



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

LABORATÓRIO DE OTIMIZAÇÃO, PROJETO E CONTROLE AVANÇADO (LOPCA)

MODELAGEM DETERMINÍSTICA DE REATORES DE LAMA
CATALÍTICOS TRIFÁSICOS:
APLICAÇÃO PARA REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

Autor: Adriano Pinto Mariano

Engenheiro Químico, UNICAMP, 2001

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-orientador: Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo

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

Campinas - São Paulo – Brasil

Abril / 2003

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

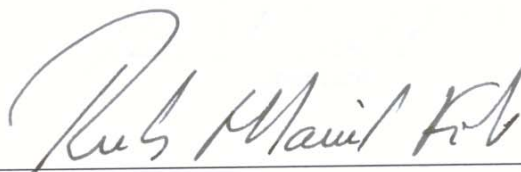
M337m Mariano, Adriano Pinto
Modelagem determinística de reatores de lama
catalíticos trifásicos: aplicação para reações de
hidrogenação / Adriano Pinto Mariano.--Campinas, SP:
[s.n.], 2003.

Orientador: Rubens Maciel Filho e Eduardo Coselli
Vasco de Toledo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reatores químicos. 2. Modelos matemáticos. 3.
Hidrogenação. 4. Mudança de estado (Física). I. Maciel
Filho, Rubens. II. Toledo, Eduardo Coselli Vasco de. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Adriano Pinto Mariano e aprovada em
10 de Abril de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



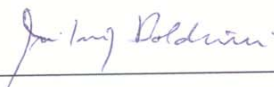
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo - Co-orientador



Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano



Prof. Dr. José Luiz Boldrini

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Orientador



Co-Orientador

*Dedico este trabalho aos
meus pais Olandir e Cleire e
ao meu irmão Fabiano pelo
apoio incondicional.*

Agradecimentos

Ao Professor Rubens Maciel Filho pela fé depositada em mim ao aceitar-me como seu orientando e com isso me dando a oportunidade de trabalhar com esta pessoa extremamente cordial, bem-humorada e competente que é o Prof. Rubens.

Ao Dr. Eduardo Coselli, o corinthiano Urso, por ser uma pessoa que em todos os momentos se mostrou receptivo a esclarecer muitas dúvidas que surgiram no decorrer desse trabalho. A quem desejo grande sucesso, que com certeza já está sendo obtido principalmente devido a sua competência e a sua personalidade carismática.

A todos os companheiros do *LOPCA* e do *LDPS* onde o constante espírito de união e cooperação faz com que o desenvolvimento individual de cada pessoa seja responsável pela projeção nacional e internacional dos laboratórios.

Ao Mardonny, dono de um inconfundível bom humor nordestino, com quem sempre se pode esperar divertidas conversas.

Ao Florentino, que a primeira vista pode passar a imagem de uma pessoa de poucas palavras, contudo em boas conversas que tive com ele, consegui captar dicas interessantes provenientes de sua sabedoria inca-peruana.

Ao Favinha, dono de uma personalidade amigável e gentil que sempre se mostra disponível a ajudar a todos.

Ao Marcos que em muito me ajudou em questões termodinâmicas desse trabalho.

Ao Alessandro Mattedi, pessoa amigável e generosa que também me passou importantes dicas.

Ao Cristiano, pelo apoio técnico e amizade.

À UNICAMP e à Faculdade de Engenharia Química, onde desde a época de graduação tive a oportunidade de usufruir uma das melhores infra-estruturas de ensino desse país, que é patrocinada pela sociedade brasileira com quem terei uma eterna dívida.

À Capes, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa de estudo.

Ao amigo Guilherme Portilho por ter-me oferecido e dividido o seu apartamento comigo no último ano de graduação e primeiro de mestrado.

Aos companheiros da República Beermania (César e Ivete, Sérgio e Gisele, Guilherme e Gisele, Ares, Júlio, Tiago) que me acolheram no segundo ano de mestrado.

Ao amigo Kouei, o (quase!) sempre companheiro nas horas de bandeirão e de idas aos shoppings centers.

Aos amigos da ex-República Tcheca (Wandinho, Luciano, Gustavo, Guilherme e Kouei), companheiros com quem dividi muitos momentos alegres.

À Michely, responsável pelo ótimo (nem sempre!) funcionamento do meu coração.

"Mudança"; esta é a palavra chave...

Presidente Luis Inácio Lula da Silva

Durante discurso de Posse da Presidência da República.
Brasília, 1º de Janeiro de 2003.

Dê uma chance a paz.

John Lennon

"Não há possibilidade de nação soberana, sem autonomia científica e tecnológica. Não há possibilidade de inserção justa na sociedade internacional, na globalização como se diz agora, sem soberania. Não há possibilidade de desenvolvimento econômico-social, de crescimento, de distribuição de renda, de superação de nossa pobreza e de superação dos dramáticos desníveis sociais, pessoais e intra-regionais, sem altos e constantes investimentos em ciência e tecnologia. Não haverá democracia entre nós enquanto não assegurarmos a todos os cidadãos igualdade de oportunidades no acesso à educação e aos benefícios do conhecimento científico e tecnológico".

Ministro Roberto Amaral

Durante discurso de Posse do Ministério da Ciência e Tecnologia.
Brasília, 2 de Janeiro de 2003.

Resumo

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de um *software* capaz de representar via modelagem determinística o comportamento dinâmico de reatores de lama catalíticos trifásicos. Para alcançar uma representação realista do sistema, são utilizados modelos dinâmicos detalhados, que consistem de equações de balanço de massa e energia para as partículas do catalisador, como também para as fases líquida e gasosa. São modelos não isotérmicos e heterogêneos que incluem: as resistências à transferência de massa e calor nas interfaces gás-líquido e líquido-sólido e na partícula de catalisador; a troca térmica com o fluido refrigerante; e a consideração da variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor que são calculados através de correlações disponíveis na literatura. Os modelos foram aplicados para descrever o comportamento dinâmico do reator durante a hidrogenação do *o*-cresol utilizando catalisador de Ni/SiO₂. Contudo, os modelos podem ser facilmente adaptados a outras reações graças à generalidade adotada durante os seus desenvolvimentos.

Na prática é observada, em certas situações, a mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante e com a finalidade de avaliar o impacto desses fenômenos no comportamento dinâmico do reator, um cálculo de *flash* multicomponente foi usado para reproduzir esse efeito no meio reacional, e um apropriado procedimento de correção do coeficiente global de troca térmica para analisar o efeito no fluido refrigerante. Questões estas pouco encontradas na literatura.

Os modelos permitiram reproduzir as principais características dinâmicas do reator frente a mudanças nos parâmetros operacionais do reator e o *software* desenvolvido permite ao usuário considerar diversas complexidades citadas no modelo objetivando a melhor reprodução de possíveis dados obtidos numa planta química. Este conhecimento é fundamental para o desenvolvimento de uma estratégia de controle eficiente e segura e estudos de otimização e projeto do reator trifásico.

O *software* é de autoria do autor deste trabalho e de seus orientadores, está registrado no LOPCA e só pode ser utilizado mediante autorização.

Palavras chaves: Reator, Catalítico, Trifásico, Hidrogenação, Modelagem Dinâmica, Mudança de Fase.

Abstract

The principal aim of this work was the development of a software capable to represent via deterministic modelling the dynamic behaviour of three-phase slurry catalytic reactors. Intending to achieve a realistic representation of the system, detailed models are utilized. They consist of mass and heat balance equations for the catalyst particles as well as for the bulk phases of gas and liquid. These non-isothermal heterogeneous models include: the resistance to mass and heat transfer at the gas-liquid and liquid-solid interface, as well as for the catalyst particle; the heat exchange with the refrigerant fluid; and the consideration of the variation of physicochemical properties and transfer coefficients of mass and heat that are reckoned through correlations available in the literature. The models were applied to describe the reactor dynamic behaviour during the hydrogenation of *o*-cresol on Ni/SiO₂ catalyst. However, the models can easily be adapted to other reactions thanks to the generality adopted during their development.

In practice, under specific situations, the change of phase of the reacting medium and of the refrigerant fluid is observed. Aiming to evaluate the impact of these phenomena in the dynamic behaviour of the reactor, a multicomponent flash calculation was used to reproduce this effect in the reacting medium and an appropriate correction procedure of the global coefficient of heat transfer to analyse the effect in the refrigerant fluid.

The models allowed to reproduce the main dynamic characteristics of the reactor in face of several changes in operational parameters of the reactor and the developed software allows the user to consider the complexities introduced in the model with the aim of a better reproduction of possible chemical plant data. This knowledge is fundamental for the development of an efficient and safe control strategy as well as for studies of optimization and design of the three-phase reactor.

The software is the property of the author of this work and his supervisors; it is registered in the LOPCA and can only be used subjected to prior authorization.

Key words: Reactor, Catalytic, Three-phase, Hydrogenation, Dynamic Modelling, Phase Change.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução, Objetivos e Organização da Tese

1.1 – Introdução	1
1.2 – Objetivos do Trabalho	3
1.3 – Organização da Tese	5

Capítulo 2 – Revisão da Literatura

2.1 – Introdução	7
2.2 – Modelagem Matemática de Processos Químicos	7
2.3 – Modelagem Matemática de Sistemas Trifásicos	8
2.4 – Conclusões	14

Capítulo 3 – Reatores Trifásicos

3.1 – Introdução	15
3.2 – Utilização dos Reatores Trifásicos	15
3.3 – Tipos de Reatores Trifásicos	18
3.3.1 – Comparação entre Reatores com Partículas Estacionárias e com Partículas em Movimento	22
3.3.2 – Vantagens e Desvantagens dos Reatores Trifásicos	23
3.4 – Fenômenos Fundamentais em Reatores Trifásicos	24
3.5 – Conclusões	28

Capítulo 4 – Modelagem Dinâmica de Reatores Trifásicos

4.1 – Introdução	29
4.2 – Modelos Dinâmicos	30
4.4.1 – Modelo Dinâmico I	32
4.4.2 – Modelo Dinâmico II	36
4.3 – Solução do Problema	40
4.4 – Modelo Cinético	42

4.5 – Mudança de Fase do Meio Reacional	43
4.6 – Mudança de Fase do Fluido Refrigerante	46
4.7 – Variação das Propriedades Físico-Químicas e dos Coeficientes de Transferência de Calor e Massa	48
4.8 – Conclusões	49

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

5.1 – Introdução	50
5.2 – Considerações Iniciais	50
5.3 – Modelo Dinâmico I	51
5.3.1 – Comportamento Dinâmico do Reator	51
5.3.2 – Comportamento Dinâmico do Reator (considerando a variação das propriedades físico-químicas e dos coeficientes de transferência de massa e calor)	58
5.3.2.1 – Correlações	64
5.3.3 – Comportamento Dinâmico do Reator (considerando a Mudança de Fase do Meio Reacional)	70
5.3.3.1 – Influência da mudança de fase no comportamento dinâmico do reator	70
5.3.3.2 – Fator F	75
5.3.3.3 – Estratégia numérica	77
5.3.3.4 – Critérios para a verificação da ocorrência de mudança de fase	80
5.3.3.5 – Modelos Termodinâmicos	82
5.3.3.6 – Mudança de fase do meio reacional e variação das propriedades físico-químicas e dos coeficientes de transferência de massa e calor	90
5.3.4 – Mudança de Fase do Fluido Refrigerante	91
5.4 – Modelo Dinâmico II	101
5.5 – Conclusões	109

Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Referências Bibliográficas

Apêndice A – Aspectos Termodinâmicos

A.1 – O problema geral do equilíbrio líquido-vapor	125
A.2 – A abordagem “gamma-phi”	126

A.3 – Cálculos de Equilíbrio	128
A.3.1 – Cálculos de Bolha	128
A.3.2 – Cálculos de Orvalho	131
A.3.3 – Cálculo flash	132
A.4 – Modelos termodinâmicos	136
A.4.1 – Parâmetros Termodinâmicos	140

Apêndice B – Propriedades Físico-Químicas e Correlações

B.1 – Propriedades físico-químicas	142
B.2 – Valores de Parâmetros	152
B.3 – Correlações	158
B.3.1 – Parâmetros Operacionais	158
B.3.2 – Banco de Correlações	159

Apêndice C – Métodos Numéricos

C.1 – Método da Colocação Ortogonal	168
C.1.1 – Aplicação do Método da Colocação Ortogonal ao Modelo Dinâmico I	169
C.2 – Método de Newton-Raphson	178
C.3 – Métodos Implícitos de Integração	180

Apêndice D – Transferência de Calor

D.1 – Transferência de Calor em Escoamento Monofásico	183
D.2 – Transferência de Calor em Ebulição (Escoamento Bifásico)	185
D.3 – Cálculo da fração de fluido refrigerante vaporizado	189
D.4 – Coeficiente Global de Transferência de Calor	190

Apêndice E – Dados Básicos para as Simulações

Apêndice F – Fluxograma do Programa Computacional

Nomenclatura

a	área interfacial, m^{-1} ;
FA	vazão molar do componente A, kmol/s ;
FB	vazão molar do componente B, kmol/s ;
FC	vazão molar do componente C, kmol/s ;
C_p	capacidade térmica, kJ/kg.K ;
D_e	difusividade, m^2/s ;
D_t	diâmetro interno do tubo interno do reator, m ;
D_{te}	diâmetro externo do tubo interno do reator, m ;
D_{tcasco}	diâmetro do tubo externo do reator, m ;
h	coeficiente de transferência de calor, $\text{kJ/m}^2.\text{s.K}$;
k	constante cinética, kmol/kg-cat.s ;
K	coeficiente de transferência de massa entre fases, cm/s ;
K_A	constante do equilíbrio de adsorção do hidrogênio, m^3/kmol ;
K_B	constante do equilíbrio de adsorção do o-cresol, m^3/kmol ;
L	comprimento do reator, m ;
Q_{FLASH}	calor gerado do efeito de vaporização ou condensação dos reagentes, KJ/s ;

M	peso molecular, kg/kmol;
P	pressão total, Pa;
P_v	pressão de vapor da fase líquida, Pa;
r_p	posição radial da partícula adimensional;
R_A	taxa da reação, kmol/kg-cat.s;
R_p	raio da partícula, m;
T	temperatura, K;
u	velocidade linear, m/s;
U	coeficiente de transferência de calor global do reator, $\text{kJ/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$;
z	posição axial do reator adimensional;
w	concentração de catalisador, kgcat/m^3 ;
WM_R	vazão mássica do fluido refrigerante, Kg/s.

Letras gregas

ΔH_R	calor de reação, kJ/kmol ;
λ	condutividade térmica, $\text{kJ/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$;
ν	coeficiente estequiométrico;
ρ	densidade, kg/m^3 ;
ε	porosidade (<i>hold up</i>).

τ tortuosidade

Subscritos

A componente A;

B componente B;

C componente C;

e efetiva;

f_o alimentação;

g fase gasosa;

gl gás-líquido;

l fase líquida;

ls líquido-sólido;

i valor inicial (entrada do reator);

p partícula;

r fluido refrigerante;

s sólido.

Sobrescrito

s superfície da partícula.

Capítulo 1

Introdução, Objetivos e Organização da Tese

1.1 – Introdução

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

Os reatores trifásicos são empregados em inúmeros processos industriais, como os processos de hidrogenação e oxidação, e são encontrados numa ampla faixa de áreas de aplicação e são utilizados na manufatura de larga variedade de produtos intermediários e finais para consumo. Alguns exemplos de usos dos reatores trifásicos incluem as indústrias do petróleo, petroquímica, química e farmacêutica; estes reatores também têm sido empregados na conversão de subprodutos químicos ou petroquímicos indesejáveis em produtos ecologicamente aceitáveis, ou seja, que possam ser descartados sem trazer prejuízos para o meio ambiente ou que possam ser reciclados.

Com a utilização crescente de reatores trifásicos, têm surgido alguns trabalhos sobre a modelagem matemática de tais sistemas, já que os modelos podem ser muito úteis para o melhor controle das condições reacionais visando a obtenção de um desempenho

ótimo do reator. Porém, o desenvolvimento de modelos eficientes e confiáveis para esses reatores é ainda uma difícil tarefa porque envolve muitos aspectos: hidrodinâmica, transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, transferência de calor, difusão nos poros, cinéticas de reação e desativação e mudança de fase. No passado, reatores trifásicos eram usualmente descritos por modelos pseudo-homogeneos e isotérmicos, onde a existência de diferentes fases era desconsiderada: a taxa da reação catalítica era descrita através da concentração da suspensão (líquidos mais sólidos), e as equações dos balanços também consideravam apenas a suspensão; a fase gasosa era descartada. Contudo, atualmente uma descrição realista dos reatores trifásicos baseada nas reais características da transferência de massa e calor do sistema, taxas cinéticas, resistência a transferência de calor e massa para as fases líquida, gasosa e sólida, e troca de calor com um meio refrigerante está sendo utilizada na modelagem do reator. Outro aspecto importante que também vem sendo considerado na modelagem, o qual ocorre na prática, mas é pouco estudado, é a mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante. Portanto, na construção de um modelo para o reator trifásico é necessário identificar os principais processos físico-químicos que determinam o comportamento do sistema com a finalidade de melhor representá-lo.

Outro ponto a ser definido em modelagem refere-se também ao regime operacional, isto é, estacionário ou dinâmico. Quando comparados, os modelos dinâmicos devem ser preferidos em relação aos modelos estacionários, pois modelos dinâmicos fornecem uma descrição realista do estado transiente do reator e a estratégia de solução numérica é mais robusta que a empregada na solução de modelos estacionários. Os modelos dinâmicos para reatores trifásicos podem ser usados não somente para partidas, paradas e estudos de operabilidade do reator, mas também para se obter o caminho até o estado estacionário do reator, e para investigar a existência de fenômenos exóticos, como oscilações e multiplicidade de estados estacionários.

Por isso, todos os aspectos envolvidos na modelagem anteriormente mencionados devem ser muito bem ponderados, pois os diversos destinos possíveis do modelo exigirão diferentes características utilizadas na sua formulação. Modelos utilizados em projeto podem ter um nível de detalhamento profundo, já que o tempo computacional não é fator limitante; contudo, quando utilizados em controle e otimização, os modelos devem

considerar apenas as mais importantes características do sistema, pois o tempo computacional deve ser minimizado. Assim, deve-se ter em mente que é impossível gerar um modelo de uso generalizado. Importante dizer que os modelos normalmente encontrados na literatura são estacionários, isotérmicos e não consideram o fenômeno de mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante.

Portanto, a motivação para a realização deste trabalho de mestrado foi a de estudar o comportamento dinâmico de um reator de lama catalítico trifásico através de uma modelagem heterogênea determinística não isotérmica visando uma descrição realista dos fenômenos físico-químicos envolvidos neste sistema. Como caso de estudo, utilizou-se a reação de hidrogenação do *o*-cresol utilizando catalisador de Ni/SiO₂. Para isso, foi desenvolvido um *software* que possibilita ao usuário durante as simulações considerar diferentes graus de sofisticação e detalhamento do modelo através da incorporação dos fenômenos físico-químicos (por exemplo, a mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante) que este considerar relevantes em seu caso de estudo. Além disso, seguindo a abordagem generalista adotada no desenvolvimento do *software*, a construção do modelo foi feita de maneira tal que outras reações de hidrogenação podem ser facilmente incorporadas, assim viabilizando o emprego do *software* em outros sistemas reativos além do utilizado como caso de estudo nessa tese.

1.2 – Objetivos do Trabalho

O objetivo principal deste trabalho de mestrado foi o desenvolvimento de um modelo heterogêneo não isotérmico para estudar o comportamento dinâmico de um reator de lama catalítico trifásico através de uma formulação fenomenológica com a finalidade de se gerar um *software* que possibilite ao usuário considerar diferentes graus de sofisticação e detalhamento do modelo.

Para tanto, os estudos desse trabalho foram realizados através das seguintes etapas:

1. modelagem dinâmica do reator e solução numérica do mesmo;
2. avaliação do comportamento dinâmico dos modelos frente a variações dos parâmetros operacionais;

3. incorporação de um banco de correlações disponíveis na literatura ao modelo do reator para que se possa considerar a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor durante as simulações;
 - 3.1 estudo de sensibilidade paramétrica dos coeficientes de transferência de massa e calor;
4. incorporação de estratégias para se considerar os efeitos da mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante;
 - 4.1 a estratégia adotada para a mudança de fase do meio reacional é baseada no cálculo de um *flash* multicomponente. Neste procedimento, antes do cálculo do *flash*, deve-se verificar a ocorrência da mudança de fase; para tal, dois critérios foram disponibilizados: critério termodinâmico (Ponto de Bolha e Orvalho) e critério de Hanika (Hanika et al., 1976). Também foi incorporada ao *software* a opção de escolher diferentes modelos termodinâmicos para se considerar ou não a idealidade das fases líquida e vapor. E também duas estratégias numéricas foram utilizadas para o acoplamento do *flash* multicomponente ao modelo dinâmico do reator; uma consiste em realizar os cálculos do *flash* continuamente e a outra em tempos discretos determinados pelo usuário.
 - 4.2 a estratégia considerada para introduzir o efeito da mudança de fase do fluido refrigerante no modelo foi baseada em um procedimento de correção do coeficiente global de troca térmica.
5. aprimoramento da modelagem fenomenológica da fase gasosa através da incorporação de equações de balanço de massa para todos os componentes presentes no meio reacional.

1.3 – Organização da Tese

Conforme citado anteriormente, este trabalho apresenta um estudo sobre a modelagem matemática de sistemas trifásicos, em regime dinâmico, buscando representar

os principais fenômenos envolvidos em reações de hidrogenação realizadas em reatores de lama catalíticos trifásicos.

No segundo capítulo é apresentada uma revisão da literatura destacando os principais estudos concernentes à modelagem de reatores trifásicos. Inicialmente faz-se uma discussão geral sobre a modelagem de processos químicos, passando-se então à apresentação dos trabalhos da literatura mais relevantes para o contexto deste trabalho.

No terceiro capítulo é feita uma caracterização dos reatores trifásicos, do ponto de vista de sua utilização nos processos da indústria química e da modelagem matemática dos processos trifásicos.

No quarto capítulo são apresentadas a formulação e solução dos modelos matemáticos para o reator trifásico, considerando-se as equações matemáticas que descrevem os balanços de massa e de energia para o sistema bem como o tratamento dado aos fenômenos de mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante, e da variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de calor e massa.

No quinto capítulo são apresentados e analisados os principais resultados obtidos do comportamento dinâmico do reator frente a perturbações nos seus parâmetros operacionais utilizando os modelos desenvolvidos. A influência da mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante, bem como a influência da consideração da variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor também são apresentadas.

No último capítulo apresentam-se as principais conclusões resultantes deste trabalho, e são discutidas algumas sugestões visando o desenvolvimento de novos estudos que proporcionem uma compreensão cada vez mais detalhada do comportamento dinâmico dos reatores trifásicos.

Finalizando, os apêndices tratam dos aspectos termodinâmicos envolvidos na mudança de fase do meio reacional, das correlações das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor utilizadas, dos métodos numéricos, do procedimento de correção do coeficiente global de troca térmica (mudança de fase do fluido refrigerante) e das condições operacionais e de projeto do reator e correlações

utilizadas durante as simulações. É também apresentado um fluxograma do programa computacional desenvolvido.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 – Introdução

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura, destacando os principais estudos concernentes à modelagem de reatores trifásicos. De início, faz-se uma discussão geral sobre a modelagem de processos químicos, passando-se então à apresentação dos trabalhos da literatura mais relevantes para o contexto deste trabalho.

2.2 – Modelagem Matemática de Processos Químicos

A modelagem matemática e a simulação de processos têm se tornado cada vez mais abrangentes nas três últimas décadas, possibilitando compreender a natureza de seus fenômenos. Essa tendência é geral e, é óbvio, se reflete na análise de processos da engenharia química, onde a modelagem matemática transformou-se num importante instrumento para o engenheiro que deve se encarregar do projeto, do controle, do acompanhamento e muitas vezes da otimização dos mais variados processos químicos industriais.

Com o progresso incessante que tem ocorrido na área computacional, ao lado do grande desenvolvimento de programas e métodos específicos, a modelagem matemática de processos da engenharia química tem se tornado algo bem mais preciso e elaborado, com a possibilidade de incorporação, no modelo, dos mais diversos aspectos fenomenológicos que sabidamente ocorrem num dado processo. Nesse contexto, a modelagem matemática de

processos vem crescentemente se revestindo de uma maior complexidade, graças a uma formulação em termos de equações que buscam contemplar todos os fenômenos que têm influência no sistema sob consideração.

Essa grande capacidade de processamento dos potentes computadores atuais muitas vezes favorece uma sofisticação do modelo matemático que é desenvolvido para representar o processo sob estudo, e quase sempre se é levado, num primeiro momento, a tentar contemplar todos os fenômenos que parecem ocorrer no sistema. Mas na prática deve-se ter em mente que quanto maior for a sofisticação do modelo, maior será o número de parâmetros envolvidos, e estes muitas vezes não são disponíveis, impossibilitando uma simulação realística do modelo, apesar de todos os recursos computacionais existentes.

Diante das possibilidades oferecidas pelas técnicas de análise de processos é preciso se guiar pelo que se convencionou chamar “bom senso de engenharia” na hora de propor um modelo matemático para um dado sistema. Assim, muitas vezes um modelo mais simplificado de um dado processo, no qual são considerados apenas aqueles fenômenos que têm maior influência e cujos parâmetros relacionados podem ser preditos com precisão aceitável, pode ser muito mais realístico e trazer maiores esclarecimentos acerca do comportamento do sistema em análise. Isto se traduz muito bem no pensamento de Hoffmann (1979), ao afirmar que, na modelagem matemática de qualquer processo, deve-se guiar por um compromisso entre o grau de sofisticação do modelo matemático escolhido e a precisão dos dados disponíveis para sua resolução.

2.3 – Modelagem Matemática de Sistemas Trifásicos

A modelagem matemática de reatores trifásicos não está ainda tão desenvolvida quanto a de alguns outros processos da indústria química. Assim, o número de trabalhos sobre tais sistemas que aparecem na literatura ainda não é tão significativo se comparado com o volume de trabalhos que se encontram sobre reatores homogêneos ou bifásicos.

A maioria dos trabalhos publicados na literatura está relacionada com o estudo cinético experimental de reações químicas que ocorrem em sistemas trifásicos, e cujo principal interesse é o estabelecimento de uma equação para a taxa intrínseca de reação:

Hichri et al. (1991), Joly-Vuillemin et al. (1994), Delmas et al. (1995), Bergault et al. (1998). Podem ser citados os seguintes trabalhos:

- hidrogenação seletiva de fenilacetileno a estireno, catalisada por Pd-Al₂O₃ (Mochizuki e Matsui, 1976);
- oxidação de etanol na fase líquida, catalisada por Pd-Al₂O₃ (Hsu e Ruether, 1978);
- síntese de butenodiol (Kale et al., 1981);
- hidrogenação de o-cresol, catalisada por Ni-SiO₂ (Hichri et al., 1991).

Outros tipos de estudos sobre reatores trifásicos que aparecem com frequência na literatura são aqueles relacionados com o problema da transferência de massa, analisando-se seu efeito sobre o desempenho global do reator, e visando ao estabelecimento de correlações que permitam uma predição segura dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido para tais sistemas: Kobayashi e Saito (1965), Ruether e Puri (1973), Goto et al. (1976), Sylvester et al. (1979), Deckwer (1992), Stuber et al. (1996), Kim e Kang (1997), Bang et al. (1998), Iliuta et al. (1999). Dentre os quais podem ser citados:

- estudo sobre os efeitos da transferência de massa em reações de hidrogenação em reatores de lama (Ruether e Puri, 1973);
- estudo do papel da transferência de massa em reações de hidrogenação em reatores de lama (Goto et al., 1976);
- estudo dos efeitos da transferência de massa e da reação química na remoção de poluentes em reatores-absorvedores de lama trifásicos (Sylvester et al., 1979);

Estudos sobre a questão da transferência de calor envolvendo a determinação dos coeficientes através de correlações podem ser vistos em Kobayashi e Saito (1965), Fair (1967), Musmann (1977), Specchia et al. (1978), Deckwer (1992) e Kim e Kang (1997).

A utilização crescente de reatores trifásicos tem feito surgir alguns trabalhos sobre sua modelagem matemática, em que a preocupação básica é o desenvolvimento de modelos

bem fundamentados, com base apenas em princípios conservacionais (balanço de massa, energia e momento).

Uma aproximação que tem sido adotada em alguns casos é a utilização de modelos de células de mistura, em que se visualiza o reator como consistindo de uma série de reatores idealizados, mais facilmente tratáveis, e com a possibilidade da incorporação de maiores complexidades fenomenológicas sem o aumento das dificuldades matemáticas para a solução do modelo. Ramachandran e Smith (1979) apresentam pela primeira vez um modelo de células de mistura em série para um reator em leito gotejante, mostrando a utilidade desta aproximação com a aplicação à oxidação do ácido fórmico. Turner e Mills (1990) apresentam uma comparação entre um modelo de dispersão axial e um modelo de células de mistura para o projeto e simulação de um reator de coluna de bolhas e lama, aplicados à reação Fischer-Tropsch.

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

Uma outra constatação é a de que os estudos sobre a modelagem matemática de reatores trifásicos concentram-se sobretudo nos três tipos mais utilizados nos processos industriais, que são: reatores de lama (*slurry reactors*), reatores de leito gotejante (*trickle bed reactors*) e reatores de coluna de bolhas e lama (*bubble column slurry reactors*), (Chaudhari e Ramachandran, 1980; Deckwer e Schumpe, 1993). Extensas abordagens onde estão reunidos os principais resultados obtidos por diversos pesquisadores, sobre a modelagem matemática e o projeto de reatores catalíticos trifásicos são apresentadas por Rodrigues et al. (1981), Ramachandran e Chaudhari (1983), Gianetto e Silveston (1986), Chaudhari e Shah (1986) e Deckwer (1992).

Destacando alguns desses resultados, Satterfield (1975) apresenta um importante artigo de revisão sobre reatores em leito gotejante. Dentre outros temas, é feita uma comparação destes com os demais tipos de reatores trifásicos, apontando as suas vantagens e desvantagens, e são descritas as principais correlações disponíveis para a predição dos coeficientes de transferência de massa e parâmetros hidrodinâmicos.

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

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

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

Outra questão importante é a escassez, na literatura existente, de modelos que consideram o comportamento não isotérmico dos sistemas trifásicos. Os modelos desenvolvidos, em geral, contemplam somente as equações que expressam os balanços de massa e modelos em que aparece uma equação para o fluido refrigerante não eram encontrados na literatura: Satterfield (1975), Goto e Smith (1975a, 1975b, 1978), Öztürk e

Shah (1988), Turner e Mills (1990), Kodra e Levec (1991), Santana (1995, 1999), Vasco de Toledo et al. (2001) e Vasco de Toledo e Maciel Filho (2000a).

Özturürk e Shah (1988) e Kodra e Levec (1991) apresentam modelos para a síntese de metanol na fase líquida (reator em leito gotejante e reator coluna de bolhas e lama), onde o balanço de energia é levado em conta e o sistema é considerado adiabático, e Turner e Mills (1990) apresentam um modelo não-isotérmico para a reação de Fischer-Tropsch, onde se considera a transferência de calor para a parede dos tubos com uma temperatura de parede constante.

No trabalho de Santana (1995) são apresentadas a modelagem determinística e a simulação de modelos matemáticos não-isotérmicos, unidimensionais e em estado estacionário para reator trifásico aplicado à reação de hidrogenação do *o*-cresol. A abordagem não-isotérmica segue em outros trabalhos de Santana (Santana, 1999 e Santana et al., 2001b) onde é apresentado um estudo sobre a modelagem matemática de um reator de lama catalítico trifásico, em regime estacionário a partir de duas abordagens: uma considerando sua descrição por meio de equações fenomenológicas e outra utilizando as técnicas de redes neurais.

Quanto aos sistemas reacionais estudados, os modelos existentes são quase sempre aplicados a tipos cinéticos de reações mais simples que permitem, comumente, uma solução analítica das equações do modelo. Entretanto, reações exotérmicas com esquema reacional multi-etapas e de cinéticas complexas, que são industrialmente de grande interesse, e comparação rigorosa dos desempenhos de vários reatores multifásicos para tais reações, são ainda pouco estudadas (Bergault et al., 1997).

Quanto ao regime de operação dos reatores multifásicos, tem-se que os modelos estacionários encontram-se extensivamente em várias revisões, enquanto há poucos artigos investigando o comportamento dinâmico destes reatores: Salmi et al. (2000), Vasco de Toledo et al. (2001), e Santana et al. (2001a), Vasco de Toledo e Maciel Filho (2002a e 2002b), Vasco de Toledo et al. (2002, 2003), Mariano et al. (2003) e Vasco de Toledo e Maciel Filho (2003).

Com relação à mudança de fase do meio reacional são raros os trabalhos que a consideram. Este fenômeno é abordado por Cheng et al. (2001a, 2001b), onde os benefícios e restrições da transição de fase na hidrogenação do benzeno a ciclohexano num reator de leito fixo foram especificados. Nestes trabalhos a ocorrência da mudança de fase do meio reacional foi tratada com a correlação proposta por Hanika et al. (1976). Outros trabalhos a respeito da mudança de fase podem ser vistos em Kheshgi et al. (1992), Khadilkar et al. (1999), Vasco de Toledo e Maciel Filho (2002a e 2002b), Vasco de Toledo et al. (2002) e Mariano et al. (2003).

Resumidamente, quanto à modelagem matemática de reatores trifásicos, no passado eram descritos normalmente como modelos pseudo-homogêneos onde a existência de diferentes fases era desprezada. As taxas de reação catalíticas eram descritas com as concentrações do meio líquido, e as equações dos balanços globais eram usadas para o meio líquido. A fase gasosa era desprezada. Os modelos eram considerados isotérmicos e com isso o balanço de energia do meio reacional e a troca de calor com o fluido refrigerante não eram considerados; e o regime de operação era quase sempre tratado no estado estacionário.

No entanto, uma descrição realista dos reatores catalíticos trifásicos deve estar baseada nas reais características de transferência de calor e massa do sistema, quer dizer, modelos cinéticos, modelos de transferência de calor e massa para ambas as fases gasosa e líquida, como também para as partículas de catalisador (Salmi et al., 2000). E também deve abordar o balanço de energia e a mudança de fase do fluido reagente e refrigerante, como o comportamento dinâmico dos reatores trifásicos. Portanto, o desenvolvimento de modelos determinísticos com essas características é uma tarefa de grande importância, sendo necessários para a simulação, o controle e a otimização dos mesmos, além de permitirem estudos de viabilidade de modificações em estruturas convencionais. Informações mais detalhadas destes reatores podem ser encontradas nas seguintes referências: Shah (1979), Rodrigues et al. (1981), Ramachandran e Chaudari (1983), Gianetto e Silveston (1986), Deckwer (1992), Santana (1995), Salmi e Warna (1996), Biardi e Baldi (1999), Dudukovic (1999) Dudukovic et al. (1999), Santana (1999) e Vasco de Toledo et al. (2001).

