

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

**DESENVOLVIMENTO DE UM SOFTWARE PARA ESTUDO DO
COMPORTAMENTO DINÂMICO DE REATORES DE LEITO FIXO**

Dissertação submetida à comissão de Pós-graduação
da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Maria Cristina Ribeiro de Azeredo

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Campinas
Setembro de 1996



9275726

N.º CHAMADA: TI UNICAMP
Az24d
 V. 80
 TENSÃO P. 30463
 PROC. 281197
 C B X
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 28/05/97
 N.º CPD

CM-00098732-6

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

Az24d Azeredo, Maria Cristina Ribeiro de
 Desenvolvimento de um software para estudo do
 comportamento dinâmico de reatores de leito fixo / Maria
 Cristina Ribeiro de Azeredo.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

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

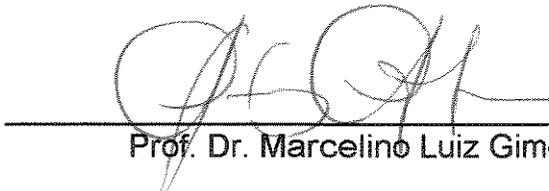
1. Reatores químicos. 2. Modelos matemáticos. 3.
 Álcool - Oxidação. I. Maciel Filho, Rubens. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

Dissertação defendida e aprovada em 30 de setembro de 1996 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:

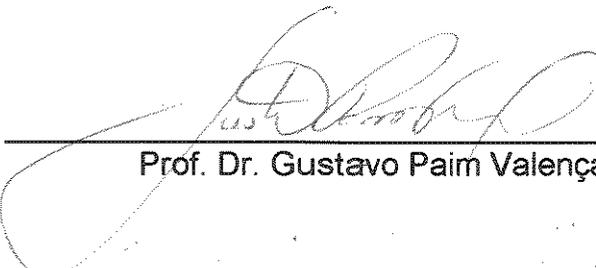


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

se



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

DESENVOLVIMENTO DE UM SOFTWARE PARA
ESTUDO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO
DE REATORES DE LEITO FIXO

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação defendida por Maria Cristina Ribeiro de Azeredo e aprovada pela Comissão Julgadora em 30/09/96.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

SETEMBRO, 1996
CAMPINAS - SP - BRASIL

Ao meu noivo Rogério,
e aos meus pais, Carlos e Maria.

AGRADECIMENTOS

Devo meus agradecimentos,

Aos meus pais, que nos momentos difíceis sempre tiveram uma palavra de incentivo. Ao meu pai especialmente, por toda a sua ajuda e dedicação.

Ao meu noivo Rogério, que tão bem soube compreender os finais de semana que não pudemos estar juntos e principalmente, por todo o seu apoio.

Ao prof. Dr. Rubens Maciel Filho, por toda a sua paciência, boa vontade e estímulo nas horas de desânimo.

RESUMO

A grande utilização dos reatores catalíticos de leito fixo na indústria química, associado com a necessidade de operação de alta performance requerendo o uso de técnicas de otimização e controle avançado tem motivado o desenvolvimento e o uso de modelos detalhados. As características heterogêneas, causadas devido a presença do sólido e ao fato do sistema ser de parâmetros distribuídos e as equações serem não-lineares, quando analisadas do ponto de vista dinâmico, podem levar a ocorrência da resposta inversa. Sem um modelo detalhado, este tipo de comportamento não pode ser predito de uma maneira segura, o que torna difícil a definição de políticas operacionais ótimas e de controle. A aplicação de um modelo heterogêneo poderia ser uma solução, mas o tempo computacional pode ser proibitivo para aplicação em tempo real. Um modelo dinâmico, bidimensional, pseudo-homogêneo modificado que procura levar em conta, de maneira efetiva, a presença do sólido, é apresentado. A reação de obtenção do acetaldeído através da oxidação do etanol sobre catalisador de Fe-Mo é utilizada como caso estudo, embora o modelo matemático determinístico para representar os fenômenos que ocorrem em um reator de leito fixo não dependa da equação da taxa. O fato da reação ser fortemente exotérmica exige a utilização de reatores resfriados por fluidos refrigerantes, e isto tem de ser considerado no desenvolvimento do modelo matemático do reator.

Para a solução das equações do modelo dinâmico, propõe-se um método que consiste em aplicar o método da colocação ortogonal na direção radial e o método de Runge-Kutta de quarta ordem na direção axial e na variável tempo. Entretanto, o modelo dinâmico exige o conhecimento prévio do perfil das variáveis de estado no instante inicial. Deste modo, o modelo estacionário é apresentado como estudo para definir critérios para o modelo dinâmico.

Uma extensiva análise sensitiva do reator é feita de modo a se definir critérios seguros de operação, e para isso é estudada a influência das variáveis de operação no comportamento dinâmico do reator.

ABSTRACT

The development and use of detailed models have been motivated by the great application of a fixed bed catalytic reactor in Chemical Industry and the need of high profile operations that require optimization and advanced control. The heterogeneous features, caused by the presence of solid particles and due to the fact that this is a distributed parameter system and non-linearity of the equations, when analyzed from a dynamic point of view, may cause to inverse response. Without a detailed model, this behavior can not be predicted in an accurate fashion, therefore the optimum operational and control policies become difficult to be determined. The solution could be the application of a heterogeneous model, however, the running time might be prohibitive for a real time application. A dynamic, two-dimensional, modified pseudo-homogeneous model that considers, effectively, the presence of solids particles is presented. The reaction of obtention of acetaldehyde by the oxidation of ethanol over a Fe-Mo catalyst is used as a study case, although the deterministic mathematical model that represents the phenomena that occurs in a fixed bed catalytic reactor does not depend on rate equation. It is necessary to use cooling reactors because the reaction is highly exothermic. This fact was considered in the mathematical model of the reactor.

The method proposed to solve the equation of the dynamic model consists on the application of orthogonal collocation for radial direction and fourth-order Runge-Kutta for the axial as well as for the time. However, the dynamic model requires the previous knowledge of state variables profile at the initial time. Therefore, the stationary model is presented as a study to define the criteria for the dynamic model.

An extensive analysis of the reactor is performed in order to define accurate operational criteria, and therefore the influence of operational variables in the dynamic behavior in the reactor is studied.

DESENVOLVIMENTO DE UM SOFTWARE PARA ESTUDO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE REATORES DE LEITO FIXO

SIMBOLOGIA	1
CAPÍTULO I - Introdução	6
I.1 - Objetivos	7
I.2 - Organização da Tese	8
CAPÍTULO II - Fundamentos Teóricos e Revisão da Literatura	9
II.1 - Introdução	10
II.2 - Processo de Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeído	10
II.3 - Reatores de Leito Fixo	11
II.4 - Formulação do Modelo	13
II.4.1 - Modelo Pseudo-Homogêneo	14
II.4.2 - Modelo Heterogêneo	16
II.4.3 - Modelo Bidimensional	19
II.4.4 - Escoamento “Plug-Flow”	20
II.4.5 - Regime Transiente	21
II.4.6 - Dispersão radial de calor e massa	21
II.4.7 - Dispersão axial de calor e massa	22
II.5 - Equação da Taxa	23
II.6 - Propriedades Físicas de Substâncias Puras e de Misturas	23

II.6.1 - Viscosidade	24
II.6.2 - Condutividade Térmica	25
II.6.3 - Calor Específico de substância puras e de mistura	25
II.6.4 - Propriedades Físicas do Fluido Refrigerante	26
II.6.5 - Difusividade Efetiva Radial	27
II.6.6 - Condutividade Térmica Efetiva Radial	28
II.6.7 - Porosidade	29
II.6.8 - Coeficiente Global de Transferência de Calor	30
II.7 - Resposta Inversa	31
II.8 - Sensitividade Paramétrica	31
II.9 - Métodos Matemáticos	32
II.10 - Conclusões	34
CAPÍTULO III - DESENVOLVIMENTO DO MODELO E ANÁLISE DO	35
ESTADO ESTACIONÁRIO	
III.1 - Introdução	36
III.2 - Desenvolvimento do Modelo	36
III.3 - Técnica de Solução	47
III.4 - Análise do Estado Estacionário	58
III.5 - Sensibilidade	63
III.5.1 - Dados de Projeto	68
III.5.2 - Dados de Operação	71
III.5.2.1 - Fatores que influenciam a temperatura máxima do gás	71
III.5.2.2 - Fatores que influenciam a posição do ponto quente	77
III.5.2.3 - Fatores que influenciam a conversão	80
III.6 - Conclusões	83

CAPÍTULO IV - MODELO DINÂMICO E COMPORTAMENTO TRANSIENTE	84
IV.1 - Introdução	85
IV.2 - Equações do Modelo	85
IV.3 - Descrição do Programa	93
IV.4 - Apresentação dos Resultados	95
IV.5 - Sensibilidade	105
IV.6 - Conclusões	118
CAPÍTULO V - ANÁLISE SENSITIVA	119
V.1 - Introdução	120
V.2 - Sensibilidade	120
V.3 - Conclusões	138
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
VI.1 - Conclusões	140
VI.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
APÊNDICES	148

ÍNDICE DAS FIGURAS

Número	Título	Página
II.1	Esquema de um Reator de Leito Fixo	11
III.1	Perfil axial da temperatura (Caso base)	60
III.2	Perfil axial da concentração (Caso base)	61
III.3	Perfil axial da temperatura do fluido refrigerante (Caso base)	62
III.4	Perfil axial da pressão (Caso base)	63
III.5	Influência das propriedades físicas no perfil axial da temperatura (propriedades físicas constantes)	64
III.6	Influência das propriedades físicas no perfil axial da concentração (propriedades físicas constantes)	64
III.7	Influência de u_s, ρ_g, Cp_g no perfil axial da temperatura (u_s, ρ_g, Cp_g constantes)	65
III.8	Influência de u_s, ρ_g, Cp_g no perfil axial da concentração (u_s, ρ_g, Cp_g constantes)	66
III.9	Influência da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da temperatura (temperatura do fluido refrigerante constante)	67
III.10	Influência da pressão no perfil axial da temperatura (pressão constante)	67
III.11	Influência da diminuição do diâmetro do tubo no perfil axial da temperatura ($Dt = 0,015545$ m)	69

Número	Título	Página
III.12	Influência da diminuição do diâmetro da carcaça no perfil de concentração ($D_c = 0,0181356$ m)	69
III.13	Influência do aumento do comprimento do leito no perfil de concentração ($L = 1,2$ m)	70
III.14	Influência do aumento do teor de etanol no perfil axial da temperatura ($R = 10$)	72
III.15	Influência do aumento da temperatura de entrada do gás no perfil axial da temperatura ($TG_0 = 200$ °C)	73
III.16	Influência do aumento da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da temperatura ($TFR = 200$ °C)	74
III.17	Influência da diminuição da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da temperatura ($TFR = 180$ °C)	75
III.18	Influência da diminuição da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da concentração ($TFR = 180$ °C)	75
III.19	Influência da diminuição da temperatura de entrada do gás no perfil axial da temperatura ($TG_0 = 180$ °C)	76
III.20	Influência da diminuição da vazão do gás reagente no perfil axial da temperatura ($GM_0 = 2000$ Kg/m ² h)	77
III.21	Influência do aumento da pressão no perfil axial da temperatura ($P = 1,2$ atm)	78
III.22	Influência do aumento da temperatura de entrada do gás no perfil axial da concentração ($TG_0 = 200$ °C)	78
III.23	Influência do aumento da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da concentração ($TFR = 200$ °C)	79
III.24	Influência da diminuição da vazão do gás reagente no perfil axial da concentração ($GM_0 = 2000$ Kg/m ² h)	79
III.25	Influência do aumento da pressão no perfil axial da concentração ($P = 1,2$ atm)	80

Número	Título	Página
III.26	Influência da diminuição da vazão mássica de fluido refrigerante no perfil axial da concentração (WMR = 4 Kg/h)	81
III.27	Influência do aumento do teor de etanol no perfil axial da concentração (R = 10)	81
III.28	Influência do aumento da temperatura de entrada do gás no perfil axial da concentração (TG0 = 220 °C)	82
III.29	Influência do aumento da temperatura de entrada do gás no perfil axial da temperatura (TG0 = 220 °C)	83
IV.1	Perfil dinâmico da concentração (caso base)	96
IV.2	Perfil dinâmico da temperatura (caso base)	96
IV.3	Perfil dinâmico da temperatura do fluido refrigerante (caso base)	97
IV.4	Perfil dinâmico da concentração, desconsiderando a variação temporal do fluido refrigerante	99
IV.5	Perfil dinâmico da temperatura, desconsiderando a variação temporal do fluido refrigerante	99
IV.6	Perfil dinâmico da temperatura para altas vazões de fluido refrigerante	100
IV.7	Perfil dinâmico da concentração para altas vazões de fluido refrigerante	100
IV.8	Influência do estado estacionário no perfil dinâmico da concentração	102
IV.9	Influência do estado estacionário no perfil dinâmico da temperatura	102
IV.10	Perfil dinâmico da concentração Solução estabilizada para baixa vazão de fluido refrigerante (WMR = 5,0 Kg/h)	103
IV.11	Perfil dinâmico da temperatura Solução estabilizada para baixa vazão de fluido refrigerante (WMR = 5,0 Kg/h)	104

Número	Título	Página
IV.12	Perfil dinâmico da concentração Solução estabilizada para alta vazão de fluido refrigerante (WMR = 50,0 Kg/h)	104
IV.13	Perfil dinâmico da temperatura Solução estabilizada para alta vazão de fluido refrigerante (WMR = 50,0 Kg/h)	105
IV.14	Perfil dinâmico da concentração perturbação degrau $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ (WMR = 5,0 Kg/h)	106
IV.15	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ (WMR = 5,0 Kg/h)	107
IV.16	Perfil dinâmico da concentração perturbação degrau $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ (WMR = 50,0 Kg/h)	107
IV.17	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ (WMR = 50,0 Kg/h)	108
IV.18	Perfil axial da temperatura perturbação degrau $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ (WMR = 5,0 Kg/h)	110
IV.19	Perfil axial da temperatura perturbação degrau $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ (WMR = 50,0 Kg/h)	111
IV.20	Perfil dinâmico da temperatura do fluido refrigerante Perturbação degrau $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$	112
IV.21	Perfil axial da temperatura do fluido refrigerante Perturbação degrau $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$	112
IV.22	Perfil dinâmico da temperatura Perturbação degrau $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$, desconsiderando a variação temporal da temperatura do fluido refrigerante	113
IV.23	Perfil dinâmico da concentração perturbação rampa (WMR = 5,0 Kg/h)	114
IV.24	Perfil dinâmico da temperatura perturbação rampa (WMR = 5,0 Kg/h)	115

Número	Título	Página
IV.25	Perfil axial da temperatura perturbação rampa (WMR = 5,0 Kg/h)	115
IV.26	Perfil dinâmico da concentração perturbação salto (WMR = 5,0 Kg/h)	116
IV.27	Perfil dinâmico da temperatura perturbação salto (WMR = 5,0 Kg/h)	117
IV.28	Perfil axial da temperatura perturbação salto (WMR = 5,0 Kg/h)	117
V.1	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TG0 = 170^{\circ}C$ em $t = 20\%$	123
V.2	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TFR = 200^{\circ}C$ em $t = 20\%$	123
V.3	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $R = 5$ em $t = 20\%$	124
V.4	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $GMO = 3000 \text{ Kg/m}^2 \text{ h}$ em $t = 20\%$	124
V.5	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $P = 1,2 \text{ atm}$ no início	125
V.6	Perfil dinâmico da temperatura do fluido refrigerante perturbação degrau $TFR = 200^{\circ}C$ em $t = 20\%$	126
V.7	Perfil axial da temperatura perturbação degrau $GMO = 3000 \text{ Kg/m}^2 \text{ h}$ em $t = 20\%$	127
V.8	Perfil axial da temperatura do gás $P = 1,0 \text{ atm}$ e $P = 1,2 \text{ atm}$	127
V.9	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TG0 = 170^{\circ}C$ e $TFR = 200^{\circ}C$ em $t = 20\%$	129
V.10	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TG0 = 170^{\circ}C$ e $R = 5$ em $t = 20\%$	130

Número	Título	Página
V.11	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TG0 = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $GM0 = 3000\text{ Kg/m}^2\text{ h}$ em $t = 20\%$	131
V.12	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TG0 = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ e $P = 1,2\text{ atm}$	132
V.13	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TFR = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R = 5$ em $t = 20\%$	132
V.14	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TFR = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $GM0 = 3000\text{ Kg/m}^2\text{ h}$ em $t = 20\%$	133
V.15	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TFR = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ e $P = 1,2\text{ atm}$	134
V.16	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $R = 5$ e $GM0 = 3000\text{ Kg/m}^2\text{ h}$ em $t = 20\%$	134
V.17	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $R = 5$ em $t = 20\%$ e $P = 1,2\text{ atm}$	135
V.18	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $GM0 = 3000\text{ Kg/m}^2\text{ h}$ em $t = 20\%$ e $P = 1,2\text{ atm}$	136
V.19	Perfil dinâmico da temperatura perturbação degrau $TG0 = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $TFR = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R = 20$ em $t = 20\%$	137

ÍNDICE DAS TABELAS

Número	Título	Página
III.1	Valores do caso base	58
III.2	Variação das variáveis de projeto	68
III.3	Variação das variáveis de operação	71
IV.1	Dados de projeto e operação	94
IV.2	Valores de um Caso Estacionário Aleatório	101
V.1	Valores do caso base	121
V.2	Valores das Perturbações	122
V.3	Valores das perturbações duas a duas	128

SIMBOLOGIA

A	área de escoamento do refrigerante	m^2
A^*	área de transferência de calor entre o gás e o fluido refrigerante	m^2
a_i	fator de frequência	$NI/(\text{min g atm})$
A_{tci}	área de transferência de calor interna	m^2
A_{tce}	área de transferência de calor externo	m^2
A_{tem}	média logarítmica da área de transferência de calor	m^2
b_i	energia de ativação	$\text{atm m}^3/\text{kmol}$
B_i	“lésimo” agrupamento de grandezas	
C	concentração do etanol (reagente limite)	kmol/m^3
C_0	concentração do etanol na alimentação	kmol/m^3
C_{p_g}	capacidade calorífica mássica do gás	$\text{kcal}/(\text{kg K})$
$C_{p_{mg}}$	capacidade calorífica molar do gás	$\text{kcal}/(\text{kmol K})$
$C_{p_{mi}}$	capacidade calorífica molar da substância i	$\text{kcal}/(\text{kmol K})$
C_{p_R}	capacidade calorífica do refrigerante	$\text{kcal}/(\text{kg K})$
$C_{p_{sol}}$	capacidade calorífica mássica da partícula de catalisador	$\text{kcal}/(\text{kg K})$
Dc	diâmetro da carcaça	m
D_{er}	difusividade efetiva radial	m^2/h
DH_R	entalpia de reação	kcal/kmol
DH_R^{298}	entalpia de reação padrão a 298 K	kcal/kmol
D_p	diâmetro da partícula	m
Dt	diâmetro do tubo	m
e	espessura dos tubos do reator	m
f^*	fator de correção de Jakob para N_{nut}	
F	vazão total molar de gás	kmol/h

F_0	vazão total molar de gás na alimentação	kmol/h
$G = (C_0 - C)/C_0$	concentração adimensionalizada do etanol	
G_M	velocidade mássica do gás	kg/(m ² h)
k_i	“iésimo” coeficiente da taxa de reação	NI/(min g atm)
L	comprimento do leito	m
N_{bi}	número de Biot térmico para o leito	
N_{nu}	número de Nusselt para o lado do gás reagente	
N_{NuR}	número de Nusselt para o lado do refrigerante	
N_{nup}	número de Nusselt referido à partícula de catalisador	
N_{nut}	número de Nusselt referido ao diâmetro interno do tubo	
N_{pr}	número de Prantl	
N_{prg}	número de Prantl para o gás reagente	
N_{PrR}	número de Prantl para o refrigerante	
N_{pem}	número de Peclet mássico	
N_{pemr}	número de Peclet mássico radial	
N_{re}	número de Reynolds para o lado do gás (tubo)	
N_{rep}	número de Reynolds referido à partícula	
N_{ret}	número de Reynolds referido ao diâmetro interno do tubo	
N_{rec}	número de Reynolds do lado do refrigerante (casco)	
NR	número de pontos internos da colocação ortogonal na direção radial	
NTR	número total de pontos de colocação na direção radial	
NTZ	número total de pontos de colocação na direção axial	
NZ	número de pontos internos da colocação ortogonal na direção axial	
p	emissividade térmica do sólido	

P	pressão total do gás reagente	atm
P ₀	pressão de entrada do gás	atm
P _{ad}	pressão adimensional do gás	
P _i	pressão parcial da substância i no gás	atm
P _{mi}	peso molecular da substância i no gás	kg/kmol
q	fluxo de calor	kcal/(h m ²)
Q	taxa de transferência de calor	kcal/h
r	coordenada radial	
R	constante universal dos gases	atm m ³ /(kmol K)
R _m	razão molar ar/etanol	
r _w	taxa de reação referida à massa de catalisador	kmol/(h kg _{cat})
t	coordenada temporal	h
T _g	temperatura do gás	°C
T _{g0}	temperatura de alimentação do gás	°C
T _{ga}	temperatura absoluta do gás	K
T _M	temperatura do gás média na radial	°C
T _R	temperatura do refrigerante	°C
T _{R0}	temperatura de entrada do refrigerante	°C
T _{REF}	temperatura de referência	°C
T _w	temperatura da parede do tubo	°C
T _{NTR}	temperatura no ponto de colocação mais próximo à parede	°C
u	coordenada radial adimensional quadrática	
U	coeficiente global de transferência de calor	kcal/(h m ² K)
u _i	raiz i do polinômio ortogonal	
u _s	velocidade do gás no tubo vazio	m/h
V	volume do leito	m ³

V_R	volume do reator por onde escoo o fluido refrigerante	m^3
W	massa do catalisador	kg
W_{m_g}	vazão mássica de gás	kg/h
W_{m_R}	vazão mássica do refrigerante	kg/h
x	coordenada radial adimensionalizada	
X	conversão fracional do etanol	
X_0	conversão fracional inicial do etanol	
y_i	fração molar da substância i	
y_{i0}	fração molar da substância i na alimentação	
z	coordenada axial	m
z_{ad}	coordenada axial adimensionalizada	

Letras Gregas

α_i	coeficiente de filme interno efetivo	kcal/(h m^2 K)
α_{RV}	coeficiente de radiação entre vazios	kJ/(m^2 s K)
α_{Rp}	coeficiente de radiação entre partículas	kJ/(m^2 s K)
α_{wi}	coeficiente de filme na parede interna	kcal/(h m^2 K)
α_{we}	coeficiente de filme na parede externa	kcal/(h m^2 K)
β	fator de forma das partículas	
ε	porosidade do leito	
ζ	grau de avanço da reação	

λ_{er}	condutividade térmica efetiva radial	kcal/(h m K)
λ_{er0}	condutividade térmica efetiva radial estática	kcal/(h m K)
λ_{ert}	condutividade térmica efetiva radial dinâmica	kcal/(h m K)
λ_g	condutividade térmica do gás reagente	kcal/(h m K)
λ_i	condutividade térmica da substância i	kcal/(h m K)
λ_p	condutividade térmica da partícula de catalisador	kcal/(h m K)
λ_R	condutividade térmica do refrigerante	kcal/(h m K)
λ_t	condutividade térmica do material do tubo	kcal/(h m K)
μ_g	viscosidade dinâmica do gás reagente	kcal/(m h)
μ_i	viscosidade dinâmica da substância i	kcal/(m h)
μ_R	viscosidade dinâmica do refrigerante	kcal/(m h)
U_i	coeficiente estequiométrico da substância i	
$\theta_g = T/T_0$	temperatura adimensionalizada do gás	
$\theta_R = T_R/T_0$	temperatura adimensionalizada do refrigerante	
$\theta_W = T_W/T_0$	temperatura adimensionalizada da parede do tubo	
ρ_B	massa específica do leito catalítico	kg/m ³
ρ_p	massa específica da partícula do catalisador	kg/m ³
ρ_g	massa específica do gás reagente	kg/m ³
ρ_R	massa específica do refrigerante	kg/m ³

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 OBJETIVOS

Os reatores de leito fixo são equipamentos muito utilizados na indústria química, principalmente em reações catalíticas. O controle efetivo desses reatores é fundamental para se obter operações seguras, especialmente quando alta performance é desejada. Desta forma, deve-se conhecer muito bem o reator a ser controlado e para tanto, necessita-se de um modelo que descreva o seu comportamento, da melhor maneira possível, sendo capaz inclusive de prever seu comportamento dinâmico. Por outro lado, as aplicações de um modelo dinâmico normalmente requerem um grande esforço computacional com impacto direto no tempo de processamento. Portanto, além do desenvolvimento de modelos com grande potencial de predição, tem-se que considerar a dificuldade na sua solução tanto em termos computacionais quanto na disponibilidade dos parâmetros necessários. Assim sendo, este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um modelo dinâmico que incorpora a variação das propriedades físicas e sua influência na velocidade de escoamento e nos parâmetros de transferência. Normalmente, a literatura não tem levado esse aspecto em consideração. Adicionalmente é incorporada a variação temporal do fluido refrigerante avaliando de forma global a influência das variáveis operacionais no comportamento dinâmico do reator.

Utilizou-se da reação de oxidação do etanol a acetaldeído como exemplo para a simulação do reator. Como catalisador o Fe-Mo foi utilizado, já tendo sido estudado anteriormente por Maciel Filho (1985) e Domingues (1992). Esta reação, no entanto, é altamente exotérmica, exigindo assim o resfriamento do reator.

Para a resolução das equações do modelo, um método matemático alternativo é proposto. Este método procura ser eficiente sem necessitar de altos tempos de computação, tendo portanto grande potencial para ser aplicado em situações onde a rapidez na solução é importante.

I.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O capítulo II - Fundamentos Teóricos e Revisão da Literatura - é composto do estudo teórico a respeito do modelo adotado para descrever o reator.

O desenvolvimento das equações do modelo, assim como a sua resolução para o estado estacionário constam do capítulo III - Desenvolvimento do Modelo e Estado Estacionário. Ainda no capítulo III, um estudo sobre a sensibilidade do reator no estado estacionário é apresentado.

O capítulo IV - Modelo Dinâmico e Comportamento Transiente - apresenta as equações do modelo dinâmico e propõe o método de resolução dessas equações. É feito, ainda, um estudo a respeito da sensibilidade do reator para variações na temperatura de entrada do gás. Três tipos de perturbações são estudadas. Apresenta-se ainda um estudo sobre a importância de se considerar um modelo rigoroso para o fluido refrigerante do reator. São consideradas as variações das propriedades físicas e seu efeito na velocidade do fluido e nos parâmetros de transferência de calor e massa.

No capítulo V - Análise Sensitiva - procura-se estudar o efeito das variáveis de operação no gás e ainda, a interação entre estas variáveis que constituem informações úteis para definir critérios eficientes de controle.

No capítulo VI são apresentadas as conclusões gerais e foram dadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E
REVISÃO DA LITERATURA

II.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são apresentadas as características básicas do reator de leito fixo para o processo de obtenção do acetaldeído através da oxidação do álcool etílico sobre catalisador de Fe-Mo. A apresentação dos fenômenos que ocorrem no reator é feita através de um modelo matemático, dinâmico considerando o sistema como sendo bidimensional, pseudo-homogêneo, "plug-flow" com dispersão radial para modelar o reator. Também são apresentadas as referências bibliográficas mais relevantes para a concepção e realização deste trabalho. Apesar do trabalho ter sido desenvolvido para um processo específico, os procedimentos e o modelo utilizado são obviamente de uso geral.

II.2 PROCESSO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL A ACETALDEÍDO

A reação de obtenção do acetaldeído através da oxidação do álcool etílico tem sido muito estudada desde o século XIX.

Inicialmente, o cobre e a prata e suas ligas eram os principais catalisadores utilizados, porém são metais caros e que não apresentam alta conversão e seletividade.

Maciel Filho (1985) utilizou-se do catalisador de Fe-Mo oxidado para obter dados cinéticos da oxidação catalítica do etanol ao acetaldeído. Verificou que, para temperaturas relativamente baixas (180 - 240 °C) obtinha altas conversões (por volta de 98%) e seletividade completa em acetaldeído.

A prata e o cobre exigem, respectivamente, 500-570 °C e 330-400 °C, e ambos os catalisadores apresentam rendimentos inferiores a 85% em acetaldeído e seletividade em torno de 60%.

As restrições operacionais observadas experimentalmente por Maciel Filho (1985) e exploradas por Maciel Filho e Domingues (1992) serão utilizadas neste trabalho para definição das condições operacionais.

II.3 REATORES DE LEITO FIXO

A indústria química tem crescido muito e se diversificado com a descoberta dos catalisadores sólidos, no começo deste século, e sua aplicação em processos químicos. Este crescimento se deve principalmente ao desenvolvimento de novos processos e do rejuvenescimento dos processos já existentes, a maioria deles baseados no uso de catalisadores sólidos. Para estes processos catalíticos envolvendo catalisadores sólidos, os reatores de leito fixo são os mais utilizados (Froment & Bischoff, 1990).

Um reator tubular catalítico de leito fixo é uma montagem de partículas de tamanho uniforme que são arranjadas aleatoriamente e que são mantidas imóveis dentro de um tubo cilíndrico (Feyo de Azevedo et al., 1990) (figura II.1). Para o desencadeamento das reações químicas é necessário um contato adequado entre a mistura reagente (fase gasosa) e as partículas de catalisador. O fluido reagente flui de uma maneira aleatória entre, ao redor, e no caso de catalisadores porosos, dentro das partículas, sendo convertidos em produtos. Casos em que as reações ocorrem na interface entre gás e sólido predominam, mas mesmo em sistemas gás-sólido elas podem ocorrer em interfaces gás-líquido ou na fase líquida, isto é, com catalisadores suportados em fase líquida. Este é o caso dos chamados reatores multifásicos e não serão considerados neste trabalho.

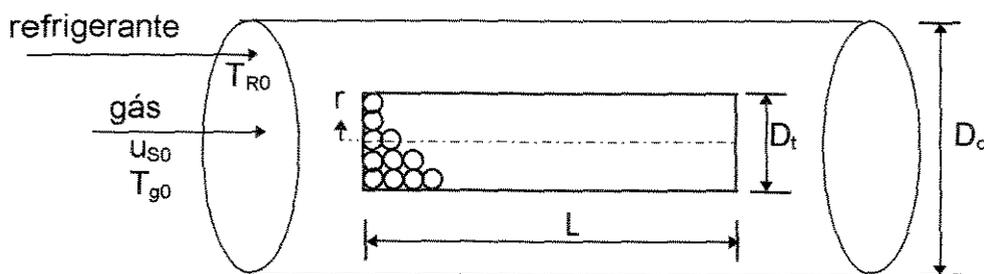


Figura II.1 - Esquema de um Reator de Leito Fixo

A direção "descendente" do fluxo reagente é a mais comum, devido a sua estabilidade. Como desvantagem, o fluxo descendente tem a tendência do leito se comprimir e da gravitação de catalisadores finos (resultante de atritos) descenderem através do leito. Estes fenômenos aumentam a queda de pressão, e devem levar a formação de canais ou má distribuição do fluxo, levando a uma diminuição da eficiência ou seletividade do sistema.

A direção "ascendente" tem a vantagem de suspender catalisadores finos do leito, evitando, assim, a formação de canais preferenciais. Em contrapartida, este tipo de operação é desvantajoso porque leva a leitos instáveis a fluxos altos, e em circunstâncias não usuais, pode levar a fluidização.

São muitas as vantagens do reator de leito fixo sobre os demais reatores, destacando-se simplicidade, que baixa o custo para construção, operação e manutenção. Necessita também de um mínimo de equipamentos auxiliares, uma vez que geralmente não há problema na separação do catalisador da corrente efluente do reator. Para reações ocorrendo a altas temperaturas e pressões e que empregam catalisadores sólidos, as considerações econômicas geralmente exigem o uso de um reator de leito fixo para os processos se tornarem viáveis (Hill, 1977).

As desvantagens referem-se principalmente a transferência de calor. Isto ocorre porque a taxa de liberação ou consumo de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme. A maior parte das reações ocorrem próximo da entrada do reator, principalmente se cuidados com a política operacional não forem tomados. Numa reação exotérmica, a taxa será relativamente maior perto da entrada por causa da alta concentração de reagentes. O uso de diluentes inertes na alimentação pode ser uma possível solução para reduzir os efeitos térmicos da reação. Também no projeto de reatores de leito fixo, consideração deve ser dada ao fato de que tubos com diâmetro excessivamente grandes prejudicam a transferência radial de calor.

Em reatores não-adiabáticos com reações exotérmicas, a temperatura no centro do leito pode ser muito diferente daquela da parede, aumentando a taxa de reação local e conseqüentemente esta diferença até o esgotamento local dos reagentes. Isto pode levar a ocorrência de ponto quente ou mesmo a desativação parcial do catalisador.

Outra importante desvantagem da operação de leito fixo é que a regeneração do catalisador é relativamente difícil de realizar. Deste modo, se a taxa de desativação do catalisador é suficientemente rápida, custos associados com a regeneração do catalisador devem ser considerados do ponto de vista comercial.

Os reatores de grande capacidade são os mais usados nos dias atuais. Este fato está ligado a um aumento da demanda de mercado, mas também reflete no progresso na área tecnológica. Nos anos oitenta, provocado por uma saturação do mercado e também pela construção de novas unidades de produção em países em desenvolvimento, viu-se uma estabilização da capacidade dos reatores (Froment & Bischoff, 1990).

II.4 FORMULAÇÃO DO MODELO

Desde os anos 60, a modelagem de reatores catalíticos de leito fixo tem se desenvolvido bastante. Froment (1967) desenvolveu um modelo pseudo-homogêneo unidimensional bastante significativo e a partir de então vários modelos foram desenvolvidos para descrever, da melhor maneira possível, os reatores de leito fixo. Doraiswamy e Sharma (1984) apresentam uma boa classificação desses modelos.

Apesar dos grandes avanços feitos nos modelos, eles têm sido usados quase que exclusivamente para representar o estado estacionário dos reatores de leito fixo.

Modelos precisos e fáceis de resolver para uma simulação dinâmica de reatores químicos de leito fixo são importantes para controle em tempo real, definição de políticas operacionais e projeto do processo (Kheshgi et al., 1988). Feyo de Azevedo et al. (1990) propõe um guia a ser seguido para obter esses modelos:

1. O modelo não deve ser mais detalhado que o absolutamente necessário para um propósito particular.
2. O modelo deve conter tão poucos parâmetros quanto o possível.
3. Correlações adequadas devem existir para os parâmetros do modelo selecionado.
4. O esforço matemático/computacional requerido para a solução do modelo deve ser razoável.

O modelo básico para descrever um reator catalítico de leito fixo é o modelo pseudo-homogêneo unidimensional. Este modelo não distingue entre condições no fluido e no sólido e considera gradientes apenas na direção axial. Modelos heterogêneos distinguem entre o sólido e o fluido. A predição segura do comportamento do reator, particularmente para reatores altamente exotérmicos, requer modelos que levem também em consideração os gradientes radiais de concentração e temperatura. O modelo torna-se bidimensional e o esforço computacional envolvido na simulação do reator aumenta significativamente, embora não chegue a ser proibitivo. De uma maneira geral, um modelo matemático adequado, para os objetivos deste trabalho, pode ser desenvolvido levando em consideração as seguintes suposições e características:

- sistema pseudo-homogêneo
- variações bidimensionais
- estado transiente
- escoamento do fluido do tipo “plug-flow” com dispersão radial

II.4.1 Modelo Pseudo-Homogêneo

Esses modelos assumem que a resistência ao transporte de calor e massa interfase é negligenciável, que as propriedades do fluido variam apenas levemente através de um diâmetro de partícula e que o filme do fluido ao redor de uma partícula de catalisador é pequeno, tal que cada partícula com sua camada ao redor é considerada como um ponto dentro de um campo homogêneo (Feyo de Azevedo et al., 1990). Em outras palavras, é assumido que o fluido dentro do elemento de volume associado com a partícula do catalisador ou grupo de partículas pode ser caracterizado por uma dada temperatura, pressão e composição do "bulk" e que essas quantidades variam continuamente com a posição no reator (Hill, 1977). Mesmo que estas suposições não sejam estritamente verdadeiras, o modelo tem larga aceitação quando comparada com modelos heterogêneos, principalmente porque estes últimos possuem parâmetros de difícil determinação exata.

O uso do modelo pseudo-homogêneo reduz o número de equações a serem resolvidas já que não fazem nenhuma distinção entre as concentrações e temperaturas do fluido e do sólido,

como acontece no modelo heterogêneo. Esta simplificação, no entanto, exige o emprego dos chamados parâmetros efetivos (condutividade efetiva e difusividade efetiva) que agregam parâmetros de transporte de massa e de calor no leito catalítico.

No caso do modelo pseudo-homogêneo bidimensional, os parâmetros agregam vários fenômenos, menos porém que no modelo unidimensional, que conta com menos parâmetros, prevendo variações nos estados apenas com relação a direção axial.

Segundo o procedimento básico descrito por Froment & Bischoff (1990), supondo uma reação simples $A \rightarrow B$ no estado estacionário, as seguintes equações podem ser escritas:

- Balanço de massa:

$$(D_{er})_s \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - u_s \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_B r_A = 0$$

- Balanço de energia:

$$\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u_s \rho_g C_p \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_B (-\Delta H) r_A = 0$$

Com as condições de contorno:

$$\begin{array}{ll} \text{- em } z = 0 & \text{para } 0 \leq r \leq R_t \end{array} \quad \begin{array}{l} C = C_0 \\ T = T_0 \end{array}$$

- em $r = 0$ para $0 \leq z \leq L$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

- em $r = R_t$ para $0 \leq z \leq L$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_w}{\lambda_{er}}(T_R - T_w)$$

Carberry e Wendel (1963) mostraram que para velocidades de fluxo usadas em prática industrial, o efeito da dispersão axial de calor e massa na conversão é negligenciável quando o comprimento do leito excede cerca de 50 diâmetros de partícula. A mesma análise foi aprofundada e estendida por Varma (1981).

A solução do conjunto de equações diferenciais dado acima foi estudada por Mihail e Iordache (1976) e foram comparadas as performances de algumas técnicas numéricas de integração (média explícita de Liu com 5 pontos (1970), Crank-Nicholson implícito (Froment-1962,1967) e Colocação Ortogonal (Finlayson, 1971)). Dentre eles, a colocação ortogonal precisou de apenas 2/3 do tempo de computação dos outros métodos para resolver o sistema. Feyo de Azevedo et al. (1990) afirmam que alcançar uma solução pelo método da colocação ortogonal é geralmente mais rápido que pelo método das diferenças finitas com equivalente precisão, isto devido ao uso de um número reduzido de pontos de colocação. Froment & Bischoff (1990) confirmam estes resultados.

II.4.2 Modelo Heterogêneo

Os modelos heterogêneos de reatores de leito fixo levam em consideração, de uma forma explícita, a presença do catalisador sólido e equações do balanço de massa e energia são escritas tanto para a fase sólida quanto para a fase fluida.

Segundo Froment & Bischoff (1990), pode ser necessário distinguir entre as condições de temperatura e composição no fluido e na superfície das partículas do catalisador quando reações muito rápidas com importantes efeitos térmicos ocorrerem.

