DG1DT=-G1*C1*7897.33
      DG2DT=-G2*C1*18802.72
      DG3DT=-G3*C1*25000
      DG4DT=-G4*C1*9790.64
      DADT=T1*(T3*DG1DT+T2*DG2DT)+P*(X*X*DG3DT+X*T3*DG4DT)
      DADX=.5*(G1*T3+G2*T2)-T1*(G1+G2)+P*(2*X*G3+G4*(1-2*X))
      DRDT=-T2*T3*P*DADT*S/(DEN*DEN)
      DRDC=(P*(T2+T3)*DEN+T2*T3*P*DADX)*S/(DEN*DEN)
      DFIDC=(-DH(1)+DH(2))*1399*T3**(-1.8601)
      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE GAUSS(A,X,N,ERRO,TOL)

```

```

*****
Subrotina para resolucao do sistema de equacoes algebraicas
resultante da discretizacao do modelo de reator tubular de parede
por diferencas finitas usando eliminacao gaussiana

DESCRICAO DAS VARIAVEIS:
-----

A(I,J) : matriz de coeficientes do sistema
X(I)   : vetor de solucoes
N       : numero de equacoes do sistema
ERRO    : codigo de erro = 0 : solucao alcançada
          = 1 : solucao impossivel ou indeterminada
TOL     : valor minimo do elemento pivot
*****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER ERRO
DIMENSION A(22,23),X(22)
ERRO = 0
I1 = 2
NP1 = N + 1
NM1 = N - 1
DO 600 K = 1,NM1
  IF (K .EQ. NM1) I1 = 1
  Verifica se o elemento pivot e muito pequeno
  IF (ABS(A(K,K)) .LT. TOL) THEN
    ERRO = 1
    RETURN
  ENDIF
  Eliminacao dos elementos da coluna abaixo da diagonal
  principal
  J = K + 1
  FATOR = A(I,K)/A(K,K)
  A(I,K) = 0.
  A(I,J) = A(I,J) - FATOR*A(K,J)
  A(I,NP1) = A(I,NP1) - FATOR*A(K,NP1)
600 CONTINUE
Substituicao regressiva para obtencao da solucao do sistema
IF (ABS(A(N,N)) .LT. TOL .OR. ABS(A(N-1,N-1)) .LT. TOL) THEN
  ERRO = 1
  RETURN
ENDIF
X(N) = A(N,NP1)/A(N,N)
X(N-1) = (A(N-1,NP1) - A(N-1,N)*X(N))/A(N-1,N-1)
DO 710 I = N-2,1,-1
  IF (ABS(A(I,I)) .LT. TOL) THEN
    ERRO = 1
    RETURN
  ENDIF
  X(I) = (A(I,NP1) - A(I,I+2)*X(I+2))/A(I,I)
710 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE THOMAS (A,B,C,D,V,N,ERRO)
*****
Subrotina para resolucao de sistemas tridiagonal de equacoes
algebraicas lineares pelo algoritmo de Thomas.
O sistema e representado na forma matricial abaixo:
M(i,j-1)*X(i-1) + M(i,j)*X(i) + M(i,j+1)*X(i+1) = C(i)

```



## Apêndice D

### Listagem dos Programas para Simulação do Reator de Placas Paralelas



```

C      ZREAC      : comprimento do reator (cm)
C*****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      REAL*8 L
      INTEGER GA(30),GB(30),NA(30),NB(30)
      CHARACTER*12 ARGRES,ARQPRF
      COMMON /BLOC02/TO,R,S,DC,P,DH(2),DL/BLOC00/SIGMA(3)/BLOC03/
1      TR(20),FI(20,3)/BLOC07/FG(20,3)
      COMMON/BLOC08/VJSC,CTGAS,CONDS,EM
      DIMENSION V(2,20,3),REND(20),IX(100),IY(100),DY(3),BR(3),BT(3),
1      BC(3),F10(3)
      PARAMETER (PI=3.141593)
C      Leitura de dados
      CALL LRPP (DPC,DPI,G,E,TC,M,CP,PM,L,NER,NET,NEC,ER,ET,EC,CTT,
1      CTC,UC,ARGRES,ARQPRF,NIX,NIY,IX,IY)
C      Calculos preliminares
      IPRINT=1
      NE = NER+NET+NEC
      NT = NER
      NC = NER + NET
      H = ER+ET+EC
      HT = 2*H
      N = NE + 1
      DENGAS=P/(82.05*(TO+273.15))
      S=6/DPC
      VEL=G/(DENGAS*PM)
      VELS=VEL*E
      GS=G*E
      TC=TC/TO
      CO=DENGAS/(1+R)
      DX=1./M
      DY(1)=ER/(NER*H)
      DY(2)=ET/(NET*H)
      DY(3)=EC/(NEC*H)
      RES=DPI*VEL*E*DENGAS*PM/VISC
      PR=CP*VISC/CTGAS
C      Calculo da difusividade molecular
C      Etanol/ar
      PMA = 44.069
      PMB = 29.
      NGA = 3
      NGB = 1
      GA(1) = 1
      GA(2) = 2
      GA(3) = 3
      GB(1) = 21
      NA(1) = 2
      NA(2) = 4
      NA(3) = 1
      NB(1) = 1
      DMET = FDM (PMA,PMB,NGA,NGB,GA,GB,NA,NB,TO,P)
      BT(2) = DMET
      BC(2) = DMET
C      Acetaldeido/ar
      PMA = 44.054
      NGA = 3
      GA(1) = 1
      GA(2) = 2
      GA(3) = 3
      NA(1) = 2
      NA(2) = 6
      NA(3) = 1
      DMAC = FDM (PMA,PMB,NGA,NGB,GA,GB,NA,NB,TO,P)
      BT(3) = DMAC
      BC(3) = DMAC
C      Calculo da difusividade massica efetiva radial
      DIFM = FDIFM (DPI,VEL)
      BR(2) = DIFM
      BR(3) = DIFM

```