Dentro deste contexto, nesta tese de mestrado, são utilizados modelos heterogêneos, não-isotérmicos para um reator de lama catalítico trifásico operando em

regime contínuo dinâmico, sujeito à mudança de fase (evaporação e condensação) do meio-reacional e do fluido refrigerante; com uma configuração geométrica tubular com refrigeração. A formulação do modelo consiste em equações que descrevem os balanços de massa e energia respectivamente para a fase fluida e sólida. Como caso de estudo para as simulações foi considerada uma reação de hidrogenação fortemente exotérmica e típica de muitos processos industriais importantes, a hidrogenação do *o*-cresol utilizando catalisador a base de níquel (Hichri et al., 1991).

Maiores detalhes sobre modelos dinâmicos são encontrados nas seguintes referências: Salmi e Warna (1996), Lange et al. (1999) e Julcour et al. (1999), Salmi et al. (2000) e Vasco de Toledo et al. (2001), Vasco de Toledo e Maciel Filho (2002a, 2002b, 2003). Além destes, outros trabalhos (realizados a partir dos resultados dessa tese) que abordam um assunto raramente encontrado na literatura que é o estudo dos fenômenos de mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante através de modelagem podem ser encontrados em Vasco de Toledo et al. (2002) e Mariano et al. (2003). E trabalhos referentes a controle avançado de reatores trifásicos (apesar desse assunto não ser abordado nessa tese), que foram realizados com o modelo apresentado nesta tese, porém sem considerar o fenômeno de mudança de fase, podem ser encontrados em Vasco de Toledo e Maciel Filho (2001) e Vasco de Toledo et al. (2003).

2.4 – Conclusões

Neste capítulo, fez-se uma compilação de alguns trabalhos encontrados sobre assuntos relacionados com a modelagem e simulação matemática de reatores trifásicos, e pôde-se notar que, apesar de sua importância, há um número relativamente pequeno de publicações em comparação com as que tratam de reatores do tipo leito fixo (reações gás-sólido), por exemplo. Outro ponto diz respeito aos tipos de modelos; a maioria segue uma abordagem estacionária, não isotérmica, homogênea e não consideram os fenômenos de mudança de fase. Tal fato pode ser atribuído às dificuldades na modelagem dos sistemas multifásicos, e também ao fato de que só recentemente suas vantagens surtiram suficiente impacto econômico na prática industrial.

No capítulo seguinte faz-se uma caracterização geral dos sistemas trifásicos, destacando-se os fenômenos neles envolvidos.

Capítulo 3

Reatores Trifásicos

3.1 – Introdução

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

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

3.2 - Utilização dos Reatores Trifásicos

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

Os reatores trifásicos se caracterizam pela presença de pelo menos três fases, que são: uma sólida, uma líquida e uma gasosa. Estas três fases distintas interagem de forma complexa, fazendo-se necessário um melhor controle das condições reacionais, visando à obtenção de um desempenho ótimo do reator. Tais condições ótimas podem ser encontradas através da simulação via modelagem matemática. Deve-se ressaltar novamente, que um

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

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

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

Alguns processos multifásicos tradicionais importantes na indústria química são: síntese do butadieno a partir do acetileno (processo Reppe, comercializado na Alemanha, na década de 40); hidrogenação de óleos vegetais em reatores de lama (importante processo comercial da indústria de alimentos desde a década de 10); hidrotratamento de óleos lubrificantes (década de 50); processo de hidrodessulfuração (década de 60) (Santana, 1995).

Ramachandran e Chaudhari (1979) destacam algumas aplicações mais recentes dos reatores trifásicos, onde dois gases reagem na presença de um catalisador disperso num meio líquido inerte. São aplicações tais como: remoção de gases poluentes (SO_2 , H_2S) por oxidação numa lama contendo carbono como catalisador; síntese de hidrocarbonetos a partir da reação de CO e H_2 (síntese de Fischer-Tropsch) em um reator de lama na presença de uma suspensão catalítica; hidrogenação de acetileno; oxidação de etileno a óxido de etileno. A síntese de Fischer-Tropsch efetuada em reatores na forma de lama (slurry) vem sendo bastante estudada, e alguns trabalhos da literatura apontam algumas vantagens dessa forma de operação comparada ao processo convencional na fase vapor.

Os reatores catalíticos trifásicos estão sendo utilizados em alguns processos industriais recentes, e suas aplicações vêm ganhando importância crescente nos últimos

anos, sobretudo nas indústrias alimentícia e petroquímica. Ainda vale a pena lembrar a aplicação de reatores trifásicos na forma de reator-absorvedor para remoção de poluentes, o que amplia sobremaneira sua importância, uma vez que permite relacioná-los ao que se pode chamar de "indústria ambiental", nascida da constatação de que a natureza vem sendo fortemente agredida e da percepção de que se faz necessária a implementação de procedimentos na indústria química que garantam o tão comentado desenvolvimento sustentável. Nota-se, assim, que os reatores trifásicos têm um grande potencial em aplicações de controle ambiental, área que vem demandando esforços das pessoas envolvidas com a ciência da Engenharia Química (Santana, 1995).

Os desenvolvimentos fundamentais e aplicações relativas à modelagem e operação de reatores trifásicos são interdisciplinares por natureza, e necessitam de conhecimentos nas áreas da termodinâmica, catálise, cinética química e fenômenos de transporte, bem como um domínio tanto da teoria e prática, as quais levam ao desenvolvimento e simplificação da política ótima de operação do reator. Portanto, para o projeto de um reator trifásico requer-se, de um modo geral, independentemente do tipo de reator em questão, o conhecimento das seguintes questões (Santana, 1999):

1. transferência de massa e calor;
2. resistência à transferência de massa e calor;
3. difusão interna dos reagentes nas partículas de catalisador sólido;
4. fenômenos de dispersão e de mistura;
5. não-linearidades envolvidas na cinética da reação;
6. mistura das diversas fases em contato;
7. “holdup” das fases e áreas interfaciais;
8. molhamento parcial das partículas de catalisador em determinados sistemas;
9. características de escoamento dependentes do projeto e do modo de operação do reator;
10. regime fluidodinâmico;

11. queda de pressão ao longo do reator;
12. distribuição de tempo de residência das fases;
13. mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante.

Tem havido avanços importantes na compreensão dos aspectos fenomenológicos básicos dos sistemas trifásicos, sobretudo a partir da década de 70 (coincidindo com a utilização de tais sistemas nos processos de hidrotratamento empregados nas indústrias do petróleo). Todos os estudos apontam para o desenvolvimento de procedimentos mais racionais para o projeto e a análise dos reatores multifásicos.

Segundo Gianetto e Silveston (1986) é muito difícil traçar uma história precisa do desenvolvimento das pesquisas acerca destes tipos de reatores. Eles citam a afirmação feita por Shah (1979) de que os problemas envolvendo reatores multifásicos constituem, atualmente, um dos tópicos mais pesquisados na engenharia dos reatores químicos. Portanto, estudos envolvendo reatores trifásicos têm sido conduzidos por importantes grupos de pesquisa, tanto em universidades, como também no ambiente de importantes companhias industriais. Desde a década de 80, o número de trabalhos publicados é bastante significativo. No entanto, trabalhos relacionados a estudos do comportamento dinâmico não isotérmico considerando mudança de fase do meio-reacional e do fluido refrigerante destes reatores ainda são escassos na literatura (Vasco de Toledo e Maciel Filho, 2002a, 2002b).

3.3 - Tipos de Reatores Trifásicos

Ramachandran e Chaudhari (1983), Gianetto e Silveston (1986) e Santana (1995, 1999) descrevem os principais tipos de reatores trifásicos, indicando os principais aspectos relacionados com a operação de tais sistemas; e também indicam onde um dado tipo encontra melhor aplicação, no que diz respeito à adequação para determinadas reações industriais. Todos estes autores classificam os reatores trifásicos em duas categorias principais:

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

As Figuras 3.1 e 3.2 trazem exemplos de reatores que se classificam, respectivamente, como leito fixo e sólidos em movimento.

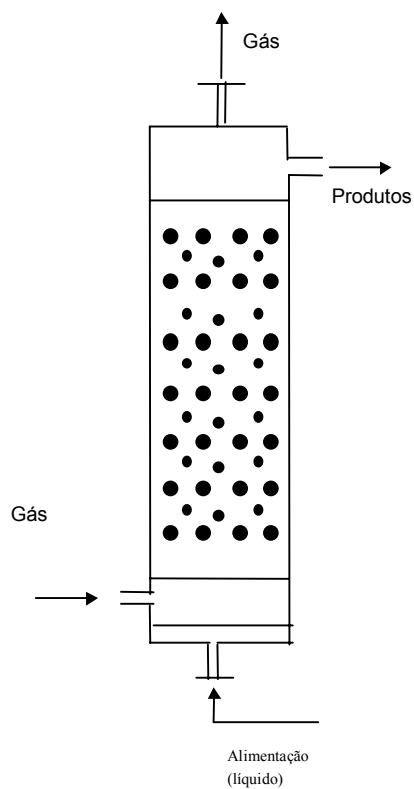


Figura 3.1 – Reator de leito fixo submerso

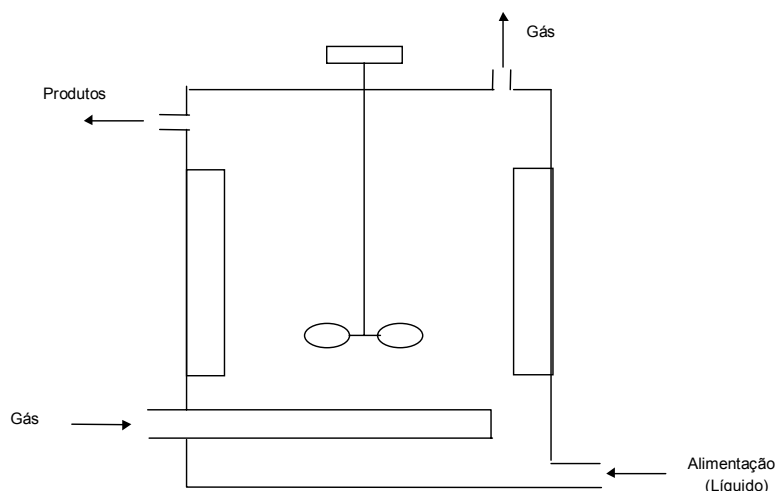


Figura 3.2 – Reator de lama mecanicamente agitado

Uma descrição sucinta dos principais tipos de reatores trifásicos é apresentada a seguir. Para mais detalhes consultar Gianetto e Silveston (1986).

- Reatores com sólidos em movimento

Reator de Lama Agitado: Constitui o tipo encontrado com mais freqüência na prática industrial. É utilizado, por exemplo, em processos de hidrogenação, halogenação e oxidação, sendo também empregado largamente nos processos bioquímicos. Pode ser operado em batelada ou continuamente. Partículas sólidas de cerca de 0.1 mm de diâmetro com concentrações na ordem de gramas/litro são mantidas em suspensão na fase líquida por meio de agitação mecânica ou simplesmente pelo borbulhamento do gás. Este tipo de reator é caracterizado por uma baixa razão comprimento/diâmetro.

Reator Coluna de Bolhas e Lama: Neste tipo de reator, as partículas do sólido são suspensas por turbulência induzida, causada pela elevação das bolhas do gás, o qual é alimentado no fundo do reator. A mistura neste tipo de reator é menos intensa, comparando-se com os reatores mecanicamente agitados, e a razão comprimento/diâmetro é bem maior.

Reator Trifásico de Leito Fluidizado: Neste tipo de reator as partículas são suspensas devido ao movimento ascendente de ambas as fases. O tamanho das partículas é bem maior comparado ao do tipo coluna de bolhas, de modo a permitir uma velocidade razoável do líquido. A velocidade de ascensão do líquido deve ser menor que a velocidade de sedimentação (terminal) das partículas, a fim de evitar o arraste destas para fora do reator (no entanto, essa situação pode ser mantida, ocasionalmente, caso se deseje uma remoção parcial do catalisador quando este precisa ser regenerado freqüentemente). Estes reatores são caracterizados por uma maior razão comprimento/diâmetro comparando-se àquela encontrada nos reatores agitados mecanicamente.

- Reatores com sólidos estacionários

Reator de Leito Fixo Submerso com Borbulhamento de Gás: Num reator deste tipo o gás move-se para cima na forma de bolhas discretas, através de um leito fixo de partículas cheio de líquido. O diâmetro das partículas sólidas varia em geral de 1 a 5 mm, sendo consideravelmente maior que os tamanhos encontrados nos reatores onde há movimentação do sólido. Estes reatores são sempre operados continuamente, e são empregados preferencialmente quando se deseja um bom molhamento do catalisador, garantindo-se alta eficiência da reação, seletividade e estabilidade térmica, possíveis de serem alcançados quando a difusão intrapartícula não é um processo significativamente importante.

Reator em Leito Gotejante (Trickle Bed Reactor): Neste tipo de reator as fases gasosa e líquida fluem descendentemente através de um leito estacionário de partículas de catalisador. A fase líquida flui na forma de filme. A velocidade superficial do gás é da ordem de 0.1 a 0.3 m/s, baixa o suficiente para o molhamento externo das partículas de catalisador. Há uma tendência recente para a adoção de velocidades mais altas das fases fluidas, o que proporciona melhor molhamento do sólido e mais altos coeficientes de transferência de massa entre o meio reagente e a partícula.

3.3.1 - Comparação entre Reatores com Partículas Estacionárias e com Partículas em Movimento

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

Devido à natureza altamente heterogênea de um sistema trifásico, um grande número de passos deve ser completado antes que as espécies reagentes possam ser convertidas em produtos. Os principais passos envolvidos são: transferência de massa do gás para o líquido, transferência de massa do líquido para a superfície do catalisador, e difusão dentro dos poros do catalisador acompanhada pela reação química. Invariavelmente, a taxa global de reação em reatores trifásicos é limitada por estes fatores.

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

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

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

Em um reator de lama, a fase líquida é geralmente bem misturada, ao passo que, em um reator com leito fixo, o comportamento do fluxo do líquido aproxima-se do modelo

empistonado. Assim, se deseja-se uma alta conversão do reagente líquido, deve-se dar preferência à operação com leito fixo ao invés dos reatores de lama.

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

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

A separação do catalisador apresenta dificuldades na operação contínua de reatores de lama, sobretudo devido aos problemas de filtração, ao passo que em reatores de leito fixo este problema não é encontrado. No entanto, a manipulação do catalisador é mais fácil em reatores de lama, comparando-se aos de leito fixo, devido ao estado suspenso das partículas. Para processos onde remoção freqüente e substituição do catalisador devem ser efetuadas os reatores com leito fixo são inadequados, pois a substituição do catalisador normalmente requer o interrompimento e a desmontagem do reator (Ramchandran e Chaudhari, 1983).

3.3.2 - Vantagens e Desvantagens dos Reatores Trifásicos

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

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

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

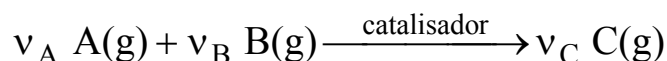
- economia de energia (por operarem em temperaturas mais baixas);
- prevenção de perda de reagentes e/ou produtos termo-sensíveis;
- prevenção de perda de catalisador e/ou suporte (sobretudo no que diz respeito aos sistemas em que ocorrem reações enzimáticas);
- melhor seletividade, devido à eliminação de reações laterais pela ação dissolvente do líquido e pela ocorrência de temperaturas mais baixas;
- alta efetividade catalítica, pois é possível trabalhar com partículas de dimensões reduzidas;
- melhor controle de temperatura (com a eliminação de pontos quentes), devido às maiores condutividade térmica e capacidade calorífica do líquido;
- flexibilidade de projeto, permitindo maior liberdade na escolha das formas geométricas dos equipamentos e dos parâmetros de operação.

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

3.4 - Fenômenos Fundamentais em Reatores Trifásicos

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

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



As espécies reagentes A estão presentes na fase gasosa, enquanto as espécies B estão presentes na fase líquida, sendo que a reação tem lugar nos poros do catalisador sólido. Na equação, v_i representa o coeficiente estequiométrico de cada espécie.

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

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

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

A Figura 3.3 representa um esquema com os gradientes de concentração em um sistema trifásico. No caso de reações reversíveis e de produtos voláteis, devem ser considerados passos adicionais, tais como dessorção e transporte dos produtos no sentido

A lei de Henry é uma das formas preferidas para expressar a solubilidade de um gás em um líquido. Esta lei estabelece que a solubilidade do gás é proporcional a sua pressão parcial, representada na seguinte forma:

$$p_A = H A^* \quad (3.1)$$

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

Embora a constante da lei de Henry seja adequada para se correlacionar os dados de solubilidade para diversos sistemas, deve-se ter em mente que a lei de Henry é válida para soluções ideais, aplicada apenas numa faixa de soluções diluídas. A constante da lei de Henry, em geral, depende fortemente da temperatura; o aumento desta corresponde a um decréscimo da solubilidade do gás.

Com relação às taxas de transferência de massa, estas dependem do tipo, geometria, e tamanho do reator, assim como do tamanho das partículas de catalisador e das condições de operação, dentre outras variáveis do sistema que influenciam os fenômenos de transporte.

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

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

- regimes de fluxo e hidrodinâmica;
- queda de pressão ao longo do reator;
- holdup das fases e áreas interfaciais;
- resistências à transferência de massa e calor;

- fenômenos de dispersão e de mistura;
- distribuição de tempo de residência das fases e fenômenos de agregação.

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

3.5 – Conclusões

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

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

No próximo capítulo são apresentadas as formulações dos modelos matemáticos utilizados para representar o comportamento dinâmico do reator trifásico.

Capítulo 4

Modelagem Dinâmica de Reatores Trifásicos

4.1 – Introdução

Atualmente, controle e segurança do reator são características importantes tanto no projeto como também na operação de processos industriais onde ocorrem reações complexas com restrições de seletividade e estabilidade térmica, por exemplo, reações de hidrogenação exotérmicas. Levando em conta estas questões, um modelo dinâmico do reator é muito útil para estudos de partida do reator e dos efeitos de uma súbita (acidental) mudança nas condições operacionais, particularmente na estabilidade térmica do reator. Modelos estacionários para reatores trifásicos encontram-se extensivamente em várias revisões, enquanto há poucos artigos investigando o comportamento dinâmico destes reatores.

Os modelos dinâmicos de reatores químicos podem ser usados não só para partida e parada de reatores, estudos de operabilidade dos reatores mas também para obter um caminho significativo para o estado estacionário do reator, e para investigar a existência de fenômenos exóticos como oscilações e multiplicidade de estados estacionários. Além disso, modelos dinâmicos são preferidos a modelos estacionários, pois estes possibilitam uma descrição realista dos estados transientes dos reatores e sua estratégia de solução numérica é mais robusta que a solução dos modelos estacionários, permitindo estudos seguros e confiáveis em controle e otimização do reator.

Neste trabalho de mestrado, modelos dinâmicos de um reator catalítico trifásico com procedimento de solução apropriado foram utilizados. Os modelos constituem de

equações de balanço de massa e energia para as partículas de catalisador, como também para as fases gasosa e líquida. Os modelos são utilizados para descrever o comportamento dinâmico do reator. Como caso de estudo foi escolhido a reação de hidrogenação do *o*-cresol em catalisador de Ni/SiO₂.

Os modelos incluem resistências à transferência de calor e massa nas interfaces gás-líquido e líquido-sólido, resistências dentro da partícula de catalisador, troca de calor com o fluido refrigerante através da jaqueta do reator e todas as propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor são calculadas através de correlações disponíveis na literatura. Além disso, também foi considerado o efeito da mudança de fase (vaporização ou condensação) do meio reacional e do fluido refrigerante no comportamento dinâmico do reator, visando tornar os modelos o mais realistas possível.

Portanto, através dos modelos foi possível conhecer as principais características dinâmicas do reator frente a várias perturbações nos seus parâmetros operacionais. Este conhecimento é fundamental para o desenvolvimento de uma estratégia de controle eficiente e segura, como também para estudos de otimização, e projeto do reator trifásico.

4.2 – Modelos Dinâmicos

Modelos matemáticos determinísticos que consideram os principais fenômenos que acontecem em um reator de lama trifásico foram utilizados. Os modelos consistem de equações de balanço de massa e de energia, além de uma equação para o fluido refrigerante, como também um procedimento *flash* multicomponente para avaliar o efeito da mudança de fase (evaporação e condensação) do meio-reacional, e uma estratégia numérica de cálculo do coeficiente global de troca térmica para simular o efeito da mudança de fase do fluido refrigerante. Como caso de estudo tem-se uma reação de hidrogenação, como mencionado anteriormente. Na Figura 4.1, descrita a seguir, é apresentado o esquema utilizado para representar o reator.

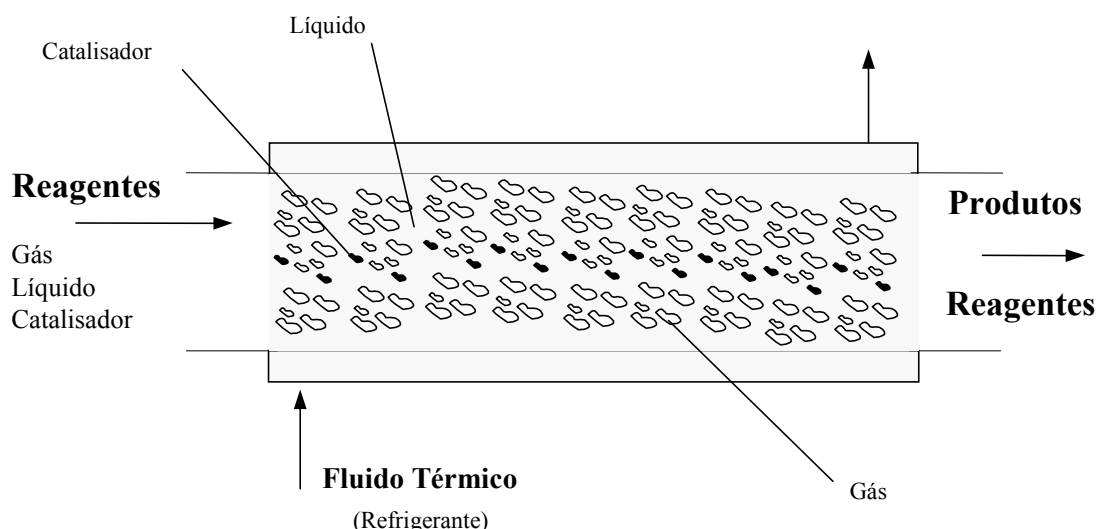


Figura 4.1 - Configuração Operacional do Reator Trifásico

As equações foram formuladas para permitir que os modelos possam representar as várias situações por meio de simplificações ou sofisticções, para uma dada condição operacional do reator e para os possíveis objetivos de aplicação deste modelo, por exemplo estudos de simulação, projeto, controle e otimização em tempo real.

Embora seja habitual na modelagem de reatores de lama catalíticos desprezar as equações para a partícula (devido às dimensões reduzidas, tipicamente encontradas na prática), neste trabalho estas são considerados explicitamente, uma vez que um dos objetivos da modelagem foi permitir fazer a predição do comportamento dinâmico do reator o mais preciso possível.

As seguintes hipóteses foram adotadas no desenvolvimento dos modelos usados para representar o comportamento dinâmico do reator (Vasco de Toledo e Maciel Filho, 2000a, 2000b):

- escoamento empistonado (“plug flow”) para o fluido reacional e refrigerante;
- variações de pressão desprezíveis;

- reação do tipo $A(g) + \nu B(l) \rightarrow \nu C(l)$, acontecendo no catalisador e com uma cinética dependente das concentrações de A e B;
- ocorre mudança de fase no sistema.

Importante dizer que os modelos dinâmicos apresentados a seguir trazem as concentrações em vazões molares, kmol/s. A vantagem em se trabalhar com esta unidade é que isto permite facilmente o acoplamento ao modelo do *flash* multicomponente, e também, pelo fato de trabalhar com vazões molares, os modelos ficam mais próximos das unidades utilizadas na indústria. Além disso, os modelos levam em consideração as equações do produto C (2-metil-ciclohexanol). Esta preocupação no equacionamento do produto C é com relação ao acoplamento deste modelo com o *flash* multicomponente.

Os modelos utilizados no estudo do comportamento dinâmico do reator são apresentados a seguir.

4.2.1 - Modelo Dinâmico I

Este modelo consiste de equações de balanço de massa e energia para a fase fluida e sólida, bem como o balanço de energia para o fluido refrigerante. O balanço de massa para a fase gasosa considera o reagente A (hidrogênio); já na fase líquida e sólida os balanços de massa são feitos para todos os componentes.

A transferência de calor envolvido no fenômeno de mudança de fase que é calculado através do acoplamento do *flash* multicomponente (maiores detalhes no item 4.5) é considerada no modelo através do termo Q_{flash} presente no balanço de energia na fase fluida (Eq. 4.13). E é através do *flash* que as concentrações dos componentes B (*o*-cresol) e C (2-metil-ciclohexanol) na fase gasosa são calculadas.

O fenômeno de mudança de fase do fluido refrigerante foi acoplado ao modelo através de um procedimento de correção do coeficiente global de troca térmica (U) presente nas equações de balanços de energia da fase fluida (Eq. 4.13) e do fluido refrigerante (Eq. 4.16). Maiores detalhes sobre o procedimento de correção estão no item 4.6.

Fase Fluida

Balanço de massa do reagente A na fase gasosa:

$$\varepsilon_g \frac{\partial FA_g}{\partial t} = \frac{D_{eg}}{L^2} \frac{\partial^2 FA_g}{\partial z^2} - \frac{u_g}{L} \frac{\partial FA_g}{\partial z} - (K_{gl})_A a_{gl} (FA^* - FA_l) \quad (4.1)$$

$$\left. \frac{D_{eg}}{L} \frac{\partial FA_g}{\partial z} \right|_{z=0} = u_g (FA_g(z=0) - FA_{gfo}) \quad (4.2)$$

$$\left. \frac{\partial FA_g}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.3)$$

Balanço de massa do reagente A na fase líquida:

$$\varepsilon_l \frac{\partial FA_l}{\partial t} = \frac{D_{el}}{L^2} \frac{\partial^2 FA_l}{\partial z^2} - \frac{u_l}{L} \frac{\partial FA_l}{\partial z} + (K_{gl})_A a_{gl} (FA^* - FA_l) - (K_{ls})_A a_{ls} (FA_l - FA_s^s) \quad (4.4)$$

$$\left. \frac{D_{el}}{L} \frac{\partial FA_l}{\partial z} \right|_{z=0} = u_l (FA_l(z=0) - FA_{lfo}) \quad (4.5)$$

$$\left. \frac{\partial FA_l}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.6)$$

Balanço de massa do reagente B na fase líquida:

$$\varepsilon_l \frac{\partial FB_l}{\partial t} = \frac{D_{el}}{L^2} \frac{\partial^2 FB_l}{\partial z^2} - \frac{u_l}{L} \frac{\partial FB_l}{\partial z} - (K_{ls})_B a_{ls} (FB_l - FB_s^s) \quad (4.7)$$

$$\left. \frac{D_{el}}{L} \frac{\partial FB_l}{\partial z} \right|_{z=0} = u_l (FB_l(z=0) - FB_{lfo}) \quad (4.8)$$

$$\left. \frac{\partial FB_l}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.9)$$

Balanço de massa do produto C na fase líquida:

$$\varepsilon_l \frac{\partial FC_l}{\partial t} = \frac{D_{el}}{L^2} \frac{\partial^2 FC_l}{\partial z^2} - \frac{u_l}{L} \frac{\partial FC_l}{\partial z} - (K_{ls})_C a_{ls} (FC_l - FC_s^s) \quad (4.10)$$

$$\left. \frac{D_{el}}{L} \frac{\partial FC_l}{\partial z} \right|_{z=0} = u_l (FC_l(z=0) - FC_{lfo}) \quad (4.11)$$

$$\left. \frac{\partial FC_l}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.12)$$

Balanço de energia na fase fluida:

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} \right) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)}{L^2} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \\ \frac{(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} u_l)}{L} \frac{\partial T}{\partial z} &+ h_s a_{ls} (T_s^s - T) - \frac{4U}{D_t} (T - T_r) - Q_{FLASH} \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\left. \frac{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)}{L} \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = (\varepsilon_g \rho_g C_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} u_l) (T(z=0) - T_{fo}) \quad (4.14)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.15)$$

Balanço de energia do fluido refrigerante:

$$\rho_r C_{pr} \frac{\partial T_r}{\partial t} = - \frac{\rho_r C_{pr} u_r}{L} \frac{\partial T_r}{\partial z} + \frac{4U}{D_t} (T - T_r) \quad (4.16)$$

$$T_r = T_{ro}, \quad z = 0 \quad (4.17)$$

Fase Sólida

Balanço de massa do reagente A na fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{\partial FA_s}{\partial t} = \frac{D_{ea}}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial FA_s}{\partial r_p} \right) - \rho_s u_l R_w (FA_s, FB_s, T_s) \quad (4.18)$$

$$\left. \frac{D_{ea}}{R_p} \frac{\partial FA_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=l} = (K_{ls})_A (FA_l - FA_s^s(r_p = l)) \quad (4.19)$$

$$\left. \frac{\partial FA_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=0} = 0 \quad (4.20)$$

Balanço de massa do reagente B na fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{\partial FB_s}{\partial t} = \frac{D_{eb}}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial FB_s}{\partial r_p} \right) - \nu \rho_s u_l R_w (FA_s, FB_s, T_s) \quad (4.21)$$

$$\left. \frac{D_{eb}}{R_p} \frac{\partial FB_s}{\partial r} \right|_{r_p=l} = (K_{ls})_B (FB_l - FB_s^s(r_p = l)) \quad (4.22)$$

$$\left. \frac{\partial FB_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=0} = 0 \quad (4.23)$$

Balanço de massa do reagente C na fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{\partial FC_s}{\partial t} = \frac{D_{ec}}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial FC_s}{\partial r_p} \right) + \nu \rho_s u_l R_w (FA_s, FB_s, T_s) \quad (4.24)$$

$$\left. \frac{D_{ec}}{R_p} \frac{\partial FC_s}{\partial r} \right|_{r_p=l} = (K_{ls})_C (FC_l - FC_s^s(r_p = l)) \quad (4.25)$$

$$\left. \frac{\partial FC_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=0} = 0 \quad (4.26)$$

Balanço de energia na fase sólida:

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\lambda_s}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial T_s}{\partial r_p} \right) + \rho_s (-\Delta H_R) R_W (FA_s, FB_s, T_s) \quad (4.27)$$

$$\left. \frac{\lambda_s}{R_p} \frac{\partial T_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=l} = h_s (T - T_s(r_p = l)) \quad (4.28)$$

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=0} = 0 \quad (4.29)$$

4.2.2 - Modelo Dinâmico II

Neste modelo, além das equações mencionadas no modelo anterior, há equações de balanço de massa para os componentes B e C também na fase gasosa. Com isso, objetivou-se construir um modelo mais detalhado. No primeiro modelo, a avaliação da quantidade de massa trocada entre as fases líquida e gasosa dos componentes B e C é apenas tratada pelos cálculos do *flash*, já nesse modelo além do *flash* as concentrações de B e C também são corrigidas pelo balanço de massa (Eq. 4.33 a 4.38 e 4.39 e 4.42).

Quanto ao fenômeno de mudança de fase do fluido refrigerante esse modelo segue o mesmo tratamento dado no modelo anterior.