De Wash e Froment (1971) propuseram o seguinte modelo:

- Balanço de massa para o fluido:

$$u_s \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon D_{er} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - K_g a_v (C - C_s^s)$$

- Balanço de energia para o fluido:

$$u_s \rho_g C_p \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{er}^f \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + h_f a_v (T_s^s - T)$$

- Balanço de massa para o sólido:

$$K_g a_v (C - C_s^s) = \eta \rho_B r_A$$

- Balanço de energia para o sólido:

$$h_f a_v (T_s^s - T) = \eta \rho_B (-\Delta H) r_A + \lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right)$$

onde

K_g : é o coeficiente de transferência de massa gás-sólido

a_v : é a área externa da partícula por unidade de volume do reator

η : é a efetividade

h_f : é o coeficiente de transferência de calor fluido-partícula

\mathcal{E} : é a porosidade do leito

subscrito s e f significam sólido e fluido, respectivamente,

com as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} \text{- em } z = 0 \quad & C = C_0 \\ & T = T_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{- em } r = 0 \quad \text{para qualquer } z \quad & \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \\ & \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \\ & \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{- em } r = R \quad \text{para qualquer } z \quad & \alpha_w^f (T_w - T) = \lambda_{er}^f \frac{\partial T}{\partial r} \\ & \alpha_w^s (T_w - T_s) = \lambda_{er}^s \frac{\partial T_s}{\partial r} \end{aligned}$$

Apesar de correto, este modelo é de pouca utilidade por causa dos parâmetros que necessita. A distinção feita em termos dos coeficientes para o sólido e para o fluido

separadamente, o que não é facilmente obtido (ou mesmo impossível), torna este modelo de pouco interesse prático.

Pereira Duarte et al. (1984) compararam modelos heterogêneos com um modelo pseudo-homogêneo estacionário e bidimensional. Provaram que este último é consistente, e ainda, que requer um menor tempo de computação que o modelo heterogêneo. Provaram que quando o balanço entre a taxa de geração de calor e a transferência de calor radial ao longo da fase sólida favorecem a diminuição de gradientes interfaciais, estes modelos podem ser usados. Comprovaram ainda que a pequenos diâmetros de partícula, o erro introduzido por este modelo é muito pequeno.

Como dito anteriormente, os reatores de leito fixo são muito empregados em reações catalíticas. A presença do sólido nestas reações traz características heterogêneas ao sistema. Modelos bidimensionais heterogêneos exigem um tempo de computação muito grande, o que o tornaria inviável para aplicação em tempo real. As dificuldades aumentam com a transferência de calor, que em contraste com a transferência de massa, ocorre tanto na fase fluída como também na sólida. Por outro lado, os modelos pseudo-homogêneos comumente apresentados na literatura não levam em conta, de maneira efetiva, a presença do sólido, o que poderia acarretar sérios erros na modelagem do sistema. Sendo assim, será proposto aqui um modelo pseudo-homogêneo modificado baseado nas discussões apresentadas por Maciel Filho (1989) e Maciel Filho e McGreavy (1993) que leva em conta a presença do sólido. De fato, para altas vazões de reagente, típica de situações operacionais industriais, as diferenças entre temperatura e concentração para as fase fluída e sólida são relativamente pequenas de forma que a formulação pseudo homogênea passa a ser uma representação interessante para os reatores de leito fixo.

II.4.3 Modelo Bidimensional

Os modelos unidimensionais não levam em conta diretamente a resistência a transferência de massa e calor na direção radial, considerando assim, temperaturas e conversões constantes na seção transversal. Entretanto, esta consideração não é adequada quando ocorrem reações com efeito térmico pronunciado, quando existe sensibilidade no desempenho do catalisador com a

temperatura, ou quando se deseja maximizar produção e seletividade em condições extremas que minimizem os custos (Maciel Filho & Domingues, 1992).

Os modelos bidimensionais assumem a existência de gradientes das variáveis em duas direções: na direção axial (onde o escoamento é principal) e na direção radial.

No caso de reações altamente exotérmicas, constatou-se experimentalmente a existência de perfis parabólicos de temperatura. Para estes casos, os modelos de uma dimensão (convencionais) não representam bem os perfis encontrados experimentalmente.

Para tais casos, há a necessidade de um modelo que prediga detalhadamente o comportamento da temperatura e da conversão no reator, o que leva ao modelo bidimensional (Froment & Bischoff, 1990). Maciel Filho (1989) e McGreavy & Maciel Filho (1988a) mostraram que modelos modificados de uma dimensão podem ter sucesso na representação dos reatores com significativa redução no tempo computacional.

Modelos de duas dimensões podem ser desenvolvidos baseados nas considerações de sistemas pseudo-homogêneos, dando origem ao conceito de coeficientes efetivos de transporte. Tais coeficientes englobam vários mecanismos, os quais são difíceis de serem separados (ou mesmo impossíveis). Desta maneira um mecanismo preferencial é considerado e o efeito de outros fenômenos são incorporados através dos coeficientes efetivos.

O engenheiro de projeto requer um modelo que prediga os padrões de temperatura e composição no reator, para ser capaz de reduzir a magnitude e manipular "hot-spots" ao longo do eixo do reator, quando eles seriam prejudiciais por razões de seletividade, desativação de catalisador, etc.

II.4.4 Escoamento "Plug-Flow"

Nesta idealização de escoamento do fluido supõe-se que as propriedades variem ao longo da direção do escoamento, ponto a ponto, porém para uma mesma posição, em todas as direções, as propriedades são assumidas constantes.

Este tipo de consideração pode ser utilizada especialmente a altas vazões, característica dos reatores industriais.

Observe que um modelo pode ser ao mesmo tempo bidimensional (e de múltiplos gradientes) quanto ao transporte de massa e energia, e unidimensional (e de máximo gradiente) quanto ao transporte de momento (McGreavy & Maciel Filho, 1988a; Maciel Filho, 1989). Este é o caso do modelo a ser desenvolvido neste trabalho.

Segundo Feyo de Azevedo et al. (1990), para modelos transientes, a dispersão axial não pode ser negligenciada e colocação ortogonal é aplicada em ambas as direções resultando num sistema rígido de equações diferenciais ordinárias.

II.4.5 Regime Transiente

Poucos são os trabalhos disponíveis na literatura que utilizam-se do regime transiente para modelagem de reatores. Este regime é importante, principalmente, para investigar o comportamento dinâmico do reator em regiões de instabilidade e ainda, é usado como base para controle.

Sem um modelo dinâmico não é possível prever a chamada “resposta inversa” do reator, que ocorre em regiões de alta sensibilidade, e que pode acarretar consequências desastrosas para o reator, sendo fundamental seu conhecimento na definição de políticas operacionais quando alta performance é desejada.

II.4.6 Dispersão radial de calor e massa

Segundo Froment & Bischoff (1990), a transferência de calor na direção radial pode ser estudada através da decomposição da resistência total do leito em duas partes. A resistência nas proximidades da parede do reator é aquela representada por um coeficiente de película na parede interna do tubo. A outra resistência seria constante na direção radial e representada pela condutividade térmica radial. Afirmam ainda que a primeira resistência é maior que a segunda, consequência das variações radiais da velocidade do fluido, da porosidade e da densidade do leito.

No caso da difusão radial de massa, Hill (1977) salienta que para altos números de Reynolds pode-se desprezar os efeitos da difusão molecular e assim, a difusividade efetiva radial pode ser calculada através do produto da velocidade de escoamento pelo diâmetro da partícula.

II.4.7 Dispersão axial de calor e massa

Tanto Hill (1977) como Froment & Bischoff (1990) concordam que, para reatores industriais nos quais altas velocidades são utilizadas, o efeito da dispersão axial de massa na conversão é insignificante, quando a relação comprimento do reator/diâmetro da partícula excede 50 e quando esta relação for superior a 300 o efeito da dispersão axial de calor pode também ser desprezada (Varma, 1981). Esta simplificação deve ser cuidadosamente analisada, especialmente quando se utiliza de equipamentos de dimensões de escala piloto. Neste caso, mesmo com as facilidades de monitoração, a existência de fenômenos de dispersão trazem significantes dificuldades para a identificação de parâmetros e validação do modelo. Entretanto, para reatores de porte industrial, geralmente operados a altas vazões, os fenômenos de dispersão axial de calor e massa podem ser desprezados sem afetar a qualidade das predições.

Apenas em reatores muito curtos com altas conversões e baixas velocidades este efeito poderia ser significativo. Essas características são praticamente presentes em reatores de laboratório e mesmo em algumas plantas piloto, de modo que nestas situações a dispersão axial pode ser importante e portanto influenciar no valor de parâmetros de transferência de calor e massa, normalmente obtidos nesta escala de equipamentos.

Muitos autores, entre eles Paterson & Carberry (1983) criticam os modelos nos quais a dispersão axial não é considerada, atribuindo a esta desconsideração os altos valores de temperatura (“hot-spots”) obtidos pelos modelos. Entretanto, para reatores industriais, nos quais a relação comprimento do reator/diâmetro das partículas e o número de Reynolds são altos pode-se desconsiderar a dispersão axial, já que o seu valor é insignificante quando comparado à dispersão radial. Este é o caso considerado neste trabalho.

II.5 EQUAÇÃO DA TAXA

Na dedução da equação da taxa, o mecanismo de Temkin (Temkin, 1979) foi usado para interpretar os dados experimentais. Este mecanismo considera a reação catalítica heterogênea em sua complexidade, incluindo reações intermediárias e reações de quimisorção entre gases e a superfície do catalisador (Domingues, 1992). O mecanismo considera duas rotas, sendo que uma representa a reação química de oxidação do etanol ao acetaldeído e a outra é uma rota vazia. Maciel Filho (1985) deduziu a seguinte equação da taxa. O Apêndice 1 mostra com detalhes a dedução desta equação.

$$r_w = \frac{2k_1k_2P_{O_2}P_{et}}{K_3k_1P_{et}P_{ac} + k_1P_{et} + 2k_2P_{O_2} + K_3k_4P_{ac}P_{ag}},$$
$$N_1 / (\min * g_{cat})$$

O desenvolvimento de um modelo matemático determinístico para representar os fenômenos que ocorrem em um reator de leito fixo não depende da equação da taxa. No entanto, no desenvolvimento deste trabalho será utilizada a cinética de obtenção do acetaldeído por oxidação do etanol sobre catalisador de Fe-Mo, conforme Maciel Filho (1985). Trata-se de uma reação fortemente exotérmica e portanto representativa de uma série de importantes reações de interesse industrial. Deve ser ressaltado que o software desenvolvido neste trabalho pode ser prontamente utilizado para qualquer outro tipo de cinética.

II.6 PROPRIEDADES FÍSICAS DE SUBSTÂNCIAS PURAS E DE MISTURAS

É bastante comum na literatura não considerar a variação das propriedades físicas ao longo do comprimento do reator. McGreavy e Maciel Filho (1988a) mostraram que esta simplificação pode levar à diferenças significantes nas predições.

As propriedades do gás foram obtidas por via das leis de temperatura das substâncias puras no banco de dados AICHE.DIPPR, e posteriormente, computou-se a propriedade da mistura com base na obra de Reid, Prausnitz & Poling (1987).

II.6.1 Viscosidade

Os valores da viscosidade do vapor puro foram retirados do banco de dados de Propriedades Físicas de Substâncias Pura DIPPR associado ao simulador de processos ASPEN PLUS (Domingues, 1992).

Para o cálculo da viscosidade da mistura gasosa a baixa pressão (caso estudado neste trabalho) utilizou-se o método interpolativo de Wilke, como sendo uma simplificação da rigorosa cinética da teoria de Chapman-Enskog, negligenciando os efeitos de segunda ordem, tais como efeitos difusivos.

$$\mu_g = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n (y_j \phi_{ij})}$$

onde:

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

e

$$\phi_{ji} = \phi_{ij} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \left(\frac{M_i}{M_j} \right)$$

II.6.2 Condutividade Térmica

Para o cálculo da condutividade térmica do vapor puro foi usado o banco de dados de propriedades físicas de substâncias puras DIPPR (Design Institute for Physical Properties Data. AICHE), associado ao simulador de processos ASPEN PLUS (Domingues, 1992)

Para o cálculo da mistura utilizou-se do método de Wassiljewa, parecido na forma com o método de Wilke.

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n (y_j A_{ij})}$$

onde:

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} (M_j M_i)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}}$$

e

$$A_{ji} = A_{ij} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \left(\frac{M_i}{M_j} \right)$$

II.6.3 Calor Específico de substâncias puras e de mistura

Para o cálculo do calor específico de substâncias puras fez-se o uso do Aspen Pure Component Data Bank (ASPENPCD) do simulador ASPEN PLUS, sendo que para o cálculo da mistura, uma média dos calores específicos das espécies, ponderada por suas frações molares na mistura gasosa, foi suficiente.

$$Cp_{mg} = \sum_{i=1}^n y_i Cp_{mi}$$

II.6.4 Propriedades Físicas do Fluido Refrigerante

O fluido refrigerante usado foi o “DOWTHERM A” (fabricado pelas Empresas DOW). Este fluido foi selecionado pois possui propriedades físicas estáveis na faixa de temperatura de interesse. A baixas pressões se mantém no estado líquido, devido a sua alta temperatura de ebulição e baixa pressão de saturação, o que leva economia no dimensionamento mecânico do casco do equipamento.

O banco de dados “PSGPHY2” foi utilizado para obter as propriedades físicas do “DOWTHERM A”.

Temperatura de ebulição normal	257.1 ^o C
Massa molecular	166 g/mol

Capacidade térmica do líquido (válida de 80 a 427^oC)

$$Cp_R = 50.5 + 0.1866T - 0.129 \times 10^{-3} T^2 \quad (\text{Kcal}/(\text{Kmol } ^\circ\text{C}))$$

Massa específica do líquido (válida de 38 a 371^oC)

$$\rho_R = 1078 - 0.807T + 0.184 \times 10^{-3} T^2 - 0.157 \times 10^{-5} T^3 \quad (\text{Kg}/\text{m}^3)$$

Condutividade térmica do líquido (válida de 100 a 360^oC)

$$\lambda_R = 0.1231 - 0.1043 \times 10^{-3} T \quad (\text{Kcal}/(\text{h m } ^\circ\text{C}))$$

Viscosidade dinâmica do gás (válida de 50 a 400^oC)

$$\mu_R = 10 \left\{ -1.848 - 0.65 \times 10^{-4} (T+273) + \frac{702.1}{(T+273)} \right\} \quad (\text{cP})$$

II.6.5 Difusividade Efetiva Radial

Em processos catalíticos, há muitos fatores que dificultam a análise da transferência de massa. Deste modo, é comum a caracterização do processo de transferência de massa em termos de difusividade efetiva. Ou seja, utilizar um coeficiente de transporte que refira-se a um material poroso no qual os cálculos são baseados na área total (sólidos + vazio) normal a direção do transporte.

Froment e Bischoff (1990) recomendam que o valor do número de Peclet mássico radial ($N_{Pe_{mr}}$) esteja entre 8 e 10. Neste trabalho, utilizou-se de $N_{Pe_{mr}} = 9$ e usou-se a correção com relação a Dp/Dt como segue:

$$N_{Pe_{mr}} = 9.0 \times \left[1 + 19.4 \left(\frac{Dp}{Dt} \right)^2 \right]$$

com
$$N_{Pe_{mr}} = \frac{GmDp}{\rho_g D_{er}}$$

Para o cálculo da velocidade mássica, Gm , Hill (1977) enfatiza que deve-se utilizar da área de passagem total do tubo (sólidos + vazio), como segue:

$$Gm = \frac{4m_g}{\pi Dt^2}$$

e assim:
$$D_{er} = \frac{4m_g Dp}{\pi Dt^2 \rho_g 9 \left[1 + 19.4 \left(\frac{Dp}{Dt} \right)^2 \right]}$$

II.6.6 Condutividade Térmica Efetiva Radial

A transferência de energia no leito fixo de partículas de catalisadores não é um processo trivial porque envolve muitos mecanismos além de uma estrutura geométrica complexa. Deste modo, é conveniente usar a condutividade térmica efetiva (λ_{er}), que engloba todas as contribuições para o transporte de energia exceto convecção por “plug-flow”. Esta consideração pode ser feita em modelos pseudo-homogêneos de reatores de leito fixo já que consideram o corpo do reator como homogêneo, através do qual calor é transferido por condução (Hill, 1977).

Froment e Bischoff (1990) propuseram o uso de duas contribuições, uma estática e outra dinâmica, para o cálculo da condutividade térmica efetiva radial:

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^0 + \lambda_{er}^t$$

A contribuição estática resulta de alguns mecanismos que ocorrem na ausência de fluxo, tais como o transporte de calor que se dá por condução entre partículas em contato, condução no filme estagnado nas proximidades destas partículas e condução através das mesmas.

Obtém-se a equação do termo estático expressando cada uma dessas contribuições por meio de fórmulas básicas para transferência de calor e combinando-as de maneira apropriada (Froment & Bischoff, 1990).

$$\lambda_{er}^0 = \lambda_g \varepsilon \left(1 + \beta \frac{Dp \alpha_{rv}}{\lambda_g} \right) + \frac{\beta(1-\varepsilon)}{\frac{1}{\phi + \frac{\alpha_{rs} Dp}{\lambda_g}} + \gamma \frac{\lambda_g}{\lambda_s}}$$

onde:

λ_g, λ_s - condutividade do fluido e do sólido, respectivamente

ε - porosidade

α_{rv} - coeficiente de radiação de vazio para vazio, usado quando a expressão para transferência de calor por radiação é baseada na diferença de temperatura $T_1 - T_2$, em vista de combiná-lo com o transporte por convecção ou condução.

$$\alpha_{rv} = \frac{0.227 \times 10^{-3} \left(\frac{T + 273}{100} \right)^3}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \frac{1-p}{p}}$$

onde p é a emissividade do sólido

A contribuição dinâmica aparece exclusivamente do transporte no fluido e corresponde ao transporte de massa por mistura descrito pela difusividade efetiva radial, D_{er} . Quando a analogia entre transferência de massa e energia é completa, a seguinte relação pode ser escrita:

$$\lambda_{er}^t = \varepsilon \rho_g C_p D_{er}$$

de onde:

$$\lambda_{er}^t = \lambda_g \psi N_{Pr,g} N_{Re,g}$$

com $\psi = \frac{0.14}{1 + 46 \left(\frac{Dp}{Dt} \right)^2}$ obtido por De Wasch e Froment (1972)

II.6.7 Porosidade

A porosidade é calculada a partir da razão Dt/Dp , através da relação proposta por Haughey & Beveridge (1969).

$$\varepsilon = 0.38 + 0.073 \left[1 - \left(\frac{Dp}{Dt} \right)^{-2} \right]^2$$

II.6.8 Coeficiente Global de Transferência de Calor

A seguinte equação foi utilizada para o cálculo global de transferência de calor:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_{wi}} + \left(\frac{1}{\alpha_{we}} \right) \times \left(\frac{A_l}{A_R} \right) + \left(\frac{e}{\lambda_t} \right) \times \left(\frac{A_l}{A_{ml}} \right)$$

onde:

$$A_l = \pi \times Dt \times l$$

$$A_R = \pi \times D_e \times l$$

$$A_{ml} = \frac{(A_R - A_l)}{\ln \left(\frac{A_R}{A_l} \right)}$$

$$\alpha_{we} = \frac{N_{Nur} \times \lambda_R}{Dc_{eq}}$$

e $Dc_{eq} = (4 \times \text{perímetro de escoamento}) / \text{perímetro molhado}$

$$Dc_{eq} = (Dc - Dt - 2 \times \text{espessura})$$

II.7 RESPOSTA INVERSA

O reator de leito fixo exibe algumas vezes características dinâmicas surpreendentes, que podem levar a problemas inesperados na operação e controle e mesmo a um “runaway” de temperatura. O projeto operacional de controle requer um melhor entendimento desses efeitos.

Um sistema de parâmetro distribuído pode exibir uma resposta inversa, isto é, depois de uma perturbação pode mover-se inicialmente na direção oposta de onde eventualmente termina.

Similarmente, a diferença na velocidade de propagação da perturbação da temperatura e concentração em um reator de leito fixo pode levar a uma resposta “errada”, tal como um aumento transiente na temperatura do leito depois de uma rápida diminuição na temperatura de alimentação. Este comportamento inverso ocorre porque um repentino resfriamento na alimentação diminui a conversão na seção da corrente ascendente do reator. A concentração do reagente aumentando na corrente quente pode levar a um aumento da temperatura transiente, dependendo da velocidade de propagação das ondas de calor e massa entre as fases do reator e também da magnitude das perturbações sofridas.

II.8 SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA

Durante as últimas duas décadas, grandes melhoras têm sido feitas no projeto e operação de reatores catalíticos (Borio et al., 1989). É sabido que, em condições industriais, para uma reação altamente exotérmica, a temperatura do reator tende a aumentar até um valor máximo, conhecido como “hot-spot”, situado geralmente perto da entrada do reator. Temperaturas muito altas, entretanto, são indesejáveis já que podem causar uma rápida desativação do catalisador, e até mesmo a sua deterioração. Podem ainda causar o aparecimento de reações indesejáveis, diminuindo a seletividade da reação. Deste modo, é desejável que valores muito altos de hot-spot sejam evitados. Esta sensibilidade da temperatura para pequenas variações nos parâmetros operacionais e/ou físico-químicos do sistema foi chamada por Bilous e Amundson (1956) de sensibilidade paramétrica. Desde então, muito trabalhos estudaram este fenômeno que pode levar o reator a operação “runaway”, procurando obter informações que garantam a estabilidade do

sistema. A grande parte desses trabalhos em sensibilidade paramétrica consideram constante a temperatura do fluido refrigerante (Bilous e Amundson, 1956; Barkelew, 1959; van Welsenaere e Froment, 1970; McGreavy e Adderley, 1973; Rajadhyaksha et al., 1975; Oroskar e Stern, 1979; Morbidelli e Varma, 1982).

Entretanto, uma das maneiras de se controlar a ocorrência de “hot-spots” é resfriar o reator com líquidos não-voláteis. Assim, a mudança na temperatura do fluido refrigerante tem de ser considerada e a simplificação de temperatura do fluido refrigerante constante não é adequada (Ravella e de Lasa, 1987). A importância de se considerar as mudanças térmicas no lado do refrigerante do reator foi estudada por Soria Lopez et al. (1981), de Lasa (1983), Hosten e Froment (1986) e Henning e Perez (1986), para operações em cocorrente; e por Luss e Medellin (1972), Akella e Lee (1983), para operações em contra corrente.

Segundo Hlavacek e Vortruba (1977) e Borio et al. (1989), o regime cocorrente leva o reator a valores menores de temperatura máxima e de sensibilidade paramétrica e, ainda, necessita de reatores menores em comprimento.

Em contrapartida, Trambouze (1990) estudou ambos os regimes para vários tipos de reações e concluiu que para todos os casos o regime contra corrente era melhor, quando a conversão específica (ou seja, conversão de um dos reagentes dividida pela quantidade de catalisador utilizado) era objeto de comparação. Deste modo, para algumas reações, o uso de um arranjo em contra corrente pode ser importante o bastante para justificar o esforço feito para vencer as dificuldades que poderiam resultar do seu uso.

Recentemente (Rodrigues e Maciel Filho, 1996) desenvolveram um critério genérico que leva em conta as possíveis orientações do fluido refrigerante, mostrando a importância dos procedimentos de refrigeração na estabilidade do reator.

II.9 MÉTODOS MATEMÁTICOS

O modelo dinâmico de um reator tubular catalítico de leito fixo (múltiplos gradientes) representa um sistema rígido de equações diferenciais parciais parabólicas devido a grande razão da capacidade calorífica sólido/fluido (geralmente ao redor de 1000). A resolução deste sistema exige a discretização das variáveis espaciais de maneira que as equações diferenciais parciais são

convertidas em um sistema de equações diferenciais ordinárias. O método das diferenças finitas e o da colocação ortogonal são os dois métodos mais utilizados nos últimos vinte anos (Feyo de Azevedo et al., 1990).

Apesar do método das diferenças finitas ser de fácil implementação no computador e de obter soluções confiáveis, para descrever o comportamento dinâmico de um reator tubular catalítico de leito fixo seria necessário empregar centenas (ou milhares) de pontos para atingir a estabilidade e convergência necessária. Este fato torna o método inviável para aplicação em estudos de controle e otimização, devido ao enorme tempo de processamento necessário. Um método que reduz significativamente o número de pontos é o método de Crank-Nicolson, citado por Kreyszig (1988) como sendo adequado para ser aplicado às equações diferenciais parciais parabólicas dos modelos de reatores de leito fixo para estado estacionário. De Wash & Froment (1971); Lerou & Froment (1977); Delmas & Froment (1988); Froment & Bischoff (1990); utilizaram-se deste método para simular reatores de leito fixo.

A colocação ortogonal é um método contido dentro de uma classe geral de técnicas aproximadas conhecidas como Métodos dos Resíduos Ponderados, que inclui a integral de Galerkin e os polinômios de Jacobi. As variáveis envolvidas são expandidas em termos de uma função polinomial e as equações diferenciais parciais são satisfeitas em pontos de colocação que resultam em um conjunto de equações diferenciais ordinárias. A colocação ortogonal pode ser aplicada tanto na direção radial quanto na axial, ou em ambas as direções. Para modelos em estado estacionário, nos quais geralmente a dispersão axial é desprezada, a colocação ortogonal é aplicada na direção radial e as equações, agora diferenciais ordinárias, podem ser integradas ao longo do reator. Nos casos onde a dispersão axial é incluída, a colocação ortogonal pode ser aplicada em ambas as direções radial e axial (colocação dupla), resultando em um conjunto de equações algébricas no estado estacionário ou em um conjunto de equações diferenciais ordinárias no estado transiente.

Froment & Bischoff (1990) mostraram que o método de colocação ortogonal foi cerca de 30% mais rápido que dois métodos de diferenças finitas testados. Finlayson (1971) também demonstrou que o método da colocação ortogonal é mais rápido que o método das diferenças finitas quando aplicado a um reator bidimensional “plug-flow”.

Apesar de todas as vantagens do método da colocação, há de se ter cuidado no caso de se aplicar polinômios de ordem alta como função tentativa. Neste caso, pode haver uma “oscilação”

na solução computada e desde que as fórmulas de colocação ortogonal estão sendo usadas para aproximar derivadas, os erros são aparentes.

II.10 CONCLUSÕES

A literatura se mostrou bastante rica em trabalhos voltados a modelagem e simulação de reatores de leito fixo, possibilitando assim a descrição em forma agrupada de vários modelos que poderiam ser usados para descrevê-los. Dentre eles, o modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, com escoamento empistonado, com dispersão radial foi escolhido como sendo o mais adequado para extensões no desenvolvimento de modelos dinâmicos para uso em projeto e aplicação em controle e otimização.

Poucos trabalhos consideram a variação das propriedades físicas com as variáveis de estado, com impacto na velocidade do fluido e nos coeficientes de transferência de calor e massa. Para tanto, é necessário a inclusão do balanço de momento juntamente com as equações de massa e energia, além de um algoritmo de cálculo que permita incorporar o efeito da mudança destas variáveis respeitando as condições de obtenção e validade das correlações disponíveis na literatura.

No próximo Capítulo é apresentado um modelo pseudo-homogêneo e um algoritmo de solução no estado estacionário, que servirá como base para o desenvolvimento de um modelo dinâmico considerando a variação das propriedades físicas.

CAPÍTULO III - DESENVOLVIMENTO DO MODELO E
ANÁLISE DO ESTADO ESTACIONÁRIO

III.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, com escoamento empistonado para a velocidade e com dispersão radial para as variações de estado será desenvolvido para descrever o leito catalítico, como já descrito no capítulo 2. Será apresentado o método de solução das equações, um estudo de sensibilidade para o estado estacionário e, ainda, o estudo da importância de se considerar a variação das propriedades físicas ao longo do reator. Este modelo e o algoritmo de cálculo servirão como base para o modelo dinâmico a ser desenvolvido no Capítulo IV.

III.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Um procedimento ilustrativo e didático para a derivação das equações do modelo consiste na aplicação de balanços de massa e energia em um elemento de volume. Este procedimento permite ainda que se identifique as limitações do modelo em termos das variáveis espaciais consideradas, das variáveis de estado e propriedades físicas, o que é importante na concepção do algoritmo de solução.

Assim, considerando o elemento de volume do reator (figura II.1) e aplicando a lei da conservação de massa, tem-se:

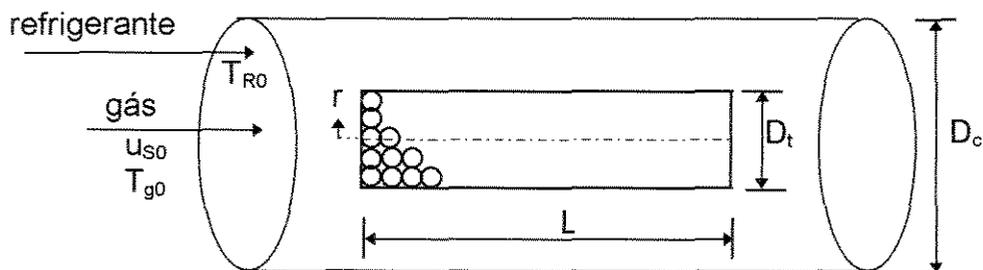


Figura II.1 - Esquema de um Reator de Leito Fixo

[quantidade que entra por unidade de tempo] - [quantidade que sai por unidade de tempo] -
[quantidade convertido por unidade de tempo] = [quantidade acumulado por unidade de tempo]

A quantidade que entra no elemento de volume durante um incremento de tempo Δt consiste de:

- material que entra por fluxo longitudinal:

$$\left[C u_s 2\pi r (\Delta r) \right]_z (\Delta t)$$

- material que entra como consequência da dispersão axial:

$$\left[-D_L 2\pi r (\Delta r) \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \right]_z (\Delta t)$$

- material que entra por dispersão radial:

$$\left[-D_{er} 2\pi r (\Delta r) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]_r (\Delta t)$$

onde D_{er} e D_L são parâmetros de dispersão efetiva.

A quantidade que sai do elemento de volume durante um incremento de tempo Δt consiste de:

- material que sai por fluxo longitudinal:

$$[Cu_s 2\pi r(\Delta r)]_{Z+\Delta Z}(\Delta t)$$

- material que sai como consequência da dispersão axial:

$$\left[-D_L 2\pi r(\Delta r) \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \right]_{Z+\Delta Z} (\Delta t)$$

- material que sai por dispersão radial:

$$\left[-D_{er} 2\pi r(\Delta r) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]_{r+\Delta r} (\Delta t)$$

A quantidade que acumula no elemento de volume durante o tempo Δt é:

$$(\Delta C) 2\pi r(\Delta r)(\Delta Z)$$

E a quantidade gerada por reação química no elemento de volume é:

$$\rho_B \nu r_V 2\pi r(\Delta r)(\Delta Z)(\Delta t)$$

onde r_V é a taxa de reação expressa na forma pseudo-homogênea e ρ_B é a massa específica do leito catalítico.

Admite-se que D_L e o diâmetro do tubo são constantes sobre o comprimento do reator e que D_{er} é constante sobre o diâmetro do reator.

Dividindo os termos por $2\pi r(\Delta r)(\Delta Z)(\Delta t)$ e rearranjando os termos, chega-se a:

$$\frac{\left[D_L r \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) \right]_{Z+\Delta Z} - \left[D_L r \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) \right]_Z}{\Delta Z} + \frac{\left[D_r r \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]_{r+\Delta r} - \left[D_r r \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]_r}{\Delta r} - \frac{(Cu_s r)_{Z+\Delta Z} - (Cu_s r)_Z}{\Delta Z} + v r_V r = r \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

e, no limite quando ΔZ , Δr e Δt tendem a zero, tem-se:

$$D_L r \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + D_{er} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - r \frac{\partial (Cu_s)}{\partial z} + \rho_B v r_V r = r \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)$$

dividindo-se todos os termos por r , obtém-se a expressão dinâmica do balanço de massa:

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + D_{er} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\partial (Cu_s)}{\partial z} + \rho_B v r_V = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Para reatores industriais, nos quais o comprimento do reator é muito maior que o seu diâmetro, pode-se desprezar o termo da difusividade axial (Varma, 1981) e, ainda como $v = -1$, já que o reagente está sendo consumido, a equação fica:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{er} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\partial (Cu_s)}{\partial z} - \rho_B r_V$$

D_{er} é o parâmetro de dispersão efetiva que junto com a difusão molecular e turbulenta aumenta a turbulência e os efeitos de empacotamento. Como é usada no modelo pseudo-homogêneo, as difusividades são baseadas na área total (vazio mais sólido) normal a direção de transporte. Presume-se, ainda, que D_{er} é constante sobre o diâmetro do reator.

Considerando, ainda o elemento de volume da figura II.1, e aplicando-se agora a lei da conservação de energia, tem-se:

- entrada de energia por transporte convectivo na direção axial:

$$2\pi r(\Delta r)\rho u_s C_p(T - T_0)\Big|_z \Delta t$$

- entrada de energia térmica por condução radial efetiva:

$$-\lambda_{er} \times 2\pi r(\Delta z)\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)\Big|_r \Delta t$$

- entrada de energia térmica por condução longitudinal efetiva:

$$-\lambda_{ez} 2\pi r(\Delta r)\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)\Big|_z \Delta t$$

onde C_p é a capacidade calorífica média entre a temperatura dada e a temperatura em questão para a mistura gasosa, u_s é a velocidade superficial na direção z, ρ é a densidade do fluido, λ_{er} e

λ_{ez} são a condutividade térmica efetiva nas direções radial e axial, respectivamente e Δt é o incremento de tempo.

Termos similares são escritos para a saída de energia térmica do elemento de volume.

- saída de energia por transporte convectivo na direção axial:

$$2\pi r(\Delta r)\rho u_s C_p (T - T_0)\Big|_{Z+\Delta Z} \Delta t$$

- saída de energia térmica por condução radial efetiva:

$$-\lambda_{er} \times 2\pi r(\Delta z) \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \Big|_{r+\Delta r} \Delta t$$

- saída de energia térmica por condução longitudinal efetiva:

$$-\lambda_{ez} 2\pi r(\Delta r) \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \Big|_{Z+\Delta Z} \Delta t$$

Há ainda o termo de geração de energia térmica por reação química:

$$\rho_B r_V (-\Delta H) 2\pi r(\Delta r)(\Delta z) \Delta t$$

e o acúmulo de energia dentro do elemento de volume:

$$\left[(\varepsilon_{TOTAL})(\rho C_p)_{gas} + (1 - \varepsilon_{TOTAL})(\rho C_p)_{solido} \right] (\Delta t) 2\pi r(\Delta r)(\Delta z)$$

onde r_v é a taxa de reação pseudo-homogênea por unidade de volume (sólido + fluido), ΔH é a mudança de entalpia para a reação. A quantidade ΔT representa a mudança de temperatura que ocorre dentro do elemento de volume no tempo Δt .

Dividindo-se os termos por $2\pi r(\Delta r)(\Delta Z)(\Delta t)$ e rearranjando-se os termos, chega-se a:

$$\left[\varepsilon_{TOTAL}(\rho C_p)_{gas} + (1 - \varepsilon_{TOTAL})(\rho C_p)_{solido} \right] r \frac{\Delta T}{\Delta t} = r \rho_B r_V (-\Delta H) +$$

$$\frac{\rho u_s C_p r (T - T_0)|_Z - \rho u_s C_p r (T - T_0)|_{Z+\Delta Z}}{\Delta Z} + \frac{\lambda_{er} r \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) |_{r+\Delta r} - \lambda_{er} r \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) |_r}{\Delta r} +$$

$$\frac{\lambda_{ez} r \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) |_{Z+\Delta Z} - \lambda_{ez} r \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) |_Z}{\Delta z}$$

e, no limite quando ΔZ , Δr e Δt tendem a zero, tem-se:

$$r \left[\varepsilon_{TOTAL}(\rho C_p)_{gas} + (1 - \varepsilon_{TOTAL})(\rho C_p)_{solido} \right] r \frac{\Delta T}{\Delta t} = r \rho_B r_V (-\Delta H) -$$

$$r \frac{\partial}{\partial z} (\rho u_s C_p T) + \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda_{er} r \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + r \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_{ez} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right]$$

Dividindo-se todos os termos por r , chega-se a expressão dinâmica do balanço de energia:

$$\left[(\varepsilon_{TOTAL})(\rho C_p)_{gas} + (1 - \varepsilon_{TOTAL})(\rho C_p)_{solido} \right] \frac{\partial T}{\partial t} =$$

$$\rho_B r_V (-\Delta H) - \frac{\partial(\rho u_s C_p T)}{\partial z} + \lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

O fenômeno de transferência de calor é muito complexo. Por esta razão, projetos de reator consideram conveniente usar condutividades térmicas efetivas (λ_{er}), que compreendem todas as contribuições para o transporte de energia térmica exceto convecção por "plug-flow". Esse coeficiente de transporte é empregado em modelos pseudo-homogêneos de reatores de leito fixo que consideram o reator como um corpo homogêneo através do qual calor é transferido por condução.

A condutividade térmica efetiva radial, geralmente depende da posição radial, mas este efeito é quase sempre negligenciado.

Como o transporte de energia na direção do escoamento por fluxo convectivo é normalmente muito maior que a condutividade térmica efetiva, o termo de dispersão axial é normalmente desprezado. Ele é significativo apenas em leitos muito curtos a baixas velocidades, como já discutido no Capítulo II.

Assim as equações do modelo são as que seguem:

- Balanço de Massa para o Etanol

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{er} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\partial(u_s C)}{\partial z} - \rho_B r_w \quad (\text{III.1})$$

- Balanço de Energia no leito

$$\left[\varepsilon_t (\rho C_p)_{gas} + (1 - \varepsilon_t) (\rho C_p)_{sol} \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_B (-\Delta H) r_w - \frac{\partial (u_s \rho_g C_{p_g} T)}{\partial z} \quad (III.2)$$

- Balanço Térmico Global do Fluido Refrigerante

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{UA^*}{\rho_R C_{p_R} V_R} (T_{NTR} - T_R) - \frac{W_R L}{V_R \rho_R} \frac{\partial T_R}{\partial z} \quad (III.3)$$

onde:

T_{NTR} é a temperatura da superfície interna do filme do lado gás

$A^* = \pi(Dt + 2 \times espessura)L$, definindo a área de transferência de calor entre o gás e o fluido refrigerante e,

$$V_R = \frac{\pi [Dc^2 - (Dt + 2 \times espessura)^2] L}{4} , \text{ sendo o volume do reator bitubular por}$$

onde escoo o fluido refrigerante,

As seguintes condições de contorno são aplicáveis:

$$\text{iniciais: } t = 0 \quad z = 0 \quad \text{para qualquer } r \quad \begin{matrix} C = C_0 \\ T = T_0 \end{matrix}$$

$$\text{simetria: } r = 0 \quad \text{para qualquer } z \text{ e } t \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

$$\text{fronteira: } r = \frac{D_t}{2} \quad \text{para qualquer } z \text{ e } t \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_{wi}}{\lambda_{er}}(T - T_w)$$

$$\text{estado estacionário: } t = 0 \quad \text{para qualquer } z \text{ e } r \quad C(r, z) = C(r, z)_{\text{estacionario}}$$

$$T(r, z) = T(r, z)_{\text{estacionario}}$$

A queda de pressão é dada pela equação de Ergun (1952) e pode ser escrita como:

$$\left[\frac{(P_0 - P_1)\rho_g}{G_M^2} \right] \left(\frac{D_p}{L} \right) \left[\frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)} \right] = \frac{150(1 - \varepsilon)\mu_g}{D_p G_M} + 1,75$$

ou ainda pode ser escrita na forma diferencial (Hill, 1977):

$$\frac{dP}{dz} = \left(\frac{1}{c_1} \right) \left(-\frac{G_M^2}{\rho_g} \right) \frac{1}{D_p} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \left[\frac{150(1 - \varepsilon)\mu_g}{D_p G_M} + 1,75 \right] \quad (\text{III.4})$$

onde $c_1 = 1,0131 \times 3,6^2 \times 10^{11}$ que é o fator para acertar a pressão em **ata** com as unidades empregadas: ρ_g (Kg / m³), G_M (Kg / (hm²)), D_p (m), L (m), μ_g (Kg / (mh)) e P_0 (ata).