```

C      Calculo da condutividade termica efetiva radial pela
C      correlacao de Dixon e Cresswell
      CONDT = FCTDC (E,CTGAS,CONDS,RES,PR,DPI,HT)
      BR(1) = CONDT
      BT(1) = CTT
      BC(1) = CTC
C      Impressao dos dados de entrada e calculos preliminares
      CALL RESRPP (ARQRES,DZ,DPI,HT,G,E,TC,M,N,DR,TETA,NPRINT
1          ,CP,PM,ZREAC,PEM,PEH,CONDT,HC,VEL,VELS
2          ,DENGAS,AREA,GS,CO)
C      Calculo de parametros das equacoes diferenciais
      SIGMA(1)=(1-E)*L/(DENGAS*CP*PM*TO)
      SIGMA(2)=(1-E)*L/CO
      SIGMA(3)=SIGMA(2)
      FIO(1)=E*L/(DENGAS*CP*PM*H*H)
      FIO(2)=E*L/(H*H)
      FIO(3)=FIO(2)
C      Definicao das condicoes iniciais para o reator
      DO 10 J=1,N
          TR(J)=0.
          FI(J,1)=0.
          FI(J,2)=0.
          FI(J,3)=0.
          V(2,J,1)=1.
          V(2,J,2)=1.
          V(2,J,3)=0.
          IF (J .GE. NC+1) CALL TAXA(J,V,REND)
10  CONTINUE
C      Inicio das iteracoes
      DO 100 I=1,M
C      Estimativa das concentracoes e das temperaturas em todos os
C      pontos nodais de uma determinada posicao axial
      DO 30 J=1,N
          DO 20 K=1,3
              V(1,J,K)=V(2,J,K)
20  CONTINUE
30  CONTINUE
C      Calculo da matriz de coeficientes
      CALL MATRPP (V,VELS,DY,DX,BR,BT,BC,UC,TC,NE,FIO,NT,NC,H)
C      Resolucao do sistema em todas as posicoes radiais de uma
C      determinada posicao axial
      CALL SEIRPP (N,NC,V,IERR0)
C      Verificacao de ocorrencia de erro na convergencia
      IF (IERR0.NE.0) CALL ERRO(IERR0,ARQPRF)
      IF (I.EQ.IX(IPRINT)) THEN
C      Gravacao dos resultados intermediarios
          CALL PERFIL (I,DX,L,V,NIY,IY,ARQPRF,NER,NET,DY,H)
          IPRINT=IPRINT+1
100 CONTINUE
      ENDFILE 3
      CLOSE (UNIT=3)
      STOP
      END

```

```

SUBROUTINE SEIRPP (N,NC,V,IERR0)
C*****
C      Resolucao do sistema de equacoes algebraicas nao lineares
C      resultante da discretizacao do modelo para reator de placa
C      plana pelo metodo de Gauss - Seidel em cada posicao axial.
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C      ERROC      : erro absoluto maximo para conc. de etanol

```

```

C      ERROT      : erro absoluto maximo para temperatura
C      IERRO      : indicador de erro
C      IFLAG      : indicador de convergencia
C      ITERMAX    : numero maximo de iteracoes radiais
C      N          : numero de pontos nodais radiais
C      R(I,J)     : matriz extendida do jacobiano do sistema
C      REND(I)    : rendimento da reacao
C      V(I,J,K)   : variavel generica para temperatura e composicoes
C      X(I)       : vetor correcao
C*****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      INTEGER ERROGAUSS
C      COMMON/BLOCO4/ITERMAX,IMAX,NSIS,ERROC,ERROT
C      COMMON/BLOCO9/R(20,3,3),RG(20,3),CG(20,3)/BLOCO7/FG(20,3)
C      DIMENSION V(2,20,3),REND(20)
C      EPS = 1.D-10
C      DO 200 ITER=1,ITERMAX
C          IFLAG=0
C          DO 150 J = N,1,-1
C              Calculo das funcoes
C              DO 140 K = 1,3
C                  FRPP = -RG(J,2)*FG(J,K)
C                  IF (J.EQ.1) GO TO 10
C                  FRPP = FRPP-R(J,1,K)*V(2,J-1,K)-RG(J,1)*FG(J-1,K)
C                  IF (J.EQ.N) GO TO 20
C                  FRPP=FRPP-R(J,3,K)*V(2,J+1,K)-RG(J,3)*FG(J+1,K)
C                  FRPP=(FRPP-CG(J,K))/R(J,2,K)
C                  IF (K.EQ.1) THEN
C                      IF (ABS((FRPP-V(2,J,K))/FRPP) .GT. ERROT) IFLAG = 1
C                  ELSE
C                      IF (ABS((FRPP-V(2,J,K))/FRPP) .GT. ERROC) IFLAG = 1
C                  ENDIF
C                  V(2,J,K) = FRPP
C                  IF (J.GE.NC+1 .AND. K.NE.3) CALL TAXA(J,V,REND)
C              140 CONTINUE
C          150 CONTINUE
C          Teste de convergencia
C          IF (IFLAG.EQ.0) RETURN
C      200 CONTINUE
C      ERRO: divergencia no metodo de Gauss-Seidel
C      IERRO=1
C      RETURN
C      END

```