Fase Fluida

Balanço de massa do reagente A na fase gasosa:

$$\varepsilon_g \frac{\partial FA_g}{\partial t} = \frac{D_{eg}}{L^2} \frac{\partial^2 FA_g}{\partial z^2} - \frac{u_g}{L} \frac{\partial FA_g}{\partial z} - (K_{gl})_A a_{gl} (FA^* - FA_l) \quad (4.30)$$

$$\left. \frac{D_{eg}}{L} \frac{\partial FA_g}{\partial z} \right|_{z=0} = u_g (FA_g(z=0) - FA_{gfo}) \quad (4.31)$$

$$\left. \frac{\partial FA_g}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.32)$$

Balanço de massa do reagente B na fase gasosa:

$$\varepsilon_g \frac{\partial FB_g}{\partial t} = \frac{D_{eg}}{L^2} \frac{\partial^2 FB_g}{\partial z^2} - \frac{u_g}{L} \frac{\partial FB_g}{\partial z} - (K_{gl})_B a_{gl} (FB^* - FB_l) \quad (4.33)$$

$$\left. \frac{D_{eg}}{L} \frac{\partial FB_g}{\partial z} \right|_{z=0} = u_g (FB_g(z=0) - FB_{gfo}) \quad (4.34)$$

$$\left. \frac{\partial FB_g}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.35)$$

Balanço de massa do produto C na fase gasosa:

$$\varepsilon_g \frac{\partial FC_g}{\partial t} = \frac{D_{eg}}{L^2} \frac{\partial^2 FC_g}{\partial z^2} - \frac{u_g}{L} \frac{\partial FC_g}{\partial z} - (K_{gl})_B a_{gl} (FC^* - FC_l) \quad (4.36)$$

$$\left. \frac{D_{eg}}{L} \frac{\partial FC_g}{\partial z} \right|_{z=0} = u_g (FC_g(z=0) - FC_{gfo}) \quad (4.37)$$

$$\left. \frac{\partial FC_g}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.38)$$

Balanço de massa do reagente A na fase líquida:

$$\varepsilon_l \frac{\partial FA_l}{\partial t} = \frac{D_{el}}{L^2} \frac{\partial^2 FA_l}{\partial z^2} - \frac{u_l}{L} \frac{\partial FA_l}{\partial z} + (K_{gl})_A a_{gl} (FA^* - FA_l) - (K_{ls})_A a_{ls} (FA_l - FA_s^s) \quad (4.39)$$

$$\left. \frac{D_{el}}{L} \frac{\partial FA_l}{\partial z} \right|_{z=0} = u_l (FA_l(z=0) - FA_{lfo}) \quad (4.40)$$

$$\left. \frac{\partial FA_l}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.41)$$

Balanço de massa do reagente B na fase líquida:

$$\varepsilon_l \frac{\partial FB_l}{\partial t} = \frac{D_{el}}{L^2} \frac{\partial^2 FB_l}{\partial z^2} - \frac{u_l}{L} \frac{\partial FB_l}{\partial z} + (K_{gl})_B a_{gl} (FB^* - FB_l) - (K_{ls})_B a_{ls} (FB_l - FB_s^s) \quad (4.42)$$

$$\left. \frac{D_{el}}{L} \frac{\partial FB_l}{\partial z} \right|_{z=0} = u_l (FB_l(z=0) - FB_{lfo}) \quad (4.43)$$

$$\left. \frac{\partial FB_l}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.44)$$

Balanço de massa do produto C na fase líquida:

$$\varepsilon_l \frac{\partial FC_l}{\partial t} = \frac{D_{el}}{L^2} \frac{\partial^2 FC_l}{\partial z^2} - \frac{u_l}{L} \frac{\partial FC_l}{\partial z} + (K_{gl})_C a_{gl} (FC^* - FC_l) - (K_{ls})_C a_{ls} (FC_l - FC_s^s) \quad (4.45)$$

$$\left. \frac{D_{el}}{L} \frac{\partial FC_l}{\partial z} \right|_{z=0} = u_l (FC_l(z=0) - FC_{lfo}) \quad (4.46)$$

$$\left. \frac{\partial FC_l}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.47)$$

Balanço de energia na fase fluida:

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} \right) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)}{L^2} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \\ \frac{(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} u_l)}{L} \frac{\partial T}{\partial z} &+ h_s a_{ls} (T_s^s - T) - \frac{4U}{D_t} (T - T_r) - Q_{FLASH} \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\left. \frac{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)}{L} \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = (\varepsilon_g \rho_g C_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} u_l) (T(z=0) - T_{fo}) \quad (4.49)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (4.50)$$

Balanco de energia do fluido refrigerante:

$$\rho_R C_{pr} \frac{\partial T_r}{\partial t} = - \frac{\rho_r C_{pr} u_r}{L} \frac{\partial T_r}{\partial z} + \frac{4U}{D_i} (T - T_r) \quad (4.51)$$

$$T_r = T_{ro}, \quad z = 0 \quad (4.52)$$

Fase Sólida

Balanco de massa do reagente A na fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{\partial FA_s}{\partial t} = \frac{D_{ea}}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial FA_s}{\partial r_p} \right) - \rho_s u_l R_w (FA_s, FB_s, T_s) \quad (4.53)$$

$$\left. \frac{D_{ea}}{R_p} \frac{\partial FA_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=l} = (K_{ls})_A (FA_l - FA_s^s(r_p = l)) \quad (4.54)$$

$$\left. \frac{\partial FA_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=0} = 0 \quad (4.55)$$

Balanco de massa do reagente B na fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{\partial FB_s}{\partial t} = \frac{D_{eb}}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial FB_s}{\partial r_p} \right) - \rho_s u_l R_w (FA_s, FB_s, T_s) \quad (4.56)$$

$$\left. \frac{D_{eb}}{R_p} \frac{\partial FB_s}{\partial r} \right|_{r_p=l} = (K_{ls})_B (FB_l - FB_s^s(r_p = l)) \quad (4.57)$$

$$\left. \frac{\partial FB_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=0} = 0 \quad (4.58)$$

Balanço de massa do reagente C na fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{\partial FC_s}{\partial t} = \frac{D_{ec}}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial FC_s}{\partial r_p} \right) + v \rho_s u_l R_w (FA_s, FB_s, T_s) \quad (4.59)$$

$$\left. \frac{D_{ec}}{R_p} \frac{\partial FC_s}{\partial r} \right|_{r_p=l} = (K_{ls})_C (FC_l - FC_s(r_p = l)) \quad (4.60)$$

$$\left. \frac{\partial FC_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=0} = 0 \quad (4.61)$$

Balanço de energia na fase sólida:

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\lambda_s}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial T_s}{\partial r_p} \right) + \rho_s (-\Delta H_R) R_w (FA_s, FB_s, T_s) \quad (4.62)$$

$$\left. \frac{\lambda_s}{R_p} \frac{\partial T_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=l} = h_s (T - T_s(r_p = l)) \quad (4.63)$$

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial r_p} \right|_{r_p=0} = 0 \quad (4.64)$$

Para mais detalhes sobre modelagem dinâmica e não-isotérmica dos reatores trifásicos consultar: Shah (1979), Rodrigues et al. (1981), Ramachandran e Chaudari (1983), Gianetto e Silveston (1986), Deckwer (1992), Santana (1995), Biardi e Baldi (1999), Dudukovic (1999) Dudukovic et al. (1999), Santana (1999), Lange et al. (1999), Julcour et al. (1999), Salmi et al. (2000), Vasco de Toledo et al. (2001), Vasco de Toledo e Maciel Filho (2002a, 2002b, 2003), Vasco de Toledo et al. (2002, 2003) e Mariano et al. (2003).

4.3 - Solução do Problema

O modelo da partícula de catalisador é resolvido conjuntamente com o modelo para as fases gasosa e líquida do reator. As equações dos modelos são conectadas pelos termos de fluxo. Estas formam um sistema de equações diferenciais parciais (EDPs) e

equações diferenciais ordinárias (EDOs) acopladas, o qual é um problema de valor de contorno. As equações dos modelos dinâmicos levam a um problema de valor inicial com respeito ao tempo. Isto implica que as equações diferenciais simplesmente podem ser integradas utilizando um integrador de equações diferenciais adequado. Entretanto, antes de integrar o modelo no tempo, as EDPs foram convertidas a EDOs e ELs (equações lineares) por um método de discretização: colocação ortogonal global (Villadsen e Michelsen, 1978), que vem trazendo bons resultados como método de aproximação (Salmi e Warna, 2000).

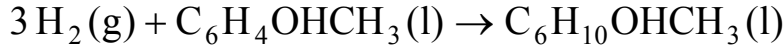
Importante ressaltar que foi aplicada a discretização apenas às coordenadas espaciais; caso também fosse aplicada à variável temporal, obter-se-ia um sistema de equações não-lineares (ENLs). A solução numérica de ENLs, que freqüentemente sofre de problemas de convergência (Warna, 1994), somente se mostra eficiente quando bons valores iniciais são fornecidos, o que é uma tarefa nada fácil. Para superar essas dificuldades numéricas, é freqüente optar-se por resolver sistemas de EDOs, os quais não são dependentes de estimativas iniciais e têm boa estabilidade numérica.

Uma característica também deste sistema é sua natureza "stiff", que aparece devido a várias características: a dinâmica da partícula de catalisador é mais lenta do que a da fase fluida para mudanças relacionadas à temperatura, a discretização espacial causa "stiffness" por causa de variações locais nas velocidades da cinética e processos de transferência, e, finalmente, as velocidades das reações químicas que estão presentes no sistema podem ser muito diferentes. Isto implica que todos os métodos explícitos para solução de EDOs, como os métodos explícitos de Euler e Runge-Kutta não são aplicáveis nesse caso. Por isso, métodos específicos para a integração do sistema têm que ser usados, como os métodos BDF (*Backward Differentiation Formula*) (Henrici, 1962). Neste trabalho o programa DASSL, elaborado por Petzold (1982), foi utilizado. Esse algoritmo é baseado no método BDF, o qual é específico para sistemas de equações algébrico-diferenciais e com natureza "stiff".

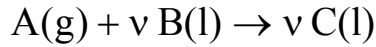
A solução dos modelos foi realizada através de programas computacionais implementados na linguagem *FORTRAN 90*. No apêndice F encontra-se o fluxograma do programa computacional e maiores detalhes a respeito dos métodos numéricos utilizados na resolução dos modelos encontram-se no Apêndice C.

4.4 - Modelo Cinético

O modelo cinético utilizado como caso de estudo é o da reação de hidrogenação do *o*-cresol dando como produto o 2-metil-ciclohexanol, realizada em um reator de lama agitado e utilizando catalisador à base de níquel (Ni/SiO₂) proposto por Hichri et al. (1991). A estequiometria da reação pode ser representada por:



ou



que é a representação genérica de uma reação de hidrogenação trifásica. Neste caso, A representa o hidrogênio, B o *o*-cresol e C o 2-metil-ciclohexanol; ν é o coeficiente estequiométrico (igual a 1/3).

O modelo cinético proposto por Hichri et al. (1991) considera que o hidrogênio e o *o*-cresol são adsorvidos em sítios ativos diferentes, sem dissociação do hidrogênio, e sendo a reação superficial o passo limitante da taxa de reação (Santana, 1995). Então, a seguinte expressão para a taxa de reação representa o modelo cinético:

$$R_A = k \frac{K_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A)(1 + K_B C_B)} \quad (4.65)$$

As constantes são funções de temperatura, conforme as seguintes relações (do tipo lei de Arrhenius) (Hichri et al., 1991):

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.66)$$

$$K_A = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (4.67)$$

$$K_B = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (4.68)$$

Nas expressões acima, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases perfeitos. Os valores das constantes são apresentados na Tabela 4.1 a seguir (Hichri et al., 1991):

Tabela 4.1 - Parâmetros Cinéticos

$A = 5,46.10^5$	$E = 82220$
$A_1 = 10,55$	$E_1 = 5003$
$A_2 = 7,54.10^{-3}$	$E_2 = 16325$

Importante mencionar que devido à generalidade adotada no desenvolvimento do modelo, outras reações de hidrogenação que seguem o mesmo esquema reacional da hidrogenação do *o*-cresol podem ser facilmente incorporadas ao modelo.

4.5 – Mudança de Fase do Meio Reacional

Devido a alguma perturbação nas condições operacionais do reator, o comportamento dinâmico da temperatura do meio reacional até o estabelecimento do novo regime estacionário pode passar por regiões onde as condições de temperatura provocam a mudança de fase do meio reacional. Esse fenômeno provoca oscilações na temperatura do reator, pois ora calor está sendo retirado do meio reacional (vaporização) provocando diminuição de temperatura ora calor é fornecido (condensação), assim elevando a temperatura. Com isso, pode-se dizer que a mudança de fase pode prejudicar a manutenção do ponto de operação do reator, já que essas oscilações térmicas afetam as especificações do produto (Santana e Maciel Filho, 1995).

Para avaliar o efeito da mudança de fase (evaporação ou condensação) do meio reacional foi utilizado um procedimento de *flash* multicomponente, o qual está especificado a seguir (maiores detalhes encontram-se no apêndice A). Antes da aplicação do *flash*, é necessário um critério para verificar se para as condições de operação do reator a mudança de fase está ocorrendo. No desenvolvimento do *software* foram implementados dois critérios que estão disponíveis ao usuário.

O primeiro critério de verificação da ocorrência de mudança de fase é baseado no cálculo do ponto de bolha e orvalho da mistura reacional. Esse cálculo é realizado em cada ponto axial do reator gerado pela malha de discretização quando da aplicação do método da colocação ortogonal. O segundo critério, alternativamente aos tradicionais cálculos de Bolha e Orvalho, foi localizado em trabalhos referente a estudos de mudança de fase dos reatores trifásicos (Ramachandran e Chaudhari (1983), Kheshgi et al. (1992), Khadilkar et al. (1999) e Cheng et al. (2001a, 2001b)) e foi elaborado através de observações experimentais e propriedades termodinâmicas por Hanika et al. (1976). Assim, aqui o critério é denominado como critério de Hanika.

Segundo o critério de Hanika a ocorrência de mudança de fase ocorre quando a seguinte condição é verificada:

$$\frac{\rho_l u_l M_g}{\rho_g u_g M_l} < \frac{P_v(T)}{P - P_v(T)} \quad (4.69)$$

e da mesma forma que o critério de Ponto de Bolha e Orvalho, o critério é avaliado em cada ponto axial do reator gerado pela malha de discretização.

Com relação ao cálculo do flash multicomponente, utilizou-se o método de Newton-Raphson para avaliar adequadamente o cálculo das frações molares da fase vapor e líquida, bem como o calor envolvido na mudança de fase, computado pelo balanço de energia da fase fluida.

Com o objetivo de avaliar os efeitos termodinâmicos no comportamento dinâmico da mistura reacional, diferentes modelos de coeficiente de atividade (Ideal, NRTL, UNIQUAC) e de fugacidade (Ideal e Virial) foram empregados no cálculo do *flash*. A implementação de diferentes modelos termodinâmicos também é importante devido à intenção de se gerar um *software* que facilmente se adapte a outras reações de interesse, por isso, no caso de se mudar a reação, tem-se à disposição diferentes modelos termodinâmicos, dos quais um trará melhores resultados para um dado sistema.

Para resolver o modelo gerado pelo acoplamento do reator trifásico mais o *flash* multicomponente foram adotadas duas estratégias numéricas:

Estratégia numérica 1

- 1-) Integra-se as equações durante um certo intervalo de tempo (tempo de amostragem (TA)), valor este especificado pelo usuário. O integrador é pausado.
- 2-) Avalia-se para cada posição axial da malha de discretização do reator, gerada pela aplicação da técnica da colocação ortogonal, a temperatura de bolha e orvalho da mistura reacional ou o critério de Hanika (critério escolhido pelo usuário);
- 3-) Se caso a mistura reacional de cada posição axial se encontrar na região de mudança de fase conforme o critério selecionado, calcula-se o *flash* multicomponente, e na sequência atualiza-se os valores de concentração dos componentes e o valor de Q_{flash} e retorna-se ao integrador dando sequência ao cálculo do comportamento dinâmico do reator trifásico.
- 4-) Após a etapa 3 retorna-se a etapa 1.

Estratégia numérica 2

A diferença entre esta estratégia e a anterior está no passo 1. Pois nesta estratégia todos os procedimentos envolvidos na mudança de fase, ou seja, o cálculo do ponto de bolha e orvalho (ou critério de Hanika) e do *flash*, são resolvidos dentro do integrador.

Outro detalhe importante no cálculo do *flash* multicomponente é que os resultados gerados pelo mesmo são multiplicados por um fator de porcentagem, F , ($0 \leq F \leq 1$). Este fator permite ao usuário ajustar o efeito da mudança de fase de forma a reproduzir o comportamento dinâmico do reator conforme o esperado na prática. Portanto, o fator F é um parâmetro de correção do *flash* multicomponente devido ao desconhecimento da real vazão mássica do meio reacional sujeita à mudança de fase num específico ponto axial do reator. No caso do valor F ser igual a 0 não há cálculo do *flash*; valor igual a 1 significa que toda a mistura sofre o efeito do *flash*, e valores intermediários, ($0 \leq F \leq 1$), indicam que apenas uma parte do meio reacional sofre mudança de fase.

Mais detalhes sobre *flash* multicomponente, consultar as seguintes referências: Holland (1963), King (1980), Henley e Seader (1981), Foust (1982), Walas (1985), Smith et al. (1996) e Aznar (2001).

4.6 – Mudança de Fase do Fluido Refrigerante

A grande quantidade de energia liberada em reações de hidrogenação pode elevar a temperatura do fluido refrigerante até a de saturação, com isso ocorrendo a sua vaporização. Apesar da vaporização potencializar a troca térmica do sistema de resfriamento, já que o meio reacional deve fornecer uma quantidade de calor (calor latente, responsável pela mudança de fase) muito maior que aquele (calor sensível) responsável pela elevação da temperatura, a ocorrência desse fenômeno pode trazer grandes desvantagens em termos de manutenção de uma operação estável do reator quando a ocorrência da vaporização ou condensação do fluido refrigerante provocar perturbações na temperatura do reator, o que influenciará na sua conversão comprometendo as especificações do produto. Portanto, é muito importante predizer o efeito que a mudança de fase do fluido refrigerante terá sobre o comportamento dinâmico do reator, o qual é incorporado ao modelo do reator através de um procedimento de cálculo do coeficiente global de troca térmica.

A seguir é descrito o procedimento de cálculo do coeficiente global de troca térmica.

A predição do coeficiente global de troca térmica do reator trifásico demanda um tratamento especial, já que o meio reacional flui de forma bifásica (fase líquida e gasosa) e além disso, devido à transferência de calor pode ocorrer ebulição do fluido refrigerante e este pode apresentar duas formas de escoamento: monofásico (líquido ou vapor) e bifásico (líquido + vapor). Todos esses fenômenos devem ser levados em conta para a predição do respectivo coeficiente de transferência de calor.

A transferência de calor em regime monofásico é passível de um tratamento preditivo razoavelmente preciso, havendo um número grande de correlações que predizem o coeficiente convectivo de um fluido simples em regime de escoamento monofásico. Incropera e De Witt (1990) apresentam uma descrição das principais correlações disponíveis para o cálculo dos coeficientes convectivos em fluxo laminar e turbulento. Quando o escoamento é bifásico, tanto para o meio reacional quanto para o fluido refrigerante, a estimativa do coeficiente de transferência de calor é possível graças à

metodologia proposta por Chen e descrita por Stephan (1992). No apêndice D encontram-se os métodos e correlações utilizados no cálculo dos coeficientes convectivos.

Estratégia numérica

Durante toda a integração é comparada em cada ponto de colocação ortogonal a temperatura do fluido refrigerante (T_r) com a sua temperatura de saturação (T^{sat}), a qual é dependente da pressão. A partir dessa comparação o coeficiente convectivo de troca térmica do fluido refrigerante (h_e) pode ser calculado diferentemente em três situações:

1. Se $T_r < T^{\text{sat}}$, então o escoamento é monofásico líquido, assim h_e é calculado pela equação D.1 do apêndice D;
2. Se $T_r = T^{\text{sat}}$, então o escoamento é bifásico. Com isso deve-se avaliar a quantidade de vapor gerada através da equação D.21 (apêndice D), pois o procedimento de cálculo de h_e nessas condições (item D.2, apêndice D) é dependente do cálculo da massa vaporizada. No programa essa situação foi representada por $|T_r - T^{\text{sat}}| < \varepsilon$ para se evitar problemas de convergência;
3. Se $T_r > T^{\text{sat}}$, então o escoamento é monofásico vapor, assim h_e é calculado pela equação D.1 do apêndice D, considerando-se as propriedades físicas do vapor.

Finalmente, uma possível variação de h_e devido às condições de vaporização acima mostradas pode acarretar uma variação no valor do coeficiente global de troca térmica, cujo valor é utilizado pelas equações do balanço de energia da fase fluida e do balanço de energia do fluido refrigerante.

No caso de estudo deste trabalho o fluido refrigerante utilizado foi a água, que é o caso de vários processos industriais.

4.7 – Variação das Propriedades Físico-Químicas e dos Coeficientes de Transferência de Calor e Massa

Reatores trifásicos têm um regime de escoamento bastante complexo, pois três fases (sólida, líquida e gasosa) escoam simultaneamente. Tipicamente, os reatores são alimentados com reagentes que estão em diferentes fases (gasosa e líquida) e a reação ocorre principalmente nos poros da partícula catalítica. Por estas razões, passos envolvendo transferência de massa (transferência de massa gás-líquido, líquido-sólido e difusão nos poros) devem ser seguidos para que ocorra a reação. A maior parte dessas reações é fortemente exotérmica, como exemplo as reações de hidrogenação. Assim, calor deve ser transferido através das fases para o fluido refrigerante para que a temperatura do reator possa ser controlada. Como resultado, valores de coeficientes de massa e calor têm um papel importante no desenvolvimento de modelos de reatores trifásicos, e por esse motivo, uma boa estimativa desses coeficientes é necessário para se obter um modelo realista.

Para prever estes coeficientes, correlações obtidas na literatura podem ser usadas. Estas correlações são funções das propriedades físico-químicas dos componentes, e dos parâmetros de operação e de projeto do reator. Como os modelos utilizados nesse trabalho são dinâmicos, mudanças nas propriedades e nos parâmetros operacionais podem ocorrer durante as simulações pois estes são, na maioria dos casos, fortemente dependentes da temperatura.

Assim, o efeito de uma possível variação das propriedades físico-químicas e dos coeficientes de transferência de massa e calor foi incorporado aos modelos. Para avaliar esse efeito, o usuário do *software* pode realizar as simulações considerando ou não esta variação, com isso permitindo o conhecimento desse efeito no comportamento dinâmico do reator.

Importante dizer que para a determinação de um mesmo parâmetro, a literatura muitas vezes apresenta várias correlações. Assim foi criado um banco de correlações onde foram incorporadas algumas correlações encontradas. Com isso, o usuário do *software* tem a possibilidade de buscar aquela que melhor se adapte ao sistema estudado.

As correlações para predição das propriedades físico-químicas foram obtidas através do simulador *HYSYS (AEA Technology)*. Correlações para a predição dos

coeficientes de massa e calor foram tomadas da literatura: Perry e Chilton (1973), Shah (1979), Sylvester et al. (1979), Satterfield (1980), Rodrigues et al. (1981), Ramachandran e Chaudhari (1983), Chen (1983), Tarhan (1983), Doraiswamy e Sharma (1984a, 1984b), Chaudhari e Shah (1986), Gianetto e Silveston (1986), Froment e Bischoff (1990), Deckwer (1992), Deckwer e Schumpe (1993), Elnashaie e Elshishini (1993), Santana (1995), Missen et al. (1999), Levenspiel (1999) e Vasco de Toledo et al. (2001).

No apêndice B encontra-se o banco de correlações que foi incorporado ao *software* para o cálculo das propriedades físicas e químicas e coeficientes de transferências de calor e massa do reator.

4.8 – Conclusões

Neste capítulo, foi apresentada a formulação de dois modelos matemáticos para um reator trifásico, sendo o segundo um aperfeiçoamento do primeiro, bem como a solução numérica de tais modelos. Estes consideram os balanços de massa e energia para a fase fluida e a fase sólida (partícula catalítica), e todos os passos de transferência de massa e calor foram incluídos. Também foram considerados os seguintes aspectos: possível variação das propriedades físico-químicas e dos coeficientes de transferência de massa e calor; mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante. Estes estudos são raramente encontrados na literatura.

No capítulo seguinte são mostrados os resultados gerados a partir de simulações dos modelos do reator trifásico, onde se buscou analisar o comportamento dinâmico frente às opções dadas pelo *software*.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 – Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir de simulações dos modelos dinâmicos I e II (Item 4.2). Através dos modelos foram exploradas todas as opções dadas ao usuário pelo *software* que auxiliam o melhor ajuste do modelo ao comportamento dinâmico de reatores trifásicos observado na prática. Inicialmente são apresentados os resultados obtidos pelo modelo dinâmico I e depois pelo modelo dinâmico II.

5.2 – Considerações iniciais

No estudo do comportamento dinâmico do reator, a quantidade de perturbações possíveis nos parâmetros operacionais do reator, mais a possibilidade de diversas correlações para o cálculo dos parâmetros do modelo (propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de calor e massa) permitem produzir uma quantidade enorme de resultados. Algumas situações foram simuladas buscando mostrar as diferenças no comportamento dinâmico do reator trifásico frente a este leque de possibilidades citadas anteriormente. Deve-se salientar que em reatores químicos o controle da concentração é feito indiretamente pelo controle da temperatura do meio reacional, sendo esta de fácil e rápida medida em tempo real. Portanto, o conhecimento do comportamento térmico do reator é essencial no projeto de uma malha de controle eficiente e segura; visando atender

as necessidades de operar o reator dentro dos padrões desejados de especificação dos produtos, segurança e ambientais.

As simulações realizadas objetivaram o monitoramento da temperatura do meio reacional na saída do reator tubular por ser esta a localização do sistema onde a composição do produto deve estar especificada dentro de valores desejáveis e para cada simulação, uma perturbação de grau relacionada a um parâmetro operacional específico foi introduzida no sistema (condições operacionais e de projeto do reator utilizadas nas simulações encontram-se no Apêndice E).

Outro ponto que deve ser mencionado diz respeito às correlações utilizadas nas simulações. Como mencionado no capítulo anterior, o cálculo das propriedades físico-químicas são realizadas através de equações fornecidas pelo simulador *Hysys* e os demais parâmetros através de correlações encontradas na literatura, as quais geraram um banco de correlações. Dentre as correlações que estavam disponíveis nesse banco, foram selecionadas um conjunto de correlações que foram utilizadas para todas as simulações apresentadas nesse trabalho (excetuando o item 5.3.2.1-*Correlações*); esse conjunto encontra-se no Apêndice E.

5.3 – Modelo Dinâmico I

5.3.1 – Comportamento Dinâmico do Reator

Neste item, o comportamento dinâmico do reator é analisado sem considerar nenhuma das opções oferecidas pelo *software*, ou seja, não são considerados os fenômenos de mudança de fase e nem a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor (As propriedades e os coeficientes são calculados através das correlações a partir das condições iniciais de alimentação do reator e os valores encontrados são mantidos constantes durante a simulação).

O estudo do comportamento dinâmico do reator foi realizado através de perturbações nas temperaturas de alimentação do meio reacional, T_{fo} e do fluido refrigerante, T_{ro} , que são os parâmetros que mostraram ter maiores influências na temperatura do meio reacional (Vasco de Toledo e Maciel Filho, 2002). Para averiguar o

impacto destas perturbações na temperatura do reator e na concentração dos reagentes e produto tem-se as simulações apresentadas a seguir. As Figuras 5.1 a 5.5 mostram respectivamente os perfis da temperatura na saída do reator, da concentração do hidrogênio na fase gasosa e líquida e do *o*-cresol e do 2-metil-ciclohexanol em função de perturbações de graus de 2%, 5% e 10% em T_{fo} . As Figuras 5.6 a 5.10 trazem a mesma situação, mas para perturbações em T_{ro} . Pode-se observar pelas figuras que todos os perfis apresentam um comportamento característico de sistemas de primeira ordem. A não linearidade do sistema é notada principalmente nos perfis de concentração dos reagentes, onde a intensidade da variação provocada por uma perturbação positiva difere da causada por uma perturbação negativa. Também é observada a esperada diminuição da concentração dos reagentes e aumento da concentração do produto com o aumento da temperatura do reator e vice-versa. Quanto à sensibilidade paramétrica, perturbações em T_{fo} causaram maior impacto no comportamento dinâmico do reator. Finalizando, apesar de não mostradas, as concentrações na fase sólida também apresentam o mesmo comportamento da fase fluida.

A respeito do tempo computacional, as simulações foram realizadas em aproximadamente 30 segundos num PC com processador *Pentium III*, 700 MHz.

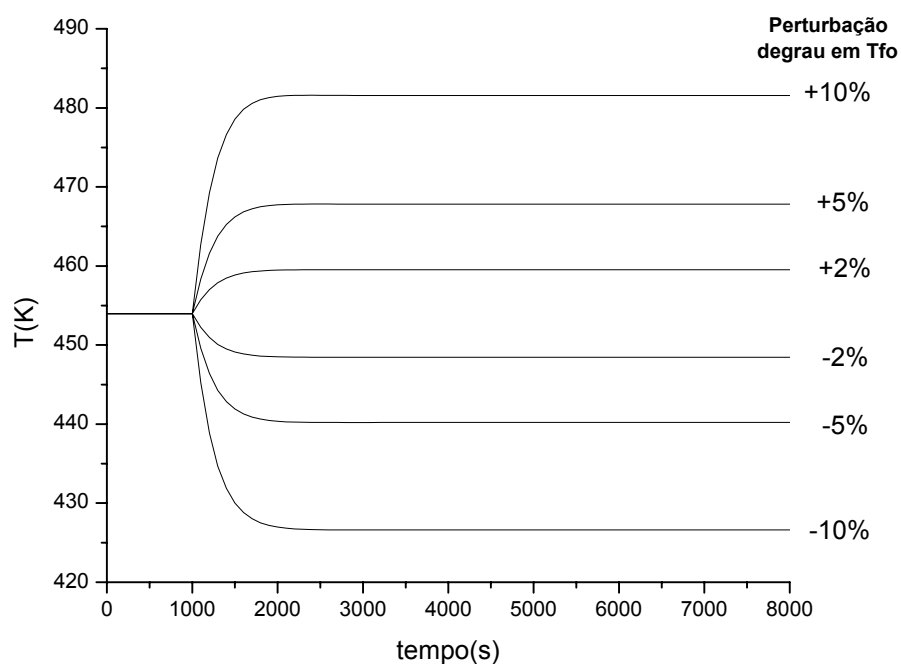


Figura 5.1 – Influência de T_{fo} no perfil de temperatura na saída do reator.

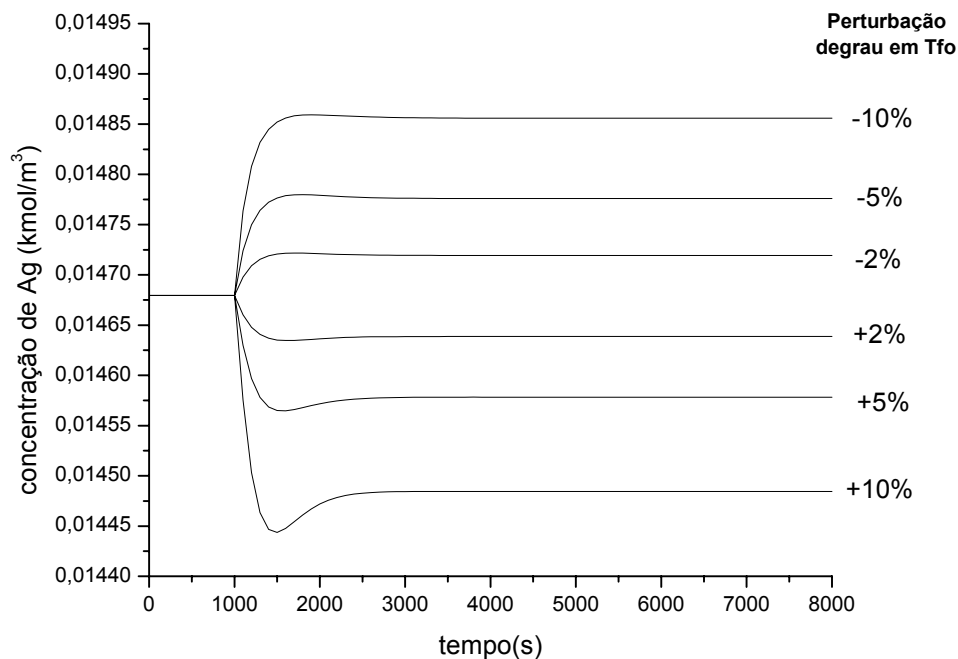


Figura 5.2 – Influência de T_{fo} no perfil de concentração do hidrogênio na fase gasosa (A_g) na saída do reator.

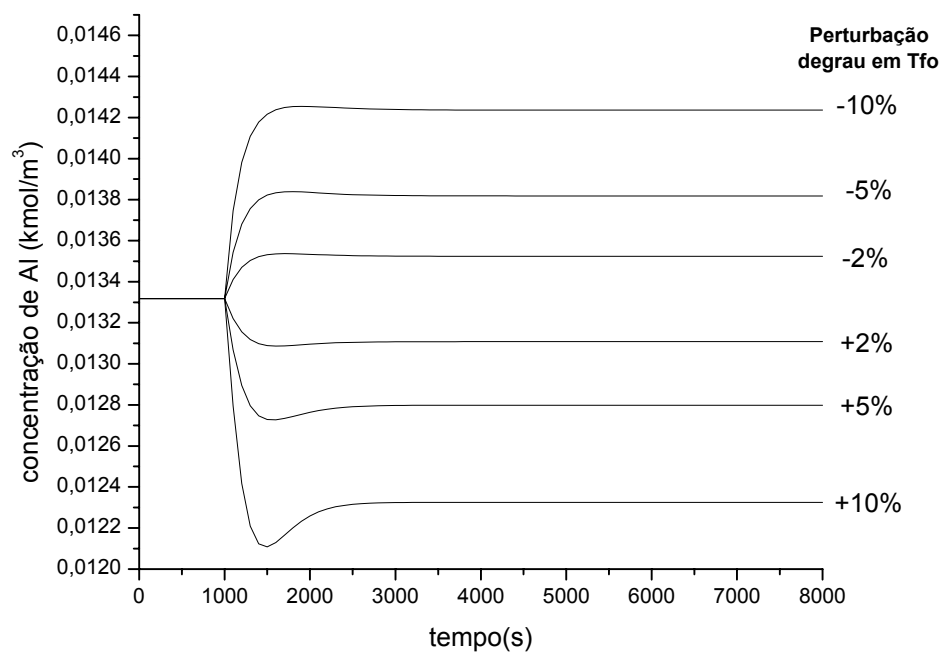


Figura 5.3 – Influência de T_{fo} no perfil de concentração do hidrogênio na fase líquida (A_l) na saída do reator.

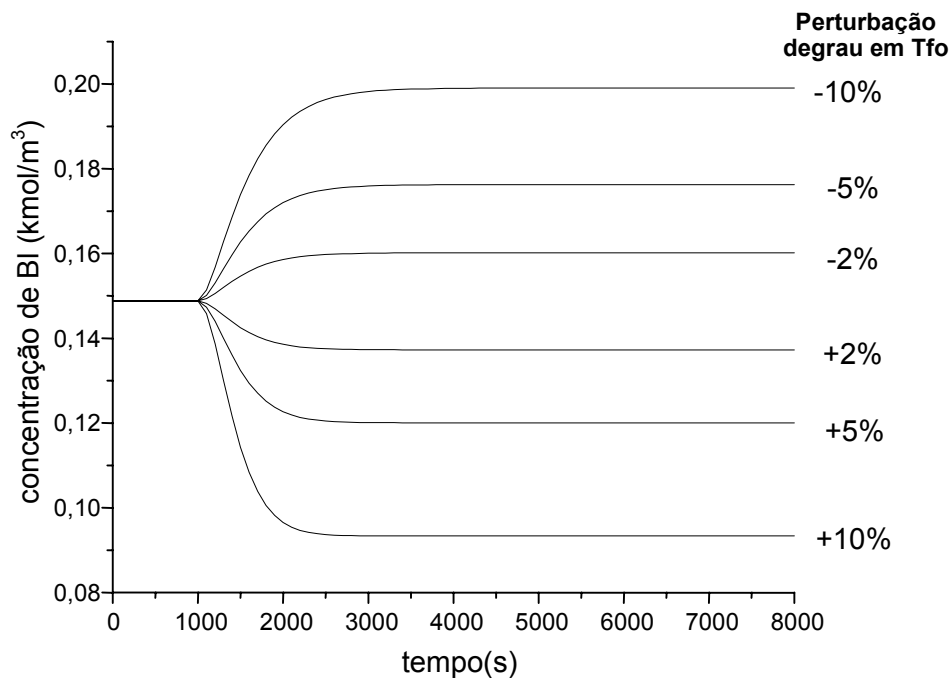


Figura 5.4 – Influência de T_{fo} no perfil de concentração do *o*-cresol na fase líquida (B_I) na saída do reator.