Para o estado estacionário, $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T_R}{\partial t} = 0$ e as equações do modelo são as que

seguem:

- Balanço de massa para o etanol:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{D_{er}}{u_s} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\rho_B r_w}{u_s} \quad (\text{III.5})$$

- Balanço de energia no leito:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\lambda_{er}}{u_s \rho_g C p_g} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\rho_B (-\Delta H) r_w}{u_s \rho_g C p_g} \quad (\text{III.6})$$

- Balanço Térmico do Fluido Refrigerante

$$\frac{dQ}{dz} = U\pi(Dt + 2 \times \text{espessura})(T_{NTR} - T_R) \quad (\text{III.7})$$

Com as condições de contorno:

- iniciais: $z = 0$ para qualquer r

$$\begin{aligned} C &= C_0 \\ T &= T_0 \\ Q &= 0 \end{aligned}$$

- simetria: $r = 0$ para qualquer z

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial r} = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

- fronteira: $r = \frac{Dt}{2}$ para qualquer z

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial r} = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_{wi}}{\lambda_{er}} (T - T_w)$$

Considerou-se que o calor específico mássico do gás e a massa específica do gás são constantes ao longo do comprimento do reator. Também, é assumido que a velocidade do fluido, u_s , é constante ao longo do comprimento do reator, e por isso, esta variável aparece fora da derivada. Isto não é aconselhável em casos onde há mudança na densidade do fluido na reação em fase gasosa ou quando há uma variação no número de moles da reação, ou ainda uma mudança na temperatura ou pressão do fluido. Considerar a variação destas variáveis dificultaria a resolução numérica do problema e, portanto, optou-se por adotar as hipóteses de invariância dessas variáveis em um comprimento, feitas por Froment & Bischoff (1990). A velocidade e o calor específico são atualizados no comprimento seguinte, o que pode conduzir a bons resultados se um refinamento adequado em termos de subdivisão axial do reator for utilizado. Desta maneira o efeito da variação das propriedades físicas e da velocidade do fluido e seu impacto sobre os parâmetros de transferência de calor e massa são considerados sem haver incoerências no uso dos parâmetros do modelo obtidos por correlações.

III.3 TÉCNICA DE SOLUÇÃO

Para a solução das equações acima descritas, foi proposto o método das linhas (Maciel Filho, 1989), que é uma combinação do método da colocação ortogonal (Villadsen & Michelsen,

1978) na direção radial com o método de Runge-Kutta de quarta ordem para a direção axial. Este método vai reduzir um sistema de equações diferenciais parciais de segunda ordem com duas variáveis independentes em um sistema de equações diferenciais ordinárias, pela substituição de cada uma das diferenciais parciais por um conjunto de tantas equações diferenciais ordinárias quantas forem os pontos de colocação estabelecidos.

O método da colocação ortogonal é um método dos resíduos ponderados para aproximação polinomial de funções incógnitas. O método se baseia em estabelecer resíduos nulos em pontos bem determinados, que neste caso, serão as raízes dos polinômios de Jacobi (Domingues, 1991a), na dimensão espacial onde as grandezas são aproximadas por colocação.

Para se tornar possível a aplicação do método desenvolvido por Villadsen & Michelsen (1978), foi necessário adimensionalizar algumas variáveis, tais como a coordenada radial, axial, e ainda, a temperatura e concentração do etanol, a pressão e a temperatura do fluido refrigerante. Além disso, ainda foi necessário transformar a variável radial "r" em variável quadrática radial "u". Esta metodologia foi adotada no intuito de se eliminar uma indeterminação do tipo "zero sobre zero", que ocorreria em alguns termos do balanço quando $r = 0$.

Partindo das equações do modelo estacionário (equações III.5, III.6 e III.7), agrupando as variáveis e reescrevendo as equações, tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = a_{1_{EST}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - a_{2_{EST}} r_W \quad (III.8)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = a_{3_{EST}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + a_{4_{EST}} r_W \quad (III.9)$$

$$\frac{\partial T_R}{\partial z} = a_{5_{EST}} (T_{NTR} - T_R) \quad (III.10)$$

Com as condições de contorno:

$$\begin{array}{lll} \text{iniciais:} & z = 0 & \forall r \\ & & C = C_0 \\ & & T = T_0 \\ & & Q = 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \text{simetria:} & r = 0 & \forall z \\ & & \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \\ & & \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \text{fronteira:} & r = R_t & \forall z \\ & & \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \\ & & \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_{W_t}}{\lambda_{er}} (T_{NTR} - T_W) \end{array}$$

onde:

$$a_{1_{EST}} = \frac{D_{er}}{u_s}$$

$$a_{2_{EST}} = \frac{\rho_B}{u_s}$$

$$a_{3_{EST}} = \frac{\lambda_{er}}{u_s \rho_g C p_g}$$

$$a_{4_{EST}} = \frac{(-\Delta H_R) \rho_B}{u_s \rho_g C p_g}$$

$$a_{5_{EST}} = \frac{\pi U (Dt + 2 \times \text{espessura})}{W_R C p_R}$$

$$a_{\phi_{EST}} = \frac{\alpha_{Wi}}{\lambda_{er}}$$

Considerando-se as seguintes grandezas adimensionais:

$$G = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

$$\theta_z = \frac{T}{T_0}$$

$$\theta_R = \frac{T_R}{T_0}$$

$$x = \frac{r}{R_1}$$

$$z_{ad} = \frac{z}{L}$$

$$P_{ad} = \frac{P}{P_0}$$

e depois de adimensionalizar as equações do modelo, agrupar novamente as variáveis e fazer a mudança de variável da dimensão radial $u = r^2$, obtém-se o seguinte conjunto de equações:

- Balanço de massa para o etanol

$$\frac{\partial G}{\partial z_{ad}} = 4 \times b_{1_{EST}} \left(\frac{\partial G}{\partial u} + u \frac{\partial^2 G}{\partial u^2} \right) - b_{2_{EST}} r_W \quad (\text{III.11})$$

- Balanço de energia

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial z_{ad}} = 4 \times b_{3EST} \left(\frac{\partial \theta_g}{\partial u} + u \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial u^2} \right) + b_{4EST} r_w \quad (\text{III.12})$$

- Balanço de energia do fluido refrigerante

$$\frac{dQ}{dz_{ad}} = b_{5EST} (\theta_{NTR} - \theta_w) \quad (\text{III.13})$$

- Queda de pressão

$$\frac{dP_{ad}}{dz_{ad}} = b_{7EST} \quad (\text{III.14})$$

com as novas condições de contorno:

$$z_{ad} = 0 \quad \begin{aligned} G &= 0 \\ \theta_g &= 1 \end{aligned}$$

$$u = 0 \quad \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial u} \\ \frac{\partial \theta_g}{\partial u} \end{aligned} \quad \text{são finitos}$$

$$u = 1 \quad \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial u} &= 0 \\ \frac{\partial \theta_g}{\partial u} &= -\frac{b_{6EST}}{2} (\theta_g - \theta_w) \end{aligned}$$

onde :

$$b_{1_{EST}} = \frac{a_{1_{EST}} L}{Rt^2} = 4 \frac{D_{er} L}{u_s D_t^2}$$

$$b_{2_{EST}} = \frac{a_{2_{EST}} L}{C_0} = \frac{\rho_B L}{u_s C_0}$$

$$b_{3_{EST}} = \frac{a_{3_{EST}} L}{Rt^2} = 4 \frac{\lambda_{er} L}{D_t^2 u_s \rho_g C p_g}$$

$$b_{4_{EST}} = \frac{a_{4_{EST}} L}{T_0} = \frac{(-\Delta H_R) \rho_B L}{T_0 u_s \rho_g C p_g}$$

$$b_{5_{EST}} = a_{5_{EST}} L = \mu \times U \times L \times (Dt + 2 \times \text{espessura}) \times T_0$$

$$b_{6_{EST}} = a_{6_{EST}} Rt = \frac{\alpha_{W_i} D_t}{2 \times \lambda_{er}}$$

$$b_{7_{EST}} = \left(\frac{1}{c_1} \right) \left(-\frac{G_M^2}{\rho_g} \right) \frac{1}{D_P} \frac{(1 - \varepsilon^3)}{\varepsilon^3} \left[\frac{150(1 - \varepsilon) \mu_g}{D_P G_M} + 1.75 \right]$$

$$c_1 = 1.0131 * 3.6^2 * 10^{11}$$

As equações III.11, III.12, III.13 e III.14 deverão ser integradas pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Para tanto, é necessário conhecer o valor das derivadas primeiras e segunda na direção radial. O método da colocação ortogonal diz que a discretização da dimensão quadrática radial u em NTR pontos de colocação consiste em substituir as derivadas parciais em relação a u da concentração e da temperatura pelo produto de uma matriz de discretização por um vetor que contém os valores que a variável derivada assume em cada ponto de colocação.

Ou seja:

$$\left(\frac{dG}{du}\right)_j = \sum_{i=1}^{NTR} A_{ji} G_i$$

$$\left(\frac{d^2G}{du^2}\right)_j = \sum_{i=1}^{NTR} B_{ji} G_i$$

Aplicando-se estas substituições nas equações III.11 e III.12, obtém-se:

- $j = 1$ (eixo do reator, $u = 0$)

$$\frac{dG_1}{dz_{ad}} = 4 \times b_{11_{EST}} \sum_{i=1}^{NTR} (A_{1i} G_i) - b_{21_{EST}} r_{W1}$$

$$\frac{d\theta_{g1}}{dz_{ad}} = 4 \times b_{31_{EST}} \sum_{i=1}^{NTR} (A_{1i} \theta_{gi}) + b_{41_{EST}} r_{W1}$$

- $j = 2, \dots, NTR - 1$ (pontos internos de colocação)

$$\frac{dG_j}{dz_{ad}} = 4 \times b_{1j_{EST}} \left[\sum_{i=1}^{NTR} (A_{ji} G_i) + u_j \sum_{i=1}^{NTR} (B_{ji} G_i) \right] - b_{2j_{EST}} r_{Wj}$$

$$\frac{d\theta_{gj}}{dz_{ad}} = 4 \times b_{3j_{EST}} \left[\sum_{i=1}^{NTR} (A_{ji} \theta_{gi}) + u_j \sum_{i=1}^{NTR} (B_{ji} \theta_{gi}) \right] + b_{4j_{EST}} r_{Wj}$$

- $j = NTR$ (extremidade do tubo, $u = 1$)

$$\frac{dG_{NTR}}{dz_{ad}} = 4 \times b_{1,NTR_{EST}} \left[\sum_{i=1}^{NTR} (B_{NTR,i} G_i) \right] - b_{2,NTR_{EST}} r_{W,NTR}$$

$$\frac{d\theta_{g,NTR}}{dz_{ad}} = 4 \times b_{3,NTR_{EST}} \left[\left(-\frac{b_{6_{EST}}}{2} \right) (\theta_{g,NTR} - \theta_W) + \sum_{i=1}^{NTR} (B_{NTR,i} \theta_{g,i}) \right] + b_{4,NTR_{EST}} r_{W,NTR}$$

- qualquer j :

$$\frac{dQ}{dz_{ad}} = b_{5_{EST}} (\theta_{g,NTR} - \theta_W)$$

$$\frac{dP_{ad}}{dz_{ad}} = b_{7_{EST}}$$

Sabendo-se inicialmente os valores da temperatura e da concentração (dados nas condições iniciais), pode-se avaliar todos os $b_{i,EST}$. Há de se salientar, entretanto, que os dois parâmetros de dispersão (λ_{er} e D_{er}) são constantes ao longo da dimensão radial e portanto necessitam que seus cálculos sejam avaliados através de propriedades médias representativas na seção transversal (Domingues, 1992).

Considerando-se A como uma grandeza qualquer definida e contínua numa superfície S , o cálculo da média A_{med} em S pode ser feito por:

$$A_{med} = \frac{1}{S} \int_0^S A dS \quad (III.15)$$

Considerando para uma superfície circular, $A = A(r)$, pode-se escrever:

$$A_{med} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R A 2\pi r dr$$

Fazendo agora $x = \frac{r}{R}$:

$$A_{med} = \int_0^1 A d(x^2)$$

Neste caso, para o cálculo das equações diferenciais adimensionalizadas utilizou-se de uma variável adimensional radial quadrática u e $u = x^2$. Assim:

$$A_{med} = \int_0^1 A du \tag{III.16}$$

No entanto, nesses cálculos não se dispõe da função contínua da variável $A(u)$ e sim dos valores da função em cada ponto de colocação, ou seja, numa coordenada “ u_j ” bem definida. Assim para obter a integral (Adu) foi utilizado o método da quadratura, neste caso a quadratura de Gauss-Jacobi (Villadsen & Michelsen, 1978).

A quadratura de Gauss-Jacobi diz que:

$$\int_0^1 u^\alpha (1-u)^\beta A(u) du = \sum_{i=1}^{NT} A(u_i) w_i \tag{III.17}$$

onde w_i são os pesos Gaussianos de quadratura e valem:

$$w_i = \int_0^1 L_i(u) u^\beta (1-u)^\alpha du$$

L_i são os polinômios de interpoladores de Lagrange e definidos por:

$$L_i = \frac{p_{NT+1}(u)}{(u-u_i)p'_{NT+1}(u_i)}$$

p_{NT+1} é um polinômio de Jacobi com coeficiente principal unitário (polinômio nodal) e u_i são as NT raízes do polinômio $p_{NT}(u)$ de grau NT definidos por:

$$\int_0^1 u^\alpha (1-u)^\beta u^j p_{NT}(u) du = 0 \quad j = 1, \dots, NT - 1$$

Para $\alpha = \beta = 0$, tem-se:

$$A_{med} = \sum_{i=1}^{NT} A_i w_i \quad (\text{III.18})$$

Depois de calculados os parâmetros efetivos de dispersão, pode-se avaliar todos os $b_{i,EST}$. Porém, há ainda a necessidade de se calcular r_w .

Como já mostrado no capítulo II, a equação da taxa foi desenvolvida em termos das pressões parciais:

$$r_w = \frac{2k_1 k_2 P_{O_2} P_{et}}{K_3 k_1 P_{et} P_{ac} + k_1 P_{et} + 2k_2 P_{O_2} + K_3 k_4 P_{ac} P_{ag}} \quad (\text{III.19})$$

As pressões por outro lado são calculadas em função da conversão fracional X do reagente limite, que neste caso é o etanol (Apêndice I).

No entanto, as nossas equações diferenciais calculam a variável G (concentração adimensional de etanol) e portanto, há a necessidade de se converter a variável G para X e vice-versa. Esta dedução está contida no apêndice II e leva às seguintes equações:

$$G = 1 - \frac{(P/P_0)(T_0/T)(1-X)}{1 + X \frac{y_{et0}}{2}} \quad (\text{III.20})$$

ou

$$X = \frac{G - 1 + (P/P_0)(T_0/T)}{(P/P_0)(T_0/T) + (1-G) \frac{y_{et0}}{2}} \quad (\text{III.21})$$

Depois de todas as variáveis calculadas, aplicou-se o método de Runge-Kutta para a obtenção dos valores das temperaturas e concentrações em cada ponto de colocação. Neste caso, utilizou-se de cinco pontos de colocação na direção radial. A cada mudança de concentração e temperatura, é necessário recalcular os valores dos $b_{i,EST}$ e r_w , que por sua vez dependem de novos cálculos das propriedades físicas de substância pura e de mistura.

O caso estacionário foi utilizado para se estudar o comportamento do reator, de modo a determinar um caso-base satisfatório para os estudos dinâmicos do reator, que serão realizados no próximo capítulo.

O comportamento axial e radial da temperatura e concentração, assim como a evolução axial da temperatura do fluido refrigerante e da pressão será apresentado em um conjunto de gráficos para o caso-base. Em seguida, será feito um estudo de sensibilidade do reator, analisando-se as consequências da alteração de parâmetros de operação e projeto.

A representação do reator por somente um tubo é adequada para reatores multitubulares de fluxo paralelo operando a altas vazões de fluido refrigerante. Também serve como uma importante ferramenta de análise inicial para outros projetos de reatores multitubulares com relação ao tipo de escoamento do fluido refrigerante.

III.4 ANÁLISE DO ESTADO ESTACIONÁRIO

Os parâmetros de projeto e de operação do reator foram fixados de modo a explorar o potencial do catalisador em obter altas conversões. Desta maneira, estabeleceu-se que 90% seria o valor mínimo aceitável para a conversão, assim como 246 °C seria o valor máximo permitido para a temperatura para evitar a formação de produtos indesejáveis e a redução da vida útil do catalisador. Para se atingir este nível de conversão, um reator de até seis metros de comprimento poderia ser aceitável, embora não tenha sido necessário (Domingues, 1992). Impôs-se que as temperaturas de alimentação do fluido refrigerante e do gás eram idênticas, porém o “software” desenvolvido neste trabalho não sofre desta restrição. Com base nessas premissas, pôde-se definir um conjunto de dados de operação e de projeto que respeitasse as condições impostas aqui neste trabalho. A tabela III.I mostra este conjunto de dados que compõe o caso-base.

Temperatura de entrada do gás	TG0 (°C)	190
Temperatura do fluido refrigerante	TFR (°C)	190
Relação molar ar/etanol	R _m	15,0
Velocidade mássica do fluido refrigerante	WMR (Kg/h)	5,0
Vazão do gás reagente	GM0 (Kg/m ² h)	4000
Pressão	P (atm)	1,0
Diâmetro do tubo	Dt (m)	0,017272
Diâmetro da carcaça	Dc (m)	0,0198628
Diâmetro da partícula	Dp (m)	0,0020
Comprimento do reator	L (m)	1,0
Porosidade do leito	ε	0,40

TABELA III.1 - Valores do Caso - Base

O diâmetro das partículas que compõe o leito catalítico foi considerado como sendo aproximadamente dez vezes menor que o diâmetro do reator (ou seja $D_p = 0.0020$ m), que é a razão indicada pela literatura (Maciel Filho, 1989).

A utilização de grandes diâmetros internos do tubo causaram inconsistências no reator associadas com limitações na transferência de calor, o mesmo acontecendo com altas temperaturas de alimentação do fluido refrigerante e com a utilização de altos teores de etanol (R baixo). Em todos esses casos, a temperatura do gás atingia valores superiores a 246 °C e a conversão alcançava valores muito altos logo no início do reator.

A necessidade em se obter altos valores de conversão, sem ultrapassar o limite de 246 °C, exigiu o uso de uma vazão baixa de refrigerante, possibilitando, assim, que sua temperatura atingisse valores mais altos, e conseqüentemente, que mais reação ocorresse.

Foi ainda necessário maximizar a transferência de calor entre os gases, diminuindo, portanto, a seção transversal de passagem do fluido refrigerante.

As figuras III.1 a III.4 são resultantes dos dados mostrados na tabela III.1. As figuras foram graficadas com valores adimensionais tanto no eixo da abscissa como no da ordenada. Portanto, para obter os valores reais das variáveis, basta multiplicar o valor encontrado nos eixos por aqueles da tabela III.1:

L_0 , para obter o comprimento do reator em metros

T_0 , para obter o valor da temperatura do gás em °C

T_{R0} , para obter a temperatura do fluido refrigerante em °C

P_0 , para obter a pressão do gás em atm

Para obter a concentração do acetaldeído, em Kmol/m^3 é necessário fazer:

$C = C_0 - C_0 G$, onde G é a ordenada do gráfico de concentração.

A figura III.1 descreve os perfis axiais de temperatura no eixo, na parede do reator e também a temperatura média radial.

Devido a alta exotermicidade da reação química, a temperatura sofreu um aumento súbito no início do reator, e em seguida se estabilizou em temperaturas mais baixas. O limite máximo imposto de $246\text{ }^{\circ}\text{C}$ no entanto, não foi ultrapassado. Temperaturas acima deste valor poderiam ser responsáveis por uma rápida desativação ou mesmo uma deterioração do catalisador. A temperatura máxima atingida no centro do reator foi de $T_{\text{MAX}} = 236\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ocorreu na posição $z = 0.155\text{ m}$ de reator.

Percebeu-se, ainda, uma diferença grande ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) entre os picos de temperatura medidos na parede ($T_{\text{MAX}} = 216\text{ }^{\circ}\text{C}$) e no eixo do reator ($T_{\text{MAX}} = 236\text{ }^{\circ}\text{C}$), e a diferença existente ($11\text{ }^{\circ}\text{C}$) entre os picos de temperatura do eixo ($T_{\text{MAX}} = 236\text{ }^{\circ}\text{C}$) e da média radial ($T_{\text{MAX}} = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este fato impossibilita o uso de um modelo unidimensional, que não seria capaz de prever a evolução pontual da temperatura, não garantindo assim a respeitabilidade do seu limite em todos os pontos do reator, e ainda, colocando em risco a estabilidade e segurança da operação.

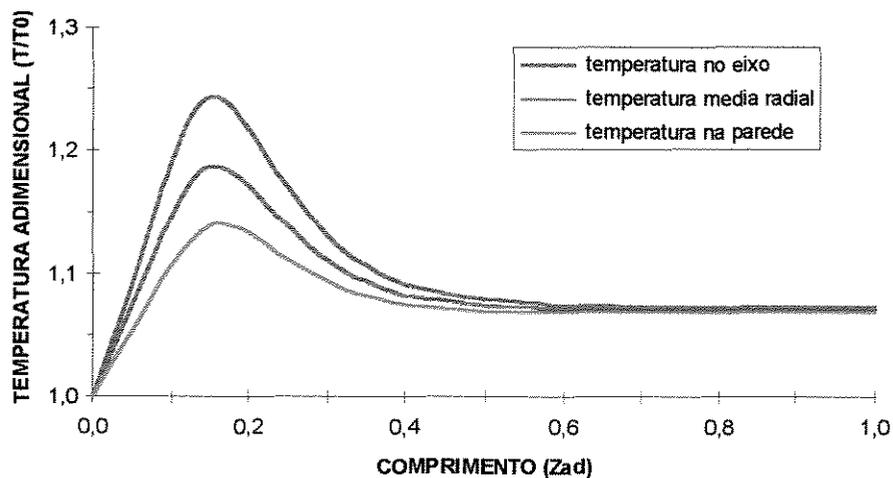


Figura III.1 - Perfil axial da temperatura
(caso base)

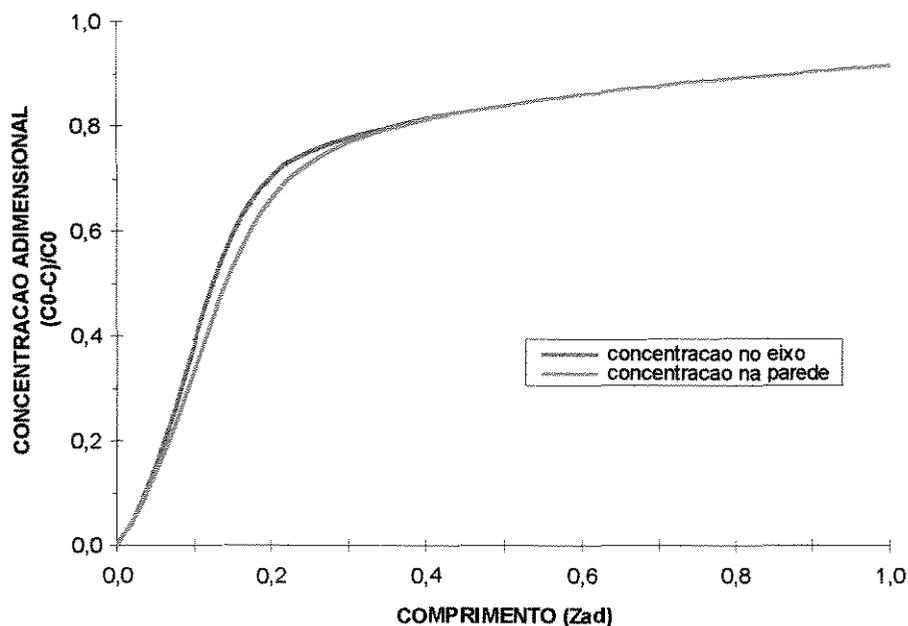


Figura III.2 - Perfil axial da concentração
(caso base)

A figura III.2 mostra o perfil axial de concentração no eixo e na parede do leito catalítico. A maior parte da reação se deu antes da metade do reator, e um metro de leito catalítico foi suficiente para que a conversão atingisse os valores desejados. Notou-se uma diferença entre os perfis no eixo e na parede, e o gradiente axial máximo coincide com o gradiente axial máximo da temperatura. Após esta região, observou-se a aproximação das duas curvas (manifestação da dispersão radial), e ao final do leito, obteve-se um gás com igualdade de condições ao longo das posições radiais.

A evolução axial da temperatura do fluido refrigerante é dada no figura III.3. A figura mostra que a transferência de calor se dá praticamente na primeira metade do reator, região onde o gás reagente atinge altas temperaturas. Em seguida, com a estabilização da temperatura do gás à temperaturas próximas a 200 °C, a temperatura do fluido refrigerante também estabiliza em valores próximos a este, caracterizando um equilíbrio térmico entre as duas fases.

O perfil de pressão ao longo do reator é mostrado no gráfico III.4. Percebe-se que a pressão sofre um decréscimo de até 20% do seu valor inicial.

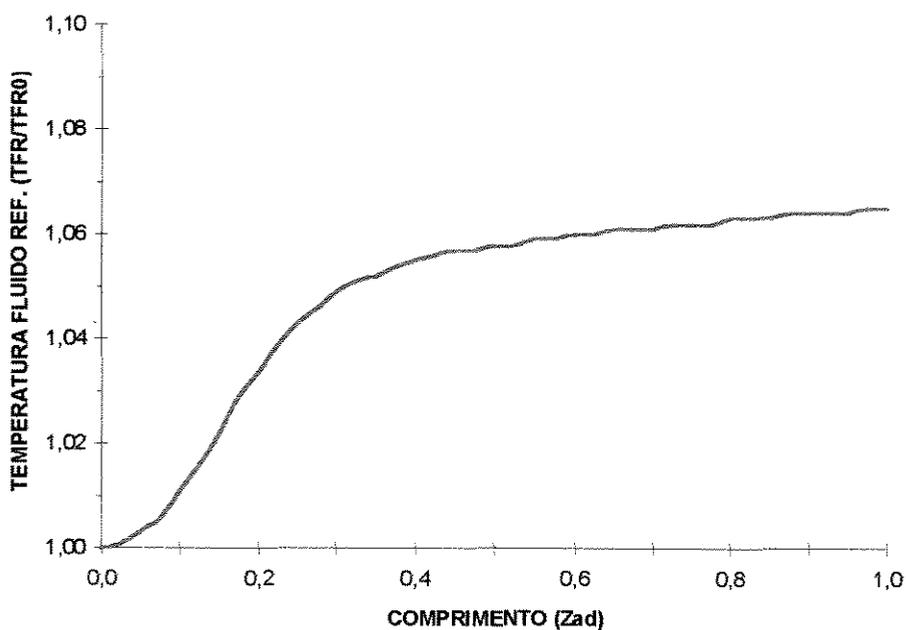


Figura III.3 - Perfil axial da temperatura do fluido refrigerante
(caso base)

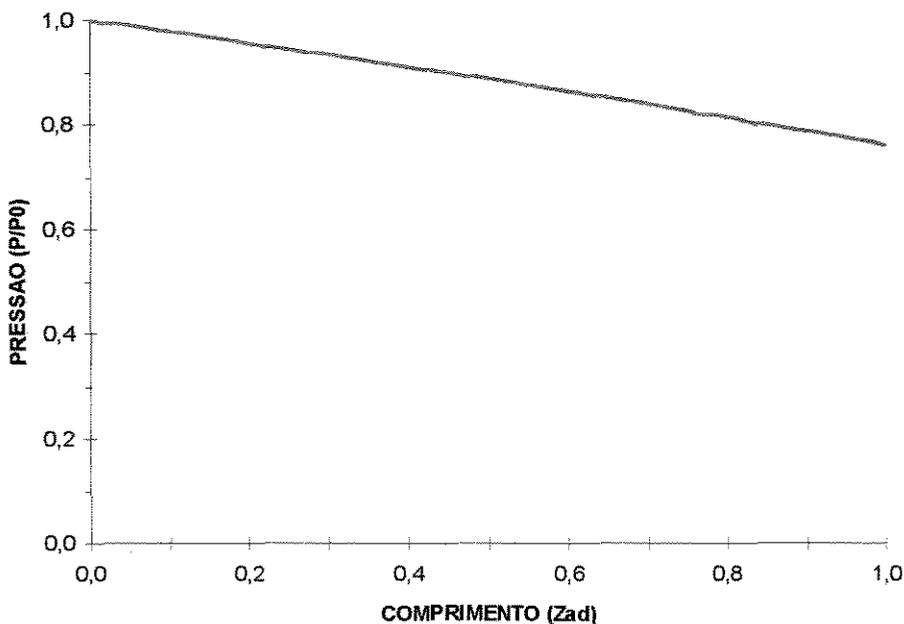


Figura III.4 - Perfil axial da pressão
(caso base)

III.5 SENSIBILIDADE

A inclusão da variação das propriedades físicas do gás, assim como da pressão do leito e da temperatura do fluido refrigerante, aumenta consideravelmente o tempo de execução do programa. Pensando nisso, foram feitas simulações nas quais se mantiveram constantes, variáveis como a condutividade térmica, os calores específicos molares, as viscosidades dinâmica tanto do gás como do fluido refrigerante e a entalpia da reação; a pressão do leito e a temperatura do fluido refrigerante. Todas essas variáveis foram computadas apenas nas condições de entrada de reator. A figura do perfil da temperatura é mostrado na figura III.5 e o perfil da concentração na figura III.6 para o primeiro caso (propriedades físicas constantes). Verificou-se, nestas condições, que a conversão final de etanol atingida foi de 85%, a temperatura máxima ocorreu em $z = 0,126$ m e seu valor foi de 220°C , o que significa uma temperatura 16°C menor quando comparado ao caso-base (figura III.1). Diante desse fato, pôde-se concluir que a não consideração da variação das propriedades físicas levaria a resultados enganosos, prejudicando portanto a qualidade das predições.

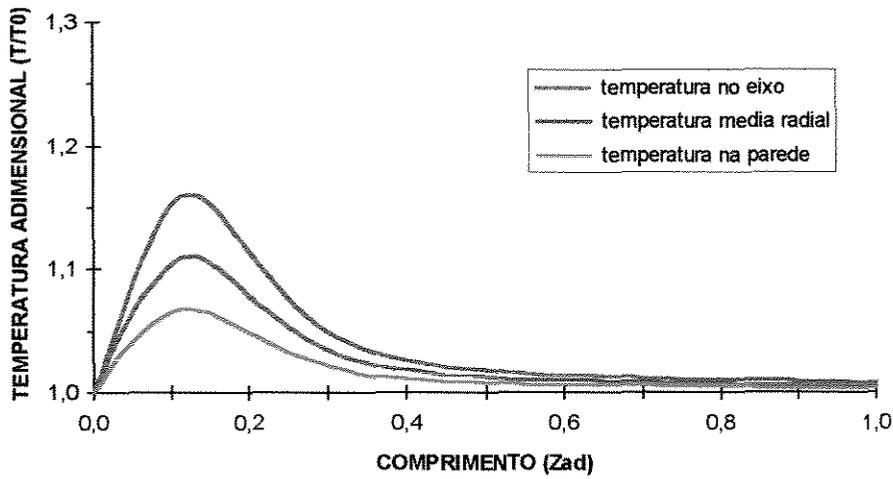


Figura III.5 - Influência das propriedades físicas no perfil axial da temperatura
(Propriedades físicas constantes)

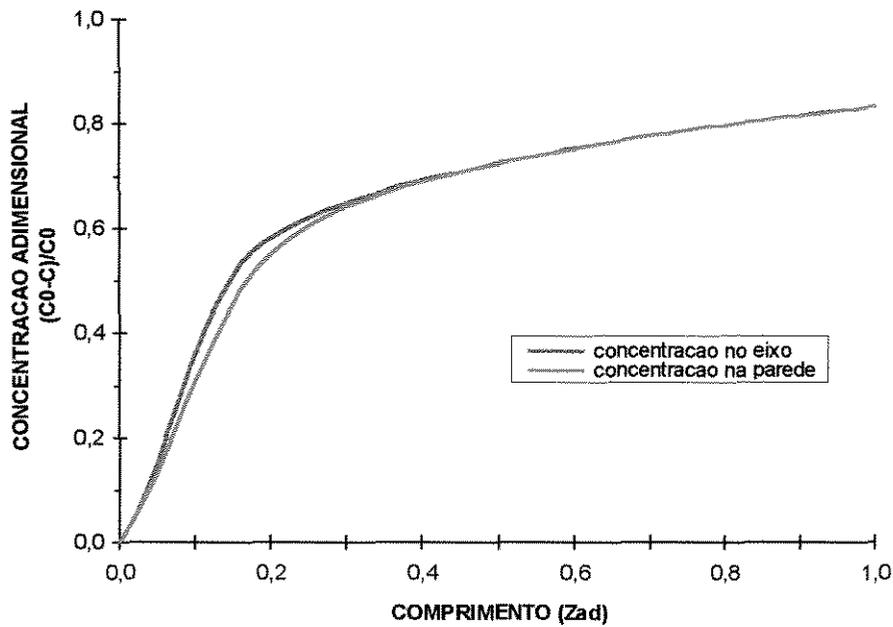
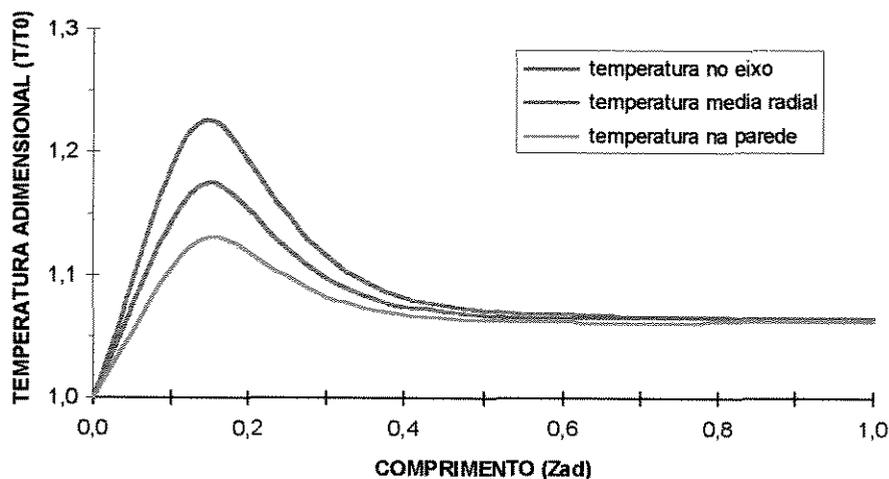


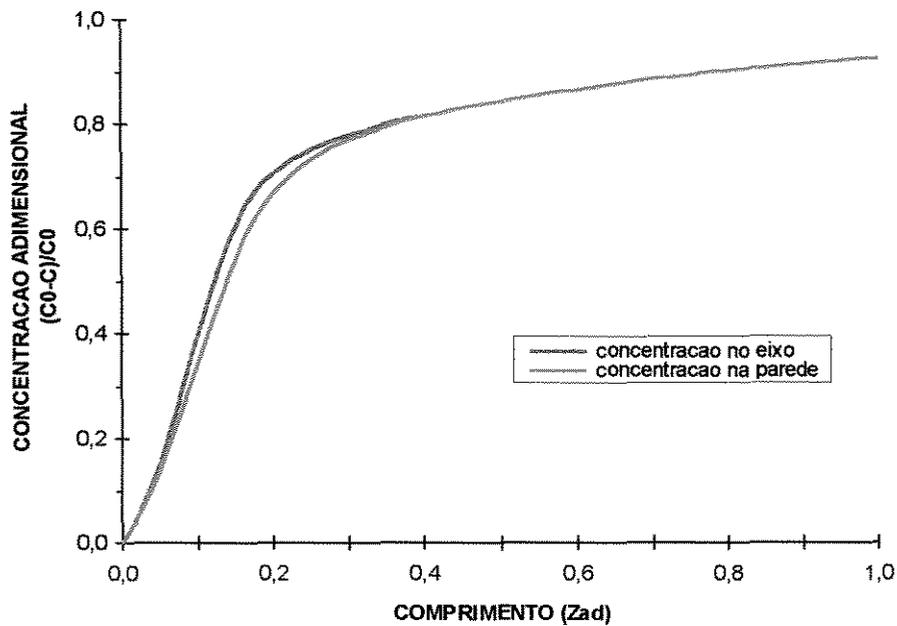
Figura III.6 - Influência das propriedades físicas no perfil axial da concentração
(Propriedades físicas constantes)

A velocidade do gás, sua massa específica e capacidade calorífica aparecem dentro da derivada nas equações que descrevem o modelo dinâmico (equações III.1 e III.2). No entanto, para o estado estacionário, considerou-se que estas variáveis não variavam ao longo do comprimento do reator, o que simplifica significativamente a resolução numérica das equações. Optou-se, portanto, por atualizar os valores dessas variáveis no comprimento seguinte da simulação. Os resultados são aqueles apresentados nas figuras III.1 a III.4.

As figuras III.7 e III.8 mostram os perfis de temperatura e concentração, respectivamente, para o caso no qual u_s, ρ_g, Cp_g foram considerados constantes ao longo de todo comprimento do reator. Percebe-se que os valores de temperatura ($T_{MAX} = 233 \text{ } ^\circ\text{C}$) são menores que aqueles obtidos no caso-base (figuras III.1), embora sejam maiores que aqueles obtidos no caso anterior, quando todas as propriedades físicas eram mantidas constantes. O perfil de concentração apresentado na figura III.8 atingiu um valor final de conversão maior que aquele obtido no caso-base (figura III.2). Apesar do perfil de temperatura não ser muito diferente daquele obtido no caso da figura III.1 (caso base), optou-se por considerar a sua variação, isto porque como já dito anteriormente, derivadas parciais dessas variáveis não foram consideradas no estado estacionário e isto já poderia estar acarretando um erro no modelo.