```

C*****
C      SUBROUTINE MATRPP (V,US,DY,DX,BR,BT,BC,UC,TC,NE,FI,NT,NC,H)
C*****
C      Subrotina para calculo das matrizes globais de discretizacao
C      em elementos finitos do modelo de reator de placa plana.
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      A(I,J)      : matriz elementar de coeficientes
C      C(I)        : vetor elementar de coeficientes
C      CG(I,J)     : matriz global de constantes
C      DY(I)       : comprimento do elemento em y em cada setor do reator
C      DX          : incremento axial
C      E(I,J)      : matriz elementar de coeficientes
C      H           : metade da distancia entre as placas (cm)
C      RG(I,J)     : matriz global do termo de geracao
C      NE         : numero de elementos radiais
C      R(I,J,K)    : matriz global do sistema
C      TC         : temperatura do fluido de refrigeracao
C      UC         : coeficiente global de transferencia de calor na

```

```

C          interface catalisador/parede do reator (cal/C.cm2.s)
C          US          : velocidade superficial (m/s)
C          V(I,J,K)   : variavel generica para temperatura e concentracao
C*****
C          IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C          COMMON/BLOC09/R(20,3,3),RG(20,3),CG(20,3)
C          DIMENSION A(2,2,20),C(2,20),V(2,20,3),E(2,2,20),DY(3),
1          BR(3),BT(3),BC(3),FI(3),Q1(3)
C          Definicao de coeficientes
C          Q1(1) = US*DY(1)/DX
C          Q1(2) = US*DY(2)/DX
C          Q1(3) = US*DY(3)/DX
C          Obtencao das matrizes de discretizacao das equacoes da
C          conservacao da energia e da massa
C          DO 100 K = 1,3
C          Construcão das matrizes elementares
C          DO 10 J = 1,NE
C          Elementos no recheio
C          IF (J .LE. NT) THEN
C          A(1,1,J) = Q1(1)/3. + FI(K)*BR(K)/DY(1)
C          A(1,2,J) = Q1(1)/6. - FI(K)*BR(K)/DY(1)
C          A(2,1,J) = A(1,2,J)
C          A(2,2,J) = A(1,1,J)
C          E(1,1,J) = 0.
C          E(1,2,J) = 0.
C          E(2,1,J) = 0.
C          E(2,2,J) = 0.
C          C(1,J) = -Q1(1)*(V(1,J,K)/3. + V(1,J+1,K)/6.)
C          C(2,J) = -Q1(1)*(V(1,J,K)/6. + V(1,J+1,K)/3.)
C          Elementos na tela
C          ELSEIF (J .LE. NC) THEN
C          A(1,1,J) = FI(K)*BT(K)/DY(2)
C          A(1,2,J) = -FI(K)*BT(K)/DY(2)
C          A(2,1,J) = A(1,2,J)
C          A(2,2,J) = A(1,1,J)
C          E(1,1,J) = 0.
C          E(1,2,J) = 0.
C          E(2,1,J) = 0.
C          E(2,2,J) = 0.
C          C(1,J) = 0.
C          C(2,J) = 0.
C          Elementos no catalisador
C          ELSEIF (J .LT. NE) THEN
C          A(1,1,J) = FI(K)*BC(K)/DY(3)
C          A(1,2,J) = -FI(K)*BC(K)/DY(3)
C          A(2,1,J) = A(1,2,J)
C          A(2,2,J) = A(1,1,J)
C          E(1,1,J) = -DY(3)/3.
C          E(1,2,J) = -DY(3)/6.
C          E(2,1,J) = E(1,2,J)
C          E(2,2,J) = E(1,1,J)
C          C(1,J) = 0.
C          C(2,J) = 0.
C          Elemento na interface catalisador/parede do reator
C          ELSE
C          Coeficientes para temperatura
C          IF (K .EQ. 1) THEN
C          A(1,1,J) = FI(K)*BC(K)/DY(3)
C          A(1,2,J) = -FI(K)*BC(K)/DY(3)
C          A(2,1,J) = A(1,2,J)
C          A(2,2,J) = FI(K)*(BC(K)/DY(3) + H*UC)
C          E(1,1,J) = -DY(3)/3.
C          E(1,2,J) = -DY(3)/6.
C          E(2,1,J) = E(1,2,J)
C          E(2,2,J) = E(1,1,J)
C          C(1,J) = 0.
C          C(2,J) = -FI(K)*H*UC*TC

```