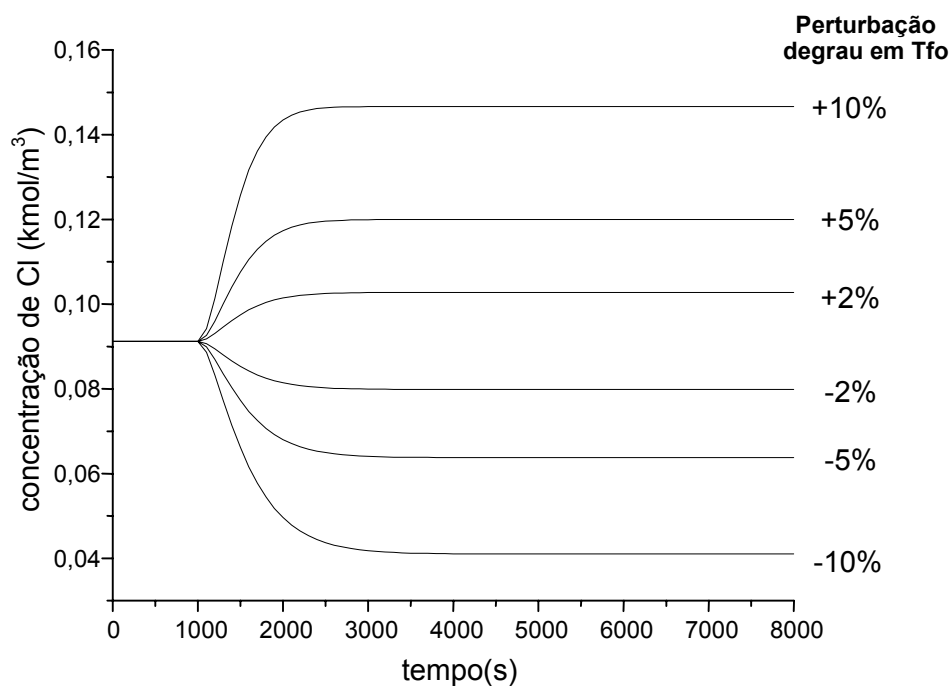


Figura 5.5 – Influência de T_{fo} no perfil de concentração do 2-metil-ciclohexanol na fase líquida (Cl) na saída do reator.

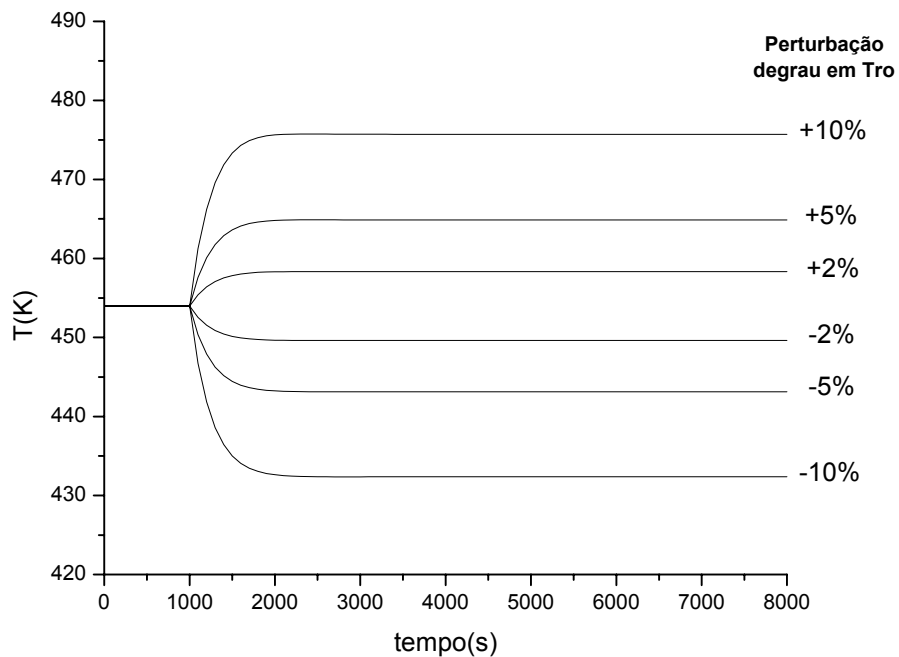


Figura 5.6 – Influência de T_{ro} no perfil de temperatura na saída do reator.

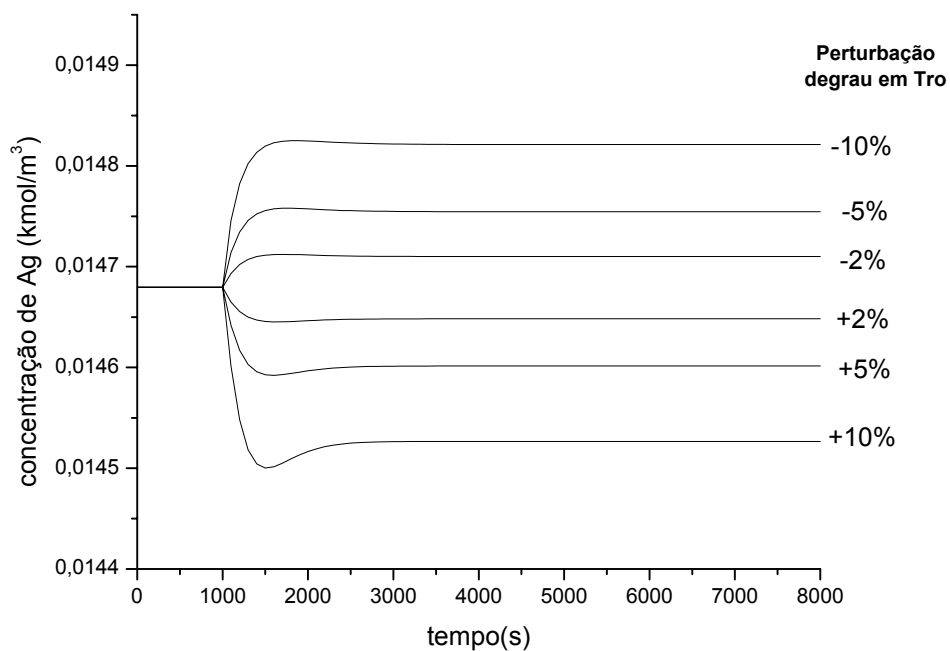


Figura 5.7 – Influência de T_{ro} no perfil de concentração do hidrogênio na fase gasosa (A_g) na saída do reator.

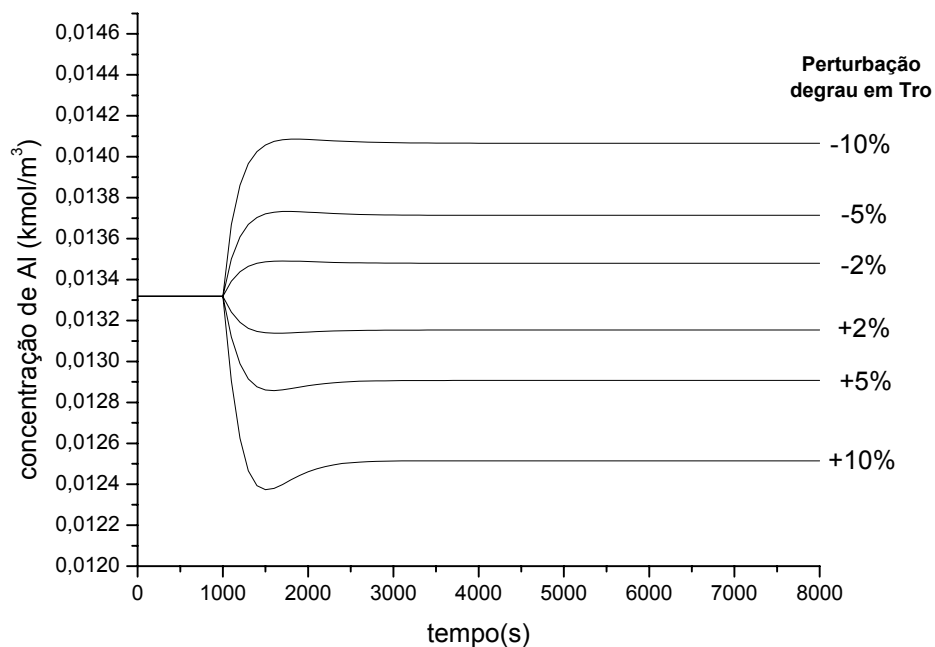


Figura 5.8 – Influência de T_{ro} no perfil de concentração do hidrogênio na fase líquida (A_l) na saída do reator.

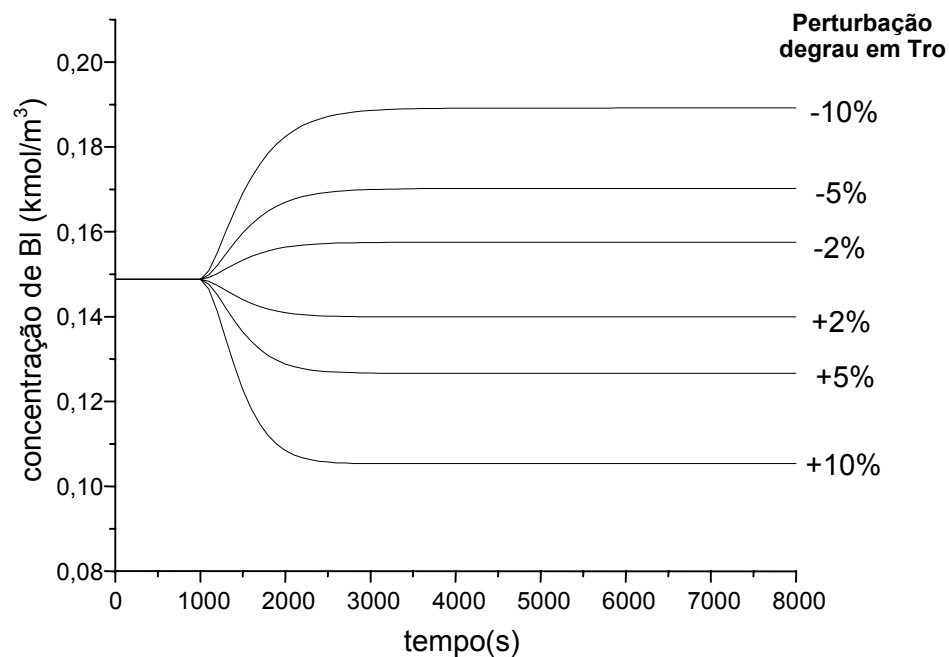


Figura 5.9 – Influência de T_{ro} no perfil de concentração do *o*-cresol na fase líquida (B_l) na saída do reator.

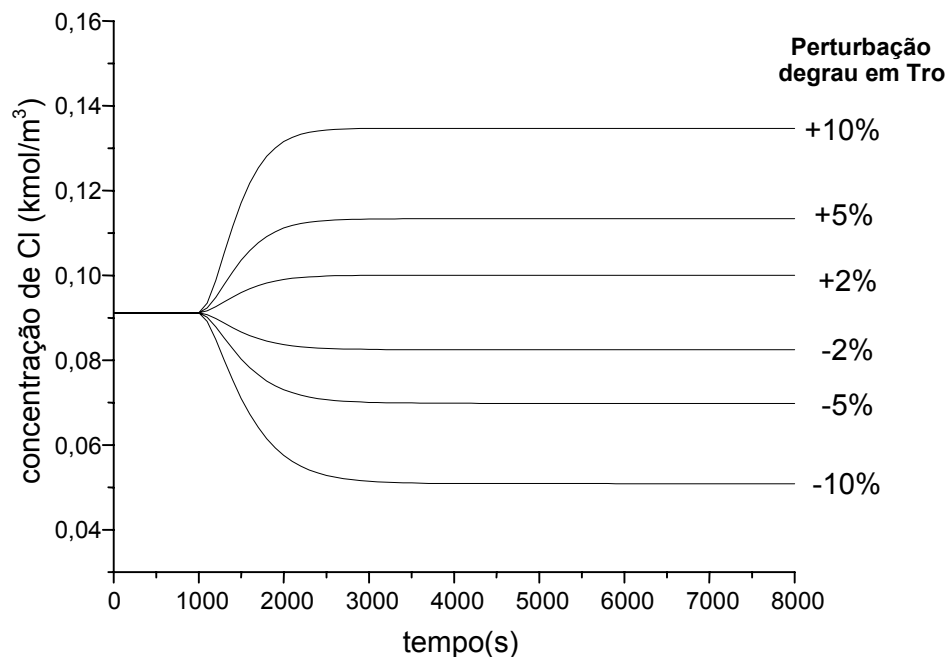


Figura 5.10 – Influência de T_{ro} no perfil de concentração do 2-metil-ciclohexanol na fase líquida (C_l) na saída do reator.

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram que o comportamento assintótico (1ª ordem) da temperatura de saída do reator mostrado nas Figuras 5.1 e 5.6 repete-se ao longo da posição no reator.

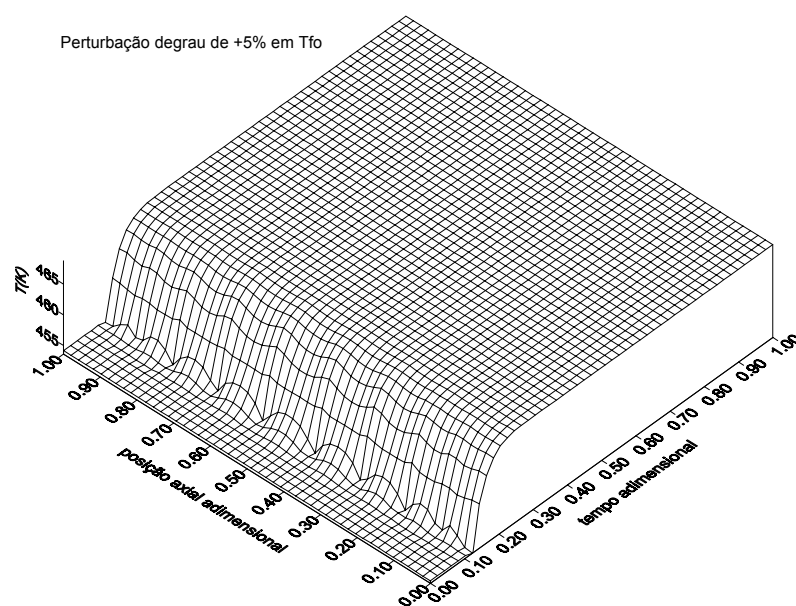


Figura 5.11 – Perfil de temperatura do meio reacional para uma perturbação de degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

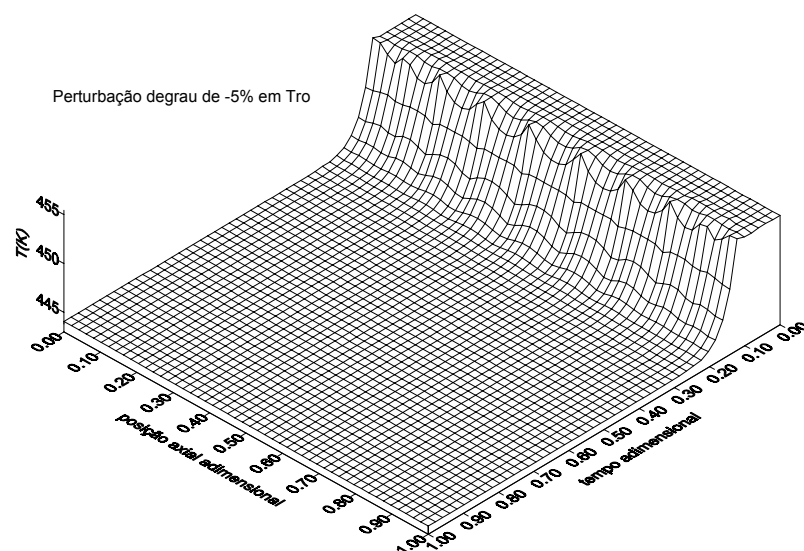


Figura 5.12 –Perfil de temperatura do meio reacional para uma perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

Como foi mencionado inicialmente, as simulações apresentadas neste item não consideraram a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor. Assim o impacto dessa opção do *software* na avaliação do comportamento dinâmico do reator é analisado no item a seguir.

5.3.2 – Comportamento Dinâmico do Reator (considerando a variação das propriedades físico-químicas e dos coeficientes de transferência de massa e calor)

Neste item são apresentados os resultados das simulações que consideram ou não a possível variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor no modelo do reator através de correlações disponíveis na literatura (Apêndice B). Importante mencionar que os fenômenos de mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante não foram considerados neste item.

Em relação às correlações, a literatura apresenta várias correlações para a predição de um mesmo parâmetro, as quais, no desenvolvimento do software, algumas foram incorporadas a um banco de correlações de fácil acesso, com isso se o usuário não estiver satisfeito com os resultados gerados por uma determinada correlação, este tem a opção de testar o desempenho de outras ou mesmo arbitrar um valor fixo. Em vista disso, neste item também é mostrado um estudo de sensibilidade paramétrica no comportamento dinâmico do reator quando para um mesmo caso o valor de um determinado parâmetro é calculado usando-se diferentes correlações ou mesmo é arbitrado valores de grandezas diferentes.

Inicialmente, para se analisar o efeito de se considerar constantes ou não a variação das propriedades físico-químicas e os coeficientes de transferência, as Figuras 5.13 e 5.14 trazem os casos em que o sistema sofre perturbações degraus de $\pm 5\%$ respectivamente em T_{ro} e T_{fo} . Os resultados mostram que a consideração ou não da variação das propriedades físico-químicas e dos coeficientes de transferência não alterou significativamente o comportamento dinâmico do reator, característico de sistemas de primeira ordem. Houve uma pequena diferença na temperatura ($\sim 1^\circ\text{C}$) no estado estacionário no caso de perturbação de $+5\%$ em T_{fo} .

Aumentando-se os valores das perturbações para $\pm 20\%$ (Figuras 5.15 e 5.16), observa-se que a diferença de temperaturas no estacionário aumentou, chegando a um valor considerável de até $\sim 20^\circ\text{C}$ no caso de uma perturbação degrau de $+20\%$ em T_{ro} (Figura 5.15). Assim, pode-se observar que o aumento dos valores das perturbações acentuou o efeito da variação, possivelmente devido à dependência direta das propriedades físico-químicas em relação à temperatura.

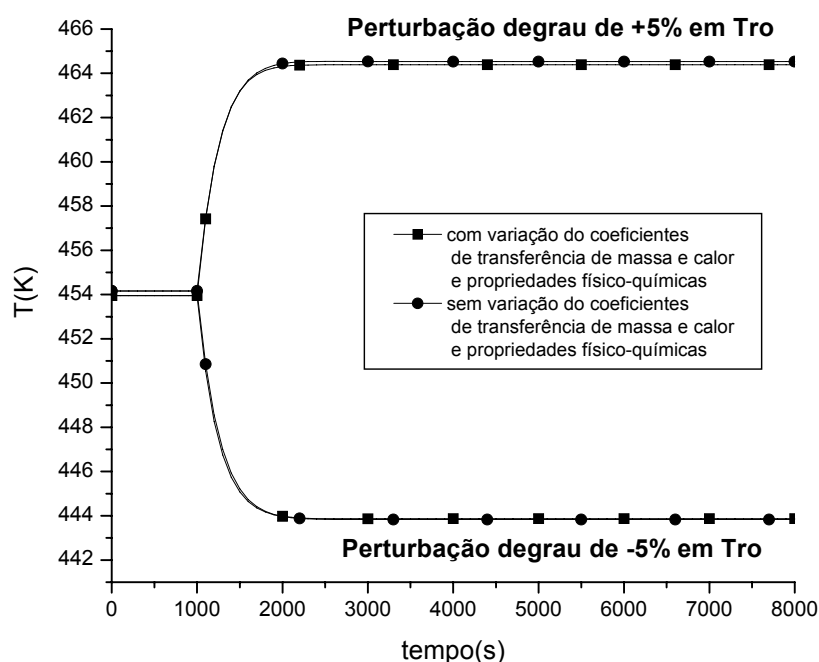


Figura 5.13 – Influência da variação dos coeficientes de transferência e propriedades físico-químicas no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau ($\pm 5\%$) na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

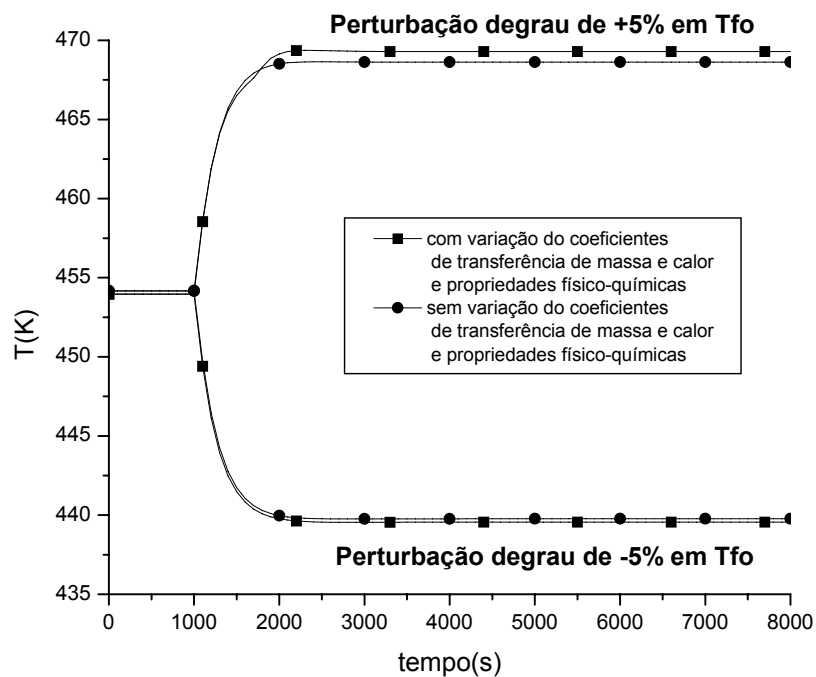


Figura 5.14 – Influência da variação dos coeficientes de transferência e propriedades físico-químicas no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau ($\pm 5\%$) na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

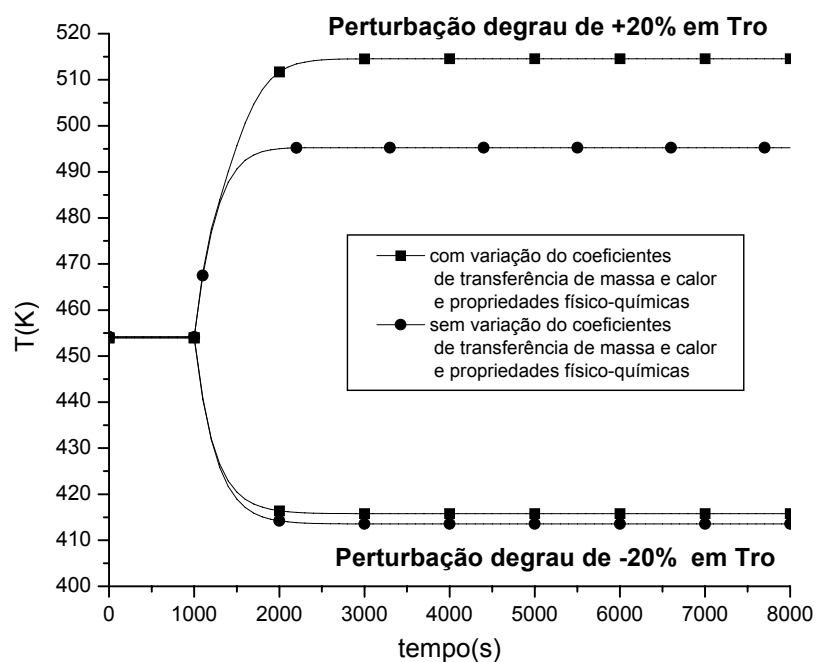


Figura 5.15 – Influência da variação dos coeficientes de transferência e propriedades físico-químicas no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau ($\pm 20\%$) na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

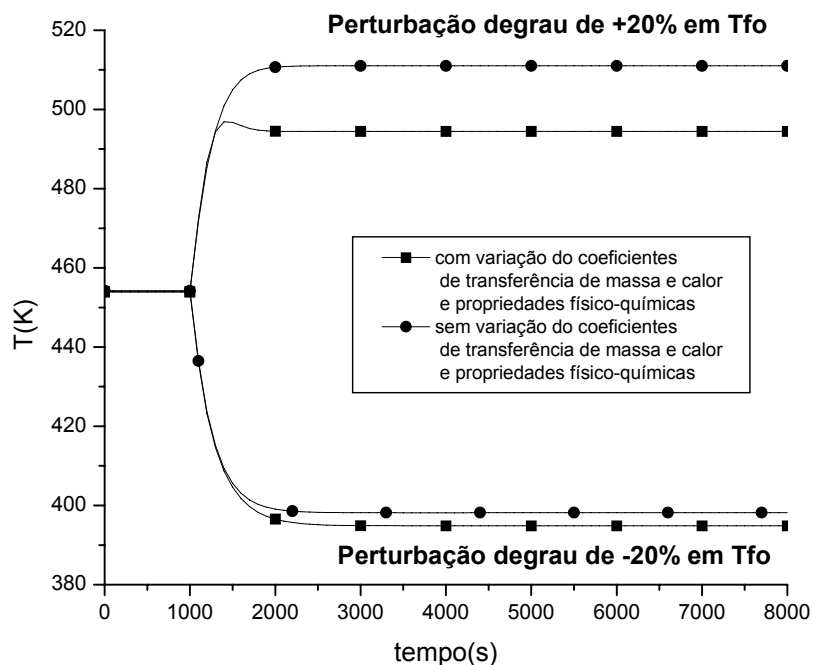


Figura 5.16 – Influência da variação dos coeficientes de transferência e propriedades físico-químicas no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau ($\pm 20\%$) na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

As alterações nas temperaturas do estacionário mostradas nos casos anteriores podem causar alterações nas concentrações dos reagentes e do produto. Para o caso de uma perturbação degrau de +20% em T_{fo} (Figura 5.16), os valores das concentrações do *o*-cresol e do 2-metil-ciclohexanol na fase líquida são mostrados nas Figuras 5.17 e 5.18, respectivamente. Nota-se que os valores das concentrações também sofreram alterações.

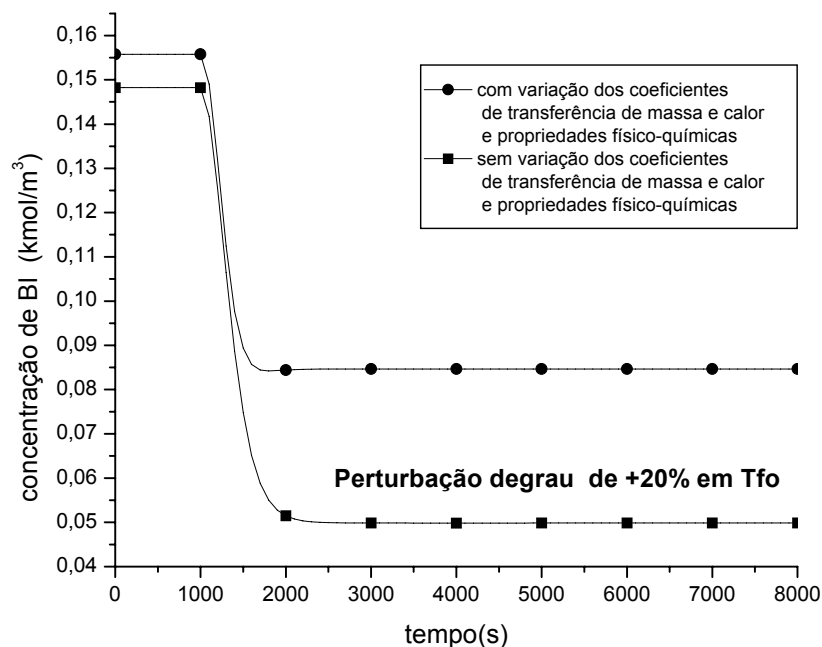


Figura 5.17 – Influência da variação dos coeficientes de transferência e propriedades físico-químicas no perfil de concentração do *o*-cresol na fase líquida (B_l) na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

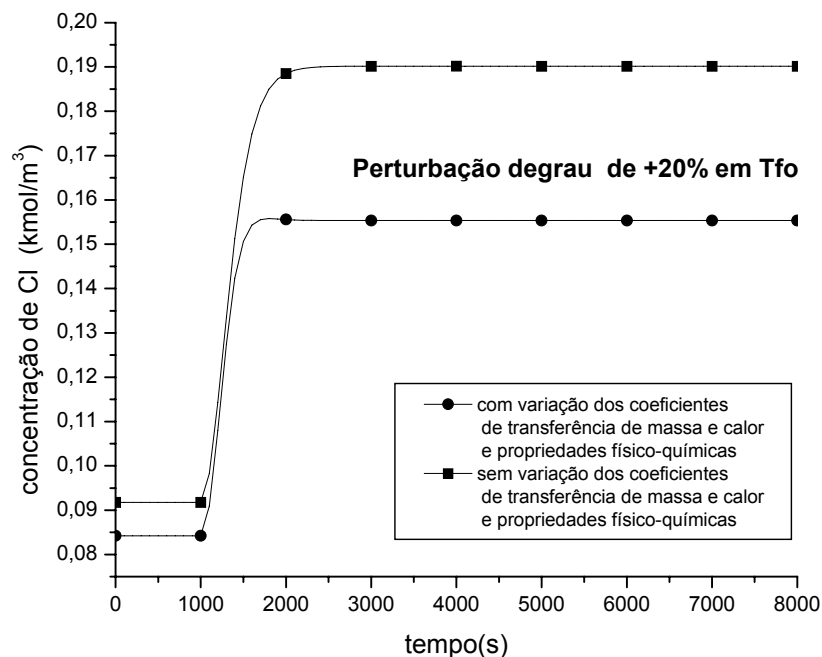


Figura 5.18 – Influência da variação dos coeficientes de transferência e propriedades físico-químicas no perfil de concentração do 2-metil-ciclohexanol na fase líquida (C_l) na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

Analisando os valores gerados pelas correlações (durante as simulações em que a consideração da variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor alteram quantitativamente o comportamento dinâmico) o parâmetro que sofreu maiores alterações foi o coeficiente global de troca térmica (U), que é obtido em função dos coeficientes convectivos de transferência de calor interno (h_i) e externo (h_e) do reator tubular (Figura 5.19). Estudos de análise paramétrica que são mostrados mais adiante mostram que pequenas variações em U podem alterar significativamente a temperatura do reator, por isso o cálculo dos coeficientes convectivos deve receber muita atenção na modelagem do reator.

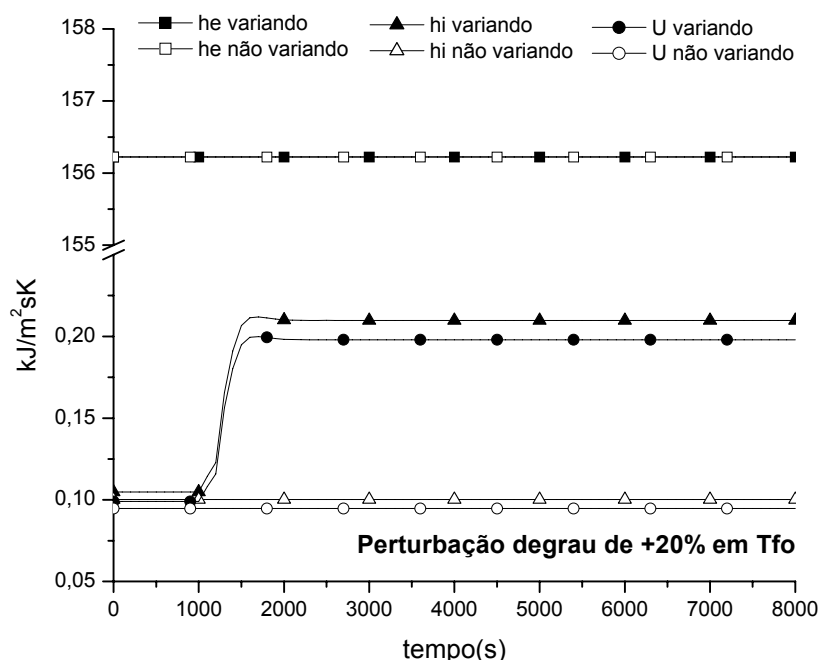


Figura 5.19 – Coeficientes convectivos e coeficiente global de troca térmica considerando a variação dos coeficientes.

Com as simulações mostradas anteriormente conclui-se que a consideração ou não da variação dos coeficientes de transferência de massa e calor e propriedades físico-químicas podem alterar os resultados gerados pelo modelo. A intensidade dessa alteração mostrou-se ser função das condições de operação do reator. Portanto, com base em dados

experimentais, o usuário do *software* terá informações para concluir se para o seu sistema a consideração das variações é necessária ou não.

Finalizando, em relação ao tempo computacional as simulações demoram aproximadamente três vezes mais (90 s) quando é considerada a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor.

5.3.2.1 - Correlações

Como foi mencionado no início deste item, as correlações adicionadas ao modelo do reator (Apêndice B, item B.3) foram extraídas da literatura referente aos sistemas reativos trifásicos. Para o cálculo de um mesmo parâmetro, muitas vezes foi possível encontrar diferentes correlações. Com isso, no desenvolvimento do *software* foi criado um banco de correlações que possibilita ao usuário escolher aquelas que melhor representem um dado sistema trifásico.

Um ponto que deve ser observado é que as correlações da literatura adicionadas ao *software* foram geradas a partir das condições específicas de cada autor, que podem entre outros aspectos diferir no tipo de reator trifásico, tipo de reação e condições operacionais. Assim a literatura, até onde foi pesquisada, não apresenta uma correlação de uso generalizado aos sistemas trifásicos. Portanto, ao se utilizar o *software* desenvolvido nesse trabalho o usuário deve buscar no banco de correlações aquelas que melhor se adaptem às condições operacionais e de projeto e sistema reativo estudado. Caso nenhuma correlação forneça valores satisfatórios, o usuário pode arbitrar um valor fixo que considere mais apropriado.

Com isso, foi realizado um estudo que visou analisar a influência que a escolha de uma determinada correlação teria sobre o comportamento dinâmico do reator. A metodologia empregada nesse estudo foi a seguinte:

1. Seleção de um parâmetro;
2. Realizar uma simulação para cada correlação disponível para o cálculo do parâmetro, enquanto que para o cálculo dos outros parâmetros eram mantidas as mesmas correlações.