III.7 - Influência de u_s, ρ_g, Cp_g no perfil axial da temperatura
(u_s, ρ_g, Cp_g constantes)



III.8 - Influência de u_s, ρ_g, Cp_g no perfil axial da concentração
 (u_s, ρ_g, Cp_g constantes)

Nos dois casos subsequentes (pressão constante e temperatura do fluido refrigerante constante) percebeu-se os mesmos resultados, ou seja, a temperatura atingia valores menores que aqueles do caso-base. Quando a temperatura do fluido refrigerante foi mantida constante (figura III.9), o valor máximo atingido pela temperatura foi de 233 °C. Já no caso no qual a pressão foi mantida constante (figura III.10), o máximo valor atingido pela temperatura foi de 234 °C. Em ambos os casos, o valor máximo da temperatura não foi muito diferente daquele do caso base, entretanto no caso em que a temperatura do fluido refrigerante foi mantida constante, percebeu-se que no final do reator a temperatura do gás atingiu valores muito baixos, justamente pelo fato da temperatura do fluido refrigerante ser constante e igual a 190 °C. Além do mais é necessário conhecer o valor da pressão para poder avaliar as propriedades físicas e de transporte, o que é importante para melhorar a qualidade das predições.

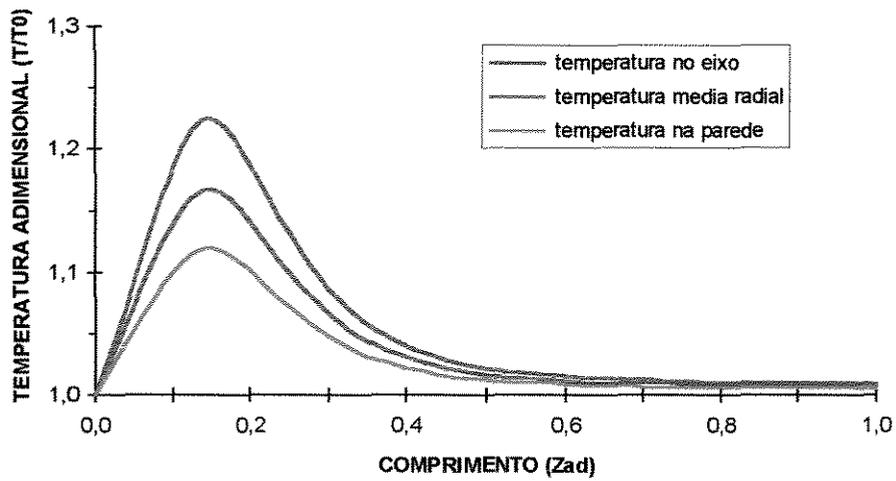


Figura III.9 - Influência da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da temperatura
(Temperatura do fluido refrigerante constante)

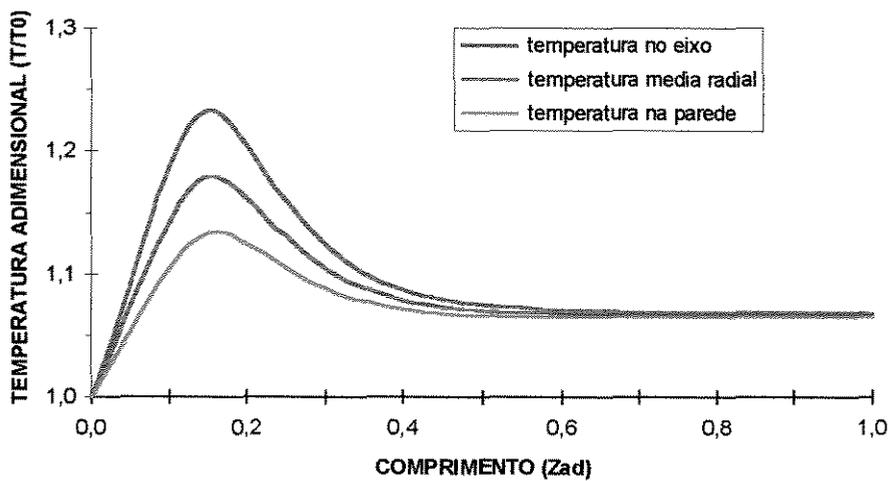


Figura III.10 - Influência da pressão no perfil axial da temperatura
(Pressão constante)

III.5.1 Dados de Projeto

Com o objetivo de se tomar conhecimento da influência das alterações das variáveis de projeto nos resultados do reator, essas variáveis foram modificadas uma a uma, como mostrado na tabela III.2 abaixo.

VARIAÇÃO	negativa	nula	positiva
Dt (m)	0,015545	0,017272	0,018992
Dc (m)	0,0181356	0,0198628	0,02159
Dp (m)	0,0018	0,0020	0,0022
L (m)	0,8	1,0	1,2
ϵ	0,38	0,40	0,42

TABELA III.2 - Variação das variáveis de projeto

Foram analisadas influências na conversão, temperatura máxima assim como na posição do ponto quente.

A variação do diâmetro do tubo teve uma influência significativa na temperatura máxima do reator (figura III.11). Uma diminuição de 10% ($D_t = 0.015545$ m) no diâmetro do tubo levou a um aumento de 10°C na temperatura máxima do reator e conseqüentemente um aumento de cerca de 2% na conversão. O ponto quente se deslocou em 5% em direção a saída do reator. Este fato era esperado já que diminuindo o diâmetro do tubo e mantendo constante a vazão do gás, a sua velocidade aumenta e portanto não há grande influência do fluido refrigerante na temperatura do gás. Isso faz com que o gás atinja altos valores de temperatura.

Neste caso, a temperatura atingiu o valor limite imposto anteriormente (246°C). Este limite de temperatura é dado pela equação da taxa que foi usada para simular este reator. Os casos em que a temperatura superou este valor limite foram considerados indesejáveis. Temperaturas acima de 246°C proporcionam a formação de formol e CO_2 como subprodutos; já acima de 256°C há a formação de substâncias pesadas que prejudicam rapidamente a atividade catalítica (Maciel Filho, 1985).

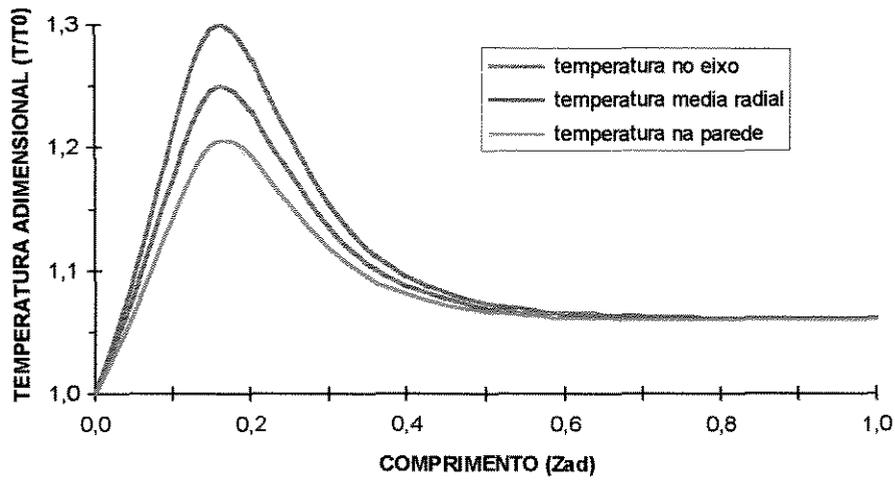


Figura III.11 - Influência da diminuição do diâmetro do tubo no perfil axial da temperatura
($Dt = 0,015545$ m)

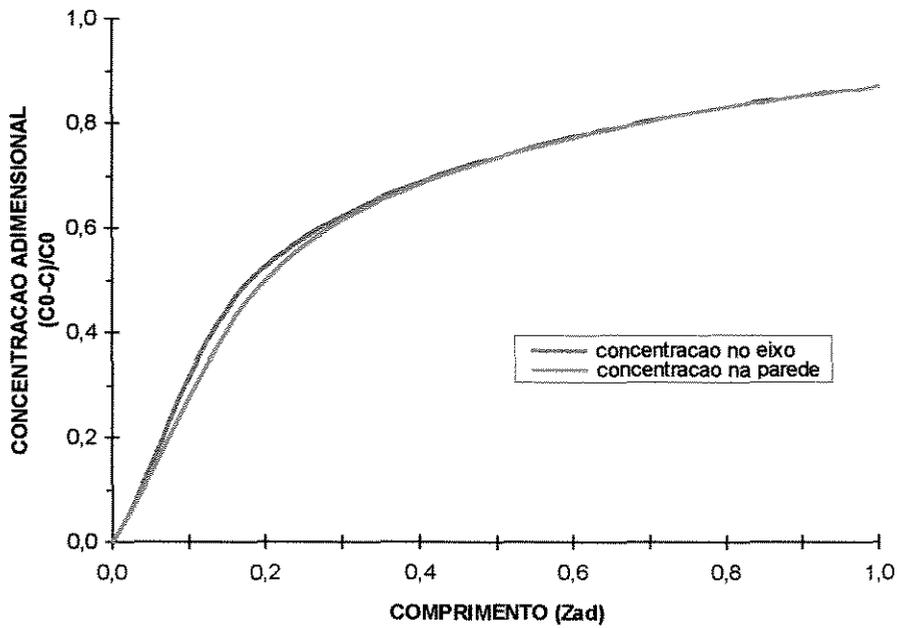


Figura III.12 - Influência da diminuição do diâmetro da carcaça no perfil de concentração
($Dc = 0,0181356$ m)

O diâmetro da carcaça também tem uma influência significativa nos perfis da temperatura e da concentração. Para o caso no qual o diâmetro da carcaça foi diminuído em cerca de 10%, percebeu-se uma queda nos valores da temperatura de até 10% (21 °C) ($T_{MAX} = 215$ °C), atribuindo uma diminuição na conversão final de etanol a acetaldeído (figura III.12). Neste caso, a área de passagem do fluido refrigerante ficou menor. Desta maneira a vazão do fluido refrigerante aumentou e, conseqüentemente, levou a uma diminuição da temperatura do gás. Com temperaturas mais baixas, a conversão do gás fica comprometida, já que a reação é exotérmica. Este caso também é considerado indesejável, tendo em vista a necessidade de se ter um reator de maior comprimento para se alcançar o mesmo nível de conversão do caso-base.

A variação do comprimento do leito em nada alterou o valor da temperatura máxima alcançado na simulação do caso-base e nem a sua posição, embora tenha sido notado um aumento da conversão de etanol, como já era de se esperar (figura III.13).

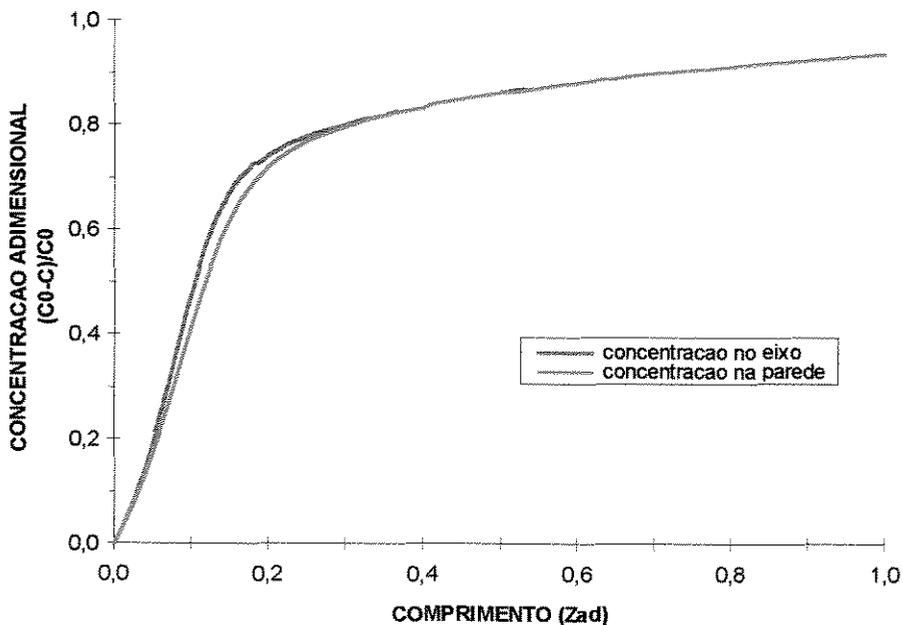


Figura III.13 - Influência do aumento do comprimento do leito no perfil de concentração
(L = 1,2 m)

Não se observou mudanças nos perfis de temperatura e concentração quando o diâmetro da partícula de catalisador foi alterado.

Quanto a porosidade do leito, esta tem uma influência pequena sobre os resultados da simulação, embora não significativa. Quando o leito está menos empacotado (ϵ 10% maior) a temperatura máxima aumenta cerca de 2 °C.

III.5.2 Dados de Operação

Neste caso, como no anterior, as variáveis foram alteradas uma a uma e seus efeitos sobre os resultados do reator foram analisados. As alterações seguem o estipulado na tabela III.3

PERTURBAÇÃO	negativa	nula	positiva
TG0 (°C)	180	190	200
TR0 (°C)	180	190	200
R _m	10,0	15,0	20,0
WMR (Kg/h)	4,0	5,0	6,0
GM0 (Kg/m ² h)	2000	4000	6000
P (atm)	0,8	1,0	1,2

TABELA III.3 - Variação das variáveis de operação

III.5.2.1 Fatores que influenciam a temperatura máxima do gás

Os fatores que mais influenciaram a temperatura máxima do gás foram o teor de etanol na mistura reagente (ar/etanol), a temperatura do fluido refrigerante e a temperatura de entrada do gás. Todos os parâmetros quando aumentados causaram um aumento na temperatura máxima.

Ao contrário dos casos anteriores, onde a temperatura do fluido refrigerante na entrada do reator era sempre a mesma que aquela da entrada do gás, aqui ela foi variada

independentemente do valor da temperatura do gás na entrada. Esta variável mostrou ter uma grande influência no valor da temperatura máxima do reator.

Um aumento de 33% no teor de etanol ($R_m = 10$) causou uma elevação de 26% no valor da temperatura máxima do reator ($T_{MAX} = 298 \text{ }^\circ\text{C}$). Isto significa que a temperatura ultrapassa o valor limite imposto pela equação da taxa da reação que é de $246 \text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamento não é desejado e pode ser visualizado no gráfico III.14. Este fenômeno tem fácil explicação. Como o etanol é o fator limitante da reação, a medida que se aumenta a sua quantidade, mais reação ocorrerá. Como a reação em questão é altamente exotérmica, quanto mais reação ocorre, mais calor é liberado pela reação provocando uma aceleração da reação.

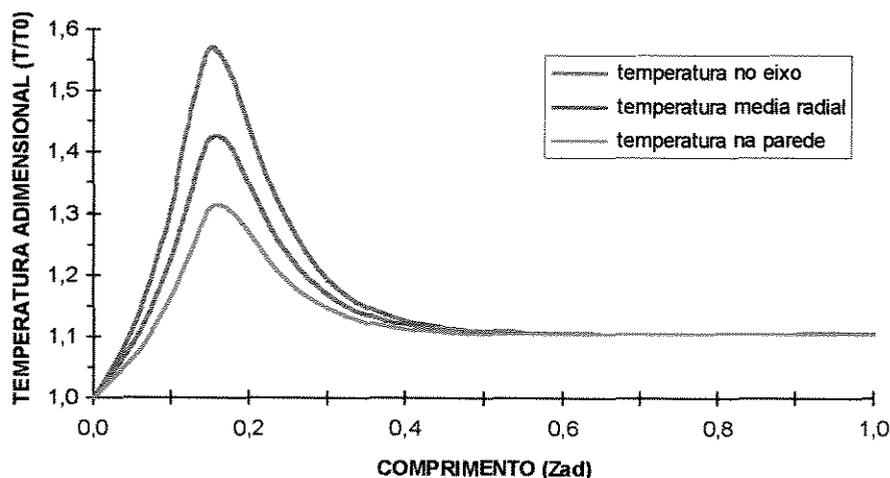


Figura III.14 - Influência do aumento do teor de etanol no perfil axial da temperatura ($R_m = 10$)

Casos extremos podem ainda ser vistos nos gráficos III.15 e III.16, que mostram os perfis de temperatura para variações positivas nas temperaturas de entrada do gás e do fluido refrigerante, respectivamente. Em ambos os casos, a temperatura ultrapassa o valor máximo

desejado, o que invalida não só a equação da taxa utilizada, como as correlações usadas para calcular C_p , ΔH , μ . Quando a temperatura do gás de entrada foi aumentada (figura III.15), notou-se um aumento na temperatura do reator, mas a temperatura ao final do reator apresentou valores menores que aqueles da entrada ($T/T_0 < 1$). Isto ocorreu pela diferença entre a temperatura do gás e do fluido refrigerante, sendo que esta última contribuiu para a redução da temperatura interna do reator. Neste caso, poder-se-ia ter utilizado um reator de até 0,3 m de comprimento, tendo em vista que a partir deste valor o gás passou a fornecer calor para o fluido refrigerante. Observe que neste caso, para obter a temperatura do gás na ordenada do gráfico, é necessário multiplicar este valor por $200\text{ }^\circ\text{C}$, que é o novo valor da temperatura de entrada do gás reagente.

Quando a temperatura de entrada do fluido refrigerante foi variada (figura III.16), notou-se um comportamento interessante. Neste caso, o perfil de temperatura na parede mostrou-se mais sensível que em outros pontos do reator. O fato da temperatura de entrada do fluido refrigerante ser maior que a temperatura de entrada do gás, resultou em um aumento do valor da temperatura do gás na parede do reator.

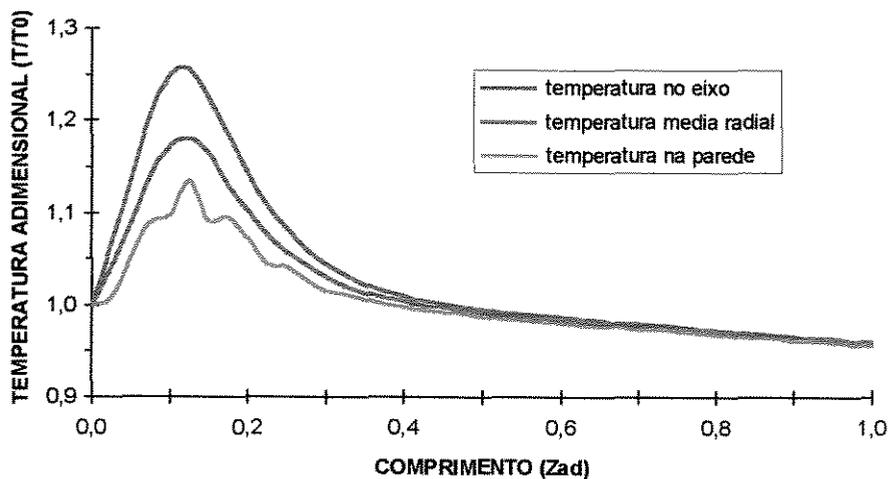


Figura III.15 - Influência do aumento da temperatura de entrada do gás no perfil axial da temperatura - ($T_{G0} = 200\text{ }^\circ\text{C}$)

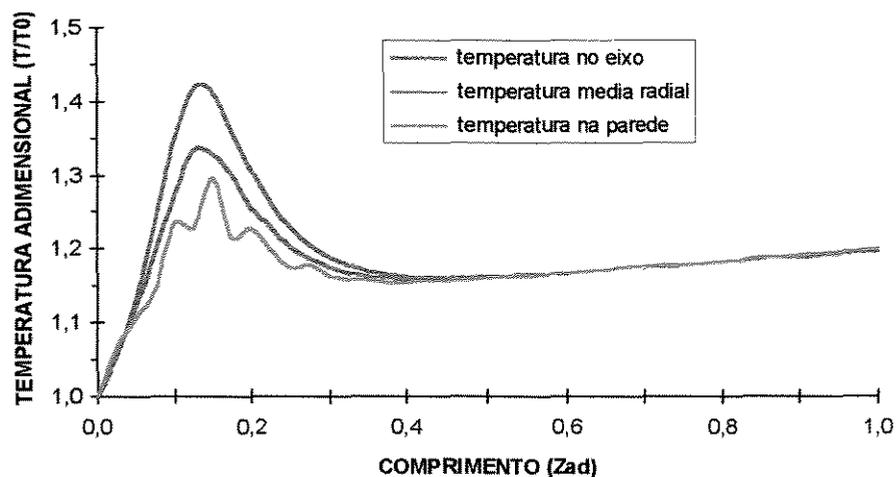


Figura III.16 - Influência do aumento da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da temperatura - (TFR = 200 °C)

Para o caso mostrado na figura III.17, na qual a temperatura de entrada do refrigerante passou a ser menor que a temperatura de entrada do gás, notou-se um comportamento contrário àqueles descritos anteriormente. Aqui a temperatura máxima diminuiu em cerca de 10% (20 °C) daquela do caso-base (figura III.1), mostrando a grande influência que o fluido refrigerante tem sobre o gás. Este comportamento, da mesma forma que nos casos anteriores, não é desejável, já que isto acarretaria em uma baixa produtividade de acetaldeído ao final do reator (figura III.18).

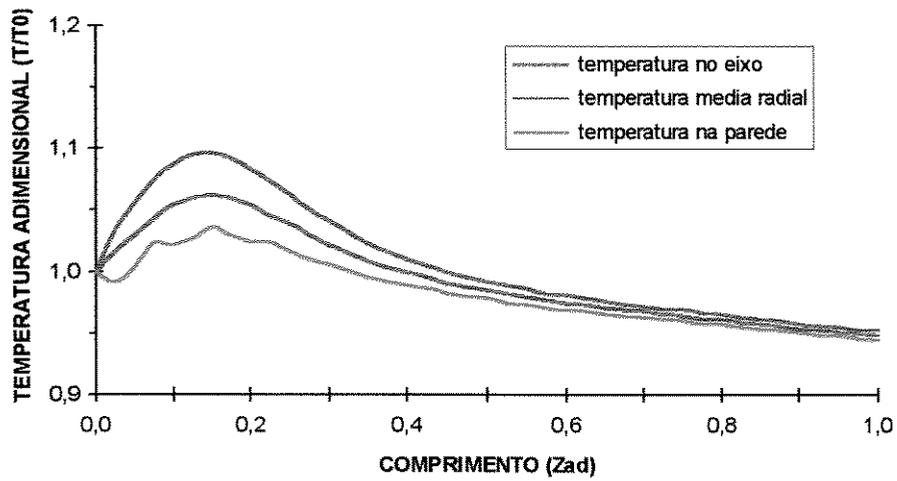


Figura III.17 - Influência da diminuição da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da temperatura - (TFR = 180 °C)

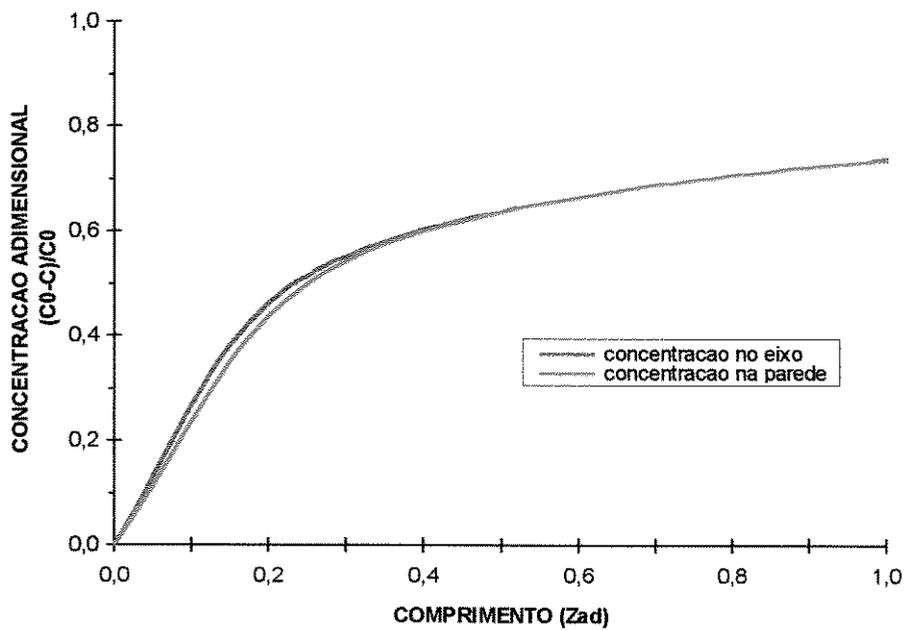


Figura III.18 - Influência da diminuição da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da concentração - (TFR = 180 °C)

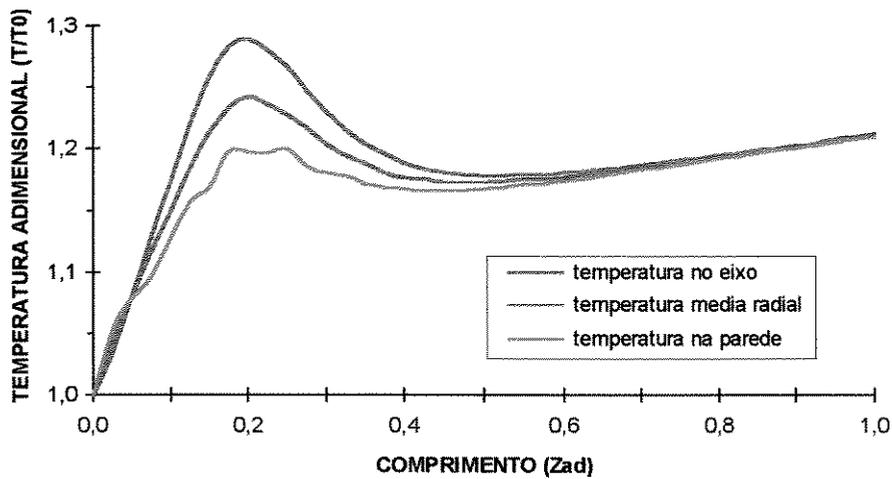


Figura III.19 - Influência da diminuição da temperatura de entrada do gás no perfil axial da temperatura - ($T_{G0} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$)

No caso referente ao gráfico III.19, no qual a temperatura de entrada do gás foi diminuída para $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo a temperatura de entrada do fluido refrigerante igual a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, nota-se uma pequena diminuição da temperatura máxima do reator ($T_{\text{máx}} = 232\text{ }^{\circ}\text{C}$) em relação àquela do caso-base ($T_{\text{máx}} = 236\text{ }^{\circ}\text{C}$), na qual a temperatura de entrada do gás era $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isto mostra a importância da interação entre o lado do leito fixo e o domínio do fluido refrigerante, indicando a necessidade do modelo conter o balanço de energia para o fluido refrigerante.

III.5.2.2 Fatores que influenciam a posição do ponto quente

É muito importante conhecer a posição do ponto quente do reator, já que esta é uma informação relevante para o controle do sistema. Temperaturas de entrada do gás e do fluido refrigerante, vazão do gás reagente e pressão foram as variáveis que mais a influenciaram. Nos casos nos quais a temperatura do gás atingiu valores mais altos que aqueles do caso base, observou-se que a posição do ponto quente se aproximou da entrada do reator quando comparado ao caso base (ver figuras III.15, III.16, III.20 e III.21). Observando os gráficos III.22 a III.25, que foram graficados com os mesmos dados de entrada dos acima citados, conclui-se que sempre que a posição do ponto quente se desloca para a entrada do reator, a conversão de etanol também aumenta quando comparada àquela do caso base. Assim, desde que o máximo de temperatura não seja ultrapassada, além da alta conversão, pode-se também garantir a completa seletividade em acetaldeído.

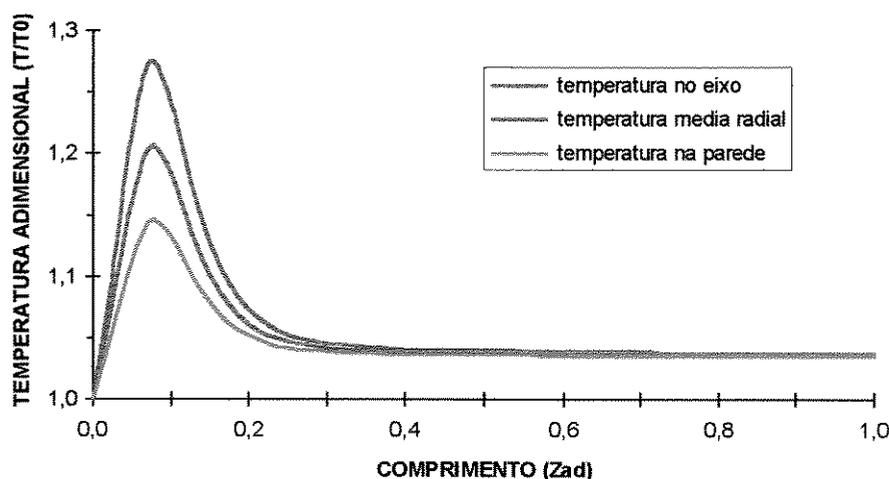


Figura III.20 - Influência da diminuição da vazão do gás reagente no perfil axial da temperatura - ($GM0 = 2000 \text{ Kg/m}^2 \text{ h}$)

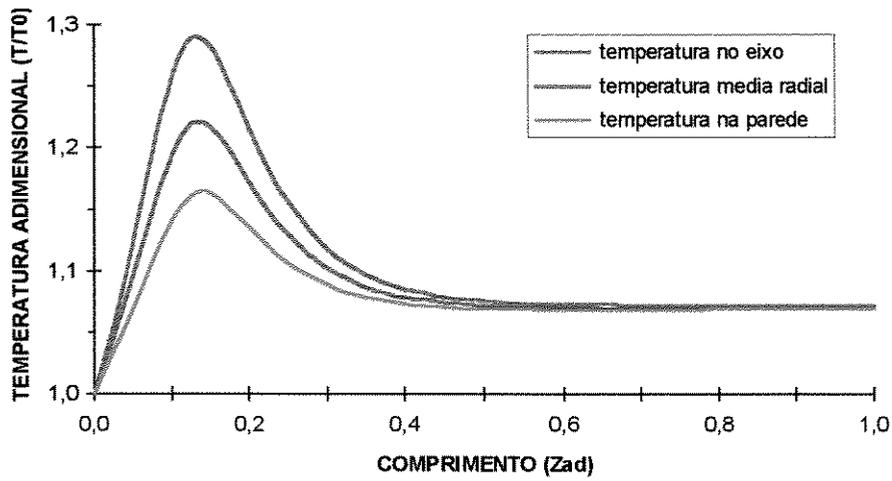


Figura III.21 - Influência do aumento da pressão no perfil axial da temperatura
($P = 1,2$ atm)

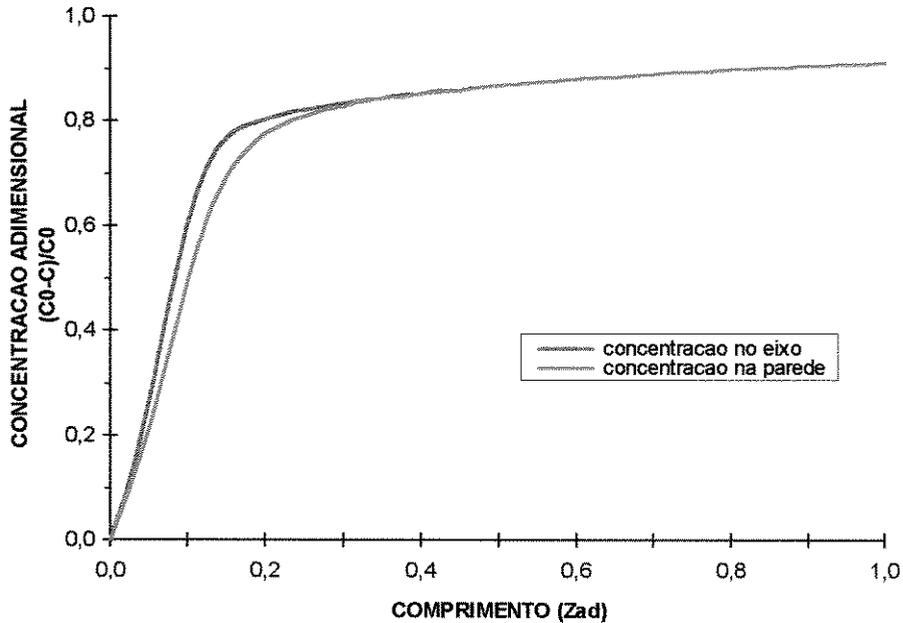


Figura III.22 - Influência do aumento da temperatura de entrada do gás no perfil axial da concentração - ($TG_0 = 200$ °C)

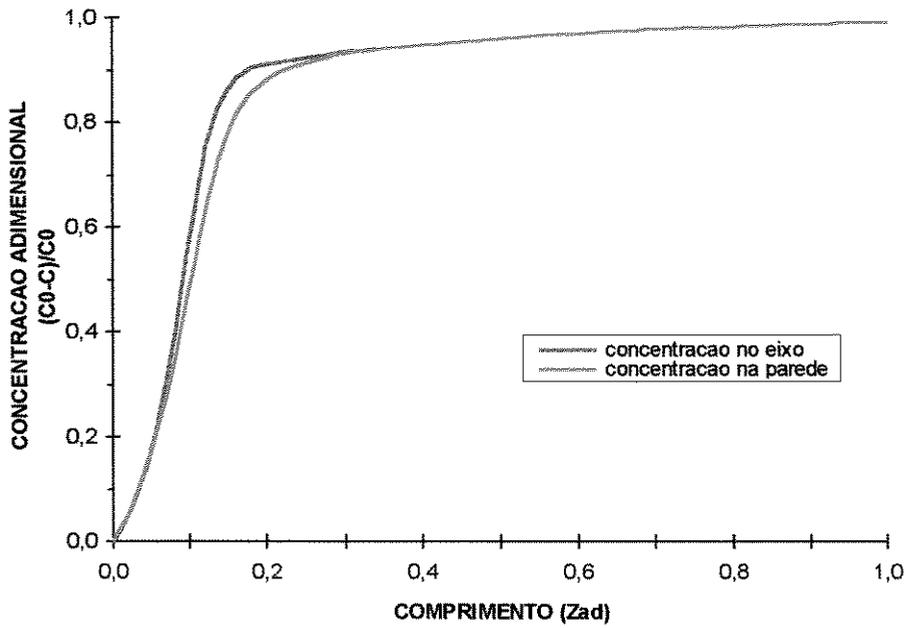


Figura III.23 - Influência do aumento da temperatura do fluido refrigerante no perfil axial da concentração - (TFR = 200 °C)

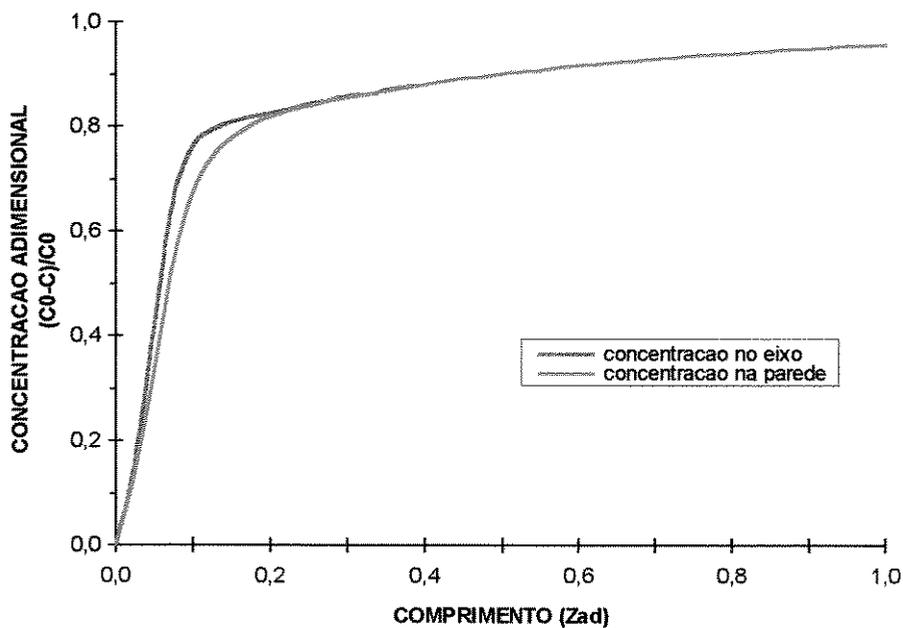


Figura III.24 - Influência da diminuição da vazão do gás reagente no perfil axial da concentração (GM0 = 2000 Kg/m² h)

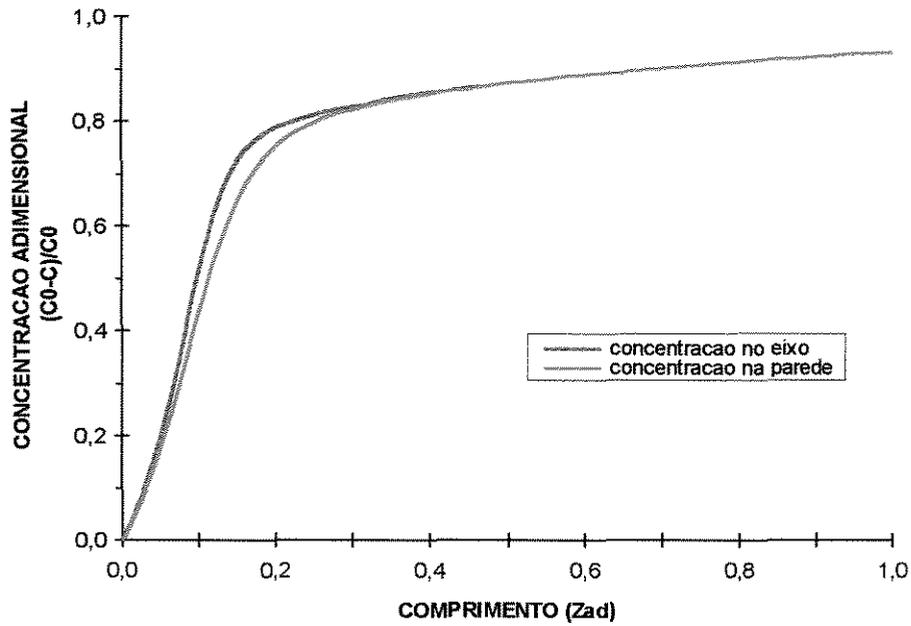


Figura III.25 - Influência do aumento da pressão no perfil axial da concentração
(P = 1,2 atm)

III.5.2.3 Fatores que influenciam a conversão

A variável que menos influenciou a conversão do etanol foi a vazão mássica de refrigerante (vide gráfico III.26). Para uma diminuição de 20% no valor da variável, não se percebeu alteração significativa no perfil de conversão do etanol. Por outro lado, variáveis como a temperatura de entrada do gás (figura III.22) e do fluido refrigerante (figura III.23) e o teor de etanol no gás (figura III.27) influenciaram muito a conversão final. Percebe-se nesses casos que a conversão atinge valores altos logo no início do reator, resultado do deslocamento do ponto quente para a entrada do reator.