```

C           Coeficientes para concentracao
           ELSE
             A(1,1,J) = F1(K)*BC(K)/DY(3)
             A(1,2,J) = -F1(K)*BC(K)/DY(3)
             A(2,1,J) = A(1,2,J)
             A(2,2,J) = A(1,1,J)
             E(1,1,J) = -DY(3)/3.
             E(1,2,J) = -DY(3)/6.
             E(2,1,J) = E(1,2,J)
             E(2,2,J) = E(1,1,J)
             C(1,J) = 0.
             C(2,J) = 0.
           ENDIF
         ENDIF
10      CONTINUE
C           Agrupamento das matrizes elementares para obtencao da matriz
C           global para o sistema
           R(1,1,K) = 0.
           R(1,2,K) = A(1,1,1)
           R(1,3,K) = A(1,2,1)
           RG(1,1) = 0.
           RG(1,2) = E(1,1,1)
           RG(1,3) = E(1,2,1)
           CG(1,K) = C(1,1)
           DO 20 J = 2, NE+1
             JM1 = J - 1
             R(J,1,K) = A(2,1,JM1)
             R(J,2,K) = A(2,2,JM1) + A(1,1,J)
             R(J,3,K) = A(1,2,J)
             RG(J,1) = E(2,1,JM1)
             RG(J,2) = E(2,2,JM1) + E(1,1,J)
             RG(J,3) = E(1,2,J)
             CG(J,K) = C(2,JM1) + C(1,J)
           20 CONTINUE
100     CONTINUE
           RETURN
           END

```

```

SUBROUTINE TAXA(J,V,REND)

```

```

C*****

```

```

C           Calculo da taxa de reacao e do rendimento da oxidacao de etanol
C           a acetaldeido sobre cobre oxidado.

```

```

C           Descricao das variaveis:

```

```

C           -----
C           DC           :   densidade do catalisador (g/cm3)
C           DH(I)        :   entalpia de reacao (cal/gmol)
C           DL           :   densidade do leito catalitico (g/cm3)
C           J            :   posicao radial atual
C           P            :   pressao do reator (atm)
C           R            :   razao molar ar/etanol
C           REND         :   rendimento da reacao em relacao a formacao
C                       :   de acetaldeido
C           S            :   area especifica do catalisador (cm2/g)
C           TK           :   temperatura nodal (K)
C           TR(I)        :   taxa de reacao (g/cm3.s)
C           TO           :   temperatura inicial (C)
C           V(I,J,K)     :   variavel generica para temperatura e concentracao
C           X            :   conversao total de etanol

```

```

C*****

```

```

C           IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C           COMMON/BLOC02/TO,R,S,DC,P,DH(2),DL/BLOC03/TR(20),F1(20,3)
C           DIMENSION V(2,20,3),REND(20)

```

```

C Definicao de parametros auxiliares
TK=V(2,J,1)*T0+273.15
AX=.42*R
X=1.-V(2,J,2)
IF (X.EQ.0.) X=1.D-3
T1=1+R+.5*X
T2=AX-X
T3=1-X
G1=0.7935*DEXP(7897.33/TK)
G2=4.1251D-9*DEXP(18802.72/TK)
G3=6.2381D-10*DEXP(25000./TK)
G4=2.1741*DEXP(9790.64/TK)
DEN=(T1*(G1*T3+G2*T2)+P*(X*X*G3+X*G4*T3))
C Calculo da taxa de reacao
TR(J)=S*T2*T3*P/DEN
C Calculo da rendimento
REND(J)=1-.1399*(T3**(-.8601)-1)/.8601
C Calculo da matriz de termos auxiliares FI(I,J)
FI(J,1)=REND(J)*(-DH(1))+(1-REND(J))*(-DH(2))
FI(J,2)=-1
FI(J,3)=REND(J)
C Calculo do vetor de termos de geracao
CALL VETGER(J)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE VETGER(J)

```

```

C*****

```

```

C Subrotina para calculo do vetor de termos de geracao do modelo
C para simulacao do reator de leito fixo usando elementos finitos.

```

```

C Descricao das variaveis:
C -----

```

```

C FG(I,J) : vetor dos termos de geracao
C J : posicao radial atual
C TR(I) : taxa de reacao (g/cm3.s)

```

```

C*****

```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/BLOC03/TR(20),FI(20,3)/BLOC07/FG(20,3)/BLOC00/SIGMA(3)
DO 20 K=1,3

```

```

C Calculo dos termos de geracao
C FG(J,K)=SIGMA(K)*TR(J)*FI(J,K)
20 CONTINUE
RETURN
END

```

## Apêndice E

### Listagem dos Programas para Estimativa das Propriedades Físicas



```

C      Calculo da condutividade de misturas pelo metodo de
C      Wassiljewa - Mason - Saxena
      KTMIST = 0.
      DO 30 I = 1, NCOMP
        DEN = 0.
        NUM = Y(I)*KT(I)
        DO 20 J = 1, NCOMP
          IF (I .EQ. J) THEN
            AIJ = 1.
          ELSE
            AIJ = (1. + (VCOMP(I)/VCOMP(J))**.5*(PM(J)/PM(I))
1          ** .25)**2/(8.*(1. + PM(I)/PM(J))**.5
            ENDIF
            DEN = DEN + Y(J)*AIJ
20          CONTINUE
        KTMIST = KTMIST + NUM/DEN
30      CONTINUE
      ENDIF
      RETURN
      END