Evidentemente, devido ao alto inter-relacionamento entre os parâmetros, para a maioria dos casos, a troca de correlação de um único parâmetro não apresentou efeitos diretos, já que os efeitos da mudança desse parâmetro podem ter sido amortizados no cômputo geral de cálculo dos outros parâmetros. Contudo, para dois casos, a mudança isolada de correlação afetou o comportamento dinâmico do reator. Esses casos são mostrados nas Figuras 5.20 e 5.21, respectivamente o cálculo do *hold up* da fase gasosa e do coeficiente de transferência de massa gás-líquido. No caso do cálculo do *hold up*, com as correlações 2, 3, 4 e 6, apresentadas no apêndice B, o modelo não convergiu. Importante aqui mencionar que outras correlações também apresentaram o mesmo problema no cálculo da dispersão axial mássico da fase gasosa (correlações 4 e 6). Provavelmente, essas correlações forneceram valores não adequados ao sistema estudado nas condições operacionais e de projeto, o que pode ter ocasionado problemas numéricos.

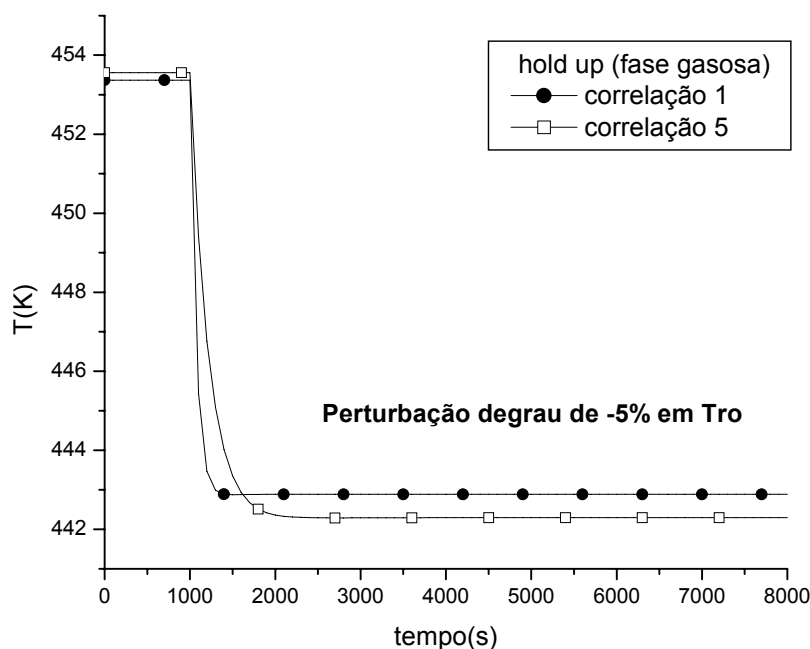


Figura 5.20 – Influência da troca de correlação para o cálculo do *hold up* (fase gasosa) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

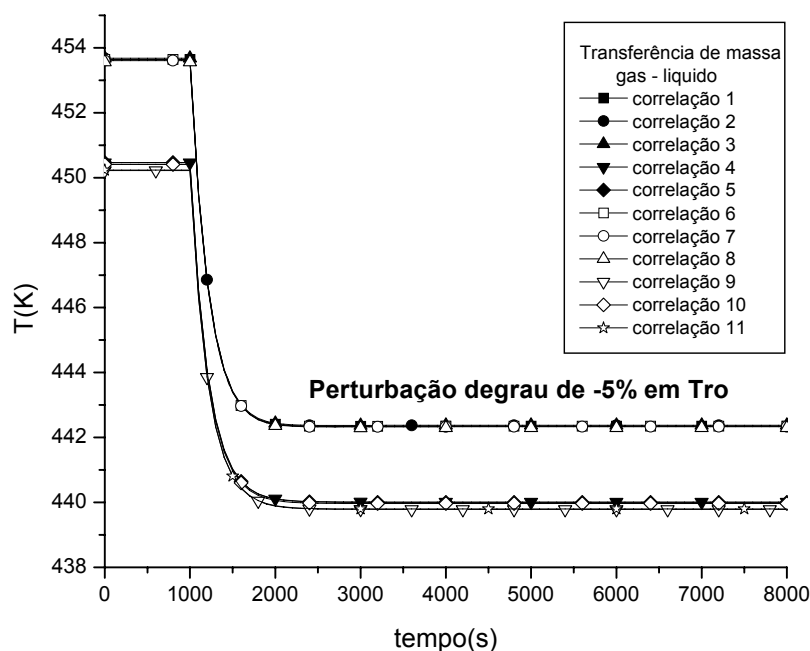


Figura 5.21 – Influência da troca de correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa gás-líquido no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

Em busca de se encontrar parâmetros que exerçam influência direta no comportamento dinâmico do reator e, portanto, devem merecer maiores cuidados nos seus cálculos, foram feitos estudos de sensibilidade paramétrica. As simulações identificaram os seguintes parâmetros: coeficiente de troca térmica global, *hold up* da fase gasosa, área interfacial líquido-sólido, coeficiente de dispersão térmica efetiva, coeficiente de transferência de massa gás-líquido; Figuras 5.22, 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26, respectivamente. Os outros parâmetros, seguindo essa análise, isoladamente não exerceram influência significativa no comportamento dinâmico do reator.

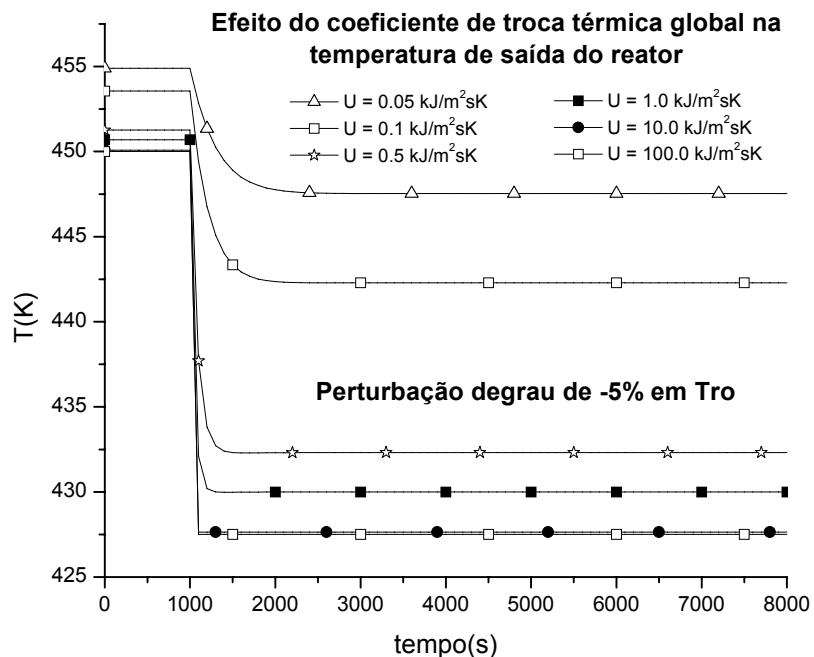


Figura 5.22 – Influência do coeficiente global de troca térmica no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

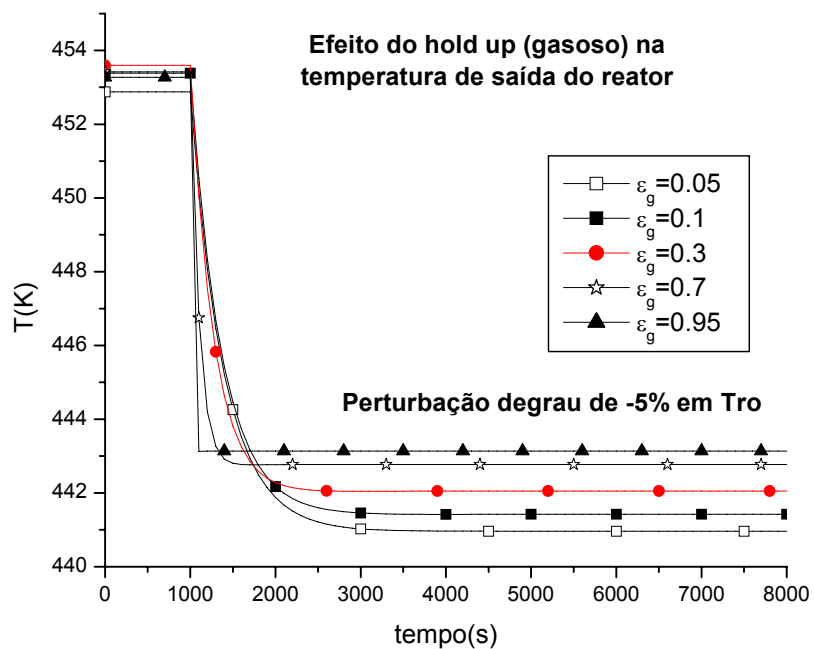


Figura 5.23 – Influência do *hold up* da fase gasosa no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

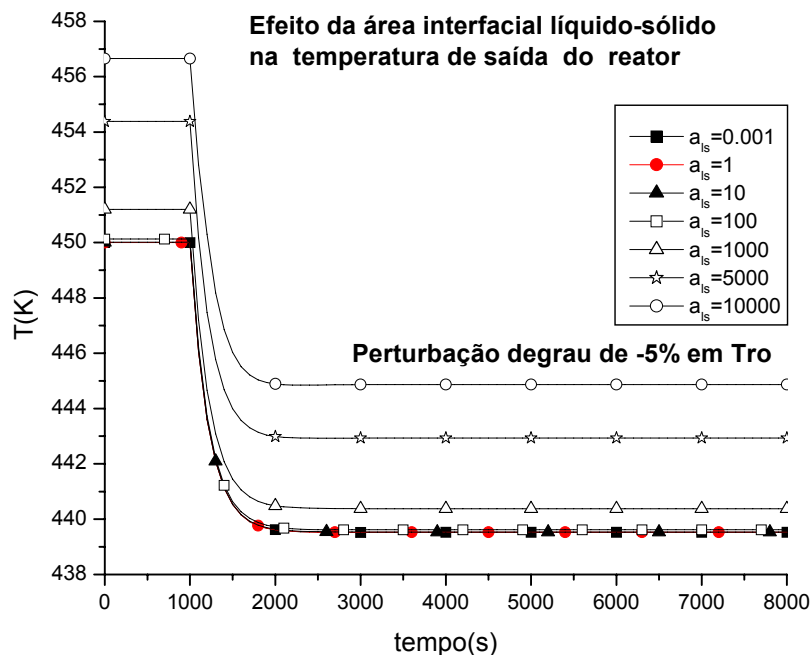


Figura 5.24 – Influência da área interfacial líquido-sólido no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

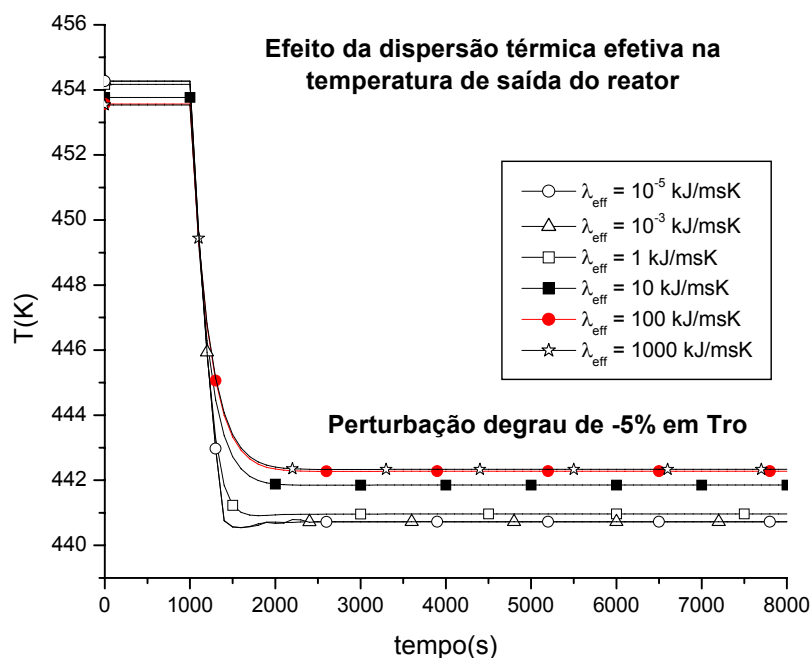


Figura 5.25 – Influência do coeficiente de dispersão térmica efetiva no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

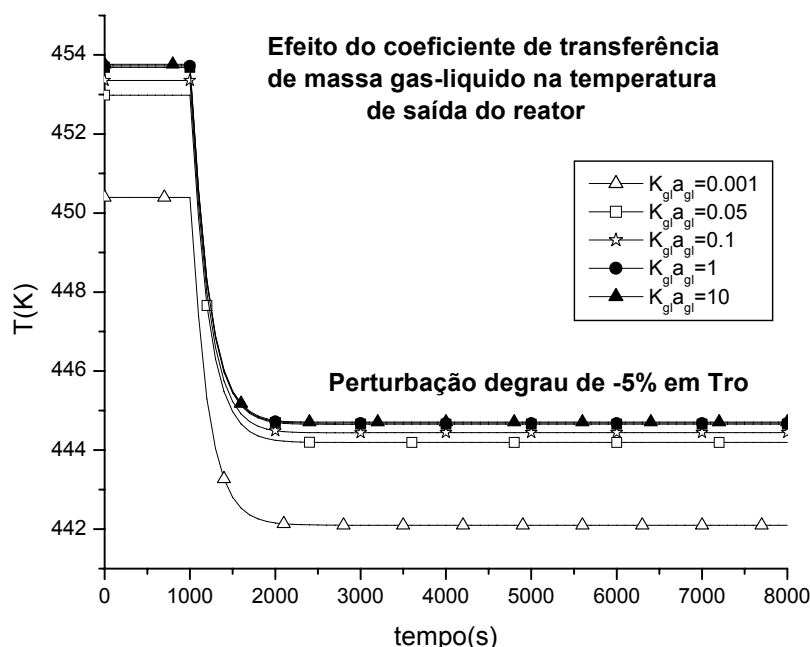


Figura 5.26 – Influência do coeficiente de transferência de massa gás-líquido no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

Dentre estes parâmetros que exerceram influência no comportamento dinâmico do reator, destacou-se o coeficiente global de troca térmica, o qual depende principalmente dos coeficientes convectivos de troca térmica do meio reacional e do fluido refrigerante. Pequenas variações no coeficiente global causaram mudança significativa na temperatura do reator.

Para finalizar a análise das correlações, cabe aqui mencionar, que para outros sistemas reacionais e diferentes condições operacionais e de projeto do reator os resultados obtidos pelas análises anteriores podem diferir em alguns aspectos. Mas não se pode perder de vista que essas análises das correlações foram úteis também para mostrar que o usuário do *software* tem a disposição um banco de correlações e através deste pode resgatar aquelas correlações que melhor se ajustem às condições operacionais e de projeto de um dado sistema reacional, e se mesmo através das correlações disponíveis nenhum valor satisfatório for obtido, o usuário pode optar por arbitrar um valor fixo que seja considerado mais apropriado.

No item a seguir são analisados os efeitos da mudança de fase no meio reacional no comportamento dinâmico do reator.

5.3.3 – Comportamento Dinâmico do Reator (considerando a mudança de fase do meio reacional)

Neste item estão apresentados e discutidos os resultados das simulações considerando-se o fenômeno de mudança de fase (vaporização ou condensação) do meio reacional. O fenômeno de mudança de fase do meio reacional incorporado ao modelo do reator foi baseado em observações práticas do Reator-CHL da Rhodia (Paulínia-SP) no processo de hidrogenação do fenol (Santana e Maciel Filho, 1995) e citações na literatura: Hanika et al. (1976), Ramachandran e Chaudhari (1983), Kheshgi et al. (1992), Khadilkar et al. (1999), Cheng et al. (2001a, 2001b).

Importante mencionar que neste item a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor não foi considerada devido ao tempo computacional aumentar por volta de 100 vezes (3000 s) quando considerada, com isso seria inviável realizar todas as investigações sobre esse fenômeno de mudança de fase em tempo hábil. Apesar disso, a última figura desse item mostra um caso em que a variação foi considerada.

Inicialmente, é feita uma análise do comportamento dinâmico do reator considerando ou não o efeito de mudança de fase do meio reacional, e depois são analisados os fatores envolvidos para o melhor ajuste desse fenômeno no cálculo do *flash* multicomponente (item 4.5): o fator F, estratégia numérica, o critério de verificação de ocorrência de mudança de fase (Ponto de Bolha e Orvalho ou Hanika) e os modelos termodinâmicos (utilizados com a finalidade de considerar ou não a idealidade das fases gasosa e líquida).

5.3.3.1 – *Influência da mudança de fase no comportamento dinâmico do reator*

Como foi mencionado anteriormente, o estudo através de modelagem do impacto que a consideração da ocorrência de mudança de fase do meio reacional pode trazer ao comportamento dinâmico do reator trifásico teve como origem observações realizadas no reator CHL da Rhodia, onde sob determinadas condições operacionais os medidores de temperatura do reator indicavam oscilações inesperadas de até aproximadamente 10°C na temperatura do reator. Investigações práticas e teóricas realizadas pelos engenheiros

daquela planta concluíram que o reator apresentava tal comportamento quando ocorria mudança de fase do meio reacional (Santana e Maciel Filho, 1995).

As figuras apresentadas neste item mostram os resultados considerando e não considerando a mudança de fase do meio reacional. Através da observação destas figuras é possível detectar que quando ocorre a mudança de fase, o calor envolvido nesse fenômeno causa variações na temperatura; aumenta quando ocorre condensação, pois calor latente está sendo transferido para o meio reacional, e diminui quando vaporiza, já que calor é retirado do meio. Com isso observa-se um comportamento dinâmico oscilatório.

As simulações foram realizadas sob determinadas condições operacionais e de projeto (Apêndice E), e para tais a ocorrência da mudança de fase somente foi observada quando foram feitas perturbações de graus negativas em T_{fo} e T_{ro} (Figuras 5.27 e 5.28).

Já na Figura 5.29, observa-se que a ocorrência de mudança de fase do meio reacional provoca um comportamento dinâmico oscilatório ao longo da posição axial do reator, e não somente na saída do reator, Figura 5.27.

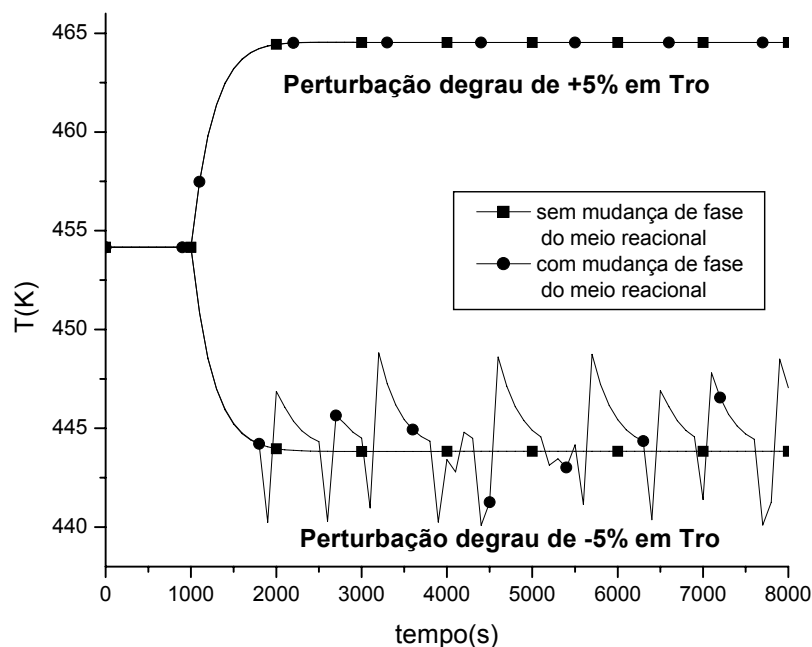


Figura 5.27 – Influência da mudança de fase do meio reacional no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

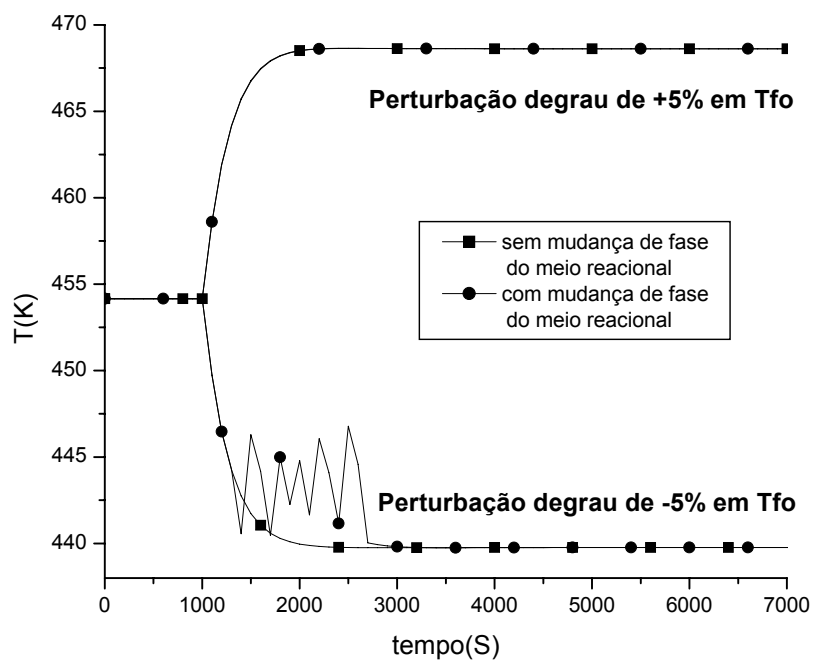


Figura 5.28 – Influência da mudança de fase do meio reacional no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

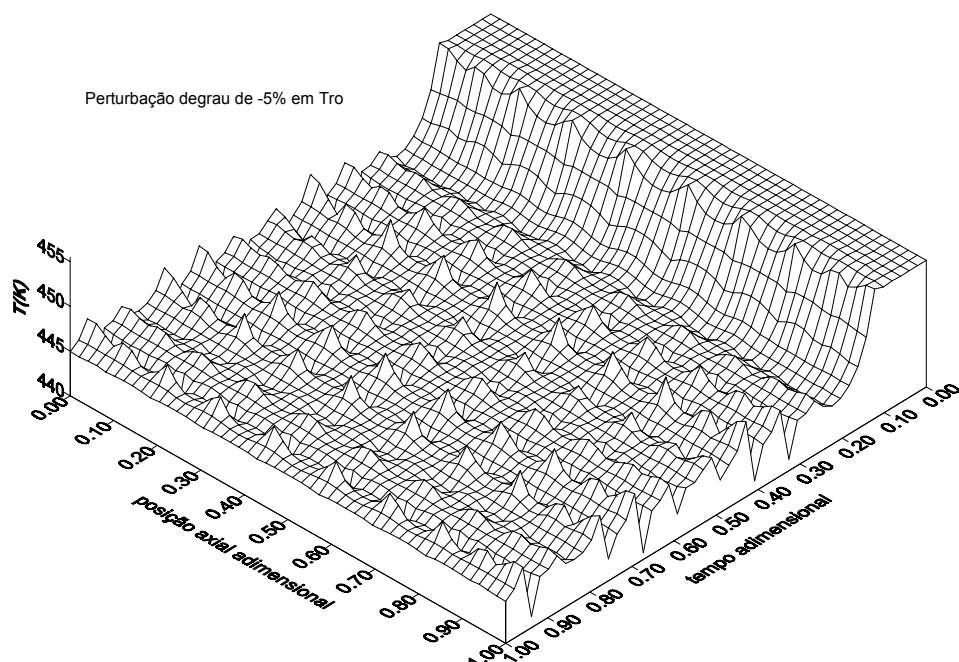


Figura 5.29 – Influência da mudança de fase do meio reacional no perfil de temperatura ao longo do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

Todas essas oscilações na temperatura do reator provocam alterações nas concentrações dos reagentes e do produto presentes na fase líquida como pode ser observado nas Figuras 5.30 e 5.31, as quais mostram os perfis de concentrações do *o*-cresol e do 2-metil-ciclohexanol na fase líquida na saída do reator considerando ou não a mudança de fase do meio reacional. A simulação demonstra que os perfis de concentrações também apresentam comportamento oscilatório.

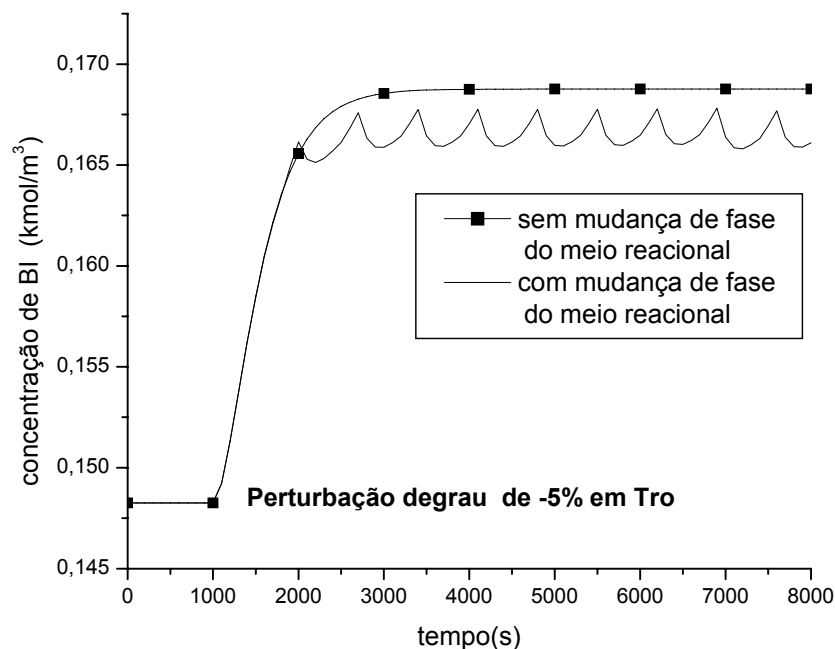


Figura 5.30 – Influência da mudança de fase do meio reacional no perfil de concentração do *o*-cresol na fase líquida (B_l) na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

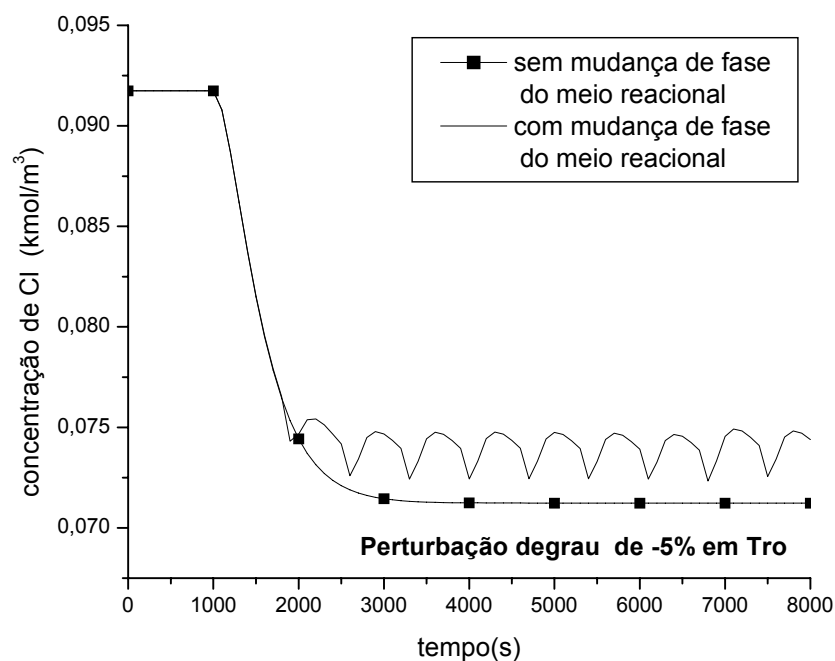


Figura 5.31 – Influência da mudança de fase do meio reacional no perfil de concentração do 2-metil-ciclohexanol na fase líquida (C_l) na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

Portanto, a inclusão ou não da mudança de fase do meio reacional no modelo do reator é um fator fundamental na busca de reproduzir o comportamento dinâmico do reator o mais realisticamente possível. Para tanto, dados experimentais são necessários para decidir ou não pela consideração desse efeito.

Essas simulações também são importantes na busca de condições operacionais e/ou de projeto do reator que anulem a ocorrência da mudança de fase, pois como foi visto, esse fenômeno provoca oscilações indesejadas na especificação do produto e também se pensando em controle do reator o fenômeno de mudança de fase seguramente trará grandes dificuldades para a elaboração de uma malha de controle eficiente e segura.

Outro ponto a ser comentado a respeito da inclusão da mudança de fase do meio reacional no modelo diz respeito ao tempo computacional das simulações, o qual aumenta até cinco vezes (150 s) quando esse é considerado. Este fator pode ser limitante quando se pensa em utilizar o modelo para controle e otimização em tempo real.

Nos itens a seguir são mostradas e analisadas opções de entradas do *software* que o usuário deve fornecer ao modelo para se obter uma melhor representabilidade do efeito da mudança de fase do meio reacional no comportamento dinâmico do reator.

5.3.3.2 – Fator F

O fator de porcentagem F (item 4.5) foi incorporado ao modelo devido ao desconhecimento da real vazão mássica do meio reacional sujeita à mudança de fase num determinado instante e num específico ponto axial do reator. O seu valor pode variar de 0, onde não há cálculo do *flash* até 1, significando que toda a massa reacional está “flasheando”. Valores intermediários indicam que somente uma fração do meio reagente está sofrendo mudança de fase.

Neste item é analisada a influência do fator F no comportamento dinâmico do reator. Esse fator é definido pelo usuário do *software* e os resultados das simulações demonstram que a escolha do seu valor é fundamental para se ponderar o efeito da mudança de fase.

Na Figura 5.32, a partir de uma perturbação degrau em T_{ro} , nota-se que o fator F tem a função reguladora do impacto causado na temperatura pelo calor envolvido na

mudança de fase. Reduzindo-se o valor de F , as variações de temperatura não são tão drásticas. De acordo com os resultados, valores de F próximos de zero ($F = 0,005$) devem ser preferidos para o caso de estudo, caso contrário a variação na faixa de temperatura torna-se muito grande, o que não é observado na prática (até $\sim 10^\circ\text{C}$) (Santana e Maciel Filho, 1995).

Na Figura 5.33, onde é feita uma perturbação degrau em T_{fo} , o fator F além de diminuir a variação na faixa de temperatura, também influenciou o comportamento dinâmico da temperatura, já que para o valor de $F = 0,005$, o sistema atingiu o regime estacionário em um tempo maior que no caso de $F = 0,01$.

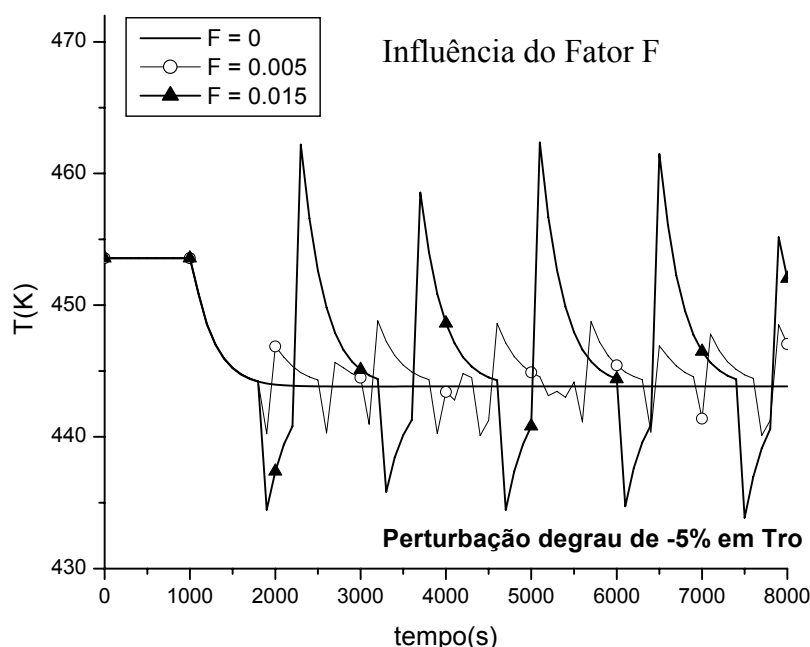


Figura 5.32 – Influência do fator F no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

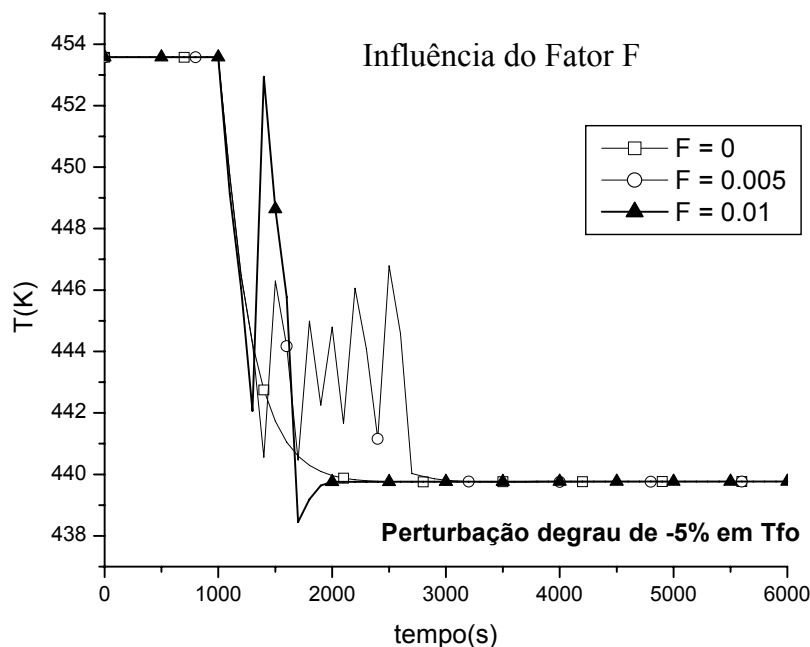


Figura 5.33 – Influência do fator F no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

Como observado pelas figuras anteriores, o fator F influencia muito o comportamento dinâmico do reator. Portanto é fundamental um estudo preliminar deste parâmetro com a finalidade de escolher um valor para F de forma a reproduzir o efeito de mudança de fase do meio reacional conforme o observado numa planta industrial.

5.3.3.3 – Estratégia numérica

Neste item são analisadas as estratégias numéricas propostas no item 4.5 para o acoplamento do *flash* multicomponente ao modelo dinâmico do reator. Foram testadas duas estratégias: na estratégia numérica 1, a cada intervalo de amostragem (TA) realizam-se os cálculos do *flash*, enquanto na estratégia 2, os cálculos do *flash* são realizados simultaneamente com a integração numérica do modelo.

Na estratégia numérica 1, tem-se a possibilidade de escolher o valor do tempo de amostragem (TA) utilizado no cálculo do *flash* multicomponente. O valor de TA padrão utilizado para todas as simulações foi de 100s. E a influência da alteração de seu valor no comportamento dinâmico do reator pode ser observada através das Figuras 5.34 e 5.35.