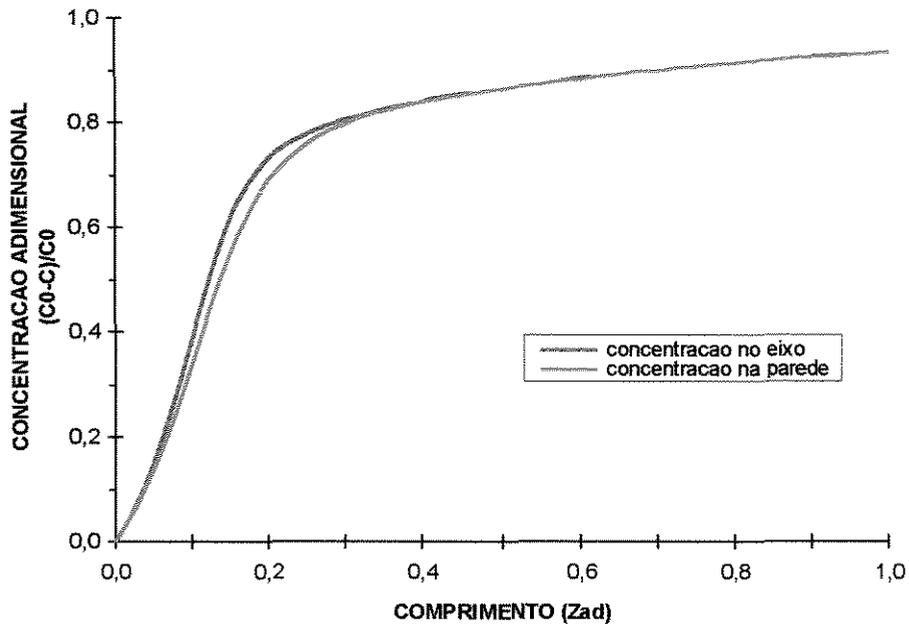


Figura III.26 - Influência da diminuição da vazão mássica de fluido refrigerante no perfil axial da concentração - (WMR = 4 Kg/h)

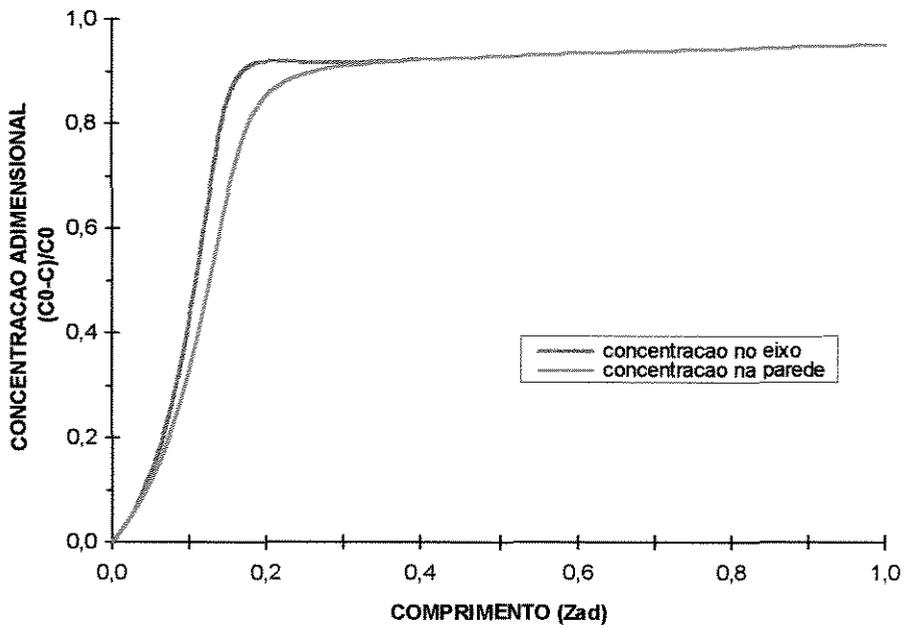


Figura III.27 - Influência do aumento do teor de etanol no perfil axial da concentração ($R_m = 10$)

No gráfico III.18, no qual a temperatura de entrada do fluido refrigerante foi variada de 190 para 180 °C, notou-se uma queda considerável no valor da conversão final ($G_f \approx 0,7$). O caso no qual a temperatura de entrada do gás reagente foi variada de 190 para 220 °C (gráfico III.28), a conversão atingiu 90% logo no início do reator, região onde o reator apresentou altos valores de temperatura (gráfico III.29).

Já um incremento de 33% no teor de etanol do gás (gráfico III.27) não modificou muito o valor final da conversão, mas se verificou que a evolução da conversão ocorreu mais rapidamente. Este fato se deu também às custas da elevação da temperatura máxima (gráfico III.14).

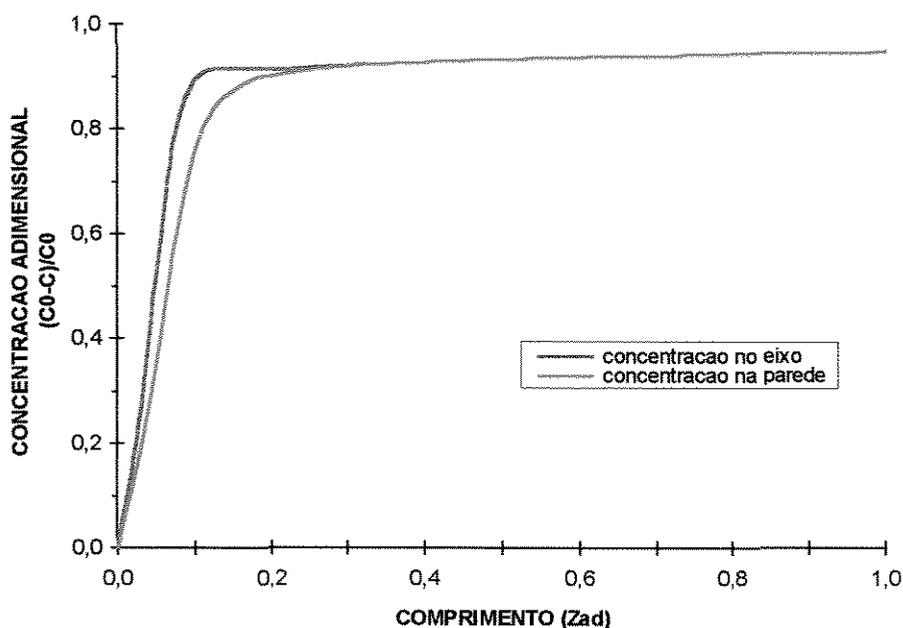


Figura III.28 - Influência do aumento da temperatura de entrada do gás no perfil axial da concentração - ($T_{G0} = 220$ °C)

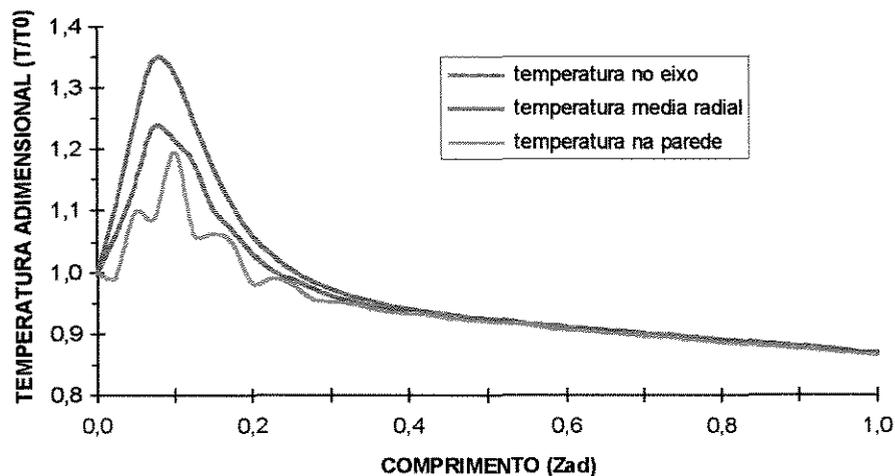


Figura III.29 - Influência do aumento da temperatura de entrada do gás no perfil axial da temperatura - ($TG_0 = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$)

III.6 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi desenvolvido o modelo que descreve o reator de leito fixo em regime estacionário usando a abordagem pseudo-homogênea. O método utilizado para solucionar as equações foi descrito e, as equações que antes formavam um sistema de equações diferenciais parciais (SEDP) foram transformadas em um sistema de equações diferenciais ordinárias (SEDO) através da aplicação da colocação ortogonal, possibilitando a sua integração pelo método de Runge-Kutta. O estado estacionário foi utilizado para estudar a sensibilidade do reator e definir critérios para o processo dinâmico (tais como a importância de se considerar a variação axial da temperatura do fluido refrigerante e das propriedades físicas do sistema), objeto de estudo no próximo capítulo. Foram obtidas informações do efeito das variáveis operacionais e do impacto da variação das propriedades físicas no comportamento global do reator. Destacam-se os efeitos da temperatura do fluido refrigerante e vazão e temperatura do fluido reagente na colocação axial do ponto quente.

CAPÍTULO IV - MODELO DINÂMICO E
COMPORTAMENTO TRANSIENTE

IV.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, retoma-se o modelo dinâmico do reator e propõe-se um método alternativo para a resolução das suas equações objetivando-se ter um procedimento robusto, rápido e que não requeira máquinas com processadores sofisticados, como por exemplo processadores paralelos. O aparecimento da resposta inversa na resposta do sistema confirma a necessidade de se utilizar um modelo dinâmico para descrever reatores catalíticos de leito fixo. É discutida a importância de se considerar a variação da temperatura do fluido refrigerante com o tempo no modelo apresentado, sendo esta uma contribuição importante visto que a dinâmica térmica do fluido refrigerante é sistematicamente desprezada nos trabalhos apresentados na literatura.

IV.2 EQUAÇÕES DO MODELO

Retomando-se as equações do balanço desenvolvidas no capítulo anterior (equações III.1, III.2 e III.3), tem-se:

- Balanço da massa para o etanol:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{er} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\partial (Cu_s)}{\partial z} - \rho_B r_w \quad (\text{III.1})$$

- Balanço de energia no leito de catalisador:

$$\left[\varepsilon_t (\rho C_p)_{gas} + (1 - \varepsilon_t) (\rho C_p)_{sol} \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_B (-\Delta H) r_w - \frac{\partial (u_s \rho_g C_{p_g} T)}{\partial z} \quad (\text{III.2})$$

- Balanço térmico do fluido refrigerante

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{UA^*}{\rho_R C_{pR} V_R} (T_{NTR} - T_R) - \frac{\partial T_R}{\partial z} \frac{W_R L}{\rho_R V_R} \quad (\text{III.3})$$

onde:

T_{NTR} é a temperatura da superfície interna do filme do lado gás

$$A^* = \pi(Dt + 2 \times \text{espessura})L$$

$$V_R = \frac{\pi [Dc^2 - (Dt + 2 \times \text{espessura})^2] L}{4}$$

- Condições de Contorno

$$\begin{array}{llll} \text{iniciais:} & t = 0 & z = 0 & \text{para qualquer } r \\ & & & C = C_0 \\ & & & T = T_0 \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{simetria:} & r = 0 & \text{para qualquer } z \text{ e } t & \\ & & & \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \\ & & & \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{fronteira:} & r = \frac{D_i}{2} & \text{para qualquer } z \text{ e } t & \\ & & & \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \\ & & & \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_{wi}}{\lambda_{er}} (T - T_w) \end{array}$$

estado estacionário: $t = 0$ para qualquer z e r

$$\begin{aligned} C(r, z) &= C(r, z)_{\text{estacionario}} \\ T(r, z) &= T(r, z)_{\text{estacionario}} \end{aligned}$$

A queda de pressão é genericamente dada por:

$$\frac{dP}{dz} = f(\varepsilon, \rho_g, G_m, \mu_g) \quad (\text{III.4})$$

Para a solução das equações do modelo, é proposto um procedimento que é a combinação do método da colocação ortogonal (Villadsen & Michelsen, 1978) na direção radial, o método de Runge-Kutta de quarta ordem na direção axial e para a variável tempo. Este método vai reduzir um sistema de equações diferenciais parciais de segunda ordem com três variáveis independentes em um sistema de equações diferenciais ordinárias, o que vai possibilitar a sua integração através do método de Runge-Kutta de quarta ordem.

Partindo das equações III.1, III.2 e III.3, agrupando as variáveis e reescrevendo as equações, tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = a_1 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - a_2 \frac{\partial C}{\partial z} - a_3 r_w \quad (\text{IV.1})$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_4 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + a_5 r_w - a_6 \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = a_7 (T_{NT} - T_R) - a_9 \frac{\partial T_R}{\partial z} \quad (\text{IV.3})$$

Com as condições de contorno:

iniciais:	$t = 0$	$z = 0$	para qualquer r	$C = C_0$ $T = T_0$
simetria:	$r = 0$		para qualquer z e t	$\frac{\partial C}{\partial r} = 0$ $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$
fronteira:	$r = \frac{D_t}{2}$		para qualquer z e t	$\frac{\partial C}{\partial r} = 0$ $\frac{\partial T}{\partial r} = -a_8(T - T_w)$
estado estacionário	$t = 0$		para qualquer Z e r	$C(r, z) = C(r, z)_{estacionario}$ $T(r, z) = T(r, z)_{estacionario}$

onde:

$$a_1 = D_{er}$$

$$a_2 = u_s$$

$$a_3 = \rho_B$$

$$a_4 = \frac{\lambda_{er}}{\left[\varepsilon_t (\rho C p)_{gas} + (1 - \varepsilon_t) (\rho C p)_{sol} \right]}$$

$$a_5 = \frac{\rho_B (-\Delta H)}{\left[\varepsilon_t (\rho C p)_{gas} + (1 - \varepsilon_t) (\rho C p)_{sol} \right]}$$

$$a_6 = \frac{\mu_s \rho_g C p_g}{\left[\varepsilon_i (\rho C p)_{gas} + (1 - \varepsilon_i) (\rho C p)_{sol} \right]}$$

$$a_7 = \frac{4 \times U (Dt + 2 \times espessura)}{\rho_R C p_R \left[Dc^2 - (Dt + 2 \times espessura)^2 \right]}$$

$$a_8 = \frac{\alpha_{wi}}{\lambda_{er}}$$

$$a_9 = \frac{4 \times W_R}{\pi \rho_R \left[Dc^2 - (Dt + 2 \times espessura)^2 \right]}$$

Depois de adimensionalizar as equações do modelo (ver Apêndice 3), agrupar novamente as variáveis e fazer a mudança da variável da dimensão radial ($u = r^2$), obtém-se as seguintes equações:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = 4b_1 \left(\frac{\partial G}{\partial u} + u \frac{\partial^2 G}{\partial u^2} \right) - b_2 \frac{\partial G}{\partial z_{ad}} - b_3 r_w \quad (IV.4)$$

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial t} = 4b_4 \left(\frac{\partial \theta_g}{\partial u} + u \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial u^2} \right) + b_5 r_w - b_6 \frac{\partial \theta_g}{\partial z_{ad}} \quad (IV.5)$$

$$\frac{\partial \theta_R}{\partial t} = b_{10} (\theta_{NTR} - \theta_R) - b_{11} \frac{\partial \theta_R}{\partial z_{ad}} \quad (IV.6)$$

Com as novas condições de contorno:

$$t = 0 \quad z_{ad} = 0 \quad \begin{aligned} G &= 0 \\ \theta_g &= 1 \end{aligned}$$

$$u = 0 \quad \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial u} &= \text{finito} \\ \frac{\partial \theta_g}{\partial u} &= \text{finito} \end{aligned}$$

$$u = 1 \quad \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial u} &= 0 \\ \frac{\partial \theta_g}{\partial u} &= \frac{b_8}{2} (\theta_g - \theta_w) \end{aligned}$$

$$t = 0 \quad \forall z_{ad}, u \quad \begin{aligned} G(u, z_{ad}) &= G(u, z_{ad})_{\text{estacionario}} \\ \theta_g(u, z_{ad}) &= \theta_g(u, z_{ad})_{\text{estacionario}} \end{aligned}$$

onde:

$$b_1 = \frac{a_1}{R_i^2} = \frac{D_{er}}{R_i^2}$$

$$b_2 = \frac{a_2}{L} = \frac{u_s}{L}$$

$$b_3 = \frac{a_3}{C_0} = \frac{\rho_B}{C_0}$$

$$b_4 = \frac{a_4}{R_t^2} = \frac{\lambda_{er}}{R_t^2 \left[\varepsilon_t (\rho C p)_{gas} + (1 - \varepsilon_t) (\rho C p)_{sol} \right]}$$

$$b_5 = \frac{a_5}{T_0} = \frac{\rho_B (-\Delta H)}{T_0 \left[\varepsilon_t (\rho C p)_{gas} + (1 - \varepsilon_t) (\rho C p)_{sol} \right]}$$

$$b_6 = \frac{a_6}{L} = \frac{u_s \rho_g C p_g}{L \left[\varepsilon_t (\rho C p)_{gas} + (1 - \varepsilon_t) (\rho C p)_{sol} \right]}$$

$$b_8 = a_8 \times R_t = \frac{\alpha_{W_i} R_t}{\lambda_{er}}$$

$$b_9 = \frac{L}{P_0} \frac{dP}{dZ_{ad}}$$

$$b_{10} = a_7 = \frac{4 \times U (Dt + 2 \times espessura)}{\rho_R C p_R \left[Dc^2 - (Dt + 2 \times espessura)^2 \right]}$$

$$b_{11} = \frac{a_9}{L} = \frac{4 \times W_R}{\pi L \rho_R \left[Dc^2 - (Dt + 2 \times espessura)^2 \right]}$$

As equações IV.4, IV.5 e IV.6 constituem o conjunto de equações que será integrado pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. Para tanto, é necessário, anteriormente, calcular o valor das derivadas primeira e segunda que aparecem nestas equações. Inicialmente, o método de colocação ortogonal foi adotado e aplicado tanto na direção radial quanto na axial, utilizando-se de cinco pontos de colocação na direção radial e quarenta pontos na direção axial (as equações discretizadas constam no Apêndice 3). No entanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios, já que o processo exige um número relativamente grande de pontos de colocação. Com poucos pontos de colocação obteve-se valores das derivadas axiais muito discrepantes, e isto fazia com

que o valor calculado da temperatura do reator atingisse valores altos logo no início do leito catalítico.

Sendo assim, dividiu-se o reator em oito segmentos e determinou-se que cada um deles teria cinco pontos de colocação tanto na direção radial quanto na axial (procedimento semelhante ao de colocação ortogonal em elementos finitos). O objetivo era melhorar a distribuição dos pontos de colocação ao longo do reator, visto que as raízes do polinômio de Jacobi se concentram demais nos extremos (0 e 1). O programa desenvolvido chegou a ser modificado para combinações 5×8 , 4×10 , 8×5 e 10×4 , sendo que o final de cada seção fornecia as condições iniciais da seção seguinte. Mesmo com esta estratégia os resultados não foram satisfatórios, obtendo-se uma evolução da temperatura não condizente com o problema físico. Os valores calculados pelo processo não coincidiam com a distribuição dos valores de concentração e temperatura adimensional.

Propôs-se então, um método alternativo de solução que não requeresse um grande número de pontos de colocação e que possuísse um processamento simples, tendo em vista a grande quantidade de vezes que ele seria utilizado (200 vezes em cada plano de avanço no tempo). A distribuição dos pontos axiais passou a ser linear e aproveitou-se também para dividir o reator no sentido axial em até cem vezes. Diminuiu-se o incremento axial (Δz) no processo estático objetivando-se melhores resultados.

Para o cálculo de T e G no tempo t, utilizou-se da matriz de valores de $\partial G/\partial z$ e $\partial T/\partial z$ calculados no tempo t-1 (para um mesmo r). Por cada quatro pontos consecutivos, passou-se um polinômio de terceiro grau e calculou-se a tangente. Para cada ponto considerou-se os dois anteriores, o próprio ponto e o seguinte (exceto nos extremos).

Considerou-se esta solução satisfatória após ter-se feito testes com outras distribuições e também usando polinômios de segundo grau. Os resultados apresentaram uma boa concordância, o que significou ter-se atingido a mínima realização do sistema.

No entanto, para aplicar este método, necessita-se ter o conhecimento do perfil de temperatura e concentração ao longo do reator no instante de tempo anterior àquele que se deseja calcular. Na verdade esta não é uma necessidade do método e sim das próprias equações. Observando-se as equações IV.4 e IV.5, pode-se notar a presença de três variáveis independentes (r, z, t).

Este fato exige o conhecimento de um plano de temperatura e concentração como condição inicial. Isto significa dizer que para calcular o perfil dinâmico do reator, antes é necessário conhecer o seu perfil estacionário, ou seja, conhecer todos os valores de temperatura e concentração no tempo $t=0$.

Partindo-se dos valores calculados para o estado estacionário no capítulo anterior, pode-se aplicar o método descrito acima para o cálculo da derivada axial, o método da colocação ortogonal para o cálculo das derivadas radiais de primeira e de segunda ordens. Para o caso do cálculo do perfil dinâmico da temperatura do fluido refrigerante não houve necessidade de se aplicar o método da colocação ortogonal, já que a equação é dependente apenas de z e t . Sendo assim, utilizou-se do método de Runge-Kutta de quarta ordem tanto para a direção axial quanto para a variável tempo. Este procedimento pode ser considerado mais econômico do que os métodos convencionais de discretização em termos das necessidades de armazenamento de dados na forma vetorial ou matricial.

IV.3 DESCRIÇÃO DO PROGRAMA

O programa foi escrito em FORTRAN versão 5.0 da Microsoft. Recomenda-se o uso de pelo menos um PC 486 - DX4 para o processamento, tendo em vista a grande quantidade de cálculos envolvidos em cada iteração e o enorme número de iterações necessárias para processar um caso.

O programa tem por finalidade calcular a variação da concentração, temperatura, pressão e temperatura do fluido refrigerante que ocorre no interior de um reator catalítico de leito fixo, conforme as equações do modelo propostas neste capítulo (equações IV.1, IV.2, IV.3 e IV.4).

Para a solução das equações do comportamento dinâmico, o programa parte de condições iniciais fornecidas pela solução de equações do processo estacionário (equações III.5, III.6, III.7 e III.8). As características físicas do reator, bem como os dados de operação são lidos em um arquivo (PSEUDO.DAT) previamente definido e que uma vez utilizado para o caso estacionário, permanecerá o mesmo para o caso dinâmico. Este arquivo está apresentado na tabela IV.1.

ARQUIVO DE DADOS PARA CÁLCULO DO REATOR BIDIMENSIONAL
PROGRAMA TESEC.FOR

Número de pontos internos de colocação		massa específica da partícula	
NTR		ρ_{SOL} (Kg/m ³)	
3		3,0	
Temperatura de entrada do gás	Temperatura de entrada do fluido refrigerante		Pressão de entrada do gás
TG ₀ (°C)	TR ₀ (°C)		P ₀ (atm)
180	180		1,0
Velocidade mássica do gás	Relação molar ar/etanol	Fração molar de H ₂ O na alimentação	
Gm ₀ (Kg/m ² h)	R _m	Y ₃₀	
5000	15	0,0	
Comprimento do reator	Diâmetro do tubo	Diâmetro da carcaça	
L (m)	Dt (m)	Dc (m)	
1,0	0,017272	0,0198628	
Espessura do tubo	Velocidade mássica do fluido refrigerante		Porosidade do leito
e (m)	Wmr (Kg/h)		ϵ
0,000889	5,0		0,40
Densidade do leito	Diâmetro da partícula	Condutividade da partícula	
ρ_c (Kg/m ³)	Dp (m)	Xlap (Kcal/hmK)	
2314	0,0020	7	

TABELA IV.1 - Dados de projeto e operação (arquivo PSEUDO.DAT)

Como já explicado ao longo do capítulo III, casos nos quais o perfil de temperatura do gás atingiu valores muito altos ($TG_0 > 246$ °C) não são desejáveis já que põe em risco a seletividade

das reações, assim como a validade de algumas equações. Levando-se isto em consideração, optou-se por diminuir um pouco a temperatura de entrada do gás e do fluido refrigerante, de modo a não comprometer a confiabilidade da simulação. Portanto, aqui as temperaturas passarão a ter valores iguais a 180 °C e não 190 °C como feito no capítulo III.

Do mesmo modo, optou-se por aumentar a velocidade mássica do gás ($GMO=5000 \text{ Kg/m}^2\text{h}$) de modo a deslocar o valor do ponto quente em direção a saída do reator.

O programa contém ainda modos opcionais para processamento simplificados tais como considerar as propriedades físicas individualmente ou de forma agrupada, variação da velocidade e pressão constantes, a variação apenas axial da temperatura do fluido refrigerante ou ainda como constante. Estas opções diminuem o tempo de processamento. Deve ser ressaltado que também é considerado o impacto que a variação das propriedades físicas e velocidade têm nos números adimensionais e por consequência nos parâmetros de transferência de calor e massa.

Para o caso dinâmico, utilizou-se um incremento na fórmula de Runge-Kutta de 10^6 passos/hora, sendo que alguns casos exigiram 2×10^6 passos/hora, sendo portanto a mínima realização do sistema atingida.

Em consequência do uso de incrementos muito pequenos no Runge-Kutta, o tempo necessário para a execução do programa relativo a uma (1) hora de reação torna-se elevado (da ordem de 100 horas). Levando-se isto em consideração, a estabilização da solução das equações é monitorada e o programa se encerra quando a comparação entre duas iterações consecutivas de temperatura e concentração adimensional possui valor superior a 10^{-5} . Este artifício diminui e muito o tempo de processamento do programa. Em casos nos quais nenhuma perturbação é dada, vinte (20) minutos são suficientes para se obter um perfil de temperatura e concentração com alto grau de confiabilidade. Nos casos nos quais perturbações são dadas, este tempo sobe para cinquenta (50) minutos em média.

IV.4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os perfis dinâmicos de concentração, temperatura do gás e temperatura do fluido refrigerante referentes ao caso-base (tabela III.1) podem ser visualizados nas figuras IV.1, IV.2 e IV.3, respectivamente.

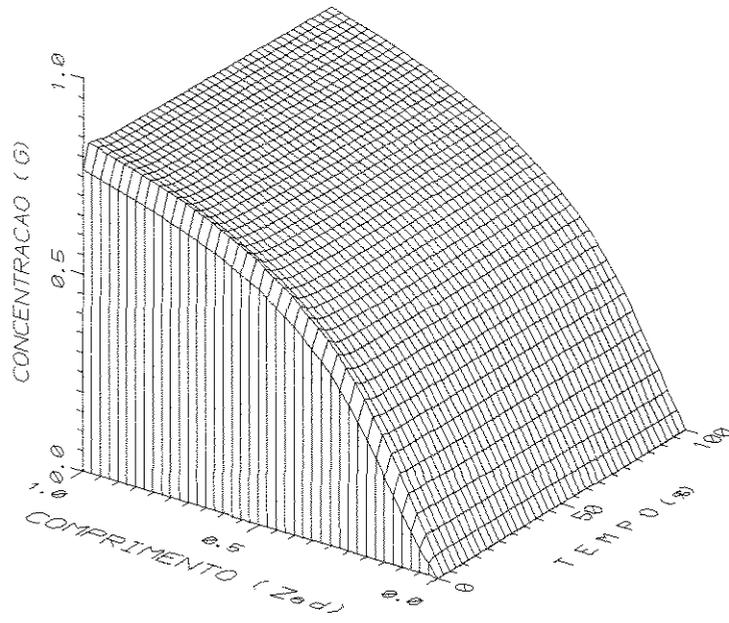


Figura IV.1 - Perfil dinâmico da concentração
(caso base)

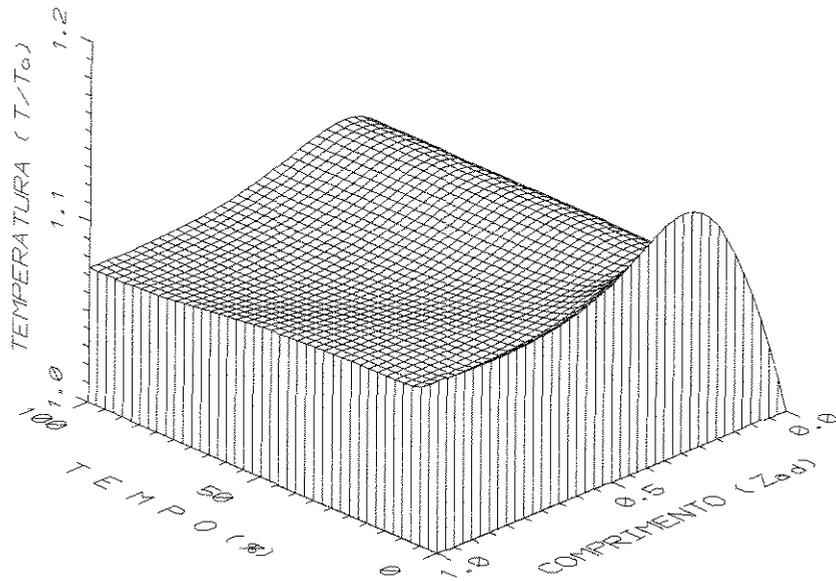


Figura IV.2 - Perfil dinâmico da temperatura
(caso base)

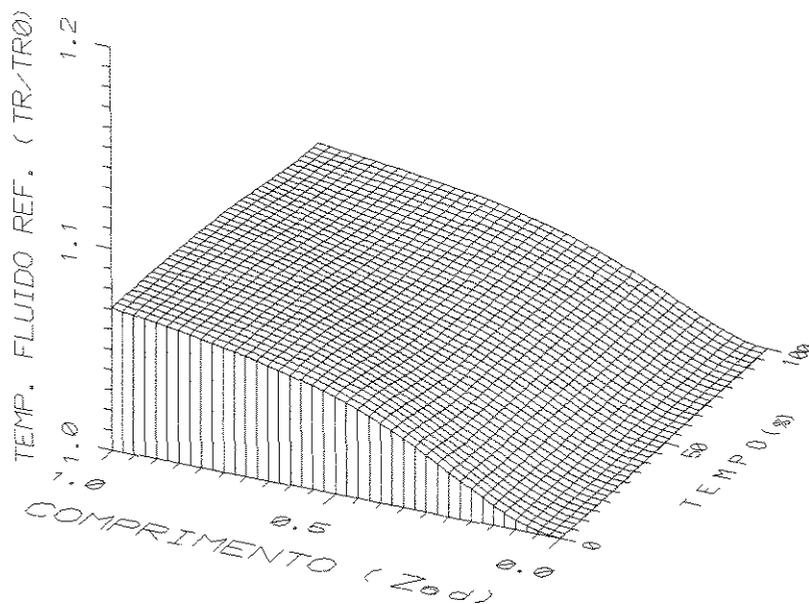


Figura IV.3 - Perfil dinâmico da temperatura do fluido refrigerante
(caso base)

Neste caso, como já explicado anteriormente, optou-se por diminuir as temperaturas de entrada do gás e do fluido refrigerante em relação às aquelas do caso base do capítulo III ($T_{G0}=T_{R0}=190\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sendo assim, considerou-se uma relativamente baixa vazão de fluido refrigerante ($W_{MR} = 5\text{ Kg/h}$) e uma alta vazão de gás reagente ($G_{M0} = 5000\text{ Kg/h m}^2$), possibilitando assim que a temperatura do gás atingisse altos valores e conseqüentemente mais reação ocorresse. Mesmo assim, observou-se que a conversão final do etanol (figura IV.1) foi bem menor que aquela do caso estacionário.

Neste caso notou-se um afastamento de G e T em relação aos valores das condições iniciais (calculados no processo estático). A razão para este fenômeno está nas próprias equações. A contribuição mais importante para esta diferença resume-se nas figuras IV.1 e IV.2. Os perfis de concentração e temperatura são obtidos quando é considerada a variação de u_s , ρ_g e C_{p_g} ao

longo do comprimento do reator para o caso dinâmico, ou seja, quando $\frac{\partial u_s}{\partial z} \neq 0$ e

$$\frac{\partial(u_s \rho_g C_{p_g})}{\partial z} \neq 0.$$

Se forem analisadas as equações III.1 e III.2 percebe-se que as variáveis u_s , ρ_g e C_{p_g} aparecem dentro da derivada axial. No processo estacionário essa variação foi desprezada, tendo em vista o aumento de computação requerido no programa caso estas propriedades físicas fossem axialmente corrigidas. Entretanto, o software desenvolvido possui o recurso de se considerar essa variação no processo dinâmico. Feito isso, percebeu-se que após atingir-se o estado estacionário, obtém-se valores mais baixos de temperatura e diferenças menores nos valores de concentração para o processo dinâmico. Aliado a isto, no processo estático, os valores na direção axial são calculados por projeção dos pontos anteriores (Runge-Kutta) enquanto que no dinâmico parte-se dos valores iniciais (calculados pelo processo estático). Entretanto, a medida que t cresce, os valores vão se auto corrigindo, visto o sistema de equações do processo dinâmico ser estável. Conclui-se que os valores corretos seriam aqueles nos quais valores estáveis de temperatura e concentração fossem atingidos.

A figura IV.3 traz o perfil dinâmico da temperatura do fluido refrigerante. Percebe-se que o perfil é estável ao longo de todo o tempo e portanto não se nota diferença em considerar a sua variação temporal, como pode ser constatado nas figuras IV.4 para o perfil dinâmico de concentração e IV.5 para o perfil dinâmico de temperatura.

Vazões altas de fluido refrigerante ($WMR = 50 \text{ Kg/h}$) garantem uma maior transferência de calor com o gás, não permitindo que o gás atinja altas temperaturas (figura IV.6), e assim menos reação ocorre, como pode ser visualizado na figura IV.7. Ainda assim, não se percebe diferenças entre os perfis nos quais a variação temporal da temperatura do fluido refrigerante foi considerada ou não. Percebe-se ainda na figura IV.6 que o gás atingiu valores muito baixos no final do reator, mostrando a grande influência que o fluido refrigerante tem sobre o gás.

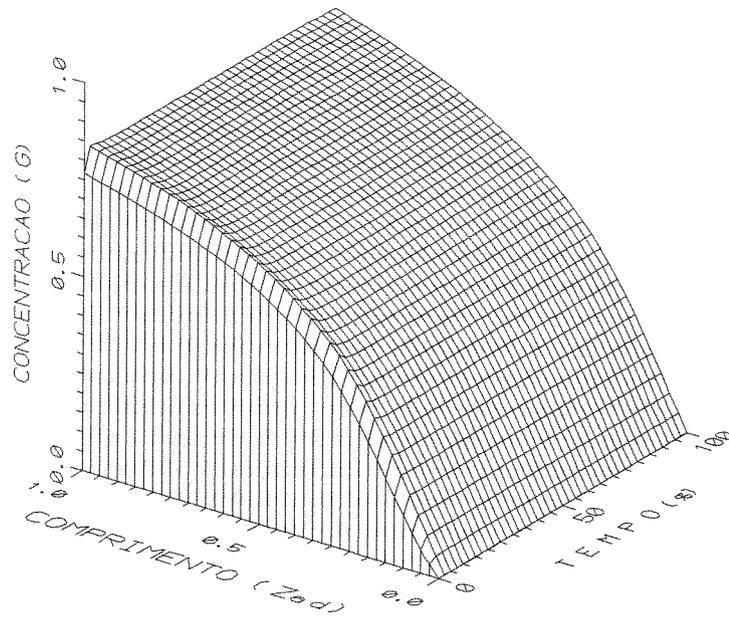


Figura IV.4 - Perfil dinâmico da concentração desconsiderando a variação temporal do fluido refrigerante

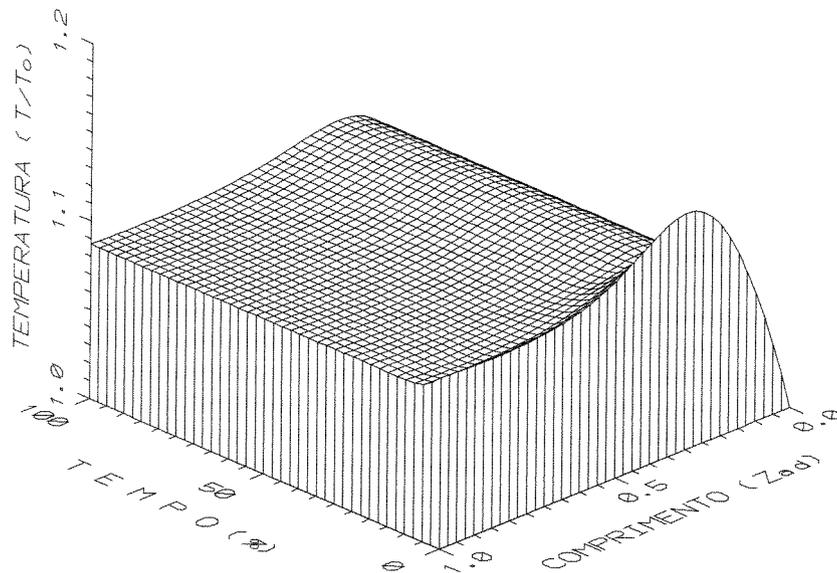


Figura IV.5 - Perfil dinâmico da temperatura desconsiderando a variação temporal do fluido refrigerante

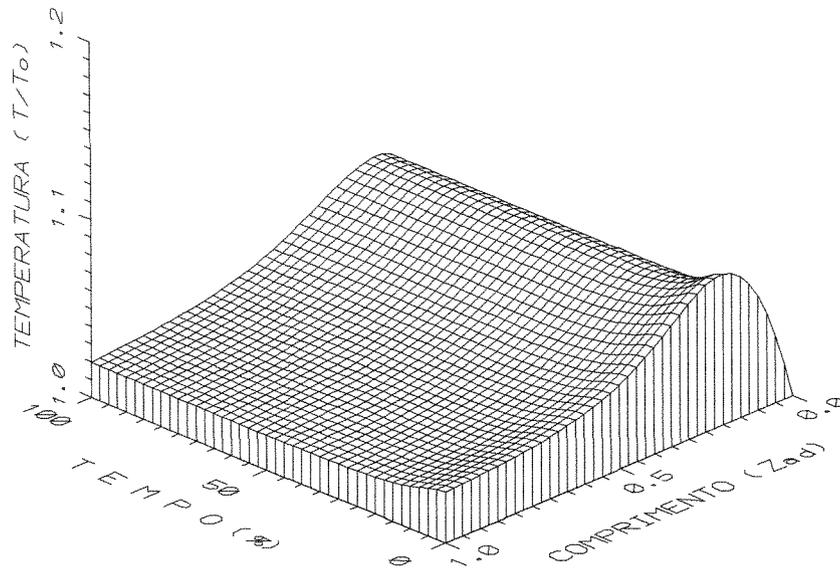


Figura IV.6 - Perfil dinâmico da temperatura para altas vazões de fluido refrigerante
(WMR = 50 Kg/h)

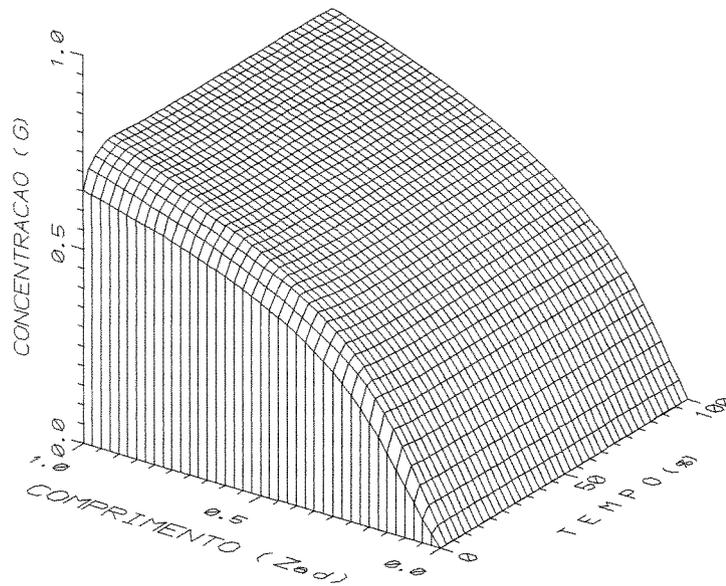


Figura IV.7 - Perfil dinâmico da concentração para altas vazões de fluido refrigerante
(WMR = 50 Kg/h)

A estabilidade do reator pode ser comprovada nos gráficos IV.8 e IV.9, que mostram respectivamente os perfis de concentração e temperatura do gás reagente, para baixa vazão de temperatura do fluido refrigerante. Este caso foi simulado sem a execução do estado estacionário, ou seja, os valores do estado estacionário foram previamente definidos e não calculados, como feito anteriormente. A tabela IV.2 mostra os valores de estado estacionário utilizados para a simulação.

ponto axial	ponto radial	$G = \frac{C_0 - C}{C_0}$	$\theta_g = \frac{T}{T_0}$	$\theta_R = \frac{T_R}{T_{R0}}$	$P_{ad} = \frac{P}{P_0}$
1	1	0	1,0	1,0	1,0
	2	0	1,0	1,0	1,0
	3	0	1,0	1,0	1,0
	4	0	1,0	1,0	1,0
	5	0	1,0	1,0	1,0
...	...	0	1,0	1,0	1,0
40	1	0	1,0	1,0	1,0
	2	0	1,0	1,0	1,0
	3	0	1,0	1,0	1,0
	4	0	1,0	1,0	1,0
	5	0	1,0	1,0	1,0

Tabela IV.2 - Valores de um caso estacionário aleatório

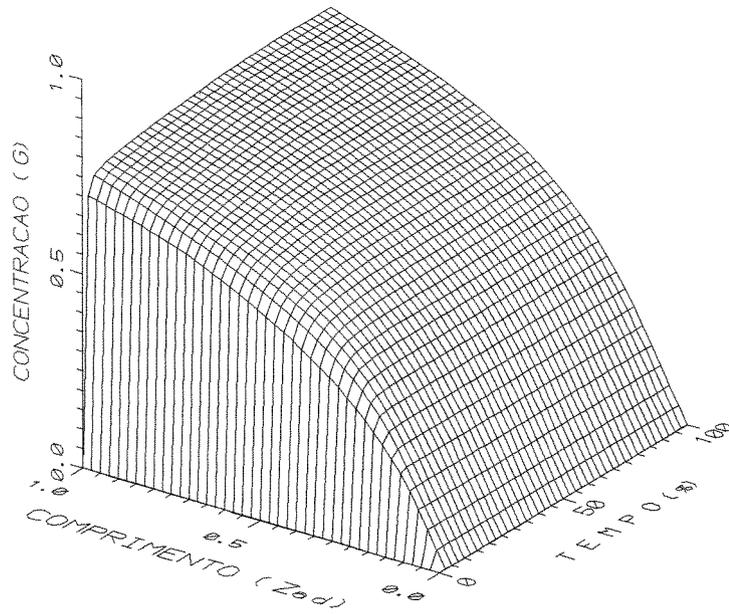


Figura IV.8 - Influência do estado estacionário no perfil dinâmico da concentração

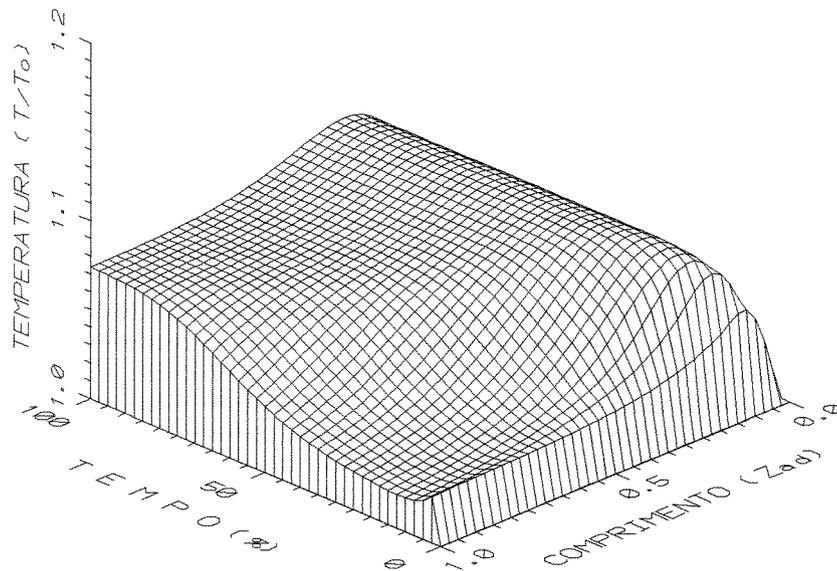


Figura IV.9 - Influência do estado estacionário no perfil dinâmico de temperatura

Percebe-se nas figuras IV.8 e IV.9 que os resultados se encaminham para aqueles encontrados nas figuras IV.1 e IV.2, respectivamente.