```

```

C      SUBROUTINE CPM (FLAG, NCOMP, A, B, C, D, T, Y, CPI, CPMIST)
C      *****
C      Subrotina para calcular a capacidade calorifica de gases ideais
C      puros e/ou misturas a partir de coeficientes polinomiais.
C      Descricao da variaveis:
C      -----
C      FLAG          : = 0 --> calculo do Cp dos compostos puros e
C                      da mistura
C                      = 1 --> calculo do Cp dos compostos puros
C                      = 2 --> calculo do Cp da mistura
C      NCOMP         : numero de compostos
C      A, B, C, D    : coeficientes do polinomio de Cp na forma:
C                      Cp = A + B*T + C*T**2 + D*T**3
C      T             : temperatura (K)
C      Y             : fracao molar
C      CPI           : capacidade calorifica dos gases (J/mol.K)
C      KTMIST        : capacidade calorifica da mistura (J/mol.K)
C      *****
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C      INTEGER FLAG
C      DIMENSION A(3), B(3), C(3), D(3), Y(3), CPI(3)
C      IF (FLAG .EQ. 0 .OR. FLAG .EQ. 1) THEN
C        Calculo do Cp de compostos puros
C        DO 10 I = 1, NCOMP
C          CPI(I) = A(I) + B(I)*T + C(I)*T*T + D(I)*T*T*T
10       CONTINUE
C      ENDIF
C      IF (FLAG .EQ. 0 .OR. FLAG .EQ. 2) THEN
C        Calculo do Cp da misturas
C        CPMIST = 0.
C        DO 20 I = 1, NCOMP
C          CPMIST = CPMIST + Y(I)*CPI(I)
20       CONTINUE
C      ENDIF
C      RETURN

```

END

```
      SUBROUTINE VISCOS (FLAG,NCOMP,Y,PM,KSE,CD,T,VCOMP,VISCM,ERRO,
1      CERRO)
*****
Subrotina para calcular viscosidade de gases puros e/ou misturas
usando a equacao de Chapman-Enskog e o metodo de Wilke.

Descricao da variaveis:
-----
FLAG          : = 0 --) calculo da viscosidade dos compostos
                  puros e da mistura
                  = 1 --) calculo da viscosidade dos compostos
                  puros
                  = 2 --) calculo da viscosidade da mistura
NCOMP         : numero de compostos
Y             : fracao molar
PM           : peso molecular
KSE          : razao entre a constante de Boltzmann e a energia
                  caracteristica determinada a partir de dados de
                  viscosidade (K)
CD           : diametro de colisao (A)
T            : temperatura (K)
VCOMP        : viscosidade dos compostos (mP)
VISCM        : viscosidade da mistura (mP)
ERRO         : sinalizacao de erro - indica o numero de
                  vezes que a integral de colisao foi calculada
                  fora dos limites de temperatura adequados
CERRO        : vetor que indica para quais compostos a integral
                  de colisao foi calculada inadequadamente
*****
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      REAL*8 KSE(3),NUM
      INTEGER FLAG,ERRO,CERRO(3)
      DIMENSION CD(3),PM(3),VCOMP(3),Y(3)
      DATA A,B,C,D,E,F/1.16145,0.14874,0.52487,0.7732,2.16178,2.43787/
      ERRO = 0
      IF (FLAG .EQ. 0 .OR. FLAG .EQ. 1) THEN
          Calculo da viscosidade de compostos puros pela equacao de
          Chapman-Enskog
          DO 10 I = 1,NCOMP
              TA = T/KSE(I)
              CI = A/(TA**B) + C/EXP(D*TA) + E/EXP(F*TA)
              VCOMP(I) = 26.69*(PM(I)*T)**.5/(CD(I)*CD(I)*CI)
              IF (TA .LE. 0.3 .OR. TA .GE. 100) THEN
                  ERRO = ERRO + 1
                  CERRO(ERRO) = I
              ENDIF
          10 CONTINUE
      ENDIF
      IF (FLAG .EQ. 0 .OR. FLAG .EQ. 2) THEN
          Calculo da viscosidade de misturas pelo metodo de Wilke
          VISCM = 0.
          DO 30 I = 1,NCOMP
              DEN = 0.
              NUM = Y(I)*VCOMP(I)
              DO 20 J = 1,NCOMP
                  IF (I .EQ. J) THEN
                      FIJ = 1.
                  ELSE
                      FIJ = (1. + (VCOMP(I)/VCOMP(J))**.5*(PM(J)/PM(I))
1                      **.25)**2/(8.*(1. + PM(I)/PM(J))**.5
                  ENDIF
                  DEN = DEN + Y(J)*FIJ
              20 CONTINUE
          30 CONTINUE
      ENDIF
      VISCM = NUM/DEN
      ERRO = ERRO + 1
      CERRO(ERRO) = I
      RETURN
      END
```

```

20      CONTINUE
      VISCN = VISCN + NUM/DEN
30      CONTINUE
      ENDIF
      RETURN
      END

```

```

FUNCTION FHC (CTGAS,DT,DP,PR,RES)

```

```

*****

```

```

Subrotina para calculo do coeficiente de transferencia de calor
na parede pela equacao de Paterson e Carberry.