Na Figura 5.34, onde é feita uma perturbação degrau em T_{ro} , observa-se que o aumento de TA provocou o aumento da variação na temperatura e diminuição na frequência de picos. Na Figura 5.35, perturbando T_{fo} , o aumento de TA aumenta o tempo necessário para o sistema atingir o estado estacionário. Portanto, pode-se destacar a importância de TA na adaptação do modelo à frequência em que ocorre a mudança de fase no meio reacional.

As simulações também mostram que o aumento de TA diminui consideravelmente o tempo computacional, já que menos interrupções no integrador são feitas; uma situação inversa é observada quando TA é reduzido.

Em relação à estratégia numérica 2, nenhum resultado pôde ser gerado, pois o modelo não obteve convergência após dois dias de simulação. Os motivos da não convergência podem ser instabilidade numérica provocada pela introdução dos cálculos do *flash* multicomponente durante toda integração ou devido ao grande esforço computacional exigido para a utilização dessa estratégia. Para essa simulação foi utilizado um computador com processador *Pentium 4* (2 GHz). Possivelmente, se o problema não for de ordem numérica, com o rápido avanço das capacidades de processamento dos computadores, num futuro próximo consiga-se gerar dados a partir da estratégia numérica 2.

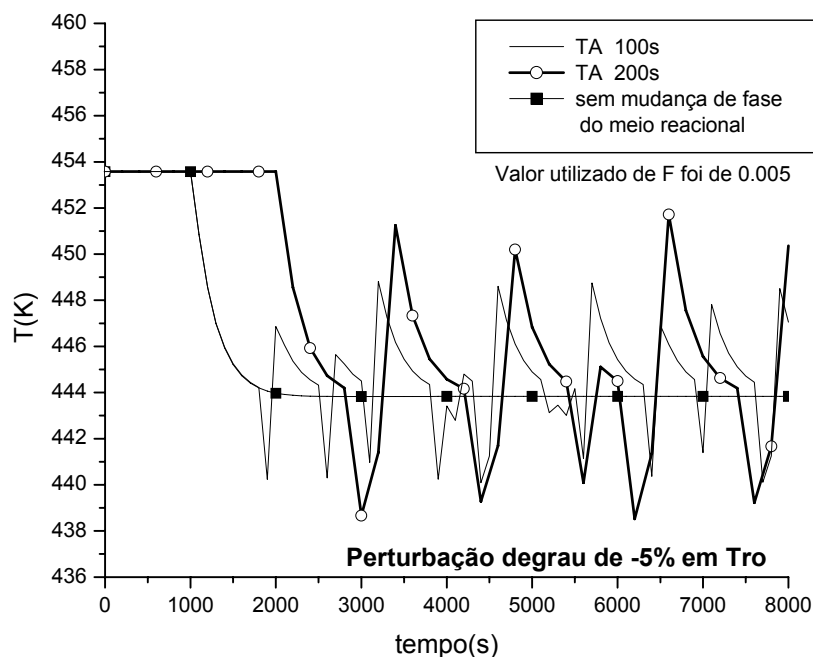


Figura 5.34 – Influência do tempo de amostragem (TA) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

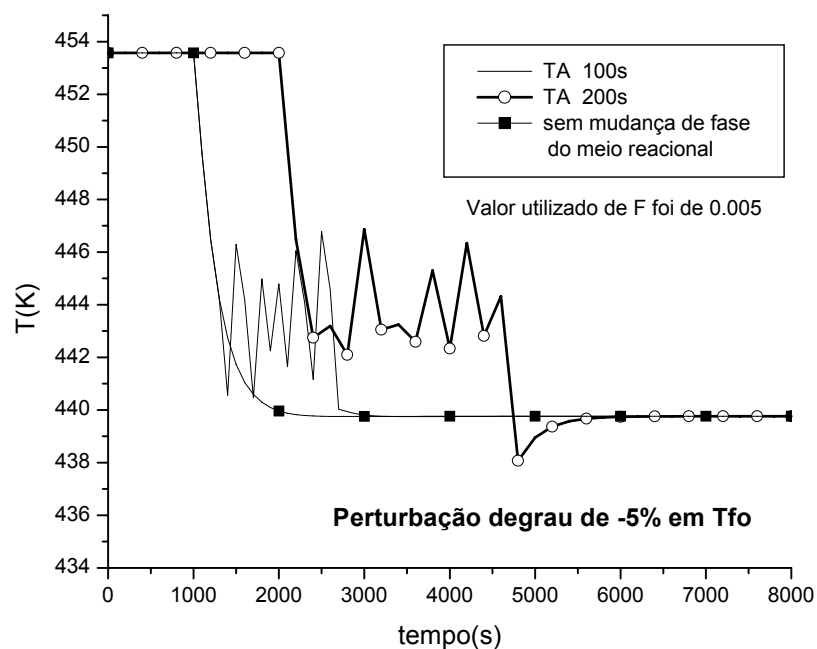


Figura 5.35 – Influência do tempo de amostragem (TA) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

Concluindo a respeito das estratégias numéricas de acoplamento do *flash* ao modelo do reator, tem-se que novamente, como observado para o fator F , o valor de TA tem grande influência no comportamento dinâmico do reator e seu valor deve ser baseado no bom senso e, principalmente, em dados experimentais.

5.3.3.4 – Critérios para a verificação da ocorrência de mudança de fase

Este item aborda um aspecto de fundamental importância no estudo da mudança de fase do meio reacional através do modelo do reator, pois melhor será a representabilidade desse fenômeno quanto melhor for a capacidade do modelo de indicar se está ocorrendo ou não a mudança de fase para uma determinada condição operacional e de projeto. Para isso, foram analisados os desempenhos de dois critérios citados na literatura para verificação da ocorrência de mudança de fase antes da aplicação do cálculo do *flash* multicomponente: o cálculo de Ponto de Bolha e Orvalho (Apêndice A) e alternativamente, o critério de Hanika (eq. 4.69). O primeiro critério é baseado em cálculos do equilíbrio termodinâmico, enquanto que o segundo foi obtido na literatura que trata da mudança de fase do meio reacional em reatores trifásicos, que foi desenvolvido principalmente a partir de observações experimentais, Hanika et al. (1976).

A Figura 5.36 mostra o resultado de duas simulações, nas quais ora foi usado o critério de Bolha e Orvalho ora o de Hanika. Para essas condições ($F = 0,01$; $TA = 100s$ e perturbação de grau de -5% em T_{ro}) os dois critérios possibilitaram a geração de resultados semelhantes. Contudo, esse foi um caso particular; na grande maioria das vezes houve uma incompatibilidade entre o critério de Hanika e o posterior cálculo do *flash*, ou seja, o critério de Hanika indicava a mudança de fase, todavia, posteriormente o cálculo do *flash* não considerava a temperatura acusada pelo critério de Hanika como responsável pela formação de duas fases, conforme observado na Figura 5.37. Essa divergência deve-se ao fato do cálculo do *flash* ser baseado no cálculo do equilíbrio termodinâmico enquanto que o critério de Hanika é baseado em conhecimentos empíricos e termodinâmicos.

Quanto ao tempo computacional, foi observado uma redução de 50% para as simulações que utilizaram o critério de Hanika. Essa redução é explicada pela simplicidade envolvida no cálculo da equação do critério de Hanika, diferentemente dos cálculos iterativos presentes no critério de Ponto de Bolha e Orvalho.

A conclusão a que se chega a respeito dos critérios de verificação de mudança de fase do meio reacional é de que houve divergências entre a avaliação da mudança de fase do meio reacional pelo critério de Hanika e a posterior avaliação da quantidade vaporizada ou condensada pelo cálculo *flash*. Por isso, o critério que apresentou melhor compatibilidade com os cálculos do *flash* foi o critério termodinâmico, Ponto de Bolha e Orvalho. No item a seguir esse critério é tratado com maiores detalhes, já que o usuário do *software* tem a possibilidade de incorporar aos cálculos do Ponto de Bolha e Orvalho o efeito da não idealidade das fases líquida e vapor através de modelos termodinâmicos de coeficientes de atividade e fugacidade.

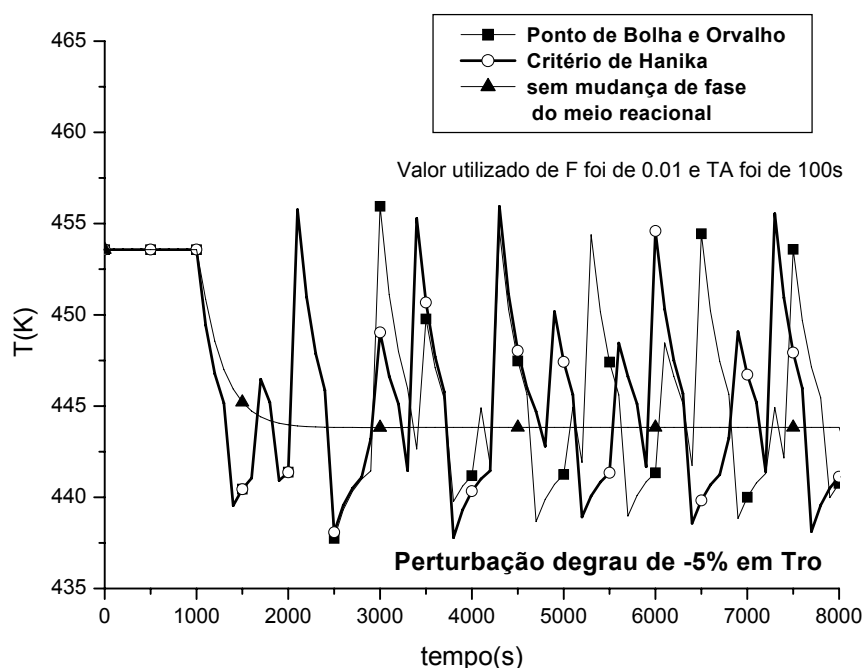


Figura 5.36 – Influência do critério de certificação de mudança de fase no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

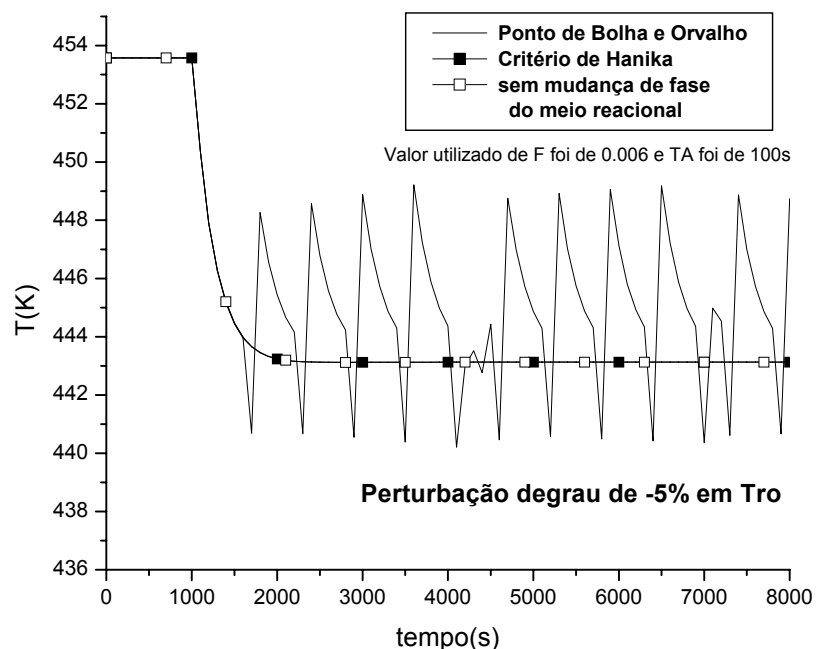


Figura 5.37 – Influência do critério de certificação de mudança de fase no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

5.3.3.5 – Modelos Termodinâmicos

Os resultados mostrados nos itens anteriores foram obtidos considerando-se o sistema com comportamento ideal tanto para a fase líquida como para a fase vapor. No entanto, a maior parte das misturas não exibe este tipo de comportamento. Objetivando uma melhor representação do sistema, coeficientes de atividade (NRTL e UNIQUAC) e de fugacidade (Virial), que representam respectivamente a não idealidade da fase líquida e da fase vapor, foram adicionados aos cálculos do equilíbrio líquido-vapor, que foram realizados via programação das rotinas de cálculo do Ponto de Bolha e Orvalho e cálculos do *flash* multicomponente (Apêndice A).

O efeito da não idealidade da fase líquida nos cálculos do Ponto de Bolha e Orvalho é considerado na Figura 5.38, que mostra as diferentes formas das curvas de bolha e orvalho quando geradas supondo-se comportamento ideal, e também não ideal (NRTL ou UNIQUAC). Neste caso a fase vapor foi considerada ideal.

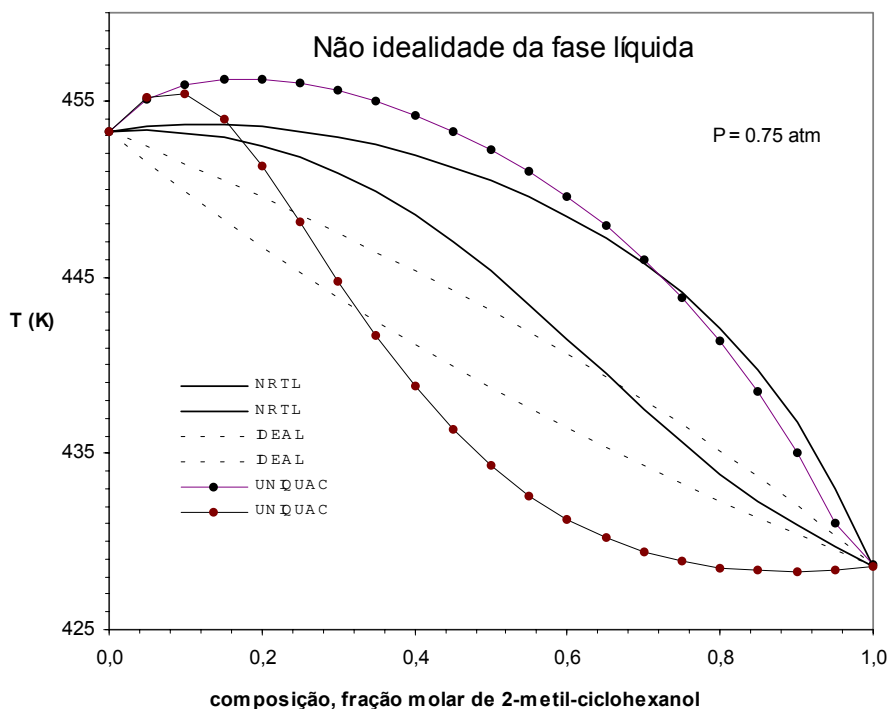


Figura 5.38 – Diagrama Txy para o sistema *o*-cresol/2-metil-ciclohexanol

Portanto, dependendo do tratamento termodinâmico dado a fase líquida, o sistema vai apresentar diferentes comportamentos, pois o critério para verificação de mudança de fase é baseado no intervalo entre a temperatura de bolha e a temperatura de orvalho, que para uma mesma composição varia de acordo com o modelo termodinâmico aplicado.

A Figura 5.39 traz a consideração de não idealidade para a fase vapor (Virial) e modelo UNQUAC para a líquida. Como se pode observar, para esse sistema a hipótese de fase vapor ideal é cabível, já que as curvas não apresentaram diferenças significativas. O mesmo se verifica no caso em que a fase líquida é considerada ideal ou usando o modelo NRTL. A consideração de fase vapor ideal traz ganhos no tempo computacional já que a não necessidade do cálculo do coeficiente de fugacidade acelera os cálculos iterativos do equilíbrio termodinâmico.

Dados experimentais do equilíbrio termodinâmico do sistema em estudo poderiam indicar qual o modelo é mais representativo, mas estes dados não foram encontrados. Contudo, geralmente o modelo NRTL apresenta melhores resultados para caracterização

termodinâmica de sistemas com a fase líquida não ideal, pois utiliza três parâmetros (b_{12} , b_{21} e α) para ajuste dos dados experimentais, enquanto que o modelo UNIQUAC utiliza dois (ΔU_{12} , ΔU_{21}), (Apêndice A). Cabe aqui destacar, que a adição de diferentes modelos termodinâmicos ao modelo do reator foi devido à generalidade adotada na construção do modelo (*software*), isto é, o modelo tem a característica de ser facilmente adaptável a outras reações, assim tem-se à disposição diferentes modelos termodinâmicos, dos quais um trará melhores resultados para um sistema reacional específico, embora, neste trabalho tenha sido utilizada somente a reação de hidrogenação do *o*-cresol como caso de estudo.

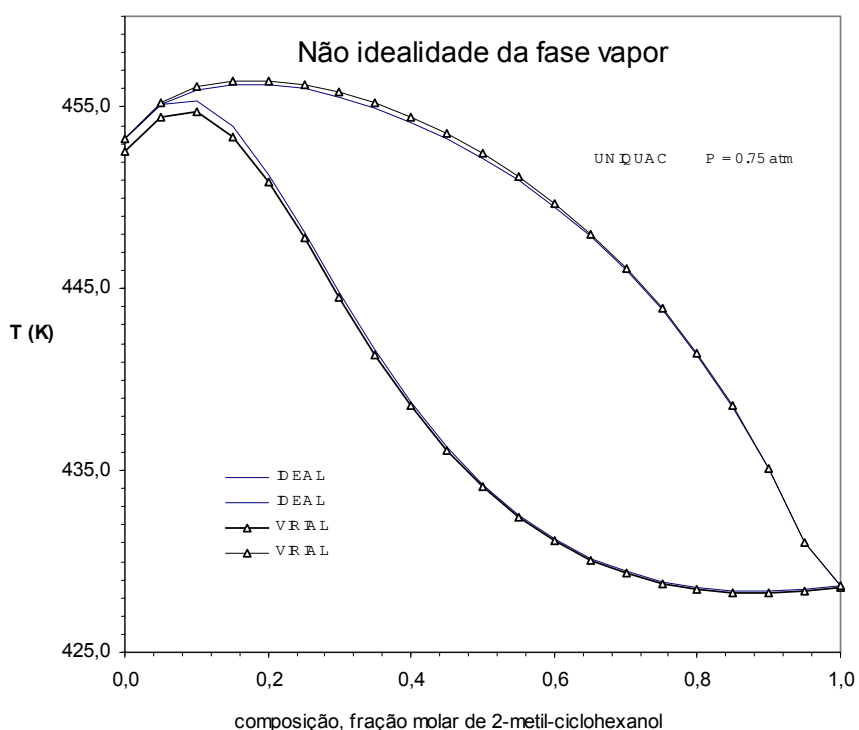


Figura 5.39 – Diagrama Txy para o sistema *o*-cresol/2-metil-ciclohexanol, utilizando o modelo UNIQUAC para a fase líquida.

Como mencionado anteriormente, os valores das temperaturas de bolha e o orvalho são dependentes dos modelos termodinâmicos, principalmente os da fase líquida. Com isso a consideração ou não da idealidade das fases líquida e vapor durante os cálculos que avaliam a mudança de fase do meio reacional afeta o critério do Ponto de Bolha e Orvalho usado para a verificação da ocorrência da mudança de fase. Do mesmo modo são afetados o cálculo do *flash* multicomponente (que igualmente é fundamentado no equilíbrio de fases) e o tempo computacional necessário para realização destes cálculos.

Com isso, foram realizadas simulações utilizando diferentes modelos termodinâmicos sob mesmas condições operacionais e de projeto com o objetivo de se avaliar o efeito dos modelos termodinâmicos no comportamento dinâmico do reator.

As simulações realizadas para o estudo do impacto da não idealidade da fase líquida no comportamento dinâmico do reator são mostradas nas Figuras 5.40, 5.41 e 5.42, que trazem os resultados do comportamento dinâmico após uma perturbação degrau de -5% em T_{ro} usando os modelos Ideal, NRTL e UNIQUAC respectivamente, com a fase vapor ideal. Como pode ser observado, o comportamento dinâmico do reator foi bastante afetado pela consideração de não idealidade da fase líquida. Para uma mesma condição operacional e de projeto quando considerada a fase líquida ideal a mudança de fase ocorreu durante toda a simulação; já quando considerado o modelo NRTL a mudança de fase foi observada somente para um determinado intervalo de tempo e quando utilizado o modelo UNIQUAC a mudança de fase também ocorreu durante toda a simulação, contudo o comportamento dinâmico oscilatório da temperatura foi distinto dos demais.

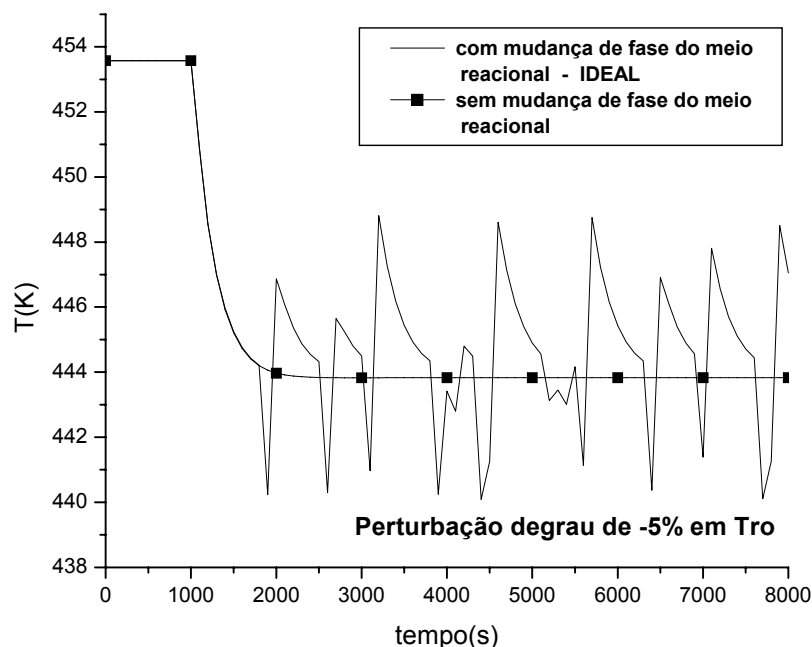


Figura 5.40 – Influência do modelo termodinâmico (Ideal) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

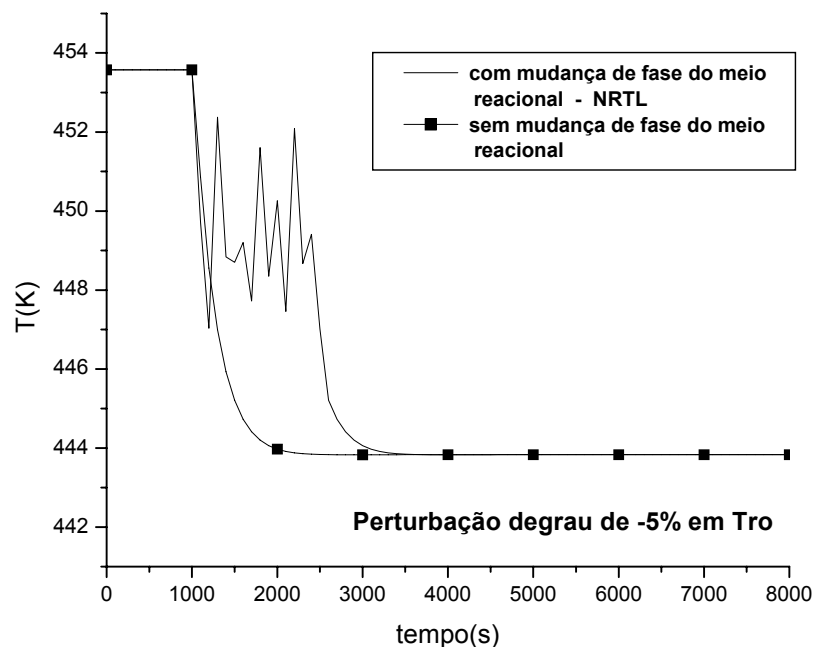


Figura 5.41 – Influência do modelo termodinâmico (NRTL) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

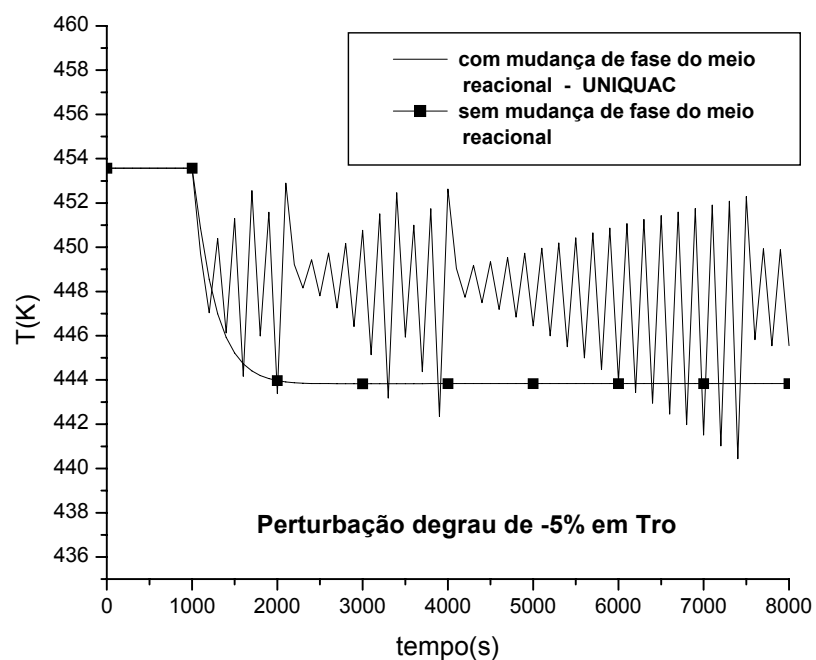


Figura 5.42 – Influência do modelo termodinâmico (UNIQUAC) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

Simulações considerando a não idealidade da fase líquida também foram realizadas para uma perturbação degrau de -5% em T_{fo} , usando-se os modelos Ideal, NRTL e UNIQUAC (Figuras 5.43, 5.44 e 5.45). Para essas condições de operação, novamente a consideração da não idealidade da fase líquida afetou o comportamento dinâmico do reator. Quando considerado o modelo ideal, a mudança de fase foi detectada somente durante um intervalo inicial. Já a simulação utilizando o modelo NRTL indicou que não estava ocorrendo mudança de fase e totalmente oposto a esse comportamento teve a simulação utilizando o modelo UNIQUAC, para qual a simulação indicou a ocorrência de mudança de fase durante toda a simulação.

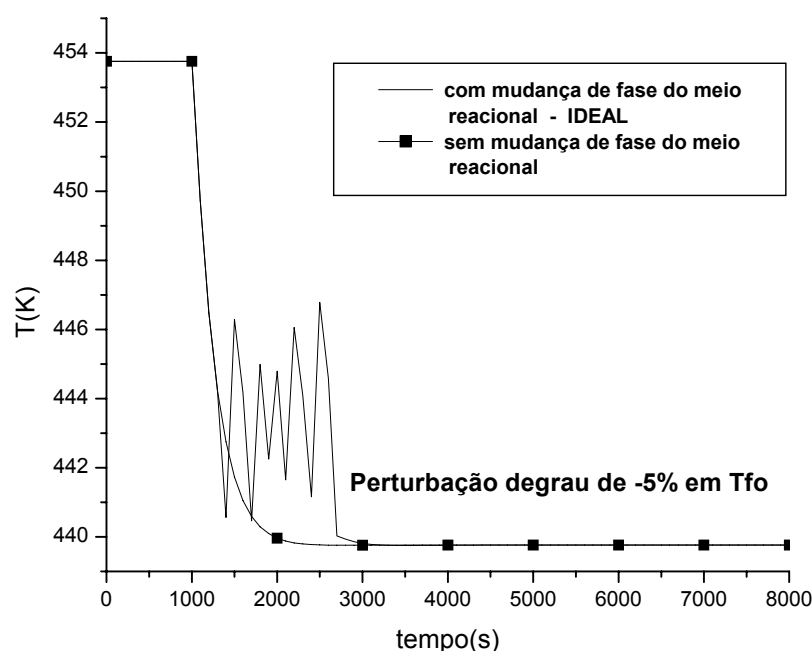


Figura 5.43 – Influência do modelo termodinâmico (Ideal) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

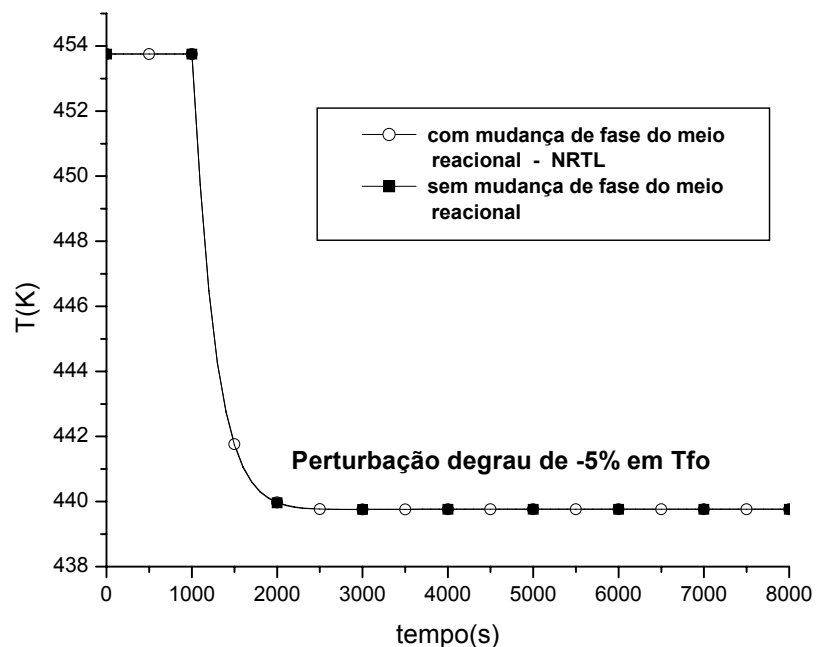


Figura 5.44 – Influência do modelo termodinâmico (NRTL) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

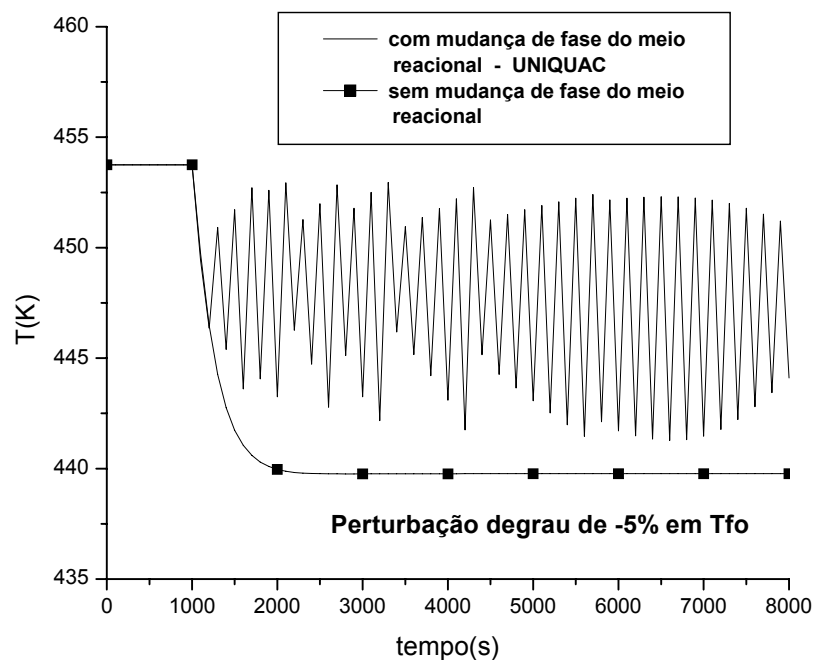


Figura 5.45 – Influência do modelo termodinâmico (UNIQUAC) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

Agora avaliando o efeito da consideração da não idealidade da fase vapor no comportamento dinâmico do reator, tem-se a simulação mostrada na Figura 5.46. Através da análise do estudo do equilíbrio termodinâmico (Figura 5.39) esperava-se que a incorporação da não-idealidade da fase vapor no modelo não fosse alterar o comportamento dinâmico do reator, já que essa consideração não havia alterado os valores das temperaturas de bolha e orvalho. Contudo, o caso aqui apresentado mostra o contrário, já que usando o modelo Virial, o perfil de temperatura do reator foi alterado. Esse comportamento inesperado deve-se provavelmente ao fato que a análise feita a partir da Figura 5.39, foi realizada apenas a partir dos resultados dos cálculos Bolha e Orvalho, ou seja, somente foi analisado o critério de verificação de mudança de fase, o qual não sofreu alterações, contudo, seguramente a não-idealidade acabou afetando o cálculo do *flash* multicomponente. Outra questão que também provavelmente levou a estas diferenças deve-se ao fato da característica dinâmica do modelo do reator, o que não ocorre na análise apresentada na Figura 5.39.

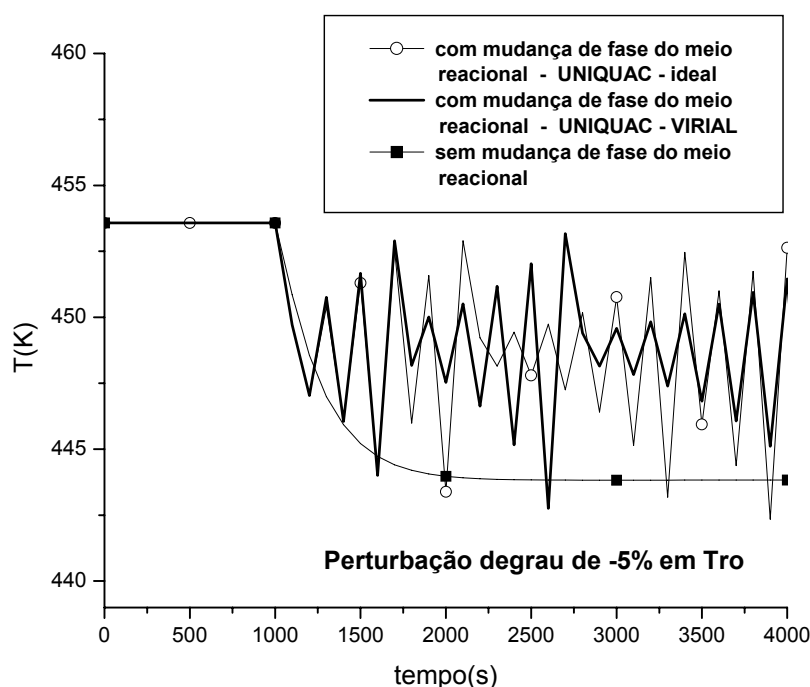


Figura 5.46 – Influência do modelo termodinâmico (Virial) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

A respeito da consideração ou não da idealidade das fases vapor e líquida nos cálculos dos pontos de Bolha e Orvalho e do *flash* multicomponente conclui-se que para uma mesma condição operacional e de projeto a consideração da não idealidade das fases líquida e vapor pode influenciar o comportamento dinâmico do reator para sistemas reacionais que apresentam desvios da idealidade, assim é importante um estudo preliminar para se determinar a influência da consideração da não idealidade das fases líquida e vapor no critério de certificação de mudança de fase baseado no cálculo dos pontos de bolha e orvalho através de diagramas como aqueles mostrados nas Figuras 5.38 e 5.39 e adicionar a estes dados da literatura do equilíbrio líquido-vapor do sistema reacional objetivando a escolha do modelo termodinâmico mais adequado. No entanto, os dados experimentais do comportamento dinâmico do reator é que terão papel fundamental na decisão da escolha do melhor modelo termodinâmico para representar a idealidade ou não das fases gasosa e líquida.