Considerando a estabilidade do reator e com o intuito de melhorar a visualização e qualidade dos gráficos do perfil de temperatura e concentração, optou-se por desprezar os resultados obtidos pelo estado estacionário, adotando-se aqueles calculados para o estado dinâmico. Os perfis gerados para baixa vazão de fluido refrigerante são apresentados nas figuras IV.10 e IV.11 e os gerados para alta vazão de fluido refrigerante estão nas figuras IV.12 e IV.13. Desta maneira o software desenvolvido permite a simulação do comportamento dinâmico dos reatores de leito fixo sem qualquer restrição de suposições adotadas para a solução do estado estacionário.

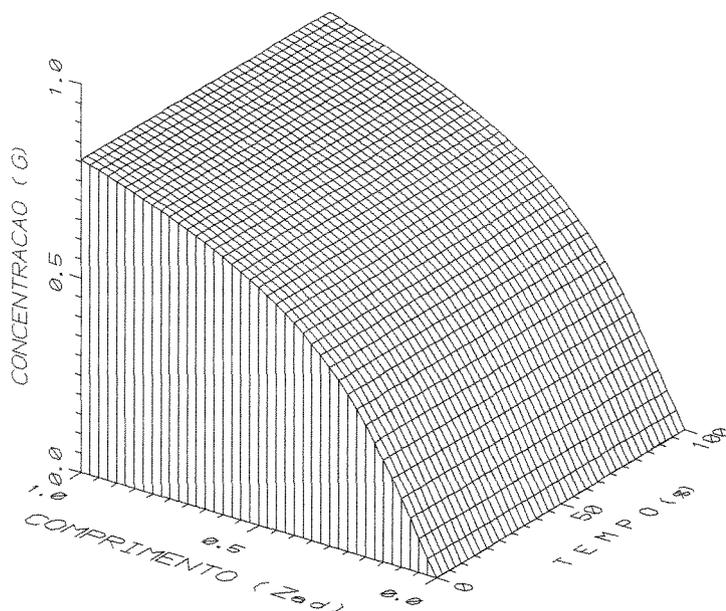


Figura IV.10 - Perfil dinâmico de concentração
Solução estabilizada para baixa vazão de fluido refrigerante (WMR = 5,0 Kg/h)

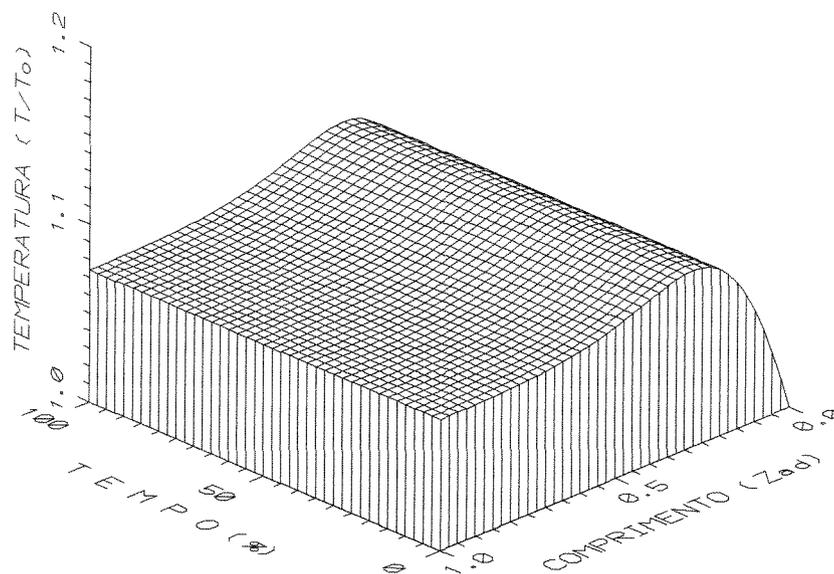


Figura IV.11 - Perfil dinâmico de temperatura

Solução estabilizada para baixa vazão de fluido refrigerante (WMR = 5,0 Kg/h)

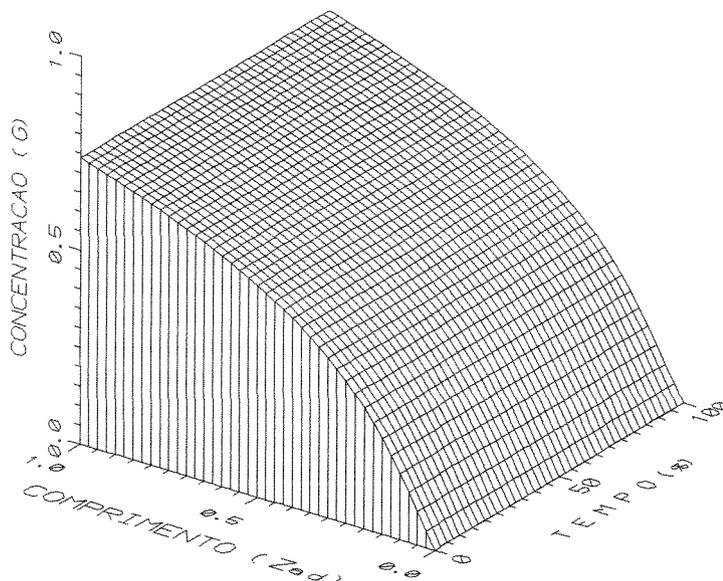


Figura IV.12 - Perfil dinâmico de concentração

Solução estabilizada para alta vazão de fluido refrigerante (WMR = 50,0 Kg/h)

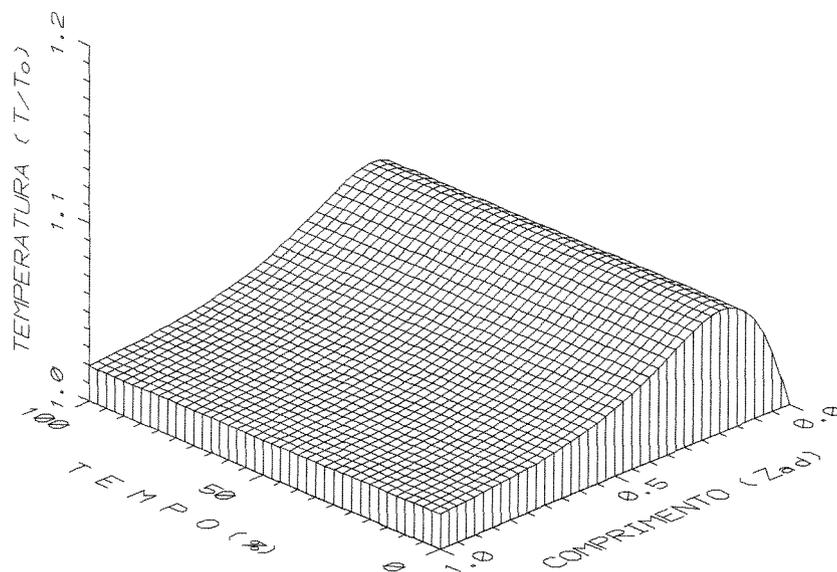


Figura IV.13 - Perfil dinâmico de temperatura

Solução estabilizada para alta vazão de fluido refrigerante (WMR = 50,0 Kg/h)

IV.5 SENSIBILIDADE

Como no caso estacionário, um estudo foi realizado com o intuito de estudar o comportamento do reator. Neste caso, entretanto, o reator sofreu perturbações na temperatura de entrada do gás durante a sua simulação. Três tipos de perturbações foram consideradas neste trabalho, e estão a disposição do usuário no simulador desenvolvido: perturbação degrau, rampa e salto.

Como dito anteriormente, ocorreu um afastamento de T e G em relação aos valores das condições iniciais, que se auto corrige a medida que t cresce. Diante deste fato, houve a necessidade de se simular o reator, primeiramente sem perturbação. Em seguida, os valores encontrados para o caso dinâmico foram os valores adotados para o caso estacionário. Feito isso, simulou-se o reator novamente, agora com os novos valores de estado estacionário e a partir destas condições a perturbação foi introduzida. Este procedimento garantiu que a perturbação

fosse sempre dada depois da estabilização do reator, o que aproximou a simulação da condição real do reator.

A figura IV.14 mostra o perfil de concentração para o caso no qual o reator sofreu a perturbação degrau na temperatura de entrada do gás reagente em tempo igual a 20%. O perfil de temperatura é mostrado na figura IV.15. Neste caso utilizou-se vazão de fluido refrigerante = 5,0 Kg/h.

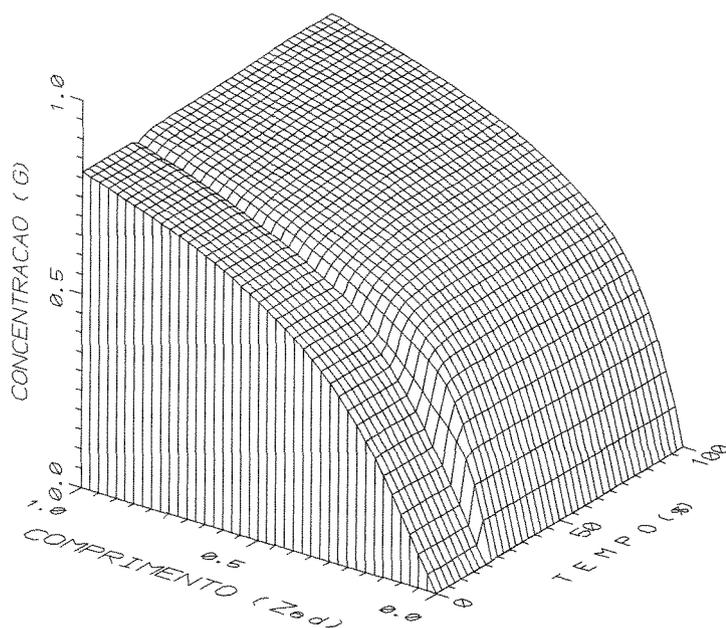


Figura IV.14 - Perfil dinâmico da concentração - perturbação degrau
TG0 = 200 °C em t = 20% (WMR = 5,0 Kg/h)

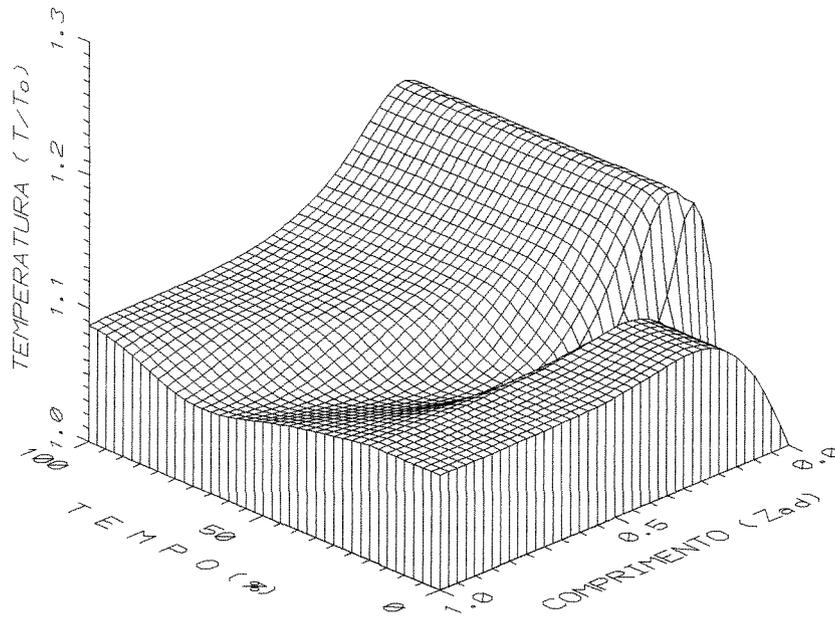


Figura IV.15 - Perfil dinâmico da temperatura - perturbação degrau
 $TG0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ (WMR = 5,0 Kg/h)

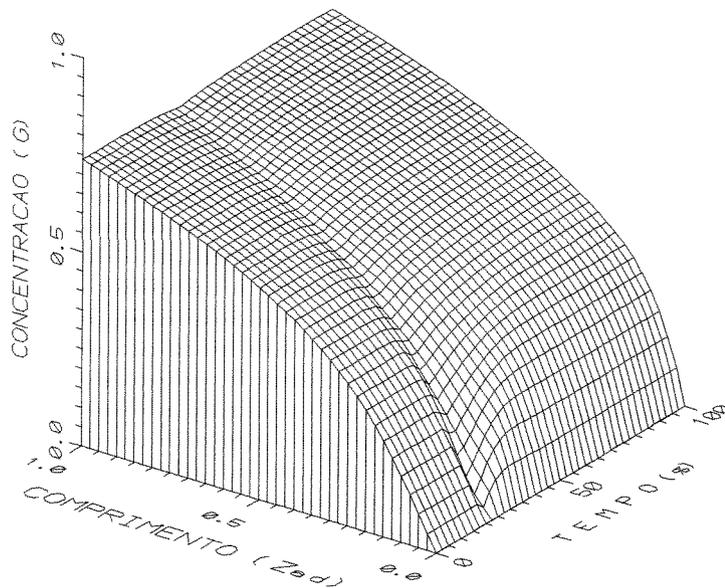


Figura IV.16 - Perfil dinâmico da concentração - perturbação degrau
 $TG0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ (WMR = 50,0 Kg/h)

As figuras IV.16 e IV.17 mostram os perfis de concentração e temperatura, respectivamente, para o mesmo caso acima citado, só que agora para uma alta vazão de fluido refrigerante (WMR = 50,0 Kg/h).

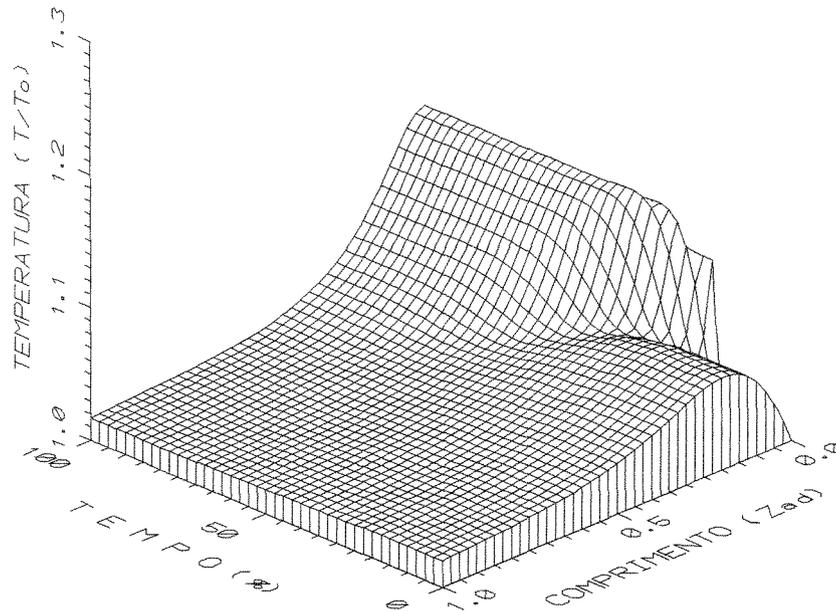


Figura IV.17 - Perfil dinâmico da temperatura - perturbação degrau
TG0 = 200 °C em t = 20% (WMR = 50,0 Kg/h)

Nos perfis de concentração (figuras IV.14 e IV.16), percebe-se que nos instantes seguintes àquele no qual foi dada a perturbação, há o aumento da concentração ao longo do reator. Isto ocorre porque a reação é exotérmica e portanto, é favorecida por altas temperaturas.

Nos perfis de temperatura (figuras IV.15 e IV.17), notou-se a presença da resposta inversa, ou seja, no instante seguinte àquele da perturbação, ocorreu uma pequena queda na temperatura do reator, e em seguida a temperatura voltou a subir e estabilizou a valores mais altos.

Com o aumento da temperatura de entrada do gás, a conversão aumenta, diminuindo assim a concentração de reagente na corrente quente. Desta maneira, a temperatura do gás diminui ao invés de aumentar, como era esperado caso não houvesse resposta inversa.

Além disso, a resposta inversa ocorre porque no momento em que é dada a perturbação degrau na temperatura de entrada do gás ($TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), o gás que está reagindo no reator ainda é aquele cuja temperatura de entrada era menor ($TG_0 = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$). O fato da resposta inversa ser predita a partir de um modelo pseudo-homogêneo é interessante pois este comportamento dinâmico é importante para a tomada de decisões em controle e definição de políticas operacionais e este tipo de modelo permite uma solução mais rápida das que as requeridas na solução de modelos heterogêneos. Para aplicações em tempo real isto é fundamental, principalmente porque as máquinas para a aplicação em controle são normalmente construídas visando a robustez e não o grande potencial de cálculo.

De fato a resposta inversa surge devido as diferenças nas capacidades térmicas da fase gasosa e do sólido, o que causa a ocorrência de diferentes velocidades de propagação das ondas de calor. Quando as perturbações alteram a temperatura do gás, o sólido sofrerá o impacto um certo instante de tempo após, pois possui uma capacidade térmica maior que a do gás, propiciando a predição da dinâmica com resposta inversa.

A resposta inversa pode ser melhor visualizada nas figuras IV.18 (para $WMR = 5,0\text{ Kg/h}$) e IV.19 (para $WMR = 50,0\text{ Kg/h}$). A resposta inversa é mais aparente no caso em que a vazão do fluido refrigerante é menor, isto porque menor vazão de fluido refrigerante possibilita o reator a atingir valores mais altos de temperatura, tornando o reator mais sensível à possíveis instabilidades. No instante $t = 17,5\%$, tem-se a curva da temperatura estabilizada antes de ser dada a perturbação.

Em $t = 100\%$, a temperatura do reator já se encontra estabilizada após a perturbação. Neste caso, a temperatura sobe rapidamente no início do reator e em seguida estabiliza a valores mais baixos, coincidentes com aqueles antes da perturbação.

Nos instantes $t = 25\%$, $t = 35\%$ e $t = 100\%$, percebe-se que a temperatura adimensional em $z_{ad} = 0$ é igual a 1,11; isto ocorre devido ao valor da temperatura de referência ser igual a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ independentemente de ter sido dada ou não a perturbação. Em seguida, o valor da temperatura aumenta até atingir valores iguais a $211\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, valor este muito superior ao máximo de temperatura atingido antes da perturbação ($T=198^{\circ}\text{C}$). Após este pico de temperatura nota-se a queda da temperatura que para os casos $t = 25\%$ e $t=35\%$ ($\text{WMR} = 5,0\text{ kg/h}$) caracterizando a resposta inversa. Para um mesmo comprimento de reator, a temperatura atingida pelo gás é menor que aquela para $t = 17,5\%$ (antes de ser dada a perturbação). À medida que a perturbação avança no tempo, percebe-se a estabilização.

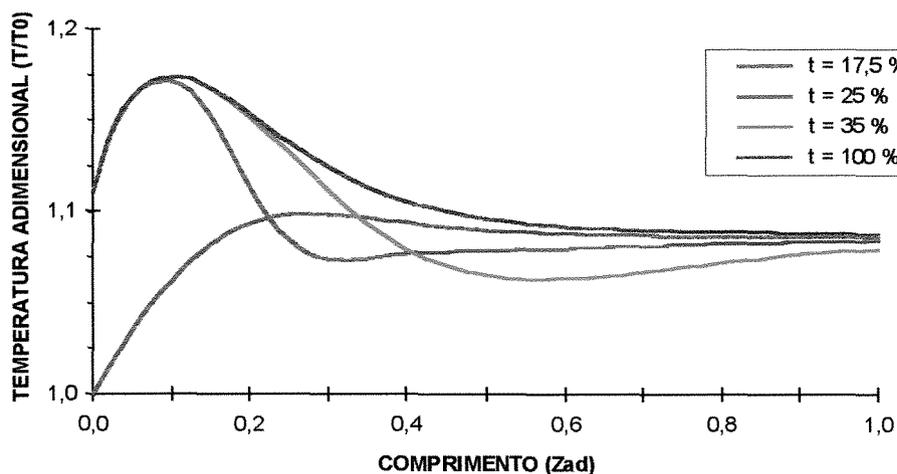


Figura IV.18 - Perfil axial de temperatura - perturbação degrau
 $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ ($\text{WMR} = 5,0\text{ Kg/h}$)

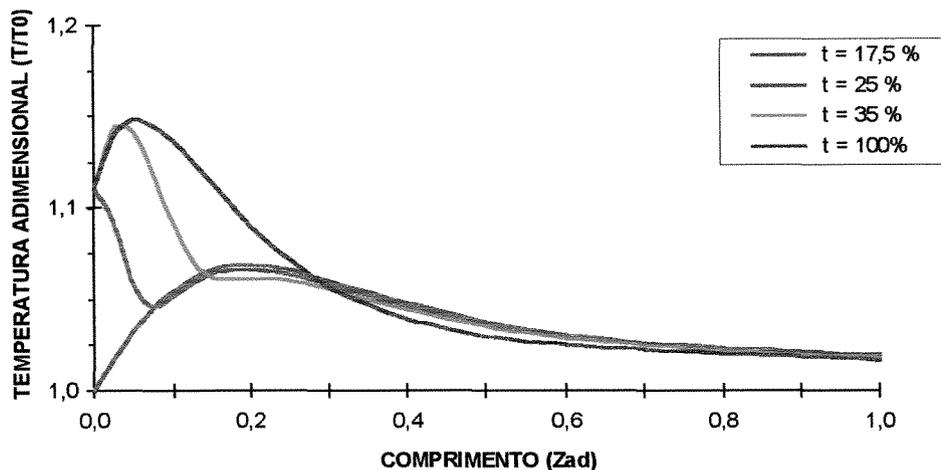


Figura IV.19 - Perfil axial de temperatura - perturbação degrau
 $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ (WMR = 50,0 Kg/h)

Para o caso no qual $WMR = 50\text{ kg/h}$ percebeu-se um comportamento atípico. No tempo $t = 25\%$ a temperatura não chegou a aumentar, como para o caso no qual $WMR = 5,0\text{ kg/h}$, e sim caiu bruscamente até atingir o perfil de temperatura de antes de ser dada a perturbação. Isto ocorreu devido a grande influência da temperatura do fluido refrigerante no gás. Com altas vazões de fluido refrigerante, o gás não consegue atingir altos valores de temperatura. A medida que a perturbação avança no tempo a corrente de gás vai se aquecendo e percebe-se que a temperatura do gás passa a se comportar da mesma maneira que para o caso anterior ($WMR = 5,0\text{ kg/h}$), ou seja, sofre um aumento brusco de temperatura para depois estabilizar a valores mais baixos e coincidentes com o caso antes da perturbação

A importância de se considerar a variação temporal da temperatura do fluido refrigerante é confirmada na figura IV.20 que mostra seu perfil dinâmico para vazão = 5,0 Kg/h. Percebe-se uma variação da temperatura do fluido após ter sido dada a perturbação degrau no gás. Do mesmo modo que para o gás, percebe-se aqui a presença da resposta inversa, refletindo exatamente o comportamento do gás. Esta semelhança pode ser melhor visualizada na figura IV.21 que mostra o perfil axial da temperatura do fluido refrigerante para vários tempos.

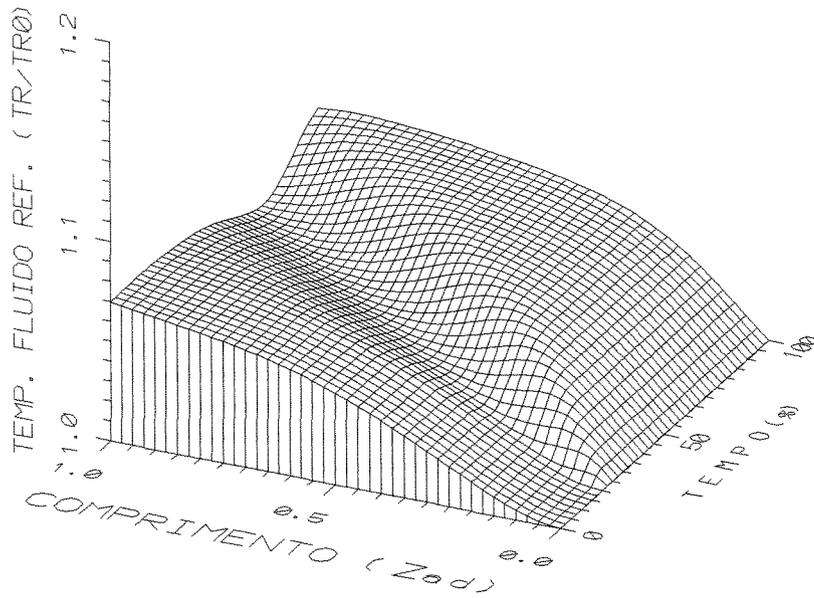


Figura IV.20 - Perfil dinâmico da temperatura do fluido refrigerante
 Perturbação degrau - $TG0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$

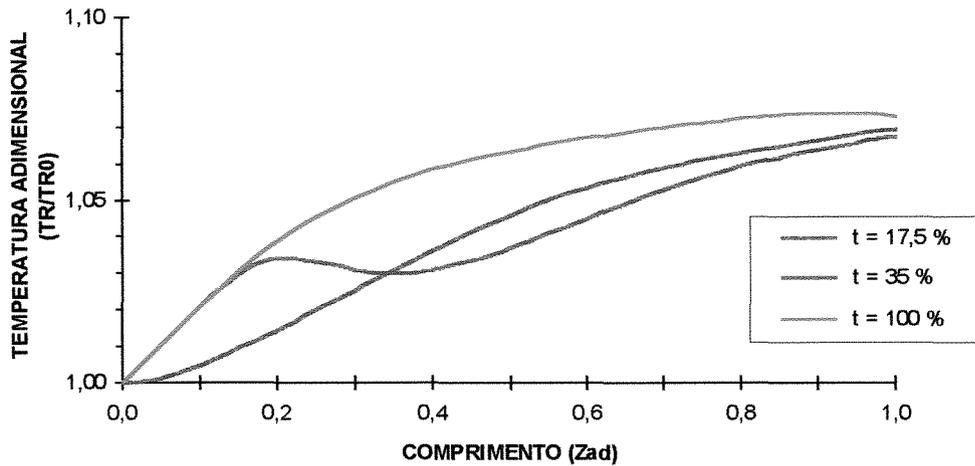


Figura IV.21 - Perfil axial da temperatura do fluido refrigerante
 Perturbação degrau - $TG0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$

A figura IV.22 mostra o perfil dinâmico de temperatura para o caso no qual foi desconsiderada a variação temporal do fluido refrigerante. A perturbação degrau em TG_0 , como anteriormente, foi dada em $t = 20\%$. Neste caso, entretanto, não se percebeu a presença da resposta inversa de forma tão efetiva quanto no primeiro caso (figura IV.15). Isto ocorre justamente pelo fato do modelo não prever a influência da temperatura do gás no fluido refrigerante, isto é, a temperatura do fluido refrigerante se mantém constante ao longo de todo o tempo e não sofre alterações com a mudança de temperatura do gás depois de dada a perturbação. Se for observada a figura IV.21, novamente percebe-se que no instante seguinte ao da perturbação a temperatura do fluido refrigerante diminui (resposta inversa), reflexo da queda da temperatura do gás, e depois aumenta, novamente influenciada pelo aumento da temperatura do gás.

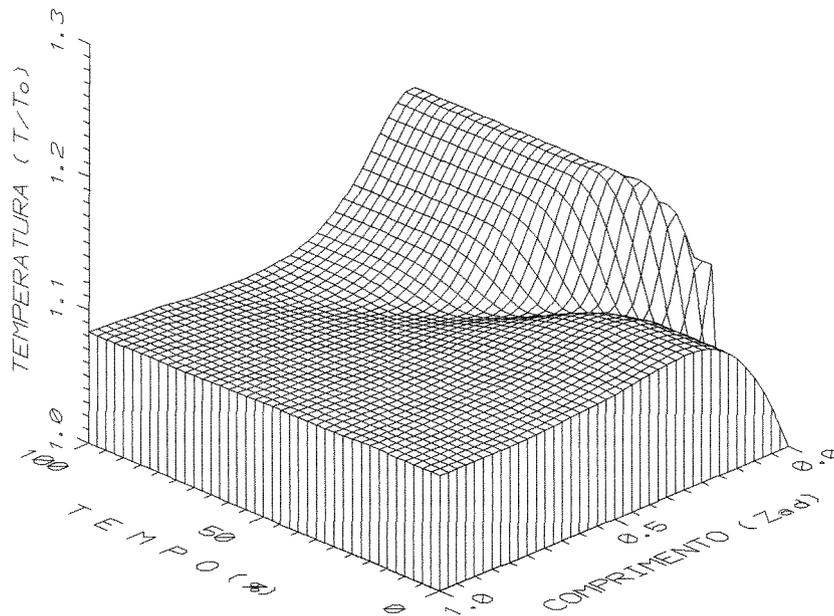


Figura IV.22 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $TG_0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$
 desconsiderando a variação temporal da temperatura do fluido refrigerante

As figuras IV.23 e IV.24 mostram os perfis de concentração e temperatura, respectivamente, quando uma perturbação rampa foi dada na temperatura de entrada do gás (TG0), para baixa vazão de fluido refrigerante (WMR = 5,0 Kg/h). Neste caso, como a perturbação foi dada gradualmente, percebe-se que o pico de temperatura e de concentração que aparecem nos perfis também sofreram aumentos graduais.

A perturbação rampa começou a ser dada em $t = 15\%$ e o valor máximo da perturbação na temperatura de entrada do gás ($TG0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) foi alcançado em $t = 29\%$ do tempo total de processamento.

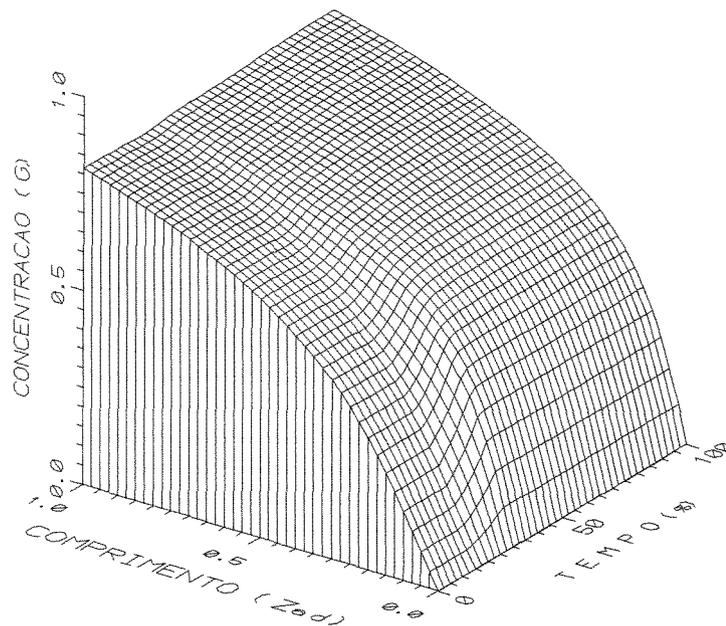


Figura IV.23 - Perfil dinâmico da concentração - perturbação rampa
(WMR = 5,0 Kg/h)

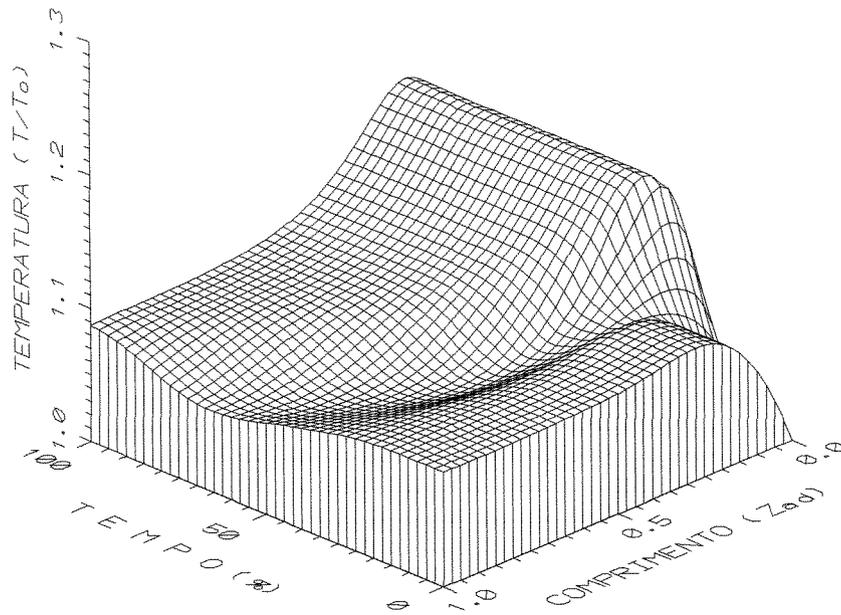


Figura IV.24 - Perfil dinâmico da temperatura - perturbação rampa
(WMR = 5,0 Kg/h)

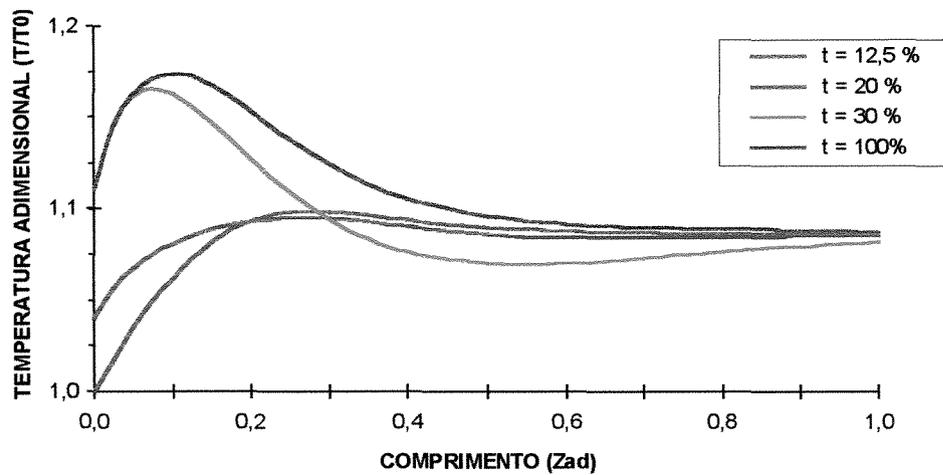


Figura IV.25 - Perfil axial de temperatura - perturbação rampa
(WMR = 5,0 Kg/h)

A figura IV.25 mostra a perturbação rampa para vários tempos da simulação do reator. Percebe-se claramente a evolução da temperatura do gás na entrada do reator. Aqui também percebeu-se a presença da resposta inversa.