```

```

Descricao das variaveis:
-----

```

```

CTGAS : condutividade termica do gas (cal/cm.s.C)
DP    : diametro da particula (cm)
DT    : diametro do reator (cm)
HC    : coef. transf. de calor na parede (cal/cm2.s.C)
PR    : numero de Prandtl
RES   : numero de Reynolds baseado no diam. do catalisador

```

```

*****

```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
FHC=5.73*CTGAS*SQRT(DT/DP)*PR*(0.11*RES+20.64)/(DP*RES**0.262)
RETURN
END

```

```

FUNCTION FHCDC (CONDT,RES,DP)

```

```

*****

```

```

Subrotina para calculo do coeficiente de transferencia de calor
na parede pelo metodo proposto por A. G. Dixon e D. L. Cresswell
em "Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters
in Packed Beds", AIChE J., 25, 4, 1979, pg.663-676.

```

```

Descricao das variaveis:
-----

```

```

CONDT : condutividade efetiva radial do leito (cal/cm.s.C)
DP    : diametro da particula (cm)
RES   : numero de Reynolds baseado no diam. do catalisador

```

```

*****

```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
FHCDC = 3.*CONDT/(RES**.25*DP)
RETURN
END

```

```

FUNCTION FHCYW (CTGAS,RES,DP)

```

```

*****
Subrotina para calculo do coeficiente de transferencia de calor
na parede pela correlacao de Yagi e Wakao.

Descricao das variaveis:
-----

CONDT : condutividade termica do gas (cal/cm.s.C)
DP    : diametro da particula (cm)
RES   : numero de Reynolds baseado no diam. do catalisador
*****

IMPLICIT REAL*8 (A-H,D-Z)
FHCYW = .18*CTGAS*RES**./8/DP
RETURN
END

```

```

FUNCTION FCONDT (RES,PR,GS,CP,DP,PEM,CONDS,EM,TO,H)
*****
Subrotina para calculo da condutividade termica efetiva radial
pela equacao de Argo-Smith modificada por Beek.
(in Beek, J., "Design of Packed Bed Catalytic Reactors", Advan.
Chem. Eng., 1962, 3, 229-232).

Descricao das variaveis:
-----

CONDS : condutividade termica do leito (cal/cm.s.C)
CONDT : condutividade termica efetiva radial (cal/cm.s.C)
CP    : capacidade calorifica do gas (cal/g.C)
DP    : diametro da particula (cm)
EM    : emissividade
GS    : velocidade massica superficial (g/cm2.s)
H     : coef. de troca termica (cal/cm2.s.C)
PEM   : numero de Peclet para transf. de massa
PR    : numero de Prandtl
RES   : numero de Reynolds baseado no diam. do catalisador
TO    : temperatura inicial do gas (C)
*****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,D-Z)
PARAMETER (STEFAN=1.355D-12)
Calculo do coeficiente de conveccao entre o gas e a particula
H = FH(GS,CP,RES,PR)
FCONDT=CP*GS*DP/PEM+.6*H*DP*CONDS/(2*CONDS+.7*H*DP)+2*EM
1 *STEFAN*DP*(TO+273.15)**3
RETURN
END

```

```

FUNCTION FH(GS,CP,RES,PR)
*****
Calculo do coeficiente de conveccao entre o gas e a particula
pelas correlacoes de Hougen, Gamson e Thodos.

Descricao das variaveis:
-----

```





```

C*****
C
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  PEM = 10.
  FDIFM=DP*VEL/PEM
  RETURN
  END

```

```

C*****
C      FUNCTION FKP (VELS,SC,RES)
C*****
C      Subrotina para calculo do coeficiente de transferencia de massa
C      na parede pela correlacao de Yagi e Wakao.
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      VELS      :  velocidade superficial do gas (cm/s)
C      SC        :  numero de Schmidt
C      RES       :  numero de Reynolds baseado no diam. do catalisador
C*****
C
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  FKP = .2*VELS/(SC**.666667*RES**.2)
  RETURN
  END

```

```

C*****
C      FUNCTION FDM (PMA,PMB,NGA,NGB,GA,GB,NA,NB,T,P)
C*****
C      Funcao para calculo da difusividade molecular de misturas de
C      gases binarias pelo metodo de Fuller.
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C
C      PMA,PMB      :  pesos moleculares dos gases A e B
C      NGA,NGB      :  numero de contribuicoes estruturais de A e B
C      GA,GB        :  contribuicoes estruturais de A e B
C      NA,NB        :  numero de ocorrencias das contribuicoes
C                    :  estruturais em A e B
C      T            :  temperatura, K
C      P            :  pressao, atm
C
C      As contribuicoes estruturais para o calculo da difusividade
C      molecular sao (Reid, R. C. ; Prausnitz, J. M. & Poling, B. E.,
C      The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, 1987,
C      p. 587-588):

```

1.	C	:	15.9		16.	Xe	:	32.7
2.	H	:	2.31		17.	H2	:	6.12
3.	O	:	6.11		18.	D2	:	6.84
4.	N	:	4.54		19.	N2	:	18.5
5.	aromaticos	:	-18.3		20.	O2	:	16.3
6.	heterociclicos	:	-18.3		21.	AR	:	19.7
7.	F	:	14.7		22.	CO	:	18.0
8.	Cl	:	21.0		23.	CO2	:	26.9
9.	Br	:	21.9		24.	N2O	:	35.9
10.	I	:	29.8		25.	NH3	:	20.7
11.	S	:	22.9		26.	H2O	:	13.1