5.3.3.6 – Mudança de fase do meio reacional e variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor

Como foi mencionado no início deste item, as simulações que visaram explorar todos os aspectos envolvidos na mudança de fase do meio reacional não consideraram a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor, pois a consideração da variação aumenta expressivamente o tempo computacional (3000 s), o que impossibilitaria a realização de todas as análises feitas a respeito da mudança de fase. Contudo, a Figura 5.47 mostra um caso em que a variação das propriedades e dos coeficientes também foi considerada no estudo da mudança de fase do meio reacional. Pode-se observar que novamente a consideração da variação das propriedades e dos coeficientes trouxe diferenças quantitativas no comportamento dinâmico do reator.

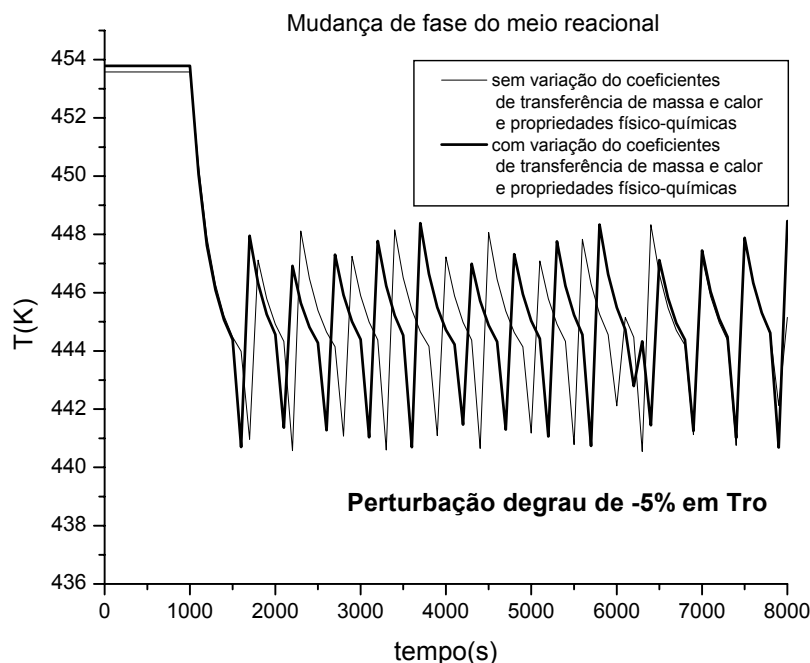


Figura 5.47 – Influência da consideração da variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor no comportamento dinâmico do reator quando considerada a mudança de fase do meio reacional. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

No item a seguir os resultados mostram os impactos que a ocorrência da vaporização do fluido refrigerante pode gerar no comportamento dinâmico do reator.

5.3.4 – Mudança de Fase do Fluido Refrigerante

Para determinadas condições operacionais do reator de hidrogenação da Rhodia é detectado outro fenômeno, a vaporização do fluido refrigerante na jaqueta (Santana e Maciel Filho, 1995). Tal fato pode ser explicado porque as reações de hidrogenação são altamente exotérmicas, e para que haja um controle eficiente da temperatura do meio reacional, grande parte dessa quantidade de calor que é liberado durante a reação deve ser absorvido pelo fluido refrigerante, caso contrário podem ocorrer problemas como alterações na especificação do produto, desativação do catalisador e numa situação mais aguda, problemas de segurança.

Com o objetivo de se estudar o impacto que a mudança de fase do fluido refrigerante (neste caso de estudo é utilizado água) pode causar no comportamento dinâmico do reator, foi considerado no modelo uma estratégia de correção do coeficiente

global de troca térmica (U) para incorporar este efeito. Quando o fluido refrigerante atinge a sua temperatura de saturação (Item 4.6) toda variação em U é absorvida pelo modelo através dos balanços de energia do meio reacional e do fluido refrigerante (Eq. 4.13 e 4.16). Importante mencionar que neste item, necessariamente é considerada a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor já que a estratégia de correção de U é baseada nessa consideração e neste item não é considerada a mudança de fase do meio reacional.

O coeficiente global de troca térmica é determinado fundamentalmente pelos valores dos coeficientes convectivos de troca térmica: h_i , coeficiente da região interna do reator (meio reacional) e h_e , coeficiente da região anular (fluido refrigerante) (Eq. D.22). Com a vaporização do fluido refrigerante somente o valor de h_e é alterado, pois quando isto ocorre o valor de h_e passa a ser calculado segundo correlações derivadas de estudos de escoamentos bifásicos (vapor + líquido) ou totalmente vaporizado (Apêndice D).

Com isso a primeira análise realizada foi determinar a influência que uma variação de h_e teria sobre o cálculo do coeficiente global (U). Para isso, usando alguns valores de h_i próximos ao valor que o modelo fornecia, o valor de U foi calculado variando-se o valor de h_e . As curvas geradas nessa análise são mostradas na Figura 5.48 e como pode ser observado, variações de h_e somente têm efeito sobre o cálculo de U quando os valores de h_e estão próximos do valor de h_i e a intensidade dessa variação aumenta quando se aumenta h_i .

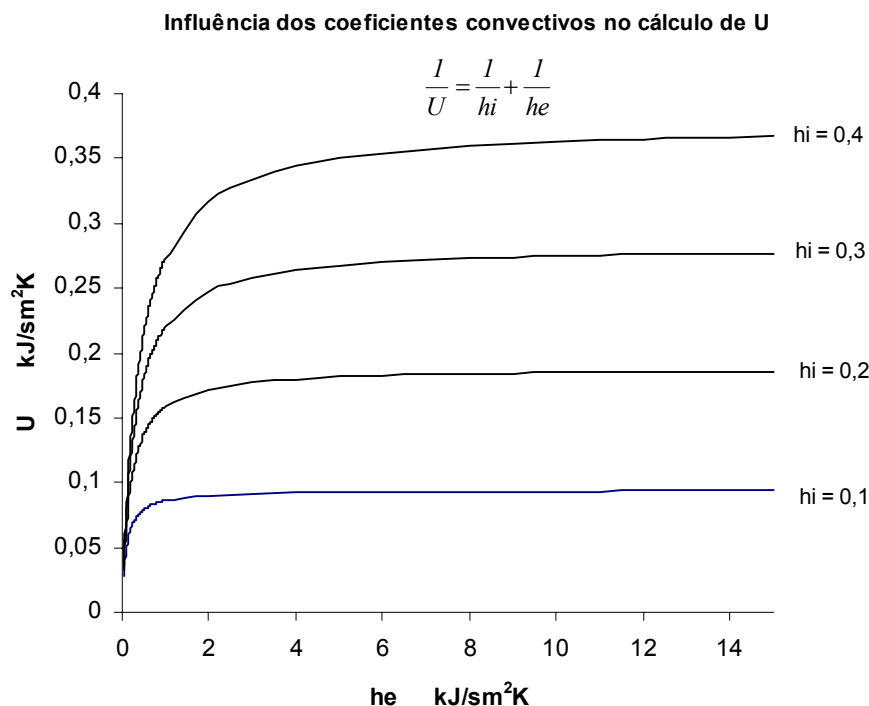


Figura 5.48 – Efeito da variação do coeficiente convectivo térmico do fluido refrigerante (h_e) no valor do coeficiente global de troca térmica (U).

Partindo dessa análise, buscou-se saber quais eram os valores de h_i , h_e e U que o modelo estava calculando para as condições operacionais e de projeto do reator (Apêndice E). Os valores fornecidos pelo modelo foram: 0,10 kJ/m²sK para h_i , 156 kJ/m²sK para h_e e 0,09 kJ/m²sK para U . Como a ocorrência da vaporização exige uma retirada maior de calor (calor latente) é fato que a tendência de h_e é aumentar o seu valor, e segundo as curvas da Figura 5.48, essa variação de h_e não é capaz de provocar alterações no valor de U . Por isso, para as condições operacionais e de projeto definidas para o reator, que foram utilizadas em todos os itens anteriores, não foi encontrado nenhum caso em que os efeitos da vaporização alterassem o comportamento dinâmico do reator.

A maneira encontrada para se tentar realçar o efeito da vaporização do fluido refrigerante foi a de buscar condições operacionais e de projeto que reduzissem o valor de h_e até um valor dentro daquela região de influência no cálculo de U . E para isso buscou-se alterações no número de Reynolds (Re), já que de acordo com as correlações utilizadas no cálculo de h_e (Apêndice D), reduções no valor de Re diminuem o valor de h_e .

Então as mudanças realizadas nas condições operacionais e de projeto foram as seguintes (Apêndice E): redução da temperatura do fluido refrigerante, redução da vazão do fluido refrigerante, aumento dos diâmetros do tubo interno e do externo e aumento da vazão do meio reacional. Com essas alterações os valores de h_i , h_e e U passaram para 0,2 kJ/m²sK, 0,08 kJ/m²sK e 0,06 kJ/m²sK, respectivamente. Nota-se que para essas condições, o fluido refrigerante passou a ser o fluido controlante no processo de troca térmica, ou seja, é o que apresenta menor valor de coeficiente convectivo. Isto representa que aumentos no seu valor favorecem a troca térmica.

Assim sendo, simulações foram realizadas sob essas novas condições e para as tais uma nova variável passou a merecer especial atenção: a quantidade de fluido refrigerante vaporizada quando este atinge a temperatura de saturação. Como é mostrado no Apêndice D, a metodologia proposta por Chen e descrita por Stephan (1992) para predição do coeficiente convectivo de escoamentos bifásicos é dependente do cálculo da fração de vapor gerada, a qual é calculada através de um balanço de energia (Eq. D.21) descrito na mesma metodologia. Nas simulações utilizando esse balanço de energia como forma de se calcular a fração de vapor, a variação de h_e foi pequena durante a vaporização, pois o valor da fração de vapor calculado para esse sistema manteve-se baixo, por volta de 0,3%. Um caso é mostrado na Figura 5.49, onde é feita uma perturbação degrau de +5% em T_{fo} . Para essa simulação, observa-se que o comportamento dinâmico do reator não foi alterado quando o fenômeno da mudança de fase do meio reacional foi considerado. A explicação é dada pelo fato de que a variação ocorrida no coeficiente h_e durante a vaporização não foi capaz de provocar alterações significativas em U (Figura 5.50).

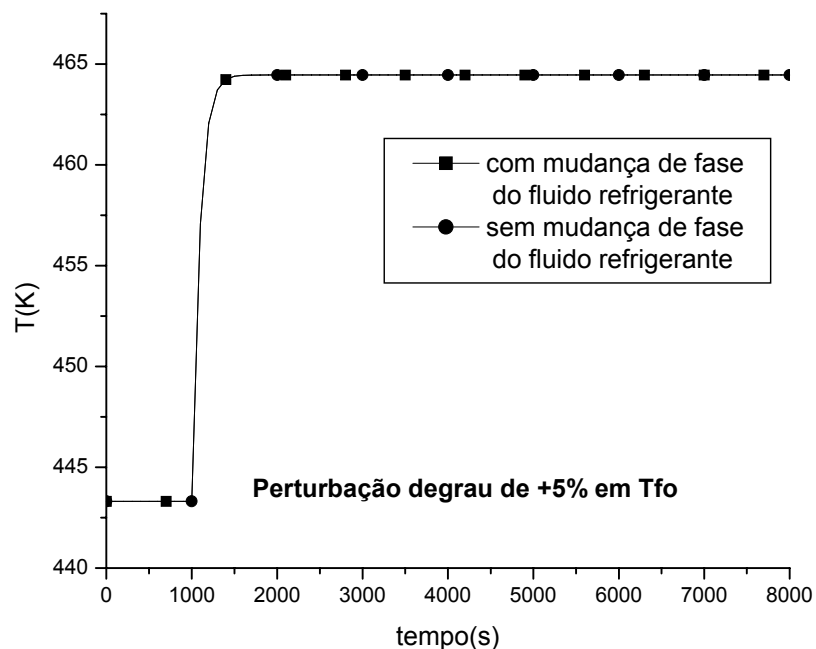


Figura 5.49 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

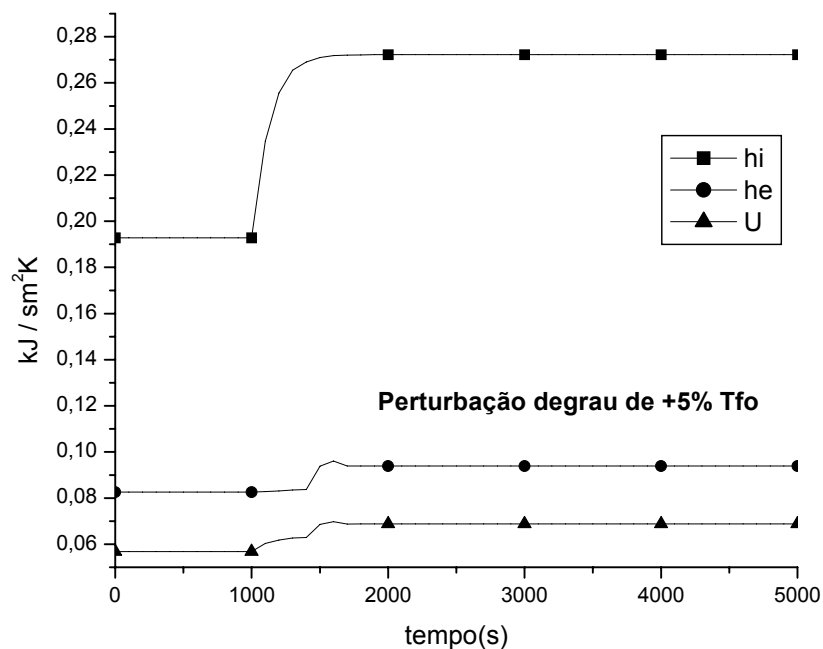


Figura 5.50 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante nos valores dos coeficientes convectivos de troca térmica interno (h_i) e externo (h_e) e no coeficiente global de troca térmica (U). Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

Com o objetivo de se dar ao usuário do *software* a opção de se explorar situações em que se é conhecida a fração de vapor e com isso poder ajustar o modelo aos dados obtidos numa planta química, foi dada a opção de se arbitrar um valor fixo de fração de vapor, que vem a ser uma opção similar ao fator F considerado na mudança de fase do meio reacional (Item 5.3.3.2). Essa opção também pode ser bastante útil para a elaboração do projeto do reator, durante a qual condições específicas de regime de escoamento do fluido refrigerante podem ser testadas e avaliadas.

A seguir são mostradas simulações que exploraram o efeito de se considerar a fração de vapor como um dado fixo fornecido pelo usuário. No primeiro caso, é feita uma perturbação degrau de +5% na temperatura de alimentação do meio reacional, T_{fo} (Figura 5.51). Essa variação da temperatura do meio reacional provocou um aumento da temperatura do fluido refrigerante, a qual acabou atingindo a temperatura de saturação. Com essa simulação, observa-se que o efeito da vaporização do fluido refrigerante é acentuado quando se considera uma fração de vapor fixa, que para esse caso foi de 50%. Analisando o comportamento dinâmico do reator, observa-se que ocorreram oscilações de temperatura do meio reacional devido a variações ocorridas no coeficiente h_e (Figura 5.52). Quando o fluido refrigerante vaporiza num determinado tempo, ocorrem saltos nos valores de h_e (de 0,08 para 1,2 $\text{kJ/m}^2\text{sK}$), que foram capazes de provocar alterações no valor de U (de 0,06 para 0,2 $\text{kJ/m}^2\text{sK}$) que conseqüentemente provocaram alterações no comportamento dinâmico do reator.

Na Figura 5.53 é mostrado um caso em que é feita uma perturbação degrau de +5% na temperatura do fluido refrigerante, T_{ro} . Essa perturbação foi suficiente para o fluido refrigerante atingir a temperatura de saturação. Novamente, observa-se que quando ocorrem variações de h_e (Figura 5.54) devido à vaporização, o comportamento dinâmico do reator é alterado. Para essa situação a fração de vapor utilizada foi de 70%, e por causa desse aumento da fração, observa-se que a variação ocorrida em h_e devido à vaporização foi maior que no caso anterior, dessa vez h_e passou de 0,07 para 1,66 $\text{kJ/m}^2\text{sK}$ e com isso U variou de 0,05 até 0,16 $\text{kJ/m}^2\text{sK}$.

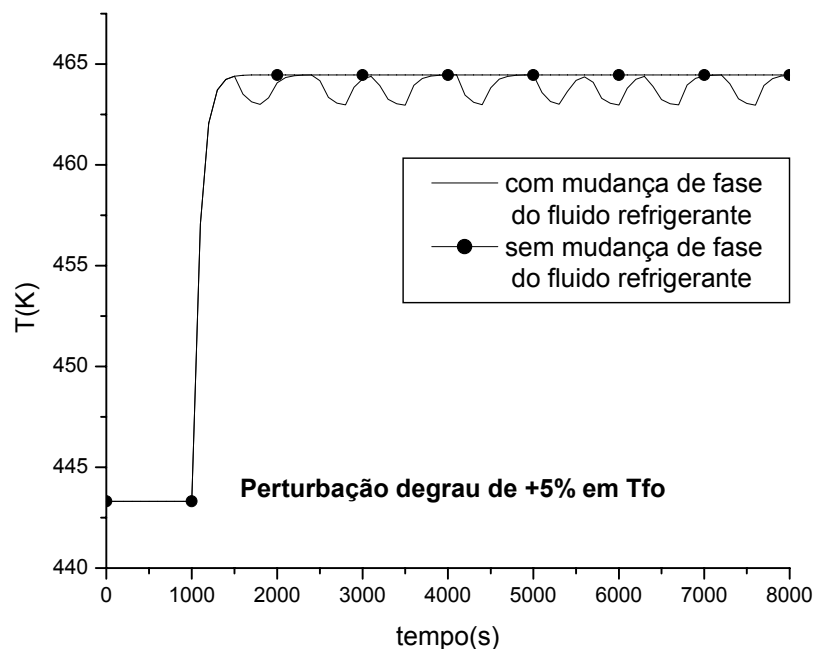


Figura 5.51 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

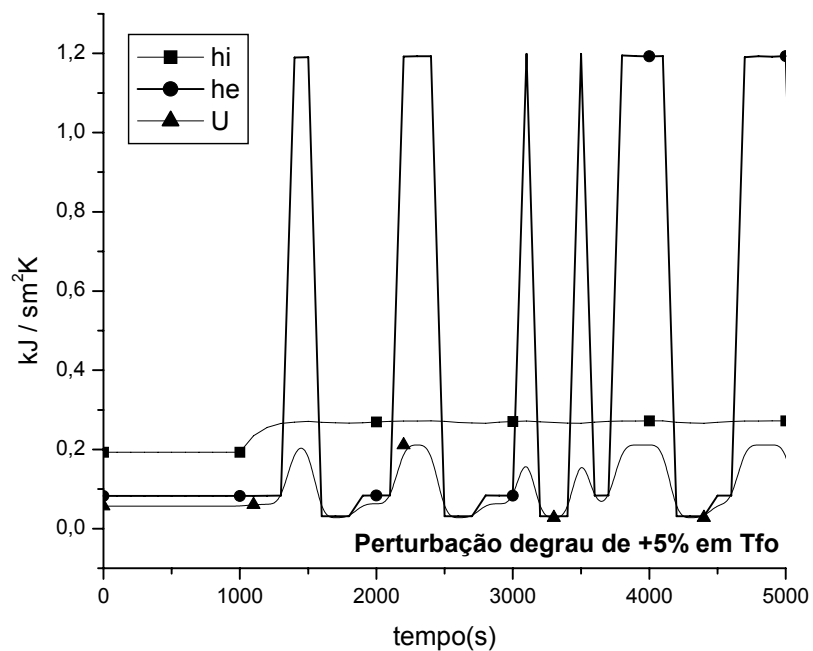


Figura 5.52 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante nos valores dos coeficientes convectivos de troca térmica interno (h_i) e externo (h_e) e no coeficiente global de troca térmica (U). Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

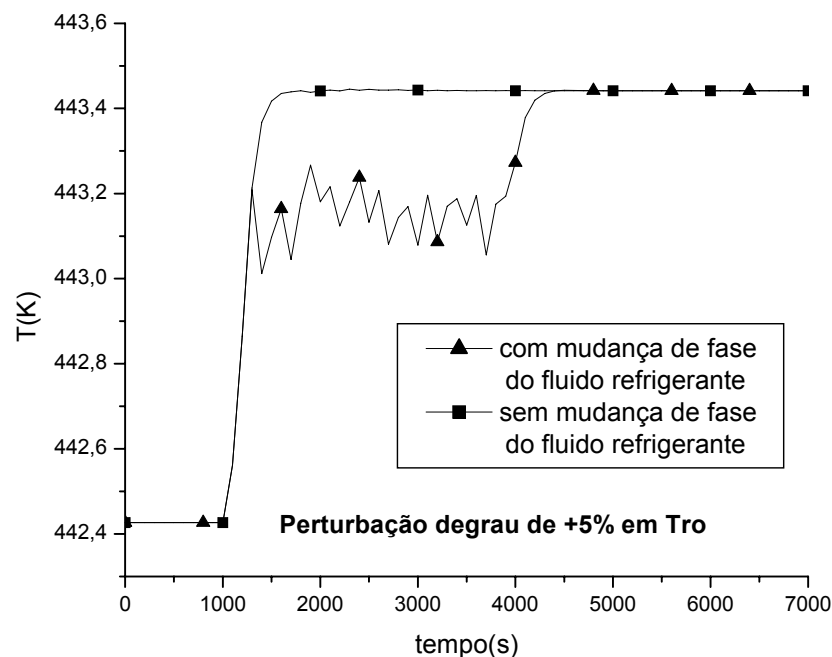


Figura 5.53 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

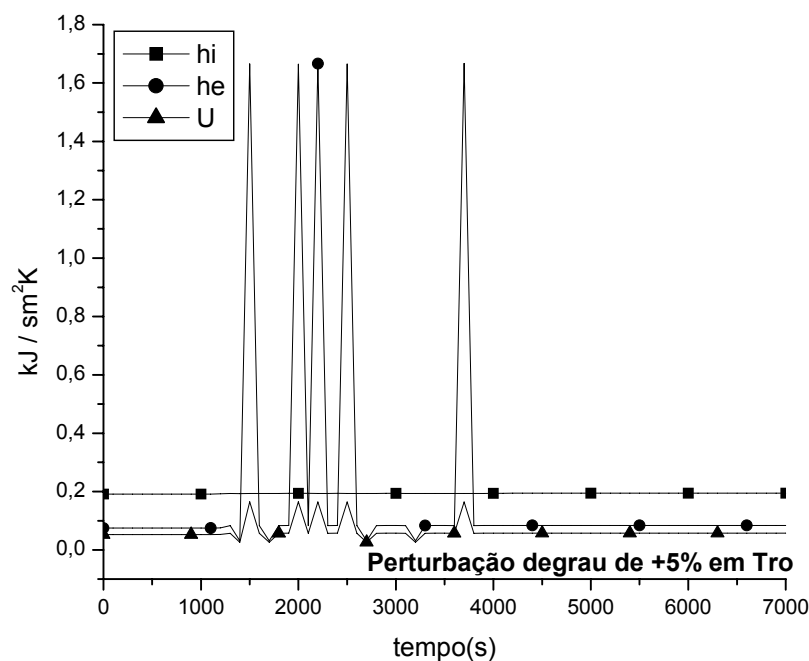


Figura 5.54 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante nos valores dos coeficientes convectivos de troca térmica interno (hi) e externo (he) e no coeficiente global de troca térmica (U). Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

Para se ter uma visão geral do efeito da mudança de fase do meio reacional no comportamento dinâmico do reator, a Figura 5.55 mostra que esse efeito é sentido ao longo de toda a posição axial do reator. Essa Figura é referente à simulação em que se foi dada uma perturbação degrau em T_{f0} .

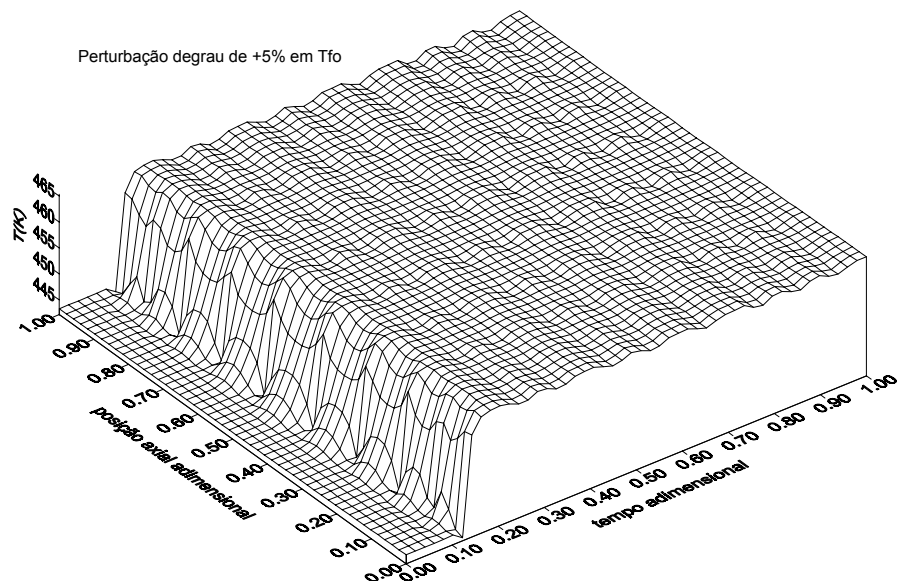


Figura 5.55 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante no perfil de temperatura ao longo do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do meio reacional, T_{f0} .

As oscilações de temperatura provocadas no meio reacional devido à mudança de fase do fluido refrigerante alteram as concentrações dos reagentes e do produto. A ocorrência desse fato é mostrado nas Figuras 5.56 e 5.57, que mostram os perfis de concentrações do *o*-cresol e do 2-metil-ciclohexanol na fase líquida na saída do reator considerando ou não a mudança de fase do fluido refrigerante para o caso em que é feita uma perturbação degrau de +5% em T_{f0} . A simulação mostra que os perfis de concentrações também apresentam comportamento oscilatório.

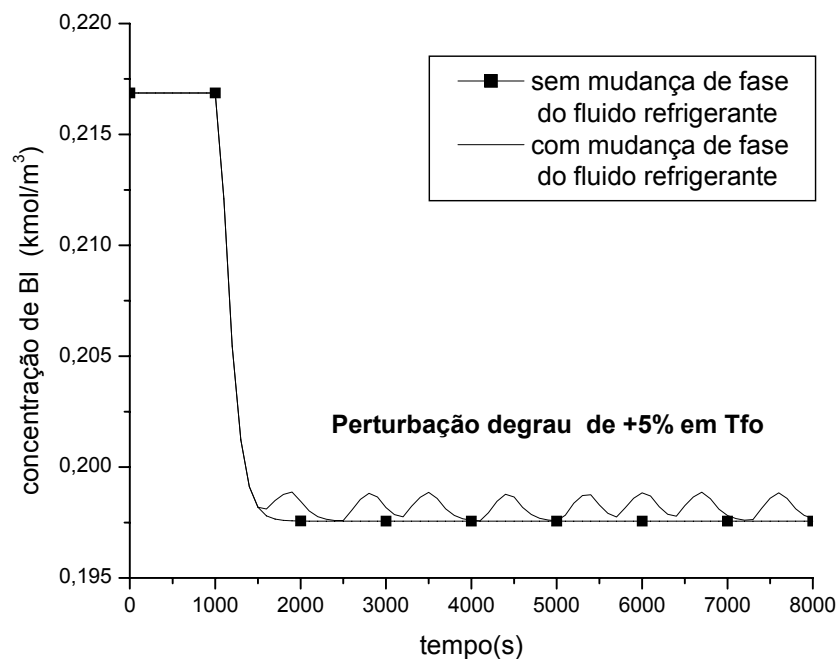


Figura 5.56 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante no perfil de concentração do *o*-cresol na fase líquida (B_1) na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do meio reacional, T_{fo} .

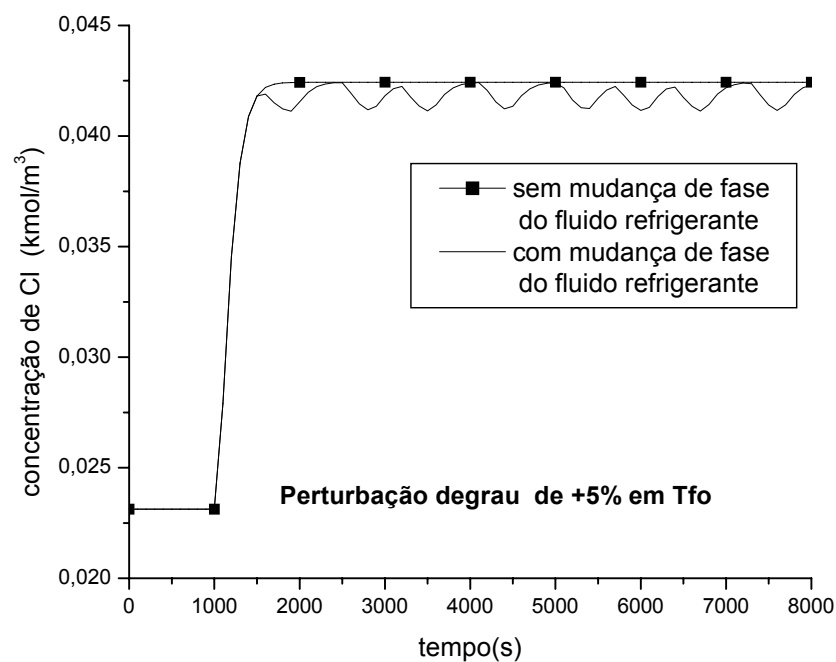


Figura 5.57 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante no perfil de concentração do 2-metil-ciclohexanol na fase líquida (C_1) na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do meio reacional, T_{fo} .

Portanto, através destas simulações foi possível observar que a ocorrência da vaporização do fluido refrigerante pode alterar o comportamento dinâmico do reator. Nota-se que esse efeito é pronunciado quando as variações ocorridas no coeficiente convectivo de troca térmica do fluido refrigerante durante a vaporização são capazes de alterar o coeficiente global de troca térmica. Assim, para cada sistema reacional que venha a ser estudado pelo modelo é importante uma pré-análise dos pesos de cada coeficiente convectivo no cálculo do coeficiente global para se determinar sob quais condições operacionais e de projeto o efeito será sensível, assim como foi feito através da Figura 5.32. A identificação de tais condições é muito importante, pois estas seguramente devem ser evitadas, já que as alterações provocadas na temperatura do reator provocam oscilações indesejadas na especificação do produto e podem dificultar uma ação de controle do reator eficiente e segura.

Finalizando, a respeito da estratégia numérica adotada para incorporar o efeito da mudança de fase do fluido refrigerante ao modelo, houve situações em que o modelo não convergiu. Esse fato ocorreu para determinadas condições operacionais e de projeto onde a variação de h causou alterações muito acentuadas em U . A não convergência do modelo para essas situações é resultado de problemas numéricos decorrentes de perturbações abruptas nos parâmetros das equações do modelo, o que leva a situações operacionais não realísticas. Em relação ao tempo computacional, a consideração deste efeito no modelo aumentou em até três vezes o tempo computacional (90 s) exigido.

No item a seguir são mostrados os resultados obtidos através de simulações com o modelo dinâmico II.

5.4 – Modelo dinâmico II

A construção do modelo dinâmico II refletiu a linha de pensamento adotada nesta tese que objetivou o desenvolvimento de um modelo cujas equações fenomenológicas fossem capaz de representar o sistema da forma mais realista possível, isto é, incluindo equações fenomenológicas do *o*-cresol e do 2-metil-ciclohexanol na fase gasosa.

Como foi mencionado anteriormente, nos reatores trifásicos pode ocorrer o fenômeno da mudança de fase do meio reacional em certas condições de operação e de projeto. Isto então implica que todos os componentes podem se encontrar também na fase gasosa. No modelo dinâmico I, o balanço de massa da fase gasosa desconsidera equações

fenomenológicas para o *o*-cresol e o 2-metil-ciclohexanol nessa fase, sendo que a concentração desses componentes na fase gasosa é apenas tratada pelas correções dos cálculos do *flash* multicomponente. Já o modelo dinâmico II, além das correções do *flash*, também considera a transferência de massa entre a fase gasosa e líquida desses componentes através de equações do balanço de massa (Eq. 4.33 a 4.38). Assim, as simulações com o modelo dinâmico II visaram analisar as influências dessa modificação no balanço de massa no comportamento dinâmico do reator, buscando um modelo mais detalhista.

Os casos apresentados neste item avaliam o desempenho do modelo dinâmico II em condições em que ora são considerados os fenômenos de mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante, ora não. Importante mencionar que a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor não foi considerada (exceto durante a mudança de fase do fluido refrigerante). As condições operacionais e de projeto do reator foram as mesmas utilizadas no modelo dinâmico I, bem como as correlações (Apêndice E).

As Figuras 5.58 e 5.59 fazem uma comparação entre os resultados gerados pelos dois modelos quando ocorrem perturbações de graus de $\pm 5\%$ em T_{ro} e T_{fo} (para esses casos não foi considerado nenhum fenômeno de mudança de fase). Como pode ser observado, qualitativamente o comportamento dinâmico do reator manteve-se o mesmo quando usado o modelo dinâmico II, apenas ocorreu uma pequena diferença nos valores de temperatura quando o sistema atingiu o regime estacionário.