As figuras IV.26 e IV.27 são os perfis de concentração e temperatura para o caso de uma perturbação salto na temperatura de entrada do gás, para vazão de fluido refrigerante = 5,0 Kg/h e a figura IV.28 mostra o perfil axial da temperatura para vários tempos.

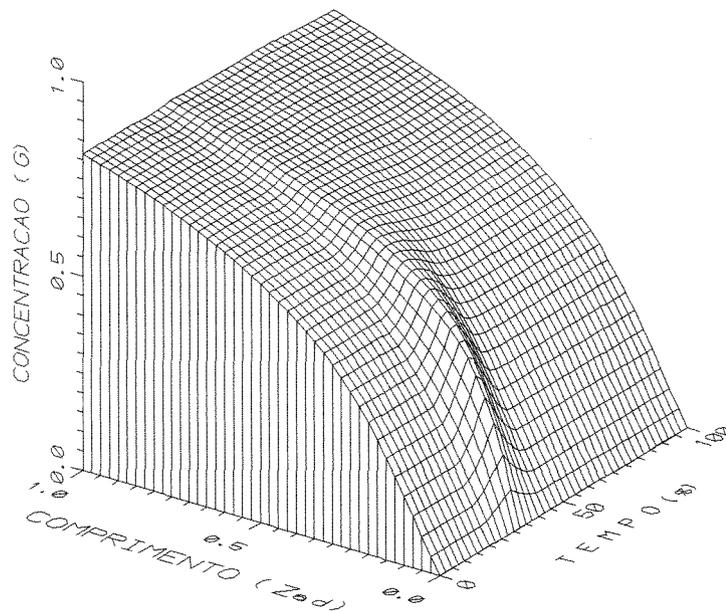


Figura IV.26 - Perfil dinâmico da concentração - perturbação salto
(WMR = 5,0 Kg/h)

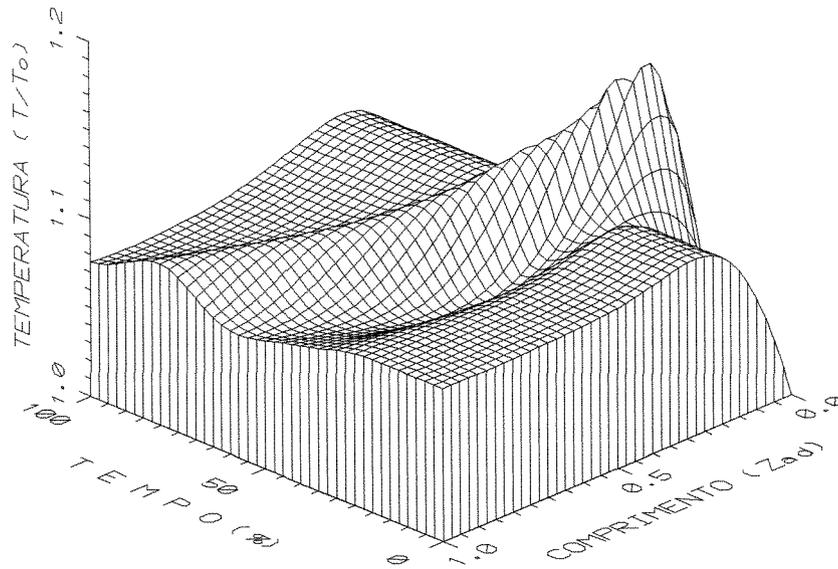


Figura IV.27 - Perfil dinâmico da temperatura - perturbação salto
(WMR = 5,0 Kg/h)

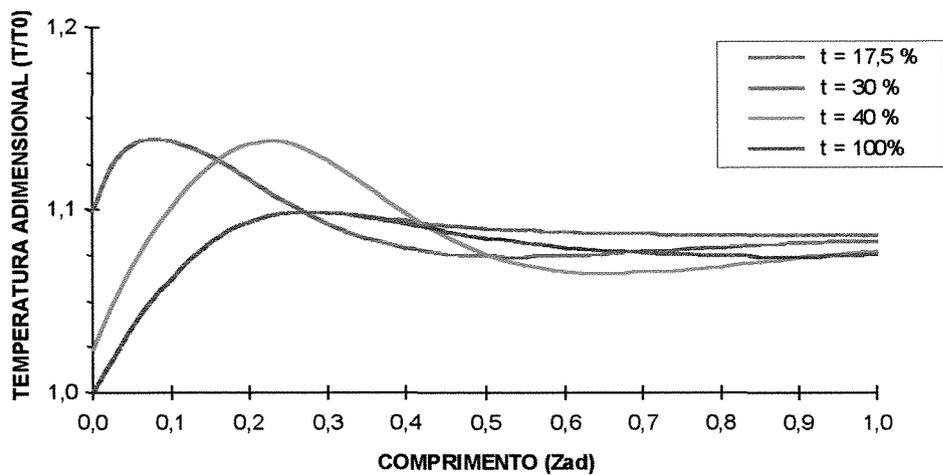


Figura IV.28 - Perfil axial de temperatura - perturbação salto
(WMR = 5,0 Kg/h)

No caso da perturbação salto, percebe-se nitidamente o pico de temperatura se deslocando ao longo de todo o reator. A perturbação salto foi iniciada em $t = 20\%$, em $t = 31\%$ atingiu o seu valor máximo ($TG0 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) e em $t = 42\%$ do tempo total de processamento, a temperatura voltou a valer o mesmo de antes de ter sido dada a perturbação, ou seja, $TG0 = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em $t = 35\%$, depois de ter sido dada a perturbação, o ponto quente aparece no início do reator, e em seguida, se desloca em direção a saída do reator.

IV.6 CONCLUSÕES

Neste capítulo, apresentam-se as equações do estado dinâmico e com elas um novo método para sua resolução. O método consiste em aplicar a colocação ortogonal na direção radial e Runge-Kutta de quarta ordem na direção axial e na variável tempo. Foram feitas simulações nas quais o reator sofreu perturbações (degrau, rampa, salto) na temperatura de entrada do gás e pôde-se visualizar que a não utilização de um modelo dinâmico poderia acarretar resultados enganosos na simulação. Um estudo a respeito da sensibilidade do reator demonstrou a necessidade de se utilizar um modelo que leve em conta a variação temporal da temperatura do fluido refrigerante nesses casos.

CAPÍTULO V - ANÁLISE SENSITIVA

V.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, é feita uma análise sensitiva do estado dinâmico do reator, para se definir critérios seguros de operação e obter informações que são úteis para implementação de algoritmos de controle. Para isso, será estudada a influência das variáveis de operação no comportamento dinâmico do reator. As variáveis perturbadas serão: temperatura de entrada do gás, temperatura do fluido refrigerante, relação molar ar/etanol, pressão e velocidade do gás reagente. Em seguida será feito um estudo sobre o impacto da interação entre as variáveis no comportamento dinâmico do reator.

V.2 SENSIBILIDADE

Como visto no capítulo III, variáveis como a temperatura de entrada do gás, a temperatura de entrada do fluido refrigerante, a relação molar ar/etanol e a pressão tem grande influência na intensidade do ponto quente do reator. A posição do ponto quente é grandemente influenciada por variações na temperatura da entrada do gás e do fluido refrigerante e a vazão do gás reagente. Levando isto em consideração, um estudo foi feito para se verificar a influência dessas variáveis no perfil dinâmico de temperatura do reator e ainda o efeito da interação entre as variáveis no comportamento global do reator.

Neste capítulo, o caso-base a ser considerado é o apresentado na tabela V.1.

Será considerada a variação axial das propriedades físicas, assim como da pressão e da temperatura do fluido refrigerante inclusive com o tempo. Também será considerada a variação axial da velocidade do gás, da massa específica e do calor específico do gás assim como o efeito destas alterações nos parâmetros de transferência de calor e massa.

Todas as perturbações, exceto na variável pressão, serão do tipo degrau e dadas no tempo correspondente a 20% do tempo total de processamento, tempo este em que o reator já se encontra estabilizado.

A pressão será perturbada no início da simulação ($t = 0$), já que a sua variação com o tempo não foi considerada no modelo, ou seja, com relação a pressão o modelo pode ser considerado como pseudo estado estacionário sem no entanto esta hipótese ser prejudicial para a qualidade das predições, como mostrado por Maciel Filho (1989).

TG0 (°C)	180
TFR (°C)	180
P (atm)	1,0
GM0 (Kg/m ² h)	5000
WMR (Kg/h)	5,0
R _m	15
Dt (m)	0,017272
Dc (m)	0,0198628
Dp (m)	0,0020
ε	0,40
L (m)	1,0

TABELA V.1 - Valores do caso-base

Embora a variação temporal da pressão não tenha sido considerada neste modelo, há de se salientar que perturbações nas demais variáveis (TG0, TR0, GM0, R_m) de operação influenciam o seu valor. Levando isto em consideração, quando é dada a perturbação em uma dessas variáveis, o valor da pressão é recalculado por meio da equação do estado estacionário visando melhorar os resultados da simulação.

As perturbações dadas estão apresentadas na tabela V.2 abaixo.

VARIÁVEL	PERTURBAÇÃO
TG0 (°C)	170
TFR (°C)	200
R _m	5
GM0 (Kg/m ² h)	3000
P (atm)	1,2

TABELA V.2 - Valores das Perturbações

Como dito anteriormente, as variáveis temperatura de entrada do gás (TG₀), temperatura de entrada do fluido refrigerante (TFR₀), relação molar ar/etanol (R_m) e pressão de entrada (P₀) tem grande influência no valor da temperatura do gás, enquanto que a velocidade mássica de entrada do gás (GM₀) influencia mais na posição do ponto quente do reator. Essas informações podem ser confirmadas nas figuras V.1 (TG₀ = 170 °C em t = 20%), V.2 (TFR = 200 °C em t = 20%), V.3 (R_m=5 em t = 20%), V.4 (GM₀ = 3000 Kg/m² h em t = 20%) e V.5 (P = 1,2 atm no início do reator) que trazem o perfil dinâmico da temperatura do gás para cada perturbação acima citada. Em todos esses casos percebeu-se a variação temporal da temperatura do fluido refrigerante depois de dada a perturbação degrau, confirmando mais uma vez, a importância da sua consideração no modelo.

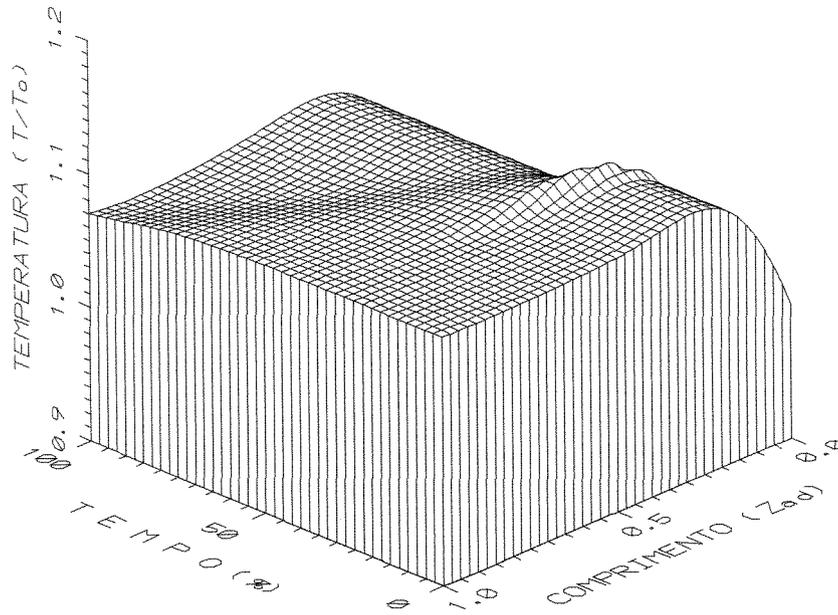


Figura V.1 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $TG0 = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$

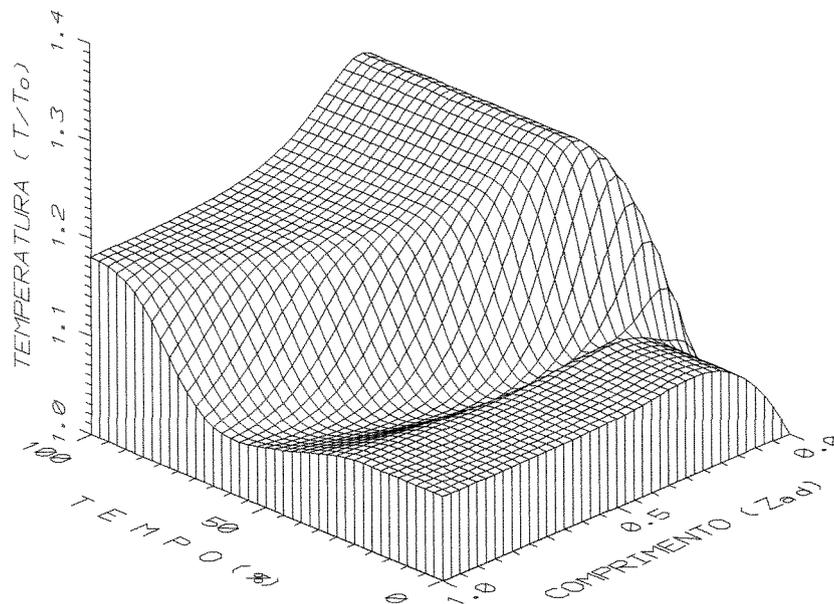


Figura V.2 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $TFR = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$

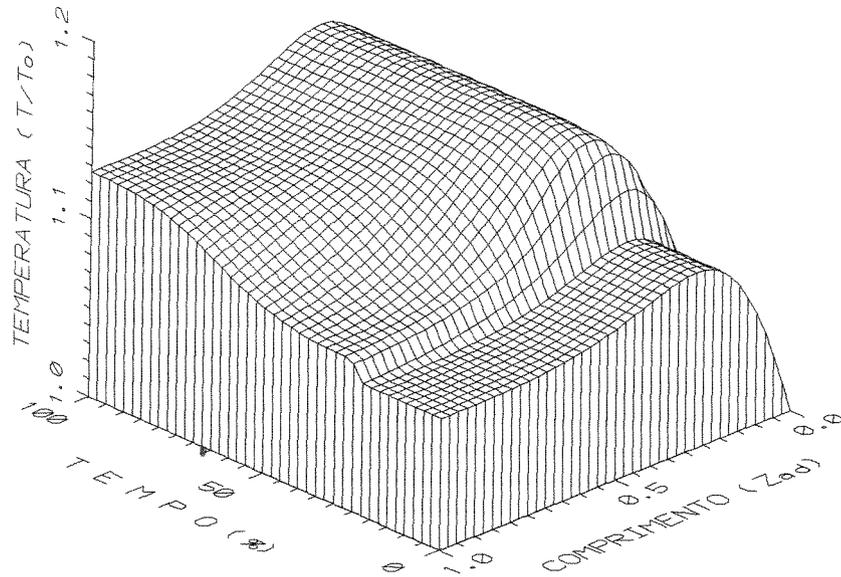


Figura V.3 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $R_m = 5$ em $t = 20\%$

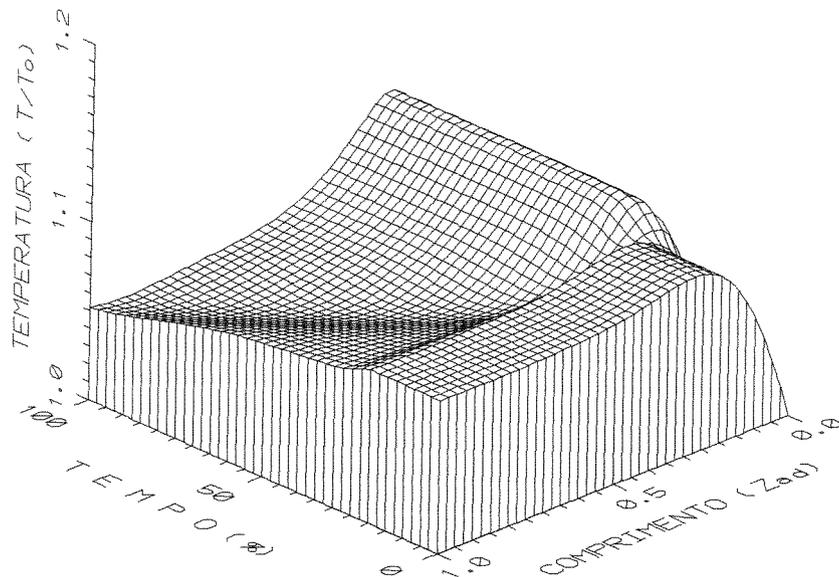


Figura V.4 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $GM_0 = 3000 \text{ Kg/m}^2 \text{ h}$ em $t = 20\%$

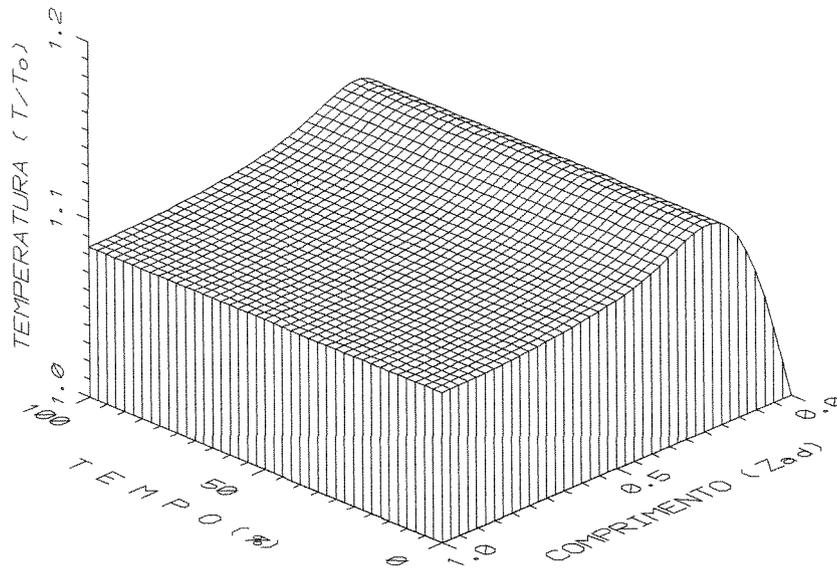


Figura V.5 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $P = 1,2$ atm no início do reator

Para o caso no qual foi perturbada negativamente ($T_{G0} = 170$ °C - figura V.1) a temperatura de entrada do gás, notou-se levemente a presença da resposta inversa. A temperatura sofre um aumento depois de dada a perturbação e em seguida estabiliza a valores menores que aqueles antes da perturbação. A resposta inversa ocorre por motivos já explicados no capítulo IV.

A temperatura do fluido refrigerante tem grande influência na temperatura do gás, como já mostrado no capítulo III para o estado estacionário. Uma perturbação degrau de 20°C na temperatura do fluido refrigerante fez com que o gás atingisse valores altos, ultrapassando o limite de 246°C imposto anteriormente. Neste caso, a resposta inversa também aparece logo após ser dada a perturbação. O perfil dinâmico da temperatura do fluido refrigerante pode ser visualizado na figura V.6. Pode-se perceber que a temperatura do fluido refrigerante varia sensivelmente com a perturbação degrau e se não considerada a sua variação temporal pode vir a gerar um perfil dinâmico de temperatura não realístico.

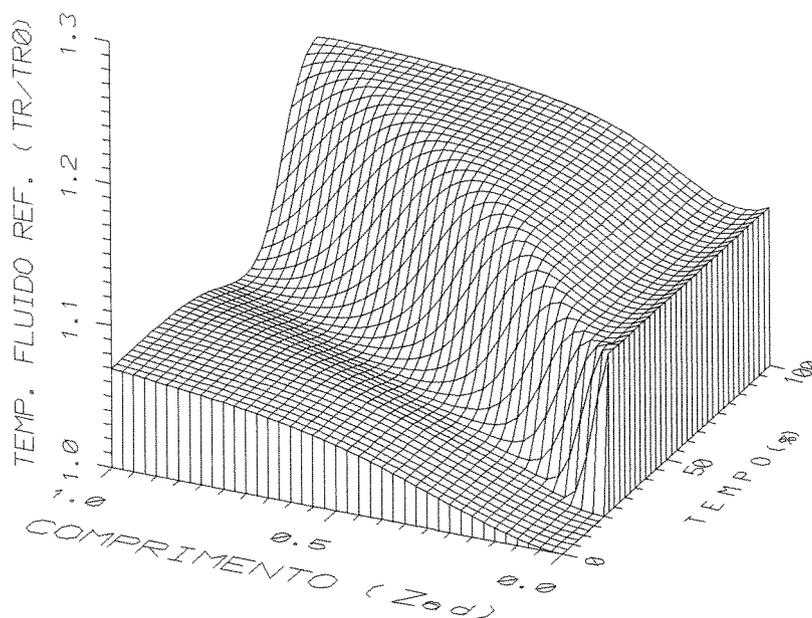


Figura V.6 - Perfil dinâmico da temperatura do fluido refrigerante
 Perturbação degrau - TFR = 200 °C em t = 20%

A mesma influência foi sofrida pela temperatura do gás quando a relação molar ar/etanol foi perturbada, embora o gás tenha atingido valores menores de temperatura (figura V.3), inferiores ao limite de 246 °C.

A velocidade mássica do gás influencia muito pouco o valor da temperatura do gás. Em contrapartida, nota-se a sua influência na posição do ponto quente dentro do reator. Dada a perturbação degrau negativa ($GM0 = 3000 \text{ Kg/m}^2 \text{ h}$), percebeu-se um deslocamento do ponto quente em direção a entrada do reator, que pode ser melhor visto na figura V.7.

Para o caso no qual a perturbação degrau positiva foi dada na pressão (figura V.5) percebeu-se um aumento no valor da temperatura do gás quando comparado ao do caso-base (figura IV.4). Pode-se visualizar melhor essas diferenças na figura V.8 que traz as duas curvas de temperatura. Apesar do pico de temperatura do gás ter aumentado com o aumento da pressão, percebe-se que no final do reator as duas temperaturas são coincidentes.

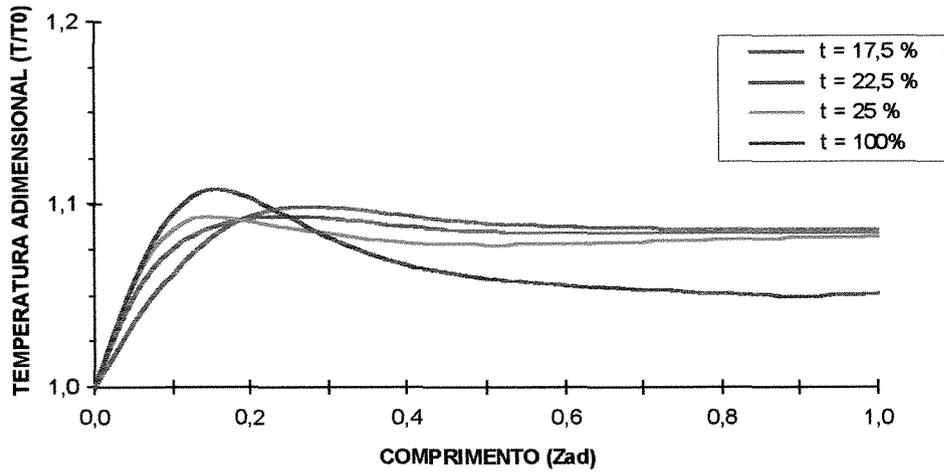


Figura V.7 - Perfil axial da temperatura
 Perturbação degrau - GM0 = 3000 Kg/m² h em t = 20%

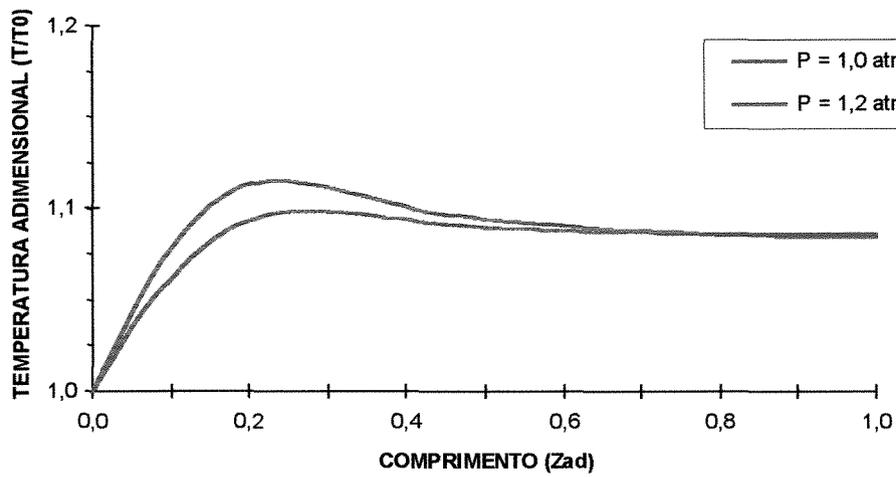


Figura V.8 - Perfil axial da temperatura do gás

Em seguida será feito um estudo para verificar a interação entre as variáveis de operação. Para isso, as variáveis foram perturbadas duas a duas. Este estudo é importante para se estabelecer técnicas eficientes de controle do reator.

A tabela V.3 traz os valores das perturbações dadas:

CASO	TG0	TFR	R _m	GM0	P	FIGURA
1	170	200	15	5000	1,0	V.9
2	170	180	5	5000	1,0	V.10
3	170	180	15	3000	1,0	V.11
4	170	180	15	5000	1,2	V.12
5	180	200	5	5000	1,0	V.13
6	180	200	15	3000	1,0	V.14
7	180	200	15	5000	1,2	V.15
8	180	180	5	3000	1,0	V.16
9	180	180	5	5000	1,2	V.17
10	180	180	15	3000	1,2	V.18

TABELA V.3 - Valores das Perturbações duas a duas

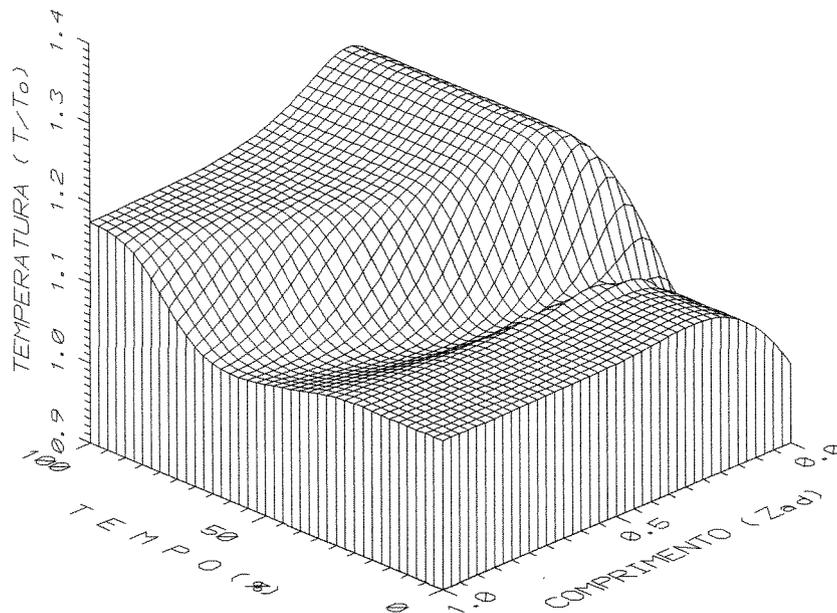


Figura V.9 - Caso 1 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $TG0 = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $TFR = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$

Percebe-se no caso em que ambas as temperaturas do gás e do fluido refrigerante foram perturbadas (figura V.9) a contribuição mais efetiva da temperatura do fluido refrigerante, pois o perfil de temperatura obtido é muito próximo daquele obtido quando somente a temperatura do fluido refrigerante foi perturbada (figura V.2). No entanto, percebe-se um leve aumento na temperatura do gás após ter sido dada a perturbação, resultado do pico de temperatura obtido no caso onde somente a temperatura do gás foi perturbada (figura V.1) .

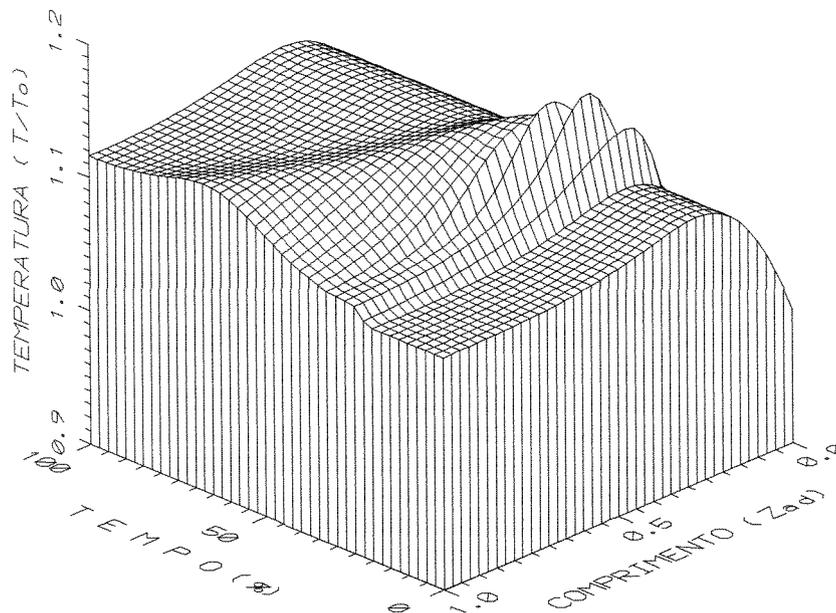


Figura V.10 - Caso 2 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $TG_0 = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R_m = 5$ em $t=20\%$

Já no caso da figura V.10 no qual a temperatura do gás e a relação molar ar/etanol foram perturbadas, percebeu-se a influência muito grande da temperatura do gás. O comportamento da temperatura do gás é muito semelhante ao da figura V.1 (somente TG_0 perturbada) embora seus valores tenham sido mais elevados, consequência do aumento de concentração de etanol nos reagentes.

A figura V.11 mostra o perfil dinâmico da temperatura do gás para o caso em que a temperatura do gás foi perturbada juntamente com a sua velocidade mássica. Neste caso, como no anterior, obteve-se um perfil muito semelhante àquele obtido na figura V.1, mas com valores levemente superiores e com a posição do ponto quente levemente deslocada em direção a entrada do reator, consequência da diminuição da velocidade de entrada do gás.

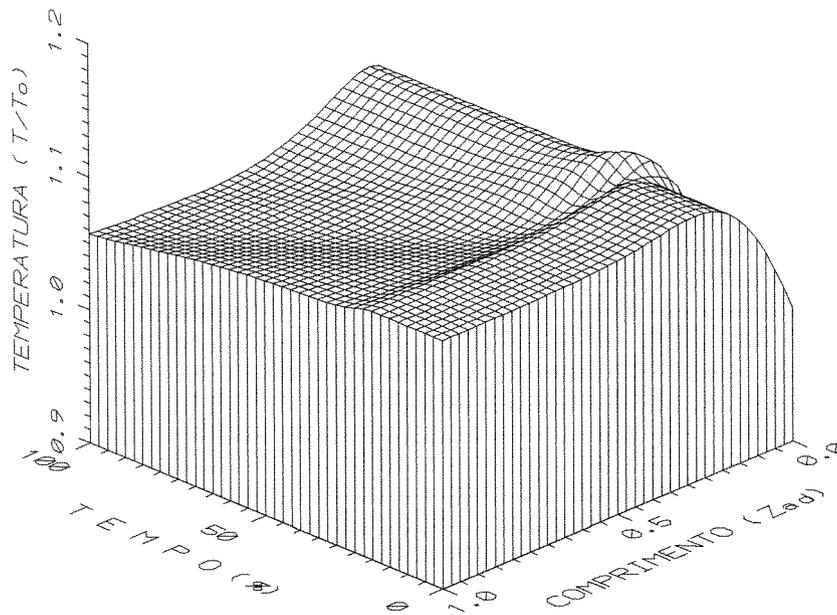


Figura V.11 - Caso 3 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $TG0 = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $GM0 = 3000 \text{ Kg/m}^2 \text{ h}$ em $t = 20\%$

A figura V.12 traz o caso no qual a temperatura do gás foi perturbada juntamente com a pressão. Novamente percebe-se a claramente o comportamento da figura V.1, embora o gás tenha atingido valores levemente superiores.

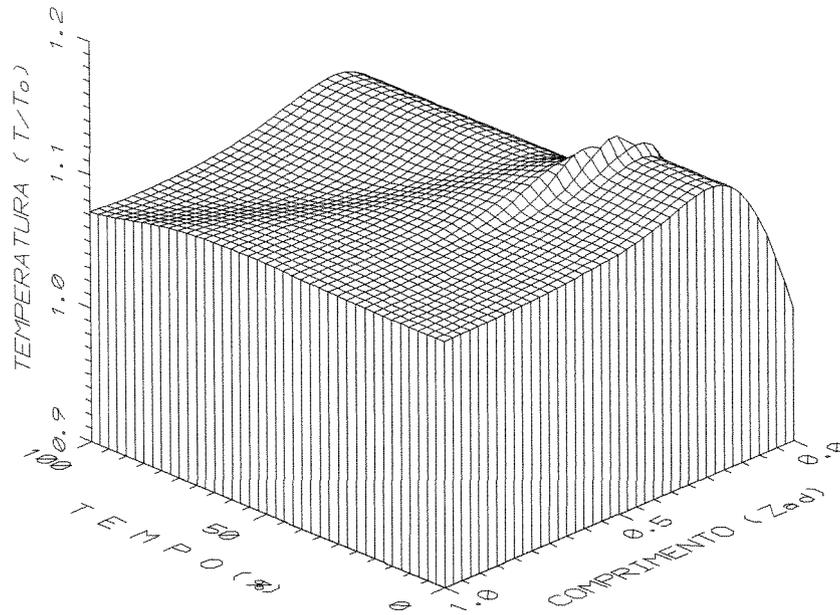


Figura V.12 - Caso 4 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $TG0 = 170^{\circ}\text{C}$ em $t = 20\%$ e $P = 1,2 \text{ atm}$

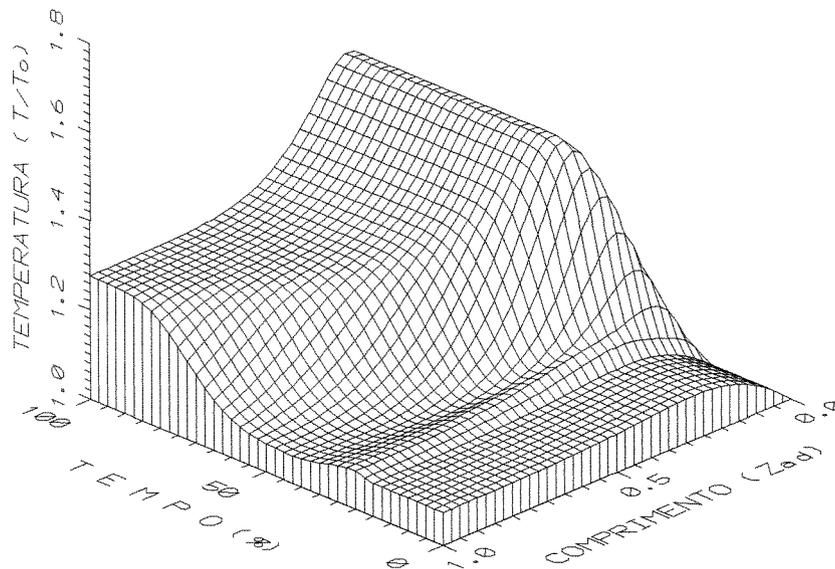


Figura V.13 - Caso 5 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $TFR = 200^{\circ}\text{C}$ e $R_m = 5$ em $t = 20\%$

O caso no qual perturbou-se a temperatura de entrada do fluido refrigerante e a relação molar ar/etanol está mostrado na figura V.13. Nota-se que a temperatura do gás atingiu valores altíssimos ao longo de todo o reator ($T_{max} = 277 \text{ }^{\circ}\text{C}$), contribuição de ambas as variáveis. A figura na verdade se assemelha muito com a figura V.2, na qual somente a temperatura do fluido refrigerante foi perturbada.

Na figura V.14 percebe-se claramente a influência das duas variáveis perturbadas: temperatura do fluido refrigerante e velocidade mássica do gás. O deslocamento do ponto quente do reator aparece logo depois de dada a perturbação, exatamente como no caso da figura V.4.

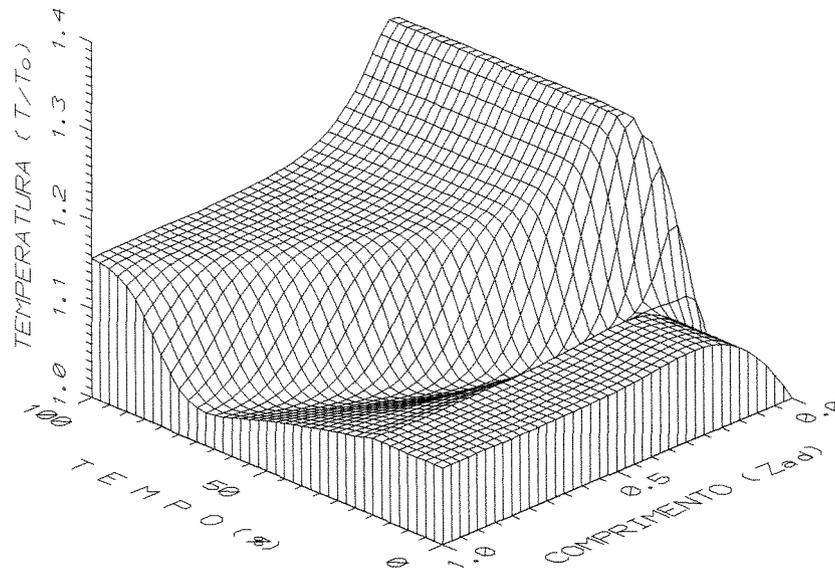


Figura V.14 - Caso 6 - Perfil dinâmico da temperatura

Perturbação degrau - TFR = $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $GM0 = 3000 \text{ Kg/m}^2 \text{ h}$ em $t = 20\%$

A figura V.15 se comporta como a figura V.5 até o tempo $t = 20\%$, isto porque até então somente a pressão havia sido perturbada. Em seguida, a temperatura dá um salto atingindo valores altíssimos, influência da temperatura do fluido refrigerante (figura V.2).