12.	He	:	2.67	27.	SF6	:	71.3
13.	Ne	:	5.98	28.	C12	:	38.4
14.	Ar	:	16.2	29.	Br2	:	69.0
15.	Kr	:	24.5	30.	SD2	:	41.8

Deste modo, as contribuicoes para o acetaldeido sao representadas por:

NGA = 3 ; GA(1) = 1 ; NA(1) = 2 (2 atomos de carbono)  
           GA(2) = 2 ; NA(2) = 4 (4 atomos de hidrogenio)  
           GA(3) = 3 ; NA(3) = 1 (1 atomo de oxigenio)

C\*\*\*\*\*

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER GA,GB
DIMENSION GA(30),GB(30),NA(30),NB(30),G(30)
DATA G/15.9,2.31,6.11,4.54,-18.3,-18.3,14.7,21.,21.9,29.8,22.9,
1 2.67,5.98,16.2,24.5,32.7,6.12,6.84,18.5,16.3,19.7,18.,
2 26.9,35.9,20.7,13.1,71.3,38.4,69.,41.8/

```

C Inicializacao de variaveis e calculos preliminares

```

VA = 0.
VB = 0.
PMAB = 2./(1./PMA + 1./PMB)

```

C Somatorio das contribuicoes estruturais

```

DO 10 I = 1,NGA
VA = VA + NA(I)*G(GA(I))

```

10 CONTINUE

```

DO 20 I = 1,NGB
VB = VB + NB(I)*G(GB(I))

```

20 CONTINUE

C Calculo da difusividade molecular