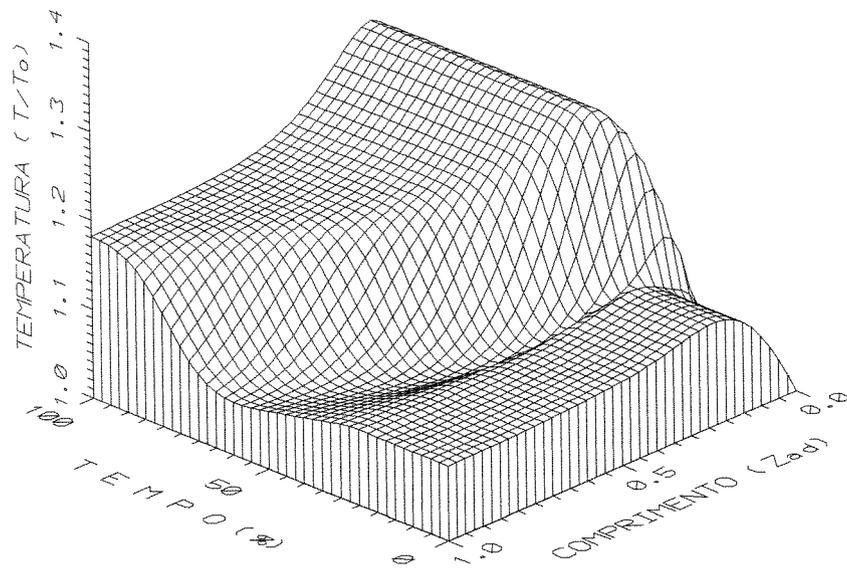


Figura V.15 - Caso 7 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - TFR = 200 °C em t = 20% e P = 1,2 atm

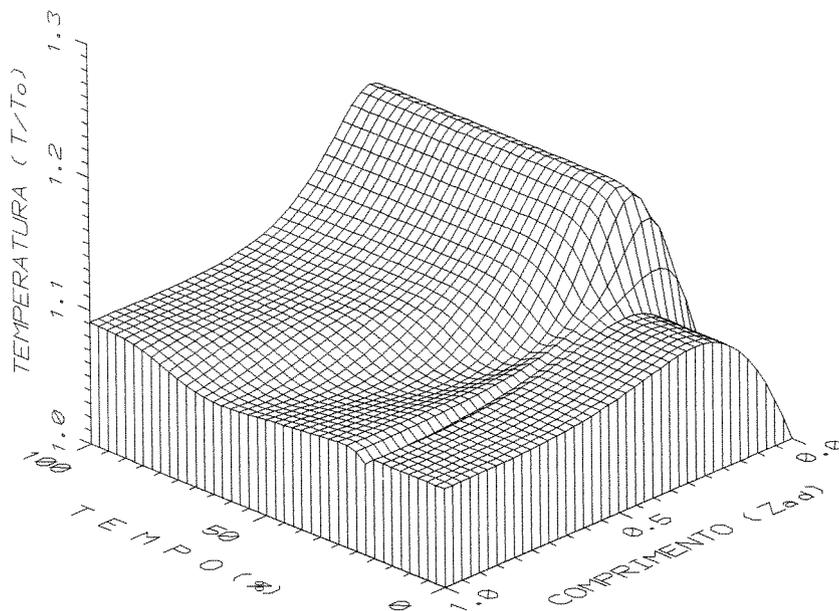


Figura V.16 - Caso 8 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $R_m = 5$ e $GM0 = 3000 \text{ Kg/m}^2 \text{ h}$ em t = 20%

A exemplo do ocorrido na figura V.14, na figura V.16 também nota-se facilmente o deslocamento do ponto quente no reator, consequência da perturbação na velocidade mássica do gás. Apesar da figura V.16 ser muito semelhante a figura V.4, percebe-se que a temperatura atingida pelo gás no final do reator é superior à encontrada na figura V.4, embora não seja tão alta quanto à encontrada na figura V.3.

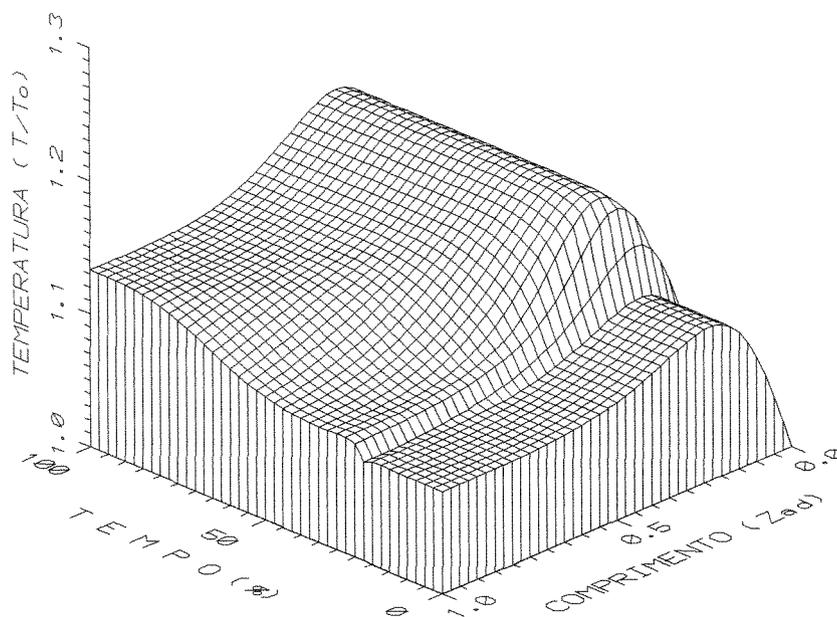


Figura V.17 - Caso 9 - Perfil dinâmico da temperatura
 Perturbação degrau - $R_m = 5$ em $t = 20\%$ e $P = 1,2$ atm

As figuras V.17 e V.18 sofrem a influência somente da pressão até o tempo $t = 20\%$, como ocorrido nos casos 4 (figura V.12) e 7 (figura V.15). Depois desse tempo, a figura V.17 exhibe um aumento nos valores de temperatura, a exemplo do ocorrido na figura V.3. Já a figura V.18 exhibe o deslocamento do ponto quente do reator como no caso da figura V.4 e, em seguida a temperatura atinge os mesmos valores de temperatura que aqueles encontrados na figura V.4.

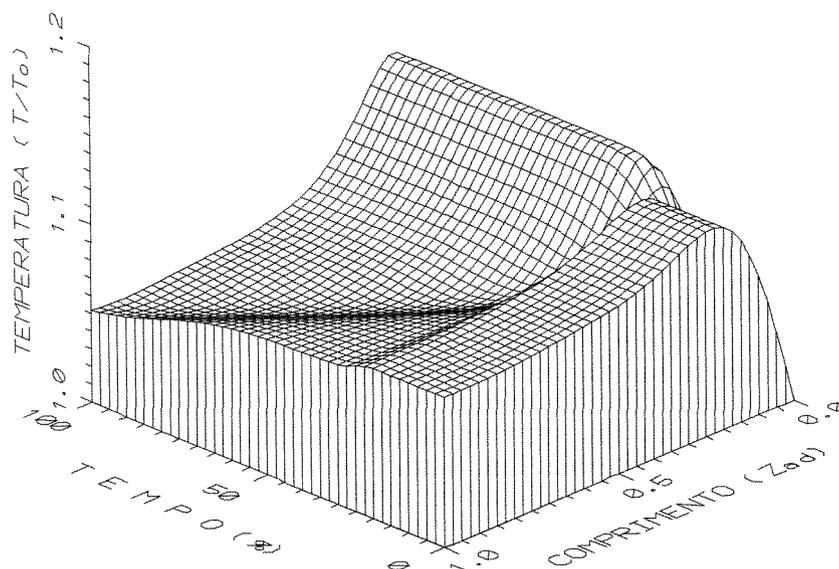


Figura V.18 - Caso 10 - Perfil dinâmico da temperatura

Perturbação degrau - $GM_0 = 3000 \text{ Kg/m}^2 \text{ h}$ em $t = 20\%$ e $P = 1,2 \text{ atm}$

Em todos os casos nos quais a temperatura do fluido refrigerante foi perturbada (figuras V.2, V.9, V.13, V.14 e V.15), notou-se uma influência muito forte desta variável no perfil da temperatura do gás, maior até do que a própria influência da temperatura de entrada do gás (figura V.9) e da concentração de etanol na corrente de reagentes do reator (figura V.13). Sendo assim, simulou-se um caso no qual a temperatura do fluido refrigerante foi perturbada positivamente para o valor de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e ambas a temperatura do gás e a concentração de etanol nos reagentes foram perturbadas negativamente ($TG_0 = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ e $R_m = 20$), de maneira a tentar anular a influência da temperatura do fluido refrigerante. Todas as perturbações foram do tipo degrau e dadas em tempo $t = 20\%$. O perfil dinâmico da temperatura do gás para este caso é mostrado na figura V.19.

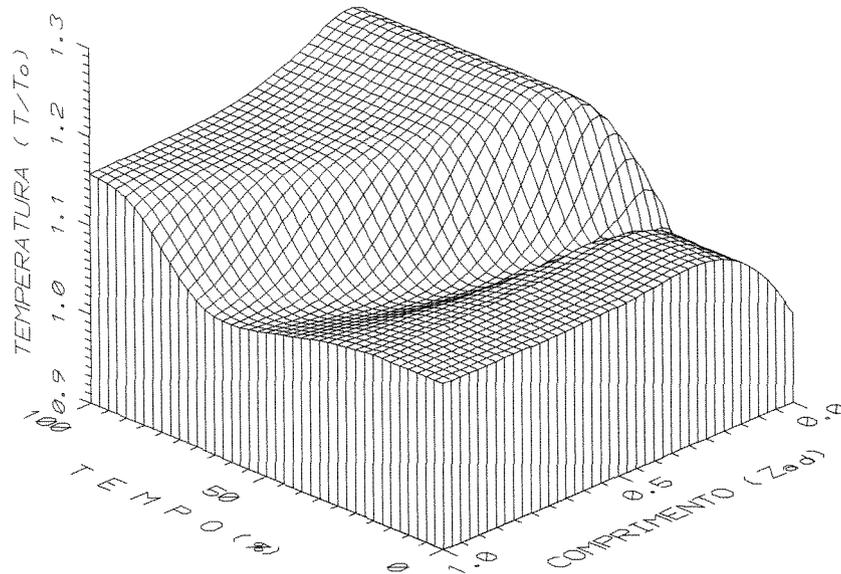


Figura V.19 - Perfil dinâmico da temperatura

Perturbação degrau - $T_{FR} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{G0} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R_m = 20$ em $t = 20\%$

Embora a diminuição da temperatura de entrada do gás e do teor de etanol no reator tenham conseguido amenizar a influência do fluido refrigerante no perfil de temperatura do gás, pode-se perceber a semelhança da figura V.19 com aquela na qual somente a temperatura do fluido refrigerante foi perturbada (figura V.2).

V.3 CONCLUSÕES

Neste capítulo, um estudo a respeito da sensibilidade do reator em relação a perturbações nas variáveis de processo foi feito. Foi realizado ainda um estudo a respeito da interação entre essas variáveis com o intuito de se compreender melhor o comportamento dinâmico de reatores de leito fixo, de modo que se possa definir critérios eficientes de controle. A grande influência que o fluido refrigerante exerce sobre o gás foi comprovada, mostrando a necessidade de se utilizar um modelo que leve em conta a sua variação.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA
TRABALHOS FUTUROS

VI.1 - CONCLUSÕES

O trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de um modelo que fosse capaz de descrever o comportamento de reatores de leito fixo. Utilizou-se de um modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, com escoamento empistonado e com dispersão radial que prevê a variação das propriedades físicas com as variáveis de estado. Um estudo a respeito do modelo estacionário foi apresentado, assim como a resolução das equações do modelo, e com base nele pôde-se definir critérios para o processo dinâmico. Um novo método simples e de grande eficiência foi proposto para a resolução das equações do modelo dinâmico. Consiste em aplicar a colocação ortogonal na direção radial, o método de Runge-Kutta de quarta ordem na direção axial e na variável tempo. Este procedimento pode ser considerado mais econômico que os métodos convencionais de discretização em termos das necessidades de armazenamento de dados na forma vetorial ou matricial. Simulações nas quais as variáveis de projeto foram perturbadas mostraram que a não utilização de um modelo dinâmico poderia acarretar resultados enganosos. A variação das propriedades físicas, assim como a consideração da variação axial de variáveis tais como a massa específica, a capacidade térmica e a velocidade do gás e seu impacto nos parâmetros de transferência de calor e massa se mostraram igualmente importantes na aplicação do simulador. Simulações foram realizadas com o intuito de se definir critérios seguros de controle e, observou-se a grande influência da relação molar ar/etanol, da vazão mássica e temperatura do fluido reagente. Observou-se que uma variável com grande impacto no comportamento dinâmico do reator foi a temperatura do fluido refrigerante. Deste modo, enfatiza-se a necessidade de se utilizar modelos dinâmicos que levem em conta a variação não só axial do fluido refrigerante, mas também a sua variação temporal.

VI.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Reatores de leito fixo têm grande importância nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas, sendo equipamentos dos quais a performance global da planta ou processo necessita. No entanto, os simuladores comerciais não permitem a simulação adequada deste tipo de reator, nem no estado estacionário e muito menos no comportamento dinâmico. Assim sendo, uma proposta interessante e de grande utilidade tanto para a realização de pesquisa assim como para engenheiros de processo, seria o desenvolvimento de interfaces do presente simulador com os simuladores comerciais. Para tanto, podem ser usadas técnicas de “co-current engineering” através de linguagem orientada objeto.

Para incrementar mais o modelo dinâmico para reatores de leito fixo, do tipo multitubular que são comuns nas indústrias de processos, poderiam ser desenvolvidas representações matemáticas que levem em conta as características hidrodinâmicas do reator com relação ao escoamento do fluido refrigerante no banco de tubos e nos interstícios da carcaça com o feixe de tubos e nas regiões da janelas.

Finalmente, considerando que o potencial de cálculo dos computadores tem sofrido grande aceleração com o desenvolvimento de novos “chips” e arquiteturas associadas com a redução de custos, propõe-se um refinamento do modelo dinâmico do reator que considerasse explicitamente a presença do sólido. Isto significa desenvolver um modelo dinâmico heterogêneo, porém com a definição de coeficientes que realmente possam ser estimados a partir das correlações da literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Akella, L.M. e Lee, H.H., 1983, "A Design Approach Based on Phase Plane Analysis: Countercurrent Reactor/Heat Exchanger with Parametric Sensitivity", AICHE Journal, Vol. 29, 1, pp. 87-94.
2. Barkelew, C.R., 1959, "Stability of Chemical Reactors", Chemical Engineering Progr. Symp. Ser., Vol. 55, 37.
3. Bilous, O. e Amundson, N.R., 1956, "Chemical Reactor Stability and Sensitivity II. Effects of Parameters on Sensitivity of Empty Tubular Reactors", AICHE Journal, Vol. 2.
4. Borio, D.O., Gatica, J.E. e Porras, J.A., 1989, "Wall-Cooled Fixed Bed Reactors: Parametric Sensitivity as a Design Criterion", AICHE Journal, Vol. 35, 2, pp. 287-292.
5. Carberry, J.J e Wendel, M., 1963, AICHE Journal, Vol. 9, pp. 132.
6. de Lasa, H.I., 1983, "Applications of the Pseudoadiabatic Operation to Catalytic Fixed-Bed Reactors", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 61, pp. 710-718.
7. Delmas, H., Froment, G.F., 1988, "A Simulation Model Accounting for Structural Radial Nonuniformities in Fixed Bed Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 43, 8, pp. 2281-2287.
8. De Wasch, A.P., Froment, G.F., 1971, "A Two Dimensional Heterogeneous Model for Fixed Bed Catalytic Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 26, pp. 629-634.
9. De Wasch, A.P., Froment, G.F., 1972, "Heat Transfer in Packed Beds", Chemical Engineering Science, Vol. 27, pp. 567.

10. Domingues, A., 1991a, Relatório Interno, Unicamp/FEQ/DPQ/LOPCA - Colocação Ortogonal: Estudo do Método.
11. Domingues, A., 1992, “Tese de Mestrado”, Unicamp/FEQ/DPQ - Modelagem e Simulação do Processo de Oxidação do Etanol a Acetaldeído.
12. Doraiswamy, L.K., Sharma, M.M., 1984, “Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions”, John Wiley & Sons, New York.
13. Ergun, S., 1952, “Fluid Flow Through Packed Columns”, Ch. Eng. Progr., Vol. 48, 2, pp. 89.
14. Fayo de Azevedo, S., Romero-Ogawa, M.A. e Wardle, A.P., 1990, “Modelling of Tubular Fixed-Bed Catalytic Reactors: a Brief Review”, Chemical and Engineering Research and Design, Vol. 68, A6, pp. 483-502.
15. Finlayson, B.A., 1971, “Packed Bed Reactor Analysis by Orthogonal Collocation”, Chemical Engineering Science, Vol. 26, 7, pp. 1081.
16. Froment, G.F., 1962, “Design of Fixed Bed Catalytic Reactors Based on Effective Transport Models”, Chemical Engineering Science, Vol. 7, pp. 849-859.
17. Froment, G.F., 1967, “Fixed Bed Catalytic Reactors - Current Design Status”, Ind. Eng. Chem., Vol. 59, 2, pp. 18-27.
18. Froment, G.F. e Bischoff, K.B., 1990, “Chemical Reactor Analysis and Design”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York - EUA, 664 pp.
19. Haughey, D.P., Beveridge, S.G., 1969, “Structural Properties of Packed Beds. A Review”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 47, pp. 130.

20. Henning, G.P., Perez, G.A., 1986, "Parametric Sensitivity in Fixed Bed Catalytic Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 41, pp. 83-88.
21. Hill, C.G. Jr., 1977, "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design"- John Wiley & Sons, New York, 594 pp.
22. Hlavacek, V. e Votruba, J., 1977, "Steady State Operations of Fixed Bed Reactors and Monolithic Structures", Chemical Reactor Theory: A Review, Lapidus and Amundson, eds., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 314.
23. Hosten, L.H. e Froment, G.F., 1986, "Parametric Sensitivity in Co-Currently Cooled Tubular Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 41, pp. 1073-1080.
24. Khashgi, H.S., Hagan, P.S., Reyes, S.C. e Pirkle, J.C. Jr, 1988, "Transients in Tubular Reactors: Comparison of One- and Two-Dimensional Models", AIChE Journal, Vol. 34, 8, pp 1373-1375.
25. Kreyszig, E., 1988, "Advanced Engineering Mathematics", 6th edition, John Wiley & Sons, New York, 1294 pp.
26. Lerou, J.J., Froment, G.F., 1977, "Velocity, Temperature and Conversion Profiles in Fixed Bed Catalytic Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 32, 4, pp. 853.
27. Luss, D. e Medellin, P., 1972, "Steady State Multiplicity and Stability in a Countercurrently Cooled Reactor", Proceedings 5th European/2nd Int. Symp. on Chem. React. Engng., ISCRE2, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, B4-47-S6.
28. Maciel Filho, R., 1985, "Tese de Mestrado", Unicamp/FEC/DEQ/num069/85 - Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Óxido de Ferro-Molibdênio.

29. Maciel Filho, R., 1989, "Tese de Doutorado", The University of Leeds/DCE - Modelling and Control of Multitubular Reactors.
30. Maciel Filho, R. e Domingues, A., 1992, "A Multitubular Reactor for Obtention of Acetaldehyde by Oxidation of Ethyl Alcohol", Chemical Engineering Science, Vol. 47, 9-11, pp. 2571-2576.
31. Maciel Filho, R. e McGreavy, C., 1993, "The Influence of Configuration on Controller Design of Multitubular Reactors", Computers Chemical Engineering, Vol. 17, 5-6, pp. 569-583.
32. McGreavy, C. e Adderley, C.I., 1973, "Generalized Criteria for Parametric Sensitivity and Temperature Runaway in Catalytic Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 28, pp. 577-584.
33. McGreavy, C. e Maciel Filho, R., 1988a, "Advances in Tubular Reactor Modelling: the Effect of Physical Properties Variations on Tubular Reactor Behaviour", IASTED- Modelling and Simulation, Vol. 117, Galveston - Texas - EUA .
34. Mihail, R. e Iordache, C., 1976, Chemical Engineering Science, Vol. 31, pp. 83.
35. Morbidelli, M. e Varma, A., 1982, "Parametric Sensitivity and Runaway in Tubular Reactors", AIChE Journal, Vol. 28, 5, pp. 705.
36. Oroskar, A. e Stern, A., 1979, "Stability in Chemical Reactors", AIChE Journal, Vol. 25, pp. 903.
37. Paterson, W.R. e Carberry, J.J., 1983, "Fixed Bed Catalytic Reactor Modelling - The Heat Transfer Problem", Chemical Engineering Science, Vol. 38, 1, pp. 175.

38. Pereira Duarte, S.I., Barreto, G.F. e Lemcoff, N.O., 1984, "Comparison of Two-Dimensional Models for Fixed Bed Catalytic Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 39, 6, pp. 1017-1024.
39. Rajadhyaksha, R.A., Vasudeva, K. e Doraiswamy, L.K., 1975, "Parametric Sensitivity in Fixed Bed Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 30, pp. 1399.
40. Ravella, A., De Lasa, H., 1987, "Cooling Exothermic Catalytic Fixed Bed Reactors: Co-current versus Counter-current Operation in a Methanol Conversion Reactor", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 65, pp. 1021-1026.
41. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. e Poling, B.E., 1987, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition, McGrawHill, Singapore, 741 pp.
42. Rodrigues, J.A.D. e Maciel Filho, R., 1996, "Optimal Feed Rates Strategies With Operating Constraints for the Penicillin Production Process", Chemical Engineering Science, Vol. 51, 11, pp. 2859.
43. Soria Lopez, A., de Lasa, H.I. e Porras, J.A., 1981, "Parametric Sensitivity of a Fixed Bed Catalytic Reactor: Cooling Fluid Flow Influence", Chemical Engineering Science, Vol. 36, pp. 285-291.
44. Temkin, M.I., 1979, "The Kinetics of some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions", Advances in Catalysis, Vol 28.
45. Trambouze, P., 1990, "Countercurrent Two-Phase Flow Fixed Bed Catalytic Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 45, 8, pp. 2269-2275.
46. van Welsenaere, R.J., Froment, G.F., 1970, "Parametric Sensitivity and Runaway in Fixed-Bed Catalytic Reactors", Chemical Engineering Science, Vol. 25, pp. 1503-1516.

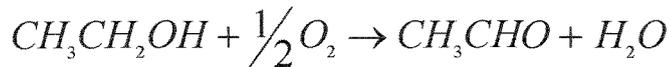
47. Varma, A., 1981, "Packed bed Reactors. An Overview in Chemical Reactions", H. S. Fogler based on An Chemical Soc. Symp. Series, 168, 279-286.
48. Villadsen, J. e Michelsen, M.L., 1978, "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximations", Prentice-Hall Inc., New Jersey - EUA.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO DA TAXA

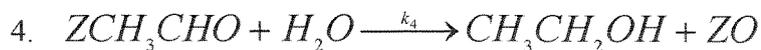
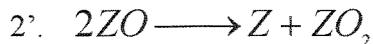
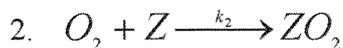
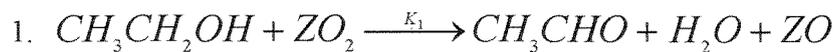
Dada a equação de oxidação do etanol ao acetaldeído:



o mecanismo de Temkin prevê duas rotas.



O mecanismo possui ainda cinco etapas:



Considerações:

- Etapas 1, 2 e 4 são lentas e irreversíveis.
- Etapa 2' é muito rápida.
- Etapa 3 é de equilíbrio.
- Há adsorção do oxigênio molecular sem dissociação em um único sítio ativo z do catalisador.
- Moléculas de etanol da fase vapor chocam-se com moléculas de oxigênio adsorvidas, formando acetaldeído, água e oxigênio atômico adsorvido.
- A ocupação de sítios ativos com oxigênio atômico é acompanhada de reação rápida entre átomos adsorvidos, regenerando um sítio ativo e formando oxigênio molecular adsorvido no outro.
- Uma parte do acetaldeído formado é adsorvido ficando em equilíbrio com o acetaldeído da fase gasosa.

Com tais considerações obtém-se a seguinte equação da taxa:

$$r_w = \frac{2k_1k_2P_{O_2}P_{et}}{K_3k_1P_{et}P_{ac} + k_1P_{et} + 2k_2P_{O_2} + K_3k_4P_{ac}P_{ag}},$$

$N_1 / (\text{min} * g_{cat})$

onde:

$$P_{et} = \frac{(1-x) \times P}{\gamma}$$

pressão parcial do etanol (ata)

$$P_{ac} = \frac{x \times P}{\gamma}$$

pressão parcial do acetaldeído (ata)

$$P_{ag} = \frac{x \times P}{\gamma}$$

pressão parcial da água (ata)

$$P_{O_2} = \frac{(0.21 \times R_0 - 0.5 \times x) \times P}{\gamma} \quad \text{pressão parcial do oxigênio (ata)}$$

$$P_{N_2} = \frac{0.79 \times R_0 \times P}{\gamma} \quad \text{pressão parcial do nitrogênio (ata)}$$

$$\gamma = 1 + 0.5 \times x + R_0$$

$$R_0 = \frac{(n_{O_{20}} + n_{N_{20}})}{n_{et_0}} \quad \text{relação molar ar-etanol na alimentação}$$

Os parâmetros da taxa de reação para este mecanismo são mostrados na tabela abaixo.

	a_j	b_i (Kcal/Kmol)
k_1 (NI/(min*g*atm))	1.7015645*10⁻⁷	- 8734.346520
k_2 (NI/(min*g*atm))	1.06077133*10⁹	-11640.936400
K_3 (1/atm)	6.099374*10⁻⁵	5079.540836
k_4 (NI/(min*g*atm))	1.79610121*10¹²	-12566.998700

TABELA: Constantes da Taxa de reação para o mecanismo de Temkin

onde : $k_i = a_i \times \exp\left(\frac{b_i}{T + 273.15}\right)$

Os valores das energias de ativação são encontrados multiplicando-se b_i pela constante universal dos gases $R = 1.98721 \text{ Kcal} / (\text{Kmol K})$.

Os valores dos parâmetros foram analisados pela minimização da função objetiva (S)

$$S = \sum_{i=1}^N \left[(W / F) - (W / F)_{\text{exp}} \right]^2$$

onde N é o número de dados experimentais.

APÊNDICE 2

CONVERSÃO FRACIONAL DO ETANOL X CONCENTRAÇÃO ADIMENSIONALIZADA

Sabe-se que:

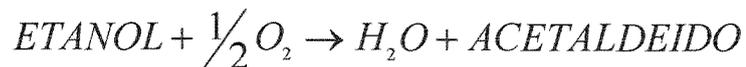
$$G = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1)$$

e C pode se escrito como :

$$C = \frac{dn_{et}}{dV} \quad (2)$$

onde n_{et} é o número de moles de etanol contidos no volume V .

Da reação da combustão do etanol:



e sendo ξ o avanço da reação, o balanço molar das espécies via avanço ξ será:

$$n_{N_2} = n_{N_2,0}$$

$$n_{O_2} = n_{O_2,0} - \frac{\xi}{2}$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O,0} + \xi$$

$$n_{et} = n_{et,0} - \xi$$

$$\underline{n_{ac} = n_{ac,0} + \xi}$$

$$F = F_0 + \frac{\xi}{2}$$

onde F é a vazão molar total

Para uma posição qualquer do reator, pode-se escrever:

$$y_{et} = \frac{F_0 y_{et,0} - \xi}{F_0 + \xi/2} \quad (3)$$

mas $\xi = XF_0 y_{et,0}$ já que o etanol é o reagente limite

$$\text{então: } y_{et} = \frac{(1-X)y_{et,0}}{X \frac{y_{et,0}}{2} + 1} \quad (4)$$

Esta equação fornece a fração molar do etanol y_{et} para um determinado ponto do reator onde a conversão fracional seja X .

Para gases ideais, vale a expressão:

$$PV = nRT \quad \text{ou} \quad y_i PV = n_i RT$$

diferenciando chega-se a:

$$\frac{dn_i}{dV} = \frac{Py_i}{RT} = C_i$$

Para o etanol, tem-se:

$$\frac{dn_{et}}{dV} = \frac{Py_{et}}{RT} = C \quad (5)$$

$$\frac{dn_{et0}}{dV} = \frac{Py_{et0}}{RT} = C_0 \quad (6)$$

Substituindo (4) em (5), tem-se:

$$C = \frac{P(1-X)y_{et0}}{\left(X\frac{y_{et0}}{2} + 1\right)RT} \quad (7)$$

Substituindo agora (1) e (6) em (7), chega-se a:

$$G = 1 - \frac{(P/P_0)(T_0/T)(1-X)}{1 + X\frac{y_{et0}}{2}} \quad (\text{III.20})$$

ou

$$X = \frac{G - 1 + (P/P_0)(T_0/T)}{(P/P_0)(T_0/T) + (1-G)\frac{y_{et0}}{2}} \quad (\text{III.21})$$

Sabendo-se que $\xi_j = X_j n_{et0}$, através das expressões $n_{et0} = y_{et0} F_0$ e (III.21), e

ainda que $F_j = F_{j0} + \frac{1}{2} \xi_j$ e $n_{ij} = n_{i0} + v_i \xi$ obtém-se:

$$y_{N_2j} = \frac{n_{N_2j}}{F_j}$$

$$y_{O_2j} = \frac{n_{O_2j}}{F_j}$$

$$y_{H_2Oj} = \frac{n_{H_2Oj}}{F_j}$$

$$y_{etj} = \frac{n_{etj}}{F_j}$$

$$y_{acj} = \frac{n_{acj}}{F_j}$$

que são as frações molares de todas as espécies em cada ponto de colocação.

APÊNDICE 3

ADIMENSIONALIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS E DISCRETIZAÇÃO DAS EQUACÕES DO MODELO DINÂMICO

- Adimensionalização da variáveis do modelo:

$$G = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

$$\theta_g = \frac{T}{T_0}$$

$$\theta_R = \frac{T_R}{T_0}$$

$$x = \frac{r}{R_i}$$

$$z_{ad} = \frac{z}{L}$$

$$P_{ad} = \frac{P}{P_0}$$

- Discretização da equações do modelo:

Partindo-se das equações do modelo:

- Balanço da massa para o etanol:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{er} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\partial(u_s C)}{\partial z} - \rho_B r_w \quad (\text{III.1})$$

- Balanço de energia no leito de catalisador:

$$\left[\varepsilon_i (\rho C p)_{gas} + (1 - \varepsilon_i) (\rho C p)_{sol} \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_B (-\Delta H) r_w - \frac{\partial(u_s \rho_g C p_g T)}{\partial z} \quad (\text{III.2})$$

e pelo método da colocação ortogonal, tem-se:

$$\left(\frac{dG}{du} \right)_j = \sum_{i=1}^{NTR} A_{ji} G_i$$

$$\left(\frac{d^2 G}{du^2} \right)_j = \sum_{i=1}^{NTR} B_{ji} G_i$$

$$\left(\frac{d\theta_g}{du} \right)_k = \sum_{i=1}^{NTZ} C_{ki} \theta_{g_i}$$

Aplicando-se o método em ambas as direções axial e radial, obtém-se para a equação da concentração III.1:

- no ponto $k = 1$ (entrada do reator), $z_{ad} = 0$ e $G = 0$

- no ponto $j = 1$ (centro do reator), $u_j = 0$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -b_{3,1} r_{w,1}$$

- no ponto $j = 2, \dots, NTR-1$

$$\frac{\partial G_{j,1}}{\partial t} = -b_{3,j,1} r_{w,j,1}$$

- no ponto $j = NTR$ (parede do reator), $u_j = 1$ e $\frac{\partial G}{\partial u} = 0$

$$\frac{\partial G_{NTR,1}}{\partial t} = -b_{3,NTR,1} r_{w,NTR,1}$$

- no ponto $k = 2, \dots, NTZ-1$

- no ponto $j = 1$ (centro do reator), $u_j = 0$

$$\frac{\partial G_{1,k}}{\partial t} = 4b_{1,k} \sum_{i=1}^{NTR} A_{1,i} G_{1,i} - b_{2,1,k} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{k,i} G_{k,i} - b_{3,1,k} r_{w,1,k}$$

- no ponto $j = 2, \dots, NTR-1$

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{j,k}}{\partial a} = 4b_{1,j,k} \left[\sum_{i=1}^{NTR} A_{j,i} G_{j,i} + u_{j,k} \sum_{i=1}^{NTR} B_{j,i} G_{j,i} \right] - b_{2,j,k} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{k,i} G_{k,i} - b_{3,j,k} r_{w_{j,k}}$$

- no ponto $j = NTR$, $u_j = 1$ e $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial u} = 0$

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{NTR,k}}{\partial a} = 4b_{1,NTR,k} \sum_{i=1}^{NTR} B_{NTR,i} G_{NTR,i} - b_{2,NTR,k} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{k,i} G_{k,i} - b_{3,NTR,k} r_{w_{NTR,k}}$$

- no ponto $k = NTZ$ (parede do reator)

- no ponto $j = 1$, $u_j = 0$

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{1,NTZ}}{\partial a} = 4b_{1,1,NTZ} \sum_{i=1}^{NTR} A_{1,i} G_{1,i} - b_{2,1,NTZ} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{NTZ,i} G_{NTZ,i} - b_{3,1,NTZ} r_{w_{1,NTZ}}$$

- no ponto $j = 2, \dots, NTR-1$

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{j,NTZ}}{\partial a} = 4b_{1,j,NTZ} \left[\sum_{i=1}^{NTR} A_{j,i} G_{j,i} + u_{j,NTZ} \sum_{i=1}^{NTR} B_{j,i} G_{j,i} \right] - b_{2,j,NTZ} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{NTZ,i} G_{NTZ,i} - b_{3,j,NTZ} r_{w_{j,NTZ}}$$

- no ponto $j = \text{NTR}$, $u_j = 1$ e $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial u} = 0$

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{\text{NTR,NTZ}}}{\partial \bar{a}} = 4b_{1_{\text{NTR,NTZ}}} \sum_{i=1}^{\text{NTR}} B_{\text{NTR},i} G_{\text{NTR},i} - b_{2_{\text{NTR,NTZ}}} \sum_{i=1}^{\text{NTZ}} C_{\text{NTZ},i} G_{\text{NTZ},i} - b_{3_{\text{NTR,NTZ}}} r_{w_{\text{NTR,NTZ}}}$$

Para a equação da temperatura III.2, tem-se:

- no ponto $k = 1$, $z_{ad} = 0$ e $\theta_g = 1$

- no ponto $j = 1$, $u_j = 0$ e $\frac{\partial \theta_g}{\partial u} = \text{finita}$

$$\frac{\partial \theta_{g_{1,1}}}{\partial \bar{a}} = 4b_{4_{1,1}} \sum_{i=1}^{\text{NTR}} A_{1,i} + b_{5_{1,1}} r_{w_{1,1}} - b_{6_{1,1}} \sum_{i=1}^{\text{NTZ}} C_{1,i}$$

- no ponto $j = 2, \dots, \text{NTR}-1$

$$\frac{\partial \theta_{g_{j,1}}}{\partial \bar{a}} = 4b_{4_{j,1}} \left[\sum_{i=1}^{\text{NTR}} A_{j,i} + u_{j,1} \sum_{i=1}^{\text{NTR}} B_{j,i} \right] + b_{5_{j,1}} r_{w_{j,1}} - b_{6_{j,1}} \sum_{i=1}^{\text{NTZ}} C_{1,i}$$

- no ponto $j = \text{NTR}$, $u_j = 1$ e $\frac{\partial \theta_g}{\partial u} = \frac{b_8}{2} (\theta_g - \theta_w)$

$$\frac{\partial \theta_{\text{NTR},1}}{\partial \bar{a}} = 4b_{4_{\text{NTR},1}} \left[\sum_{i=1}^{\text{NTR}} B_{\text{NTR},i} + \frac{b_{8_{\text{NTR},1}}}{2} (1 - \theta_{w_{\text{NTR},1}}) \right] + b_{5_{\text{NTR},1}} r_{w_{\text{NTR},1}} - b_{6_{\text{NTR},1}} \sum_{i=1}^{\text{NTZ}} C_{1,i}$$

- no ponto $k = 2, \dots, NTZ-1$

- no ponto $j = 1, u_j = 0$ e $\frac{\partial \theta_g}{\partial u} = \text{finita}$

$$\frac{\partial \theta_{g_{1,k}}}{\partial a} = 4b_{4,1,k} \sum_{i=1}^{NTR} A_{1,i} \theta_{g_{1,i}} + b_{5,1,k} r_{w_{1,k}} - b_{6,1,k} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{k,i} \theta_{g_{k,i}}$$

- no ponto $j = 2, \dots, NTR-1$

$$\frac{\partial \theta_{g_{j,k}}}{\partial a} = 4b_{4,j,k} \left[\sum_{i=1}^{NTR} A_{j,i} \theta_{g_{j,i}} + u_{j,k} \sum_{i=1}^{NTR} B_{j,i} \theta_{g_{j,i}} \right] + b_{5,j,k} r_{w_{j,k}} - b_{6,j,k} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{k,i} \theta_{g_{k,i}}$$

- no ponto $j = NTR, u_j = 1$ e $\frac{\partial \theta_g}{\partial u} = \frac{b_8}{2} (\theta_g - \theta_w)$

$$\frac{\partial \theta_{g_{NTR,k}}}{\partial a} = 4b_{4,NTR,k} \left[\sum_{i=1}^{NTR} B_{NTR,i} \theta_{g_{NTR,i}} + \frac{b_{8,NTR,k}}{2} (\theta_{g_{NTR,k}} - \theta_{w_{NTR,k}}) \right] + b_{5,NTR,k} r_{w_{NTR,k}} - b_{6,NTR,k} \sum_{i=1}^{NTR} C_{k,i} \theta_{g_{k,i}}$$

- no ponto $k = NTZ$

- no ponto $j = 1, u_j = 0$ e $\frac{\partial \theta_g}{\partial u} = \text{finita}$

$$\frac{\partial \theta_{g_{1,NTZ}}}{\partial a} = 4b_{4,1,NTZ} \sum_{i=1}^{NTR} A_{1,i} \theta_{g_{1,i}} + b_{5,1,NTZ} r_{w_{1,NTZ}} - b_{6,1,NTZ} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{NTZ,i} \theta_{g_{NTZ,i}}$$

- no ponto $j = 2, \dots, NTR-1$

$$\frac{\partial \theta_{g_{j,NTZ}}}{\partial \hat{\alpha}} = 4b_{4_{j,NTZ}} \left[\sum_{i=1}^{NTR} A_{j,i} \theta_{g_{j,i}} + u_{j,NTZ} \sum_{i=1}^{NTR} B_{j,i} \theta_{g_{j,i}} \right] + b_{5_{j,NTZ}} r_{w_{j,NTZ}} - b_{6_{j,NTZ}} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{NTZ,i} \theta_{g_{NTZ,i}}$$

- no ponto $j = NTZ$, $u_j = 1$ e $\frac{\partial \theta_g}{\partial u} = \frac{b_g}{2} (\theta_g - \theta_w)$

$$\frac{\partial \theta_{g_{NTR,NTZ}}}{\partial \hat{\alpha}} = 4b_{4_{NTR,NTZ}} \left[\sum_{i=1}^{NTR} B_{NTR,i} \theta_{g_{NTR,i}} + \frac{b_{g_{NTR,NTZ}}}{2} (\theta_{g_{NTR,NTZ}} - \theta_{w_{NTR,NTZ}}) \right] + b_{5_{NTR,NTZ}} r_{w_{NTR,NTZ}} - b_{6_{NTR,NTZ}} \sum_{i=1}^{NTZ} C_{NTZ,i} \theta_{NTZ,i}$$