```

FDM = .00143*T**1.75/(P*PMAB**2*(VA**2+VB**2))
RETURN
END

```

## Bibliografia

- [1] Hill Jr., C. G.. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [2] Froment, Gilbert F.; Bischoff, Kenneth B.. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [3] Carberry, James J.. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. Mc Graw-Hill, New York, 1976.
- [4] Trambouze, P.; Van Landeghem, H.; Wauquier, J. P.. *Chemical Reactors Design / Engineering / Operation*. Institut Français du Pétrole Publications, Editions Technip, Paris, 1988.
- [5] Lee, H. H.. *Heterogeneous Reactor Design*. Butterworth Publishers, 1985.
- [6] Finlayson, Bruce, A.. *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. Academic Press, New York, 1972.
- [7] Finlayson, Bruce A.; *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*. Mc Graw-Hill, New York, 1980.
- [8] Viladsen, John; Michelsen, Michael L.. *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1978.
- [9] Froment, G. F.. *Fixed Bed Catalytic Reactors - Current Design Status*. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 59, No 2, pp 18-27, 1967
- [10] Carberry, J. J.; White, Donald. *On the Role of Transport Phenomena in Catalytic Reactor Behavior*. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 61, No 7, pp 27-35, 1969.
- [11] Finlayson, Bruce A. *Packed Bed Reactor Analysis by Orthogonal Collocation*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 26, pp 1081-1091, 1971.
- [12] Schartwz, C. E.; Smith, J. M.; *Flow Distribution in Packed Beds*. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 45., No 6, pp 1209-1218, 1953.
- [13] Smith, Thomas Gordon; Carberry, James J.. *Optimization of a Non-Isothermal, Non-Adiabatic Fixed-Bed Catalytic Reactor Model*. *Advances in Chemical Engineering Series*, No 133, pp 362-375, 1974
- [14] Valstar, J. M.; Van den Berg, P. J.; Oyserrman, J.. *Comparison between Twodimensional Fixed Bed Reactor Calculations and Measurements*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 30, pp 723-728, 1975.

- [15] Lerou, J. J.; Froment, G. F.. *Velocity, Temperature and Conversion Profiles in Fixed Bed Catalytic Reactors*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 32, pp 853-861, 1977.
- [16] Bennenati, R. F.; Brosilow, C. B.. *Void Fraction Distribution in Beds of Spheres*. *AIChE Journal*, Vol. 8, No 3, pp 359-361, 1962.
- [17] Hofmann, Hans. *Progress in Modeling of Catalytic Fixed-Bed Reactors*. *German Chemical Engineering*, Vol. 2, pp 258-267, 1979.
- [18] Ahmed, M.; Fahien, R. W.. *Tubular Reactor Design - 1 : Two Dimensional Model*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 35, pp 889-895, 1980.
- [19] Fahien, R. W.; Stankovich, Ivan, M.. *An Equation for the Velocity Profile in Packed Columns*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 34, pp 1350-1354, 1979.
- [20] Schuler, R. W.; Stallings, V. P.; Smith, J. M.. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, Vol. 48, No 4, pp 19, 1952.
- [21] Kalthoff, G.; Vortmeyer, D.. *Ignition/Extinction Phenomena in a Wall Cooled Fixed Bed Reactor*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 35, pp 1637-1643, 1980.
- [22] Vortmeyer, Dieter; Winter, Rudolf P.. *Improvements in Reactor Analysis Incorporating Porosity and Velocity Profiles*. *German Chemical Engineering*, Vol. 7, pp 19-25, 1984.
- [23] Delmas, H.; Froment, G. F.. *A Simulation Model Accounting for Structural Radial Nonuniformities in Fixed Bed Reactors*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 43, No 8, pp 2281-2287, 1988.
- [24] Herskowitz, M.; Hagan, P. S.. *Accurate One-Dimensional Fixed-Bed Reactor Model Based on Asymptotic Analysis*. *AIChE Journal*, Vol. 34, No 8, pp 1367-1372, 1988.
- [25] Hagan, P. S.; Herskowitz, M.; Pirkle, C.. *Equilibrium Temperature Profiles in Highly Sensitive Tubular Reactors*. *SIAM Journal of Applied Mathematics*, Vol. 47, No 6, pp 1287-1303, 1987.
- [26] Smith, Thomas Gordon; Carberry, James J.. *Design and Optimization of a Tube-Wall Reactor*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 30, No 2, pp 221-227, 1975.
- [27] Smith, Thomas Gordon; Carberry, James J.. *Dynamics of a Tube-Wall Reactor*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 31, pp 1071-1076, 1976.

- [28] Pennline, Henry W.; Schehl, Richard R.; Haynes, William P.. *Operation of a Tube Wall Methanation Reactor. Industrial and Engineering Chemistry Process, Design and Development*, Vol. 18, No 1, pp 156-162, 1979.
- [29] Parent, Y. D.; Caram, H. S.; Coughlin, R. W.. *Tube-Wall Catalytic Reactor Cooled by an Annular Heat Pipe. AIChE Journal*, Vol. 29, No 3, pp 443-451, 1983.
- [30] Haynes, W. P.; Schehl, R. R.; Weber, J. K.; Forney, A. J.. *The Study of an Adiabatic Parallel Plate Methanation Reactor. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 16, No 1, pp 113-119, 1977.
- [31] De Bruijn, E. W.; De Jong, W. A.; Van der Spiegel, T.. *Methanation in a Parallel Passage Reactor. ACS Symposium Series*, No 65, pp 63, 1978.
- [32] Davis, Mark; Fairweather, Graeme; Yamanis, John. *Annular Bed Reactor - Methanation of Carbon Dioxide. The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 59, pp 497-500, 1981.
- [33] Davis, M. E.; Yamanis, J.. *Analysis of Annular Bed Reactor for Methanation of Carbon Monoxide. AIChE Journal*, Vol. 28, No 2, pp 266-273, 1982.
- [34] Stankiewicz, Andrzej. *Advances in Modelling and Design of Multitubular Fixed-Bed Reactors. Chemical Engineering Technology*, Vol. 12, pp 113-130, 1989.
- [35] Argo, W. B.; Smith, J. M.. *Heat Transfer in Packed Beds. Chemical Engineering Progress*, Vol. 49, No 8, pp 443-451, 1953.
- [36] Fahien, R. W.; Smith, J. M.. *Mass Transfer in Packed Beds. AIChE Journal*, Vol. 1, No 1, pp 28-37, 1955.
- [37] Yagi, Sakae; Wakao, Noriaki. *Heat and Mass Transfer from Wall to Fluid in Packed Beds. AIChE Journal*, Vol. 5, No 1, pp 79-85, 1959.
- [38] Beek, John. *Design of Packed Catalytic Reactors. Advances in Chemical Engineering*, Vol. 3, pp 204-271, 1962.
- [39] De Wasch, A. P.; Froment, G. F.. *Heat Transfer in Packed Beds. Chemical Engineering Science*, Vol. 72, pp 567-576, 1972.
- [40] Dixon, Anthony G.; Cresswell, David L.. *Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds. AIChE Journal*, Vol. 25, No 4, pp 663-676, 1979.
- [41] Paterson, W. R.; Carberry, J. J.. *Fixed Bed Catalytic Reactor Modelling. Chemical Engineering Science*, Vol. 38, No 1, pp 175-180, 1983.

- [42] Dixon, A. G., Paterson, W. R., Cresswell, D. L.. ACS Symposium Series, No 65, 1978.
- [43] Moura, José Cláudio. *Oxidação de Etanol à Acetaldeído sobre Catalisador de Cobre Oxidado*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia de Campinas, UNICAMP, 1984.
- [44] Temkin, M. I.. *The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions*. Advances in Catalysis, Vol. 28, pp 173-291, 1979.
- [45] Reid, Robert C.; Prausnitz, John M.; Poling, Bruce E.. *The Properties of Gases and Liquids*. Mc Graw-Hill, New York, 4th ed., 1987.
- [46] Perry, Robert H.; Chilton, Cecil H.. *Manual de Engenharia Química*. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 5a ed., 1980.
- [47] Himmelblau, David M.; Bischoff, Kenneth B.. *Process Analysis and Simulation*. John Wiley & Sons, New York, 1968.
- [48] Bird, R. Byron; Stewart, Warren E.; Lightfoot, Edwin N.. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [49] Carnahan, Bruce; Luther, H. A.; Wilkes, James D.. *Applied Numerical Methods*. John Wiley & Sons, New York, 1969.
- [50] Huebner, Kenneth H.. *The Finite Element Method for Engineers*. John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [51] Mihail, R.; Iordache, C.. *Performances of Some Numerical Techniques Used for Simulation of Fixed Bed Catalytic Reactors*. Chemical Engineering Science, Vol. 31, pp 83-86, 1976.
- [52] Carey, G. F.; Finlayson, Bruce A.. *Orthogonal Collocation on Finite Elements*. Chemical Engineering Science, Vol. 30, pp 587-597, 1975.
- [53] Burden, Richard L.; Faires, J. Douglas. *Numerical Analysis*. Prindle, Weber & Schmidt, 3rd ed., Boston, 1987.