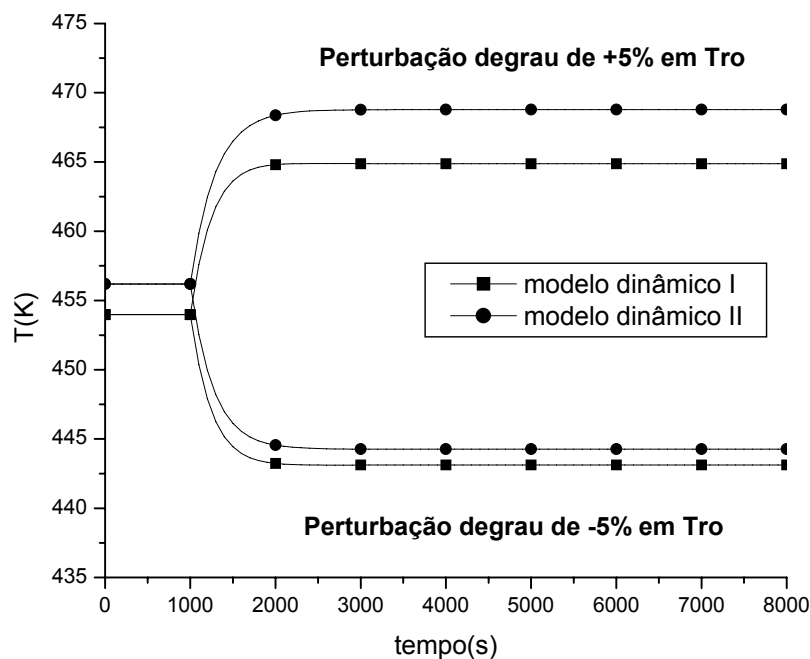


Figura 5.58 – Influência do modelo dinâmico (I ou II) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

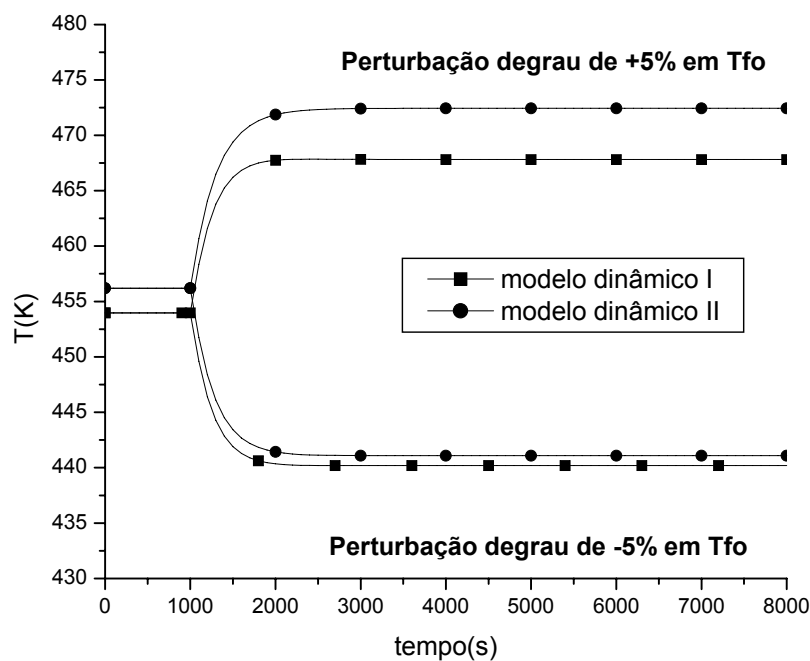


Figura 5.59 – Influência do modelo dinâmico (I ou II) no perfil de temperatura na saída do reator. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

Para as simulações em que foi considerada a mudança de fase do meio reacional tem-se as Figuras 5.60 a 5.63. Qualitativamente, o comportamento oscilatório da temperatura característico de quando esse fenômeno ocorre, também foi previsto pelo modelo dinâmico II. Contudo, ocorreram algumas diferenças quantitativas. Para o caso em que o sistema é perturbado em T_{ro} , para o modelo I a mudança de fase ocorreu com uma perturbação de -5% (Figura 5.60) enquanto que para o modelo II foi necessária uma perturbação de -6% (Figura 5.61). Quando o sistema é perturbado em T_{fo} , observa-se que com o modelo I, o reator atingiu o regime estacionário após um certo tempo (Figura 5.62), entretanto, com o modelo II as oscilações na temperatura ocorreram durante todo o tempo de simulação (Figura 5.63). Seguramente essas diferenças quantitativas ocorridas quando ocorre a mudança de fase do meio reacional têm origem na introdução dos balanços de massa para a fase gasosa para o *o*-cresol e o 2-metil-ciclohexanol no modelo dinâmico II.

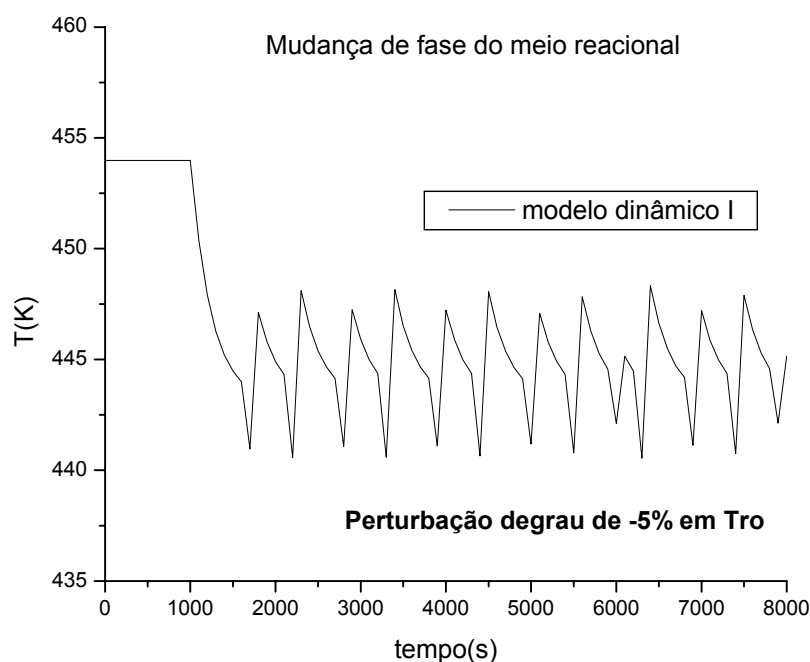


Figura 5.60 – Influência da mudança de fase do meio reacional no perfil de temperatura na saída do reator utilizado o modelo dinâmico I. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

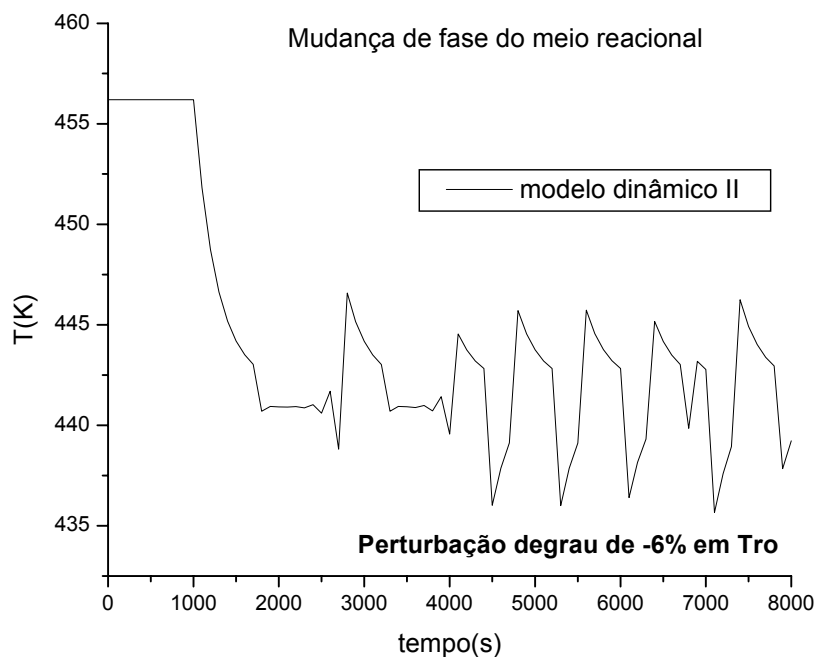


Figura 5.61 – Influência da mudança de fase do meio reacional no perfil de temperatura na saída do reator utilizando o modelo dinâmico II. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do fluido refrigerante, T_{ro} .

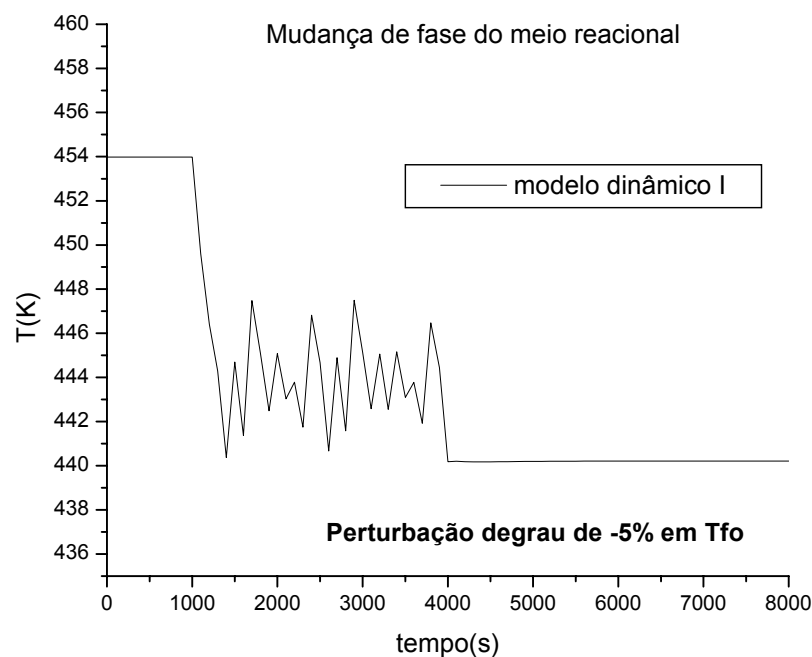


Figura 5.62 – Influência da mudança de fase do meio reacional no perfil de temperatura na saída do reator utilizando o modelo dinâmico I. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

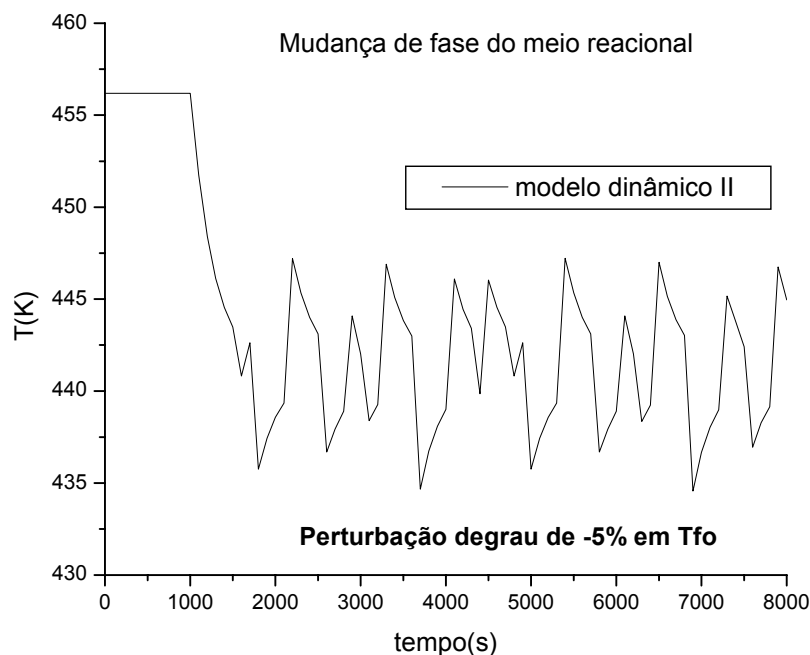


Figura 5.63 – Influência do modelo dinâmico (I ou II) no perfil de temperatura na saída do reator. Considerando a mudança de fase do meio reacional. Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

Com relação à mudança de fase do fluido refrigerante, a Figura 5.64 mostra um caso em que esse fenômeno foi tratado com o modelo dinâmico II. Assim como ocorreu com o modelo dinâmico I, foi necessário modificar as condições operacionais e de projeto do reator (que eram as mesmas que foram utilizadas no item anterior para o modelo dinâmico I, e foram alteradas como no item 5.3.2) para que quando ocorresse a vaporização do fluido refrigerante, e a conseqüente variação do valor de h_e (coeficiente convectivo de troca térmica do fluido refrigerante) influenciasse o valor do coeficiente global de troca térmica (U), segundo análise feita através da Figura 5.48. Outro ponto considerado no modelo dinâmico II foi o de utilizar o recurso do *software* que dá ao usuário a opção de inserir o valor da fração de vapor. Para o caso analisado com o modelo II foi considerada uma fração de vapor de 10%.

A simulação realizada com o modelo dinâmico II, que avalia o impacto da mudança de fase do fluido refrigerante no comportamento dinâmico do reator, é mostrada na Figura 5.64, e os valores dos coeficientes convectivos de troca térmica durante essa simulação estão na Figura 5.65. Analisando o comportamento do coeficiente do fluido

refrigerante (he), observa-se que durante o intervalo compreendido entre 1000 e 2000s o valor deste sofre um salto que caracteriza a ocorrência da vaporização do fluido refrigerante. Essa mudança em he alterou o valor de U , cujo aumento, que representa uma potencialização da troca térmica entre o meio reacional e o fluido refrigerante, provocou uma redução na temperatura do reator em relação à situação que este fenômeno não é considerado (Figura 5.64). Essa redução manteve-se constante no tempo porque como pode ser visto através da Figura 5.65 o valor de he manteve-se constante em um novo patamar ($0,52 \text{ kJ/sm}^2\text{K}$), o que indica que a vaporização também se manteve constante.

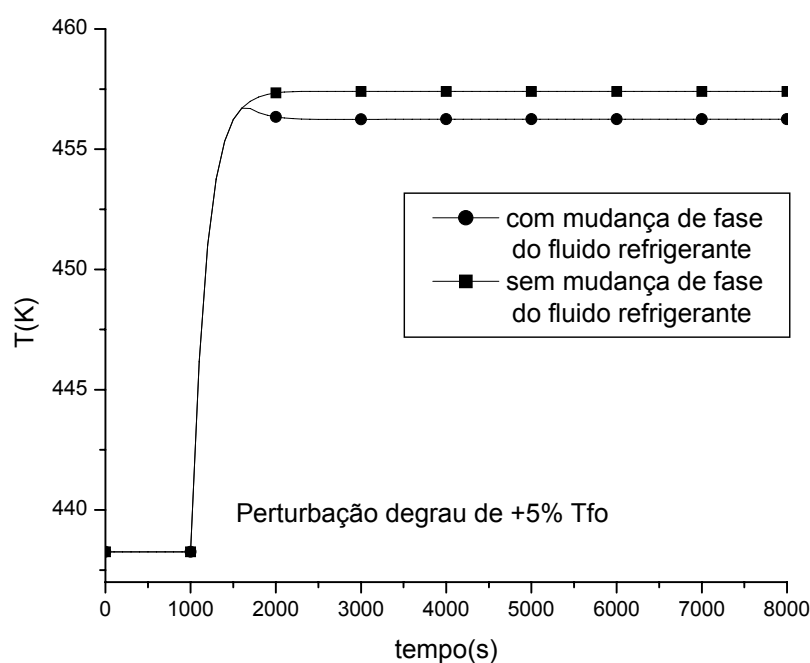


Figura 5.64 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante no perfil de temperatura na saída do reator (modelo dinâmico II). Obtida através de perturbação degrau na temperatura de alimentação do reator, T_{fo} .

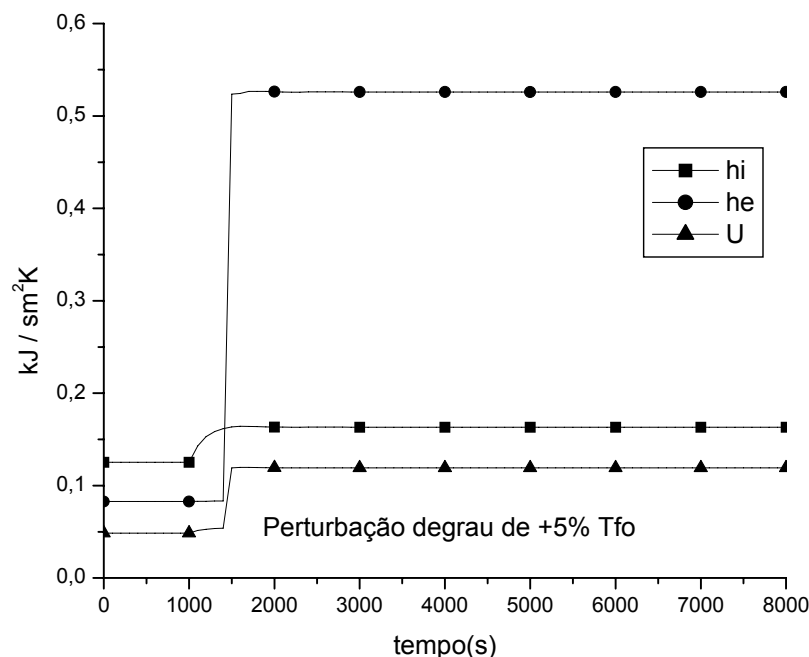


Figura 5.65 – Influência da mudança de fase do fluido refrigerante nos valores dos coeficientes convectivos de troca térmica interno (h_i) e externo (h_e) e no coeficiente global de troca térmica (U) (Modelo dinâmico II).

Como foi mostrado através das simulações anteriores, os resultados gerados pelos modelos dinâmicos I e II qualitativamente são semelhantes embora ocorram algumas diferenças quantitativas. Outra questão a ser abordada é o tempo computacional, o qual é maior para as simulações que utilizam o modelo dinâmico II (até duas vezes, que representa 60 s). Na escolha entre um modelo ou outro, essas diferenças devem ser ponderadas tendo em vista se o modelo será empregado em situações onde pequenas diferenças quantitativas são importantes ou não. Pensando-se em controle *on line*, onde o tempo computacional é primordial e muitas vezes os dados gerados pelos medidores não são tão precisos, talvez seja aconselhável a utilização do modelo dinâmico I. Já para aplicações do modelo em projeto, onde o tempo computacional não é tão fundamental, pode-se considerar a utilização do modelo dinâmico II. No entanto, a capacidade de um determinado modelo em reproduzir dados de uma planta deve ser o critério com maior peso na escolha do modelo a ser utilizado.

Finalizando, é importante mencionar que devem ser realizados mais estudos com este modelo a fim de se observar possíveis divergências com o modelo dinâmico I.

5.5 – Conclusões

Através do modelo dinâmico I foram identificadas variáveis operacionais que apresentam forte influência no comportamento dinâmico da temperatura do reator e conseqüentemente nas concentrações dos reagentes e produto. Estas são as temperaturas de alimentação do meio reacional, T_{f0} e do fluido refrigerante, T_{r0} .

Quanto ao efeito de se considerar a variação das propriedades físico-químicas e dos coeficientes de transferência de massa e calor durante as simulações, conclui-se que essa consideração pode alterar quantitativamente os resultados gerados pelo modelo. A intensidade dessa alteração depende da magnitude das perturbações impostas nos parâmetros operacionais do reator e das condições operacionais e de projeto utilizadas. Portanto, com base em dados práticos, o usuário do *software* terá informações para concluir se para o seu sistema a consideração das variações é necessária ou não. Ainda em relação às propriedades e coeficientes foi constatado que a literatura muitas vezes apresenta várias correlações para o cálculo do mesmo parâmetro. Então se optou por incluir algumas correlações encontradas na literatura nos modelos para se construir um banco de correlações, de forma que o usuário do *software* tenha a opção de utilizar aquelas que gerem melhores resultados para as suas condições operacionais e de projeto para um dado sistema reacional ou mesmo determinar um valor para análise. As simulações também mostraram que há casos em que a troca da correlação para o cálculo de apenas um parâmetro pode alterar o comportamento dinâmico do reator, por isso há a necessidade de ser bastante criterioso na escolha das correlações, já que as mesmas em alguns casos forneceram valores diferentes para um mesmo parâmetro. O estudo atribuindo valores de ordem de grandeza diferentes para um mesmo parâmetro mostrou que o comportamento dinâmico do reator é bastante sensível principalmente aos coeficientes convectivos de troca térmica.

Em relação à consideração do efeito da mudança de fase do meio reacional, os impactos causados no comportamento dinâmico do reator devido a esse fenômeno são bem sensíveis e estão de acordo com observações práticas que indicam que a temperatura do reator sofre oscilações quando ocorre esse fenômeno. Quanto às opções introduzidas no *software* para a melhor compreensão e ajuste desse fenômeno, foi possível identificar a contribuição de cada uma. O fator F mostrou-se importante no ajuste da amplitude das

oscilações de temperatura. Quanto às estratégias numéricas de acoplamento do *flash* multicomponente ao modelo dinâmico do reator testadas, somente a estratégia numérica 1 apresentou convergência. Quando utilizada a estratégia numérica 2, nenhum resultado foi obtido; não foi possível concluir se houve problemas de convergência ou problemas de capacidade de processamento do computador já que seguramente os cálculos com essa estratégia ficaram mais “pesados”. Os critérios para verificação da ocorrência da mudança de fase apresentaram resultados diferentes e o que mostrou melhor concordância com os cálculos do *flash* multicomponente para avaliação das quantidades evaporadas ou condensadas foi o critério termodinâmico de Ponto de Bolha e Orvalho; já o critério de Hanika com frequência indicava a mudança de fase, todavia, posteriormente o cálculo do *flash* multicomponente não considerava a temperatura acusada como responsável pela formação de duas fases. Com relação à introdução dos modelos termodinâmicos (coeficientes de atividade e fugacidade) estes mostraram que para uma mesma condição operacional e de projeto a consideração da não idealidade das fases líquida e vapor pode influenciar o comportamento dinâmico do reator para sistemas reacionais que apresentam desvios da idealidade e por isso a necessidade de um estudo termodinâmico preliminar do sistema para avaliar se o seu comportamento pode ser considerado ideal ou não.

Sobre o estudo dos efeitos da mudança de fase do fluido refrigerante foi possível concluir que esses efeitos no comportamento dinâmico são sensíveis para condições operacionais e de projeto onde a vaporização do fluido refrigerante provoca alterações no coeficiente convectivo de troca térmica externo (he) suficientes para afetar o valor do coeficiente global de troca térmica. Novamente em busca de generalidade no desenvolvimento do *software*, também foi dada ao usuário a opção de estimar a quantidade de fluido refrigerante vaporizado. Com isso, o usuário tem a opção de explorar situações em que é conhecida a fração de vapor e assim ter a possibilidade de ajustar o modelo aos dados obtidos numa planta química; essa opção também pode ser bastante útil para a elaboração do projeto do reator, durante a qual condições específicas de regime de escoamento do fluido refrigerante podem ser testadas e avaliadas. Outro ponto observado foi em relação à estratégia numérica adotada para incorporar o efeito da mudança de fase do fluido refrigerante ao modelo; houve situações em que o modelo não convergiu. Esse fato ocorreu para determinadas condições operacionais e de projeto, onde a variação do coeficiente convectivo de troca térmica do fluido refrigerante, causou alterações muito

acentuadas no coeficiente global de troca térmica. A não convergência do modelo para essas situações tem origem provavelmente em problemas numéricos decorrentes de perturbações abruptas nos parâmetros das equações do modelo, gerando condições operacionais fisicamente não realizáveis na prática.

Com relação ao modelo dinâmico II, as simulações mostraram que os resultados obtidos com esse modelo são qualitativamente semelhantes aos do modelo dinâmico I, contudo ocorrem algumas diferenças quantitativas. Quando utilizado o modelo dinâmico II o tempo computacional foi maior em até duas vezes. Assim, na escolha entre um modelo ou outro, essas diferenças devem ser ponderadas tendo em vista se o modelo será empregado em situações onde pequenas diferenças quantitativas são importantes ou não. Pensando-se em controle *on line*, onde o tempo computacional é primordial e muitas vezes os dados gerados pelos medidores não são tão precisos, talvez seja aconselhável a utilização do modelo dinâmico I. Já para aplicações do modelo em projeto, onde o tempo computacional não é tão fundamental, pode-se considerar a utilização do modelo dinâmico II. No entanto, a capacidade de ajustar dados de uma planta deve ser o fator preponderante na escolha do modelo.

No capítulo a seguir são apresentadas as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

As principais conclusões obtidas através deste trabalho estão enumeradas a seguir:

1. Os modelos foram capazes de prever o comportamento dinâmico de um reator de lama catalítico trifásico de forma satisfatória.
2. As variáveis que mostraram ter maior influência no comportamento dinâmico do reator foram as temperaturas de alimentação do meio reacional, T_{fo} , e do fluido refrigerante, T_{ro} , mostrando serem boas variáveis manipuladas num sistema de controle de temperatura para o reator.
3. Sobre a consideração da variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de calor e massa durante as simulações, os resultados mostram que essa consideração pode provocar alterações quantitativas no comportamento dinâmico do reator. A intensidade dessas alterações mostrou-se função das condições operacionais, que são função do sistema reativo considerado. Portanto, com base em dados práticos, o usuário do *software* terá informações para concluir se para o seu sistema a consideração das variações é necessária ou não.
 - 3.1 O estudo de sensibilidade paramétrica dos coeficientes mostrou que o comportamento dinâmico do reator é bastante sensível principalmente aos coeficientes convectivos de troca térmica.
4. A ocorrência do fenômeno de mudança de fase do meio reacional e do fluido refrigerante alterou o comportamento dinâmico do reator.

- 4.1 Com relação à mudança de fase do meio reacional, o modelo foi capaz de prever o comportamento dinâmico oscilatório da temperatura observado em condições práticas. Quanto às opções dadas ao usuário do *software* para o melhor ajuste dos dados experimentais quando o reator está sob esse efeito da mudança de fase, como o fator F (introduzido no modelo devido ao desconhecimento da real vazão mássica que está mudando de fase num determinado ponto axial do reator), a estratégia numérica, o critério para a verificação da ocorrência da mudança de fase, e os modelos termodinâmicos mostraram ter grande influência na análise desse fenômeno. Importante mencionar que através da estratégia numérica 2, que realiza os cálculos do *flash* durante a integração, nenhum resultado foi obtido; não foi possível concluir se houve problemas de convergência ou problemas de capacidade de processamento do computador já que seguramente os cálculos com essa estratégia ficaram mais “pesados”.
- 4.2 A respeito da mudança de fase do fluido refrigerante tem-se que os efeitos desse fenômeno no comportamento dinâmico são sensíveis para condições operacionais e de projeto onde a vaporização do fluido refrigerante provoca alterações no coeficiente convectivo de troca térmica externo suficientes para afetar o valor do coeficiente global de troca térmica.
5. O comportamento dinâmico do reator descrito com o modelo dinâmico II teve alterações quantitativas em relação ao modelo dinâmico I. A escolha entre um modelo e outro deve ser principalmente baseada na capacidade de cada modelo em ajustar dados de uma planta.
6. Observou-se que a consideração dos fenômenos de mudança de fase conjuntamente à consideração da variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de calor e massa aumenta até 100 vezes o tempo computacional (~60 min) exigido para as simulações. Essa perda em tempo computacional pode ser um fator limitante na utilização dos modelos em controle e otimização *on line* quando todos os fenômenos são considerados. Contudo essas limitações computacionais não podem ser vistas como entraves duradouros, pois o histórico das velocidades de processamento dos computadores demonstra um crescimento quase exponencial, e por isso é de se concluir que num futuro muito próximo essas limitações computacionais serão suprimidas.

7. Finalizando, é importante mencionar que apesar do enfoque generalista adotado através da inclusão de várias opções no *software*, os resultados obtidos neste trabalho não podem ser considerados genéricos, pois as análises foram realizadas a partir de um caso de estudo específico sobre determinadas condições operacionais e de projeto. Por isso ainda há a necessidade de se explorar o comportamento do sistema em resposta a outras condições operacionais e de projeto e também estudar outras reações.

Sugestões para a continuidade deste trabalho:

1. Analisar o comportamento dinâmico do reator utilizando outras reações de sistemas trifásicos;
2. Explorar outras condições operacionais e de projeto e continuar a inclusão de outras correlações e modelos termodinâmicos;
3. Considerar novas configurações de escoamento do fluido refrigerante: contra-corrente e misto, e também utilizar outros fluidos refrigerantes;
4. Analisar mais extensivamente a estratégia numérica 2 do acoplamento do *flash* multicomponente ao modelo à medida que computadores com maior capacidade de processamento estiverem disponíveis. Além disso, aprimorar essa estratégia na tentativa de se acoplar as equações do equilíbrio termodinâmico do *flash* multicomponente como equações algébricas ao DASSL;
5. Análise de sensibilidade paramétrica através de planejamento fatorial e continuação homotópica objetivando estudos de otimização das condições operacionais e de projeto do reator trifásico;
6. Aplicação de técnicas de redução de modelos com a finalidade de gerar modelos mais simplificados com intuito de aplicações de controle e otimização em tempo real.
7. Estudos relativos a controle (adaptativo e preditivo) e otimização (SQP e algoritmos genéticos) do reator trifásico.

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, A., Avaliação do Método dos Resíduos Ponderados na Resolução de Problemas da Engenharia Química, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1987.

AZNAR, M., *Termodinâmica do Equilíbrio de Fases* – Apostila da disciplina IQ323 ministrada na FEQ/UNICAMP, 2001.

BANG, W., KIKOV, I., BASCOUL, A., DELMAS, A.H., Gas Liquid Mass Transfer in a New Airlift Reactor, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 72: 137-142, 1998.

BERGAULT, I., RAJASHEKHARAM, M. V., CHAUDHARI, R. V., SCHWEICH, D. AND DELMAS, H., Modeling and Comparison of Acetophenone Hydrogenation in Trickle-Bed and Slurry Airlift Reactors, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, No. 21/22, pp. 4033-4043, 1997.

BERGAULT, I., FOUILLOUX, P., JOLY-VUILLEMIN, C., DELMAS, H., Kinetics and Intraparticle Diffusion Modeling of a Complex Multistep Reaction: Hydrogenation of Acetophenone over a Rhodium Catalyst, *Journal of Catalysis*, Vol. 175: 328-337, 1998.

BIARDI, G., BALDI, G., Three-Phase Catalytic Reactors, *Catalysis Today*, Vol. 52, pp. 223-234, 1999.

BISCAIA JR., E. C., O Método dos Resíduos Ponderados com Aplicações em Simulação de Processos, XV Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional – CNMAC, Minicurso, São Carlos, 1992.

BURDEN, R. L. AND FAIRES, J. D., *Numerical Analysis*, Fourth Edition, PWS-KENT Publishing Company, Boston, 1989.

CALDUBANK, P. H., Multiphase Chemical Reactor, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, Vol:35, 195, 1967.

CARNAHAN, B., LUTHER, H. A. AND WILKES, J. D., *Applied Numerical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1969.

CHAPRA, S. C. AND CANALE, R. P., *Numerical Methods for Engineers*, Second Edition, McGraw-Hill, Inc., 1989.

CHAUDHARI, R.V., SHAH, Y.T., Recent Advances in Slurry Reactors. Concepts and Design of Chemical Reactors, *Chemical Engineering Concepts and Reviews*, Vol.-3, Gordon and Breach Publisher, 1986.

CHAUDHARI, R. V., RAMACHANDRAN, P. A., Three-phase Slurry Reactors, *AIChE Journal*, Vol. 26, 21, 177-201, 1980.

CHEN, N. H., *Process Reactor Design*, Allyn and Bacon, Inc., 1983.

CHENG, Z. M., ABDULHAKEIM, M. A. e YUAN, W. K., Intensification of Phase Transition on Multiphase Reactors, *AIChE Journal*, Vol. 47, nº 5, 2001a.

CHENG, Z. M., ANTER, A. M., KHALIFA, G. M., HU, J. S., DAI, Y. C. e YUAN, W. K., An innovative reaction heat offset operation for a multiphase fixed bed reactor dealing with volatile compounds. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, 6025-6030, 2001b.

CUNHA, C., Métodos Numéricos – Para as Engenharias e Ciências Aplicadas, Editora UNICAMP, Campinas, 1993.

DAVIS, M. E., *Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

DECKWER, W. D., *Bubble Column Reactors*, John Wiley and Sons, New York, 1992.

DECKWER, W. D., SCHUMPE, A., Improved Tools for Bubble Column Reactors Design and Scape-up, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, 5, 889-911, 1993.

DELMAS, H., BEN AISSA, M., STUBER, F., Selective Hydrogenation of 1-5-9-Cyclododecadieno in Three-phase Catalytic Reactors, *Catalysis Today*, Vol. 24: 95-101, 1995.

DORAISWAMY, L. K., SHARMA, M. N., *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions*, John Willey & Sons Inc, Vol.1, New York , 1984a.

DORAISWAMY, L. K., SHARMA, M. N., *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design: Fluid-Fluid-Solid Reactions*, John Wiley & Sons Inc, Vol. 2, New York , 1984b.

DUDUKOVIC, M. P., Trends in Catalytic Reaction Engineering, *Catalysis Today*, Vol. 48, pp. 5-15, 1999.

DUDUKOVIC, M. P., LARACHI, F., MILLS, P. L., Multiphase Reactors – Revisited, *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 1975-1995, 1999.

ELNASHAIE, S. S. E. H., ELSHISHINI, S. S., *Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors*, Topics in chemical engineering Vol. 7, Gordon and Breach Science Publishers, 1993.

FAIR, J. R., Designing Gas Sparged Reactors, *Chem. Eng.* Vol.:74,67, 1967.

FINLAYSON, B. A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Inc., 1980.

FOUST, A. S.; *Princípios das Operações Unitárias*, Editora Guanabara Dois, 2ed., New York, 1982.

FROMENT, G. F., BISCHOFF, K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design.*, John Wiley & Sons, 2ed ,New York, 1990.

GIANETTO, A., SILVESTON, P. L., *Multiphase Chemical Reactors: Theory, Design, Scale-up*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1986.

GOTO,S., SMITH, J.M. Trickle - bed Reactor Performance: Hold-up and Mass Transfer Effects, *AIChE Journal*, Vol.21(4): 706-713,1975a.

GOTO,S., SMITH, J.M. Trickle - bed Reactor Performance: Reaction Studies, *AIChE Journal*, Vol.21(4): 714-720,1975b.

GOTO, S., WATABE, S., MATSUBARA, M., The Role of Mass Transfer in Trickle-bed Reactors, *Can. J. Chem. Eng.*, Vol 54, 551-555, 1976.

GOTO, S., SMITH, J. M., Performance of Slurry and Trickle-bed Reactors: Application to Sulfur Dioxide Removal, *AIChE Journal*, Vol. 21, 2, 286-293, 1978.

HANIKA, J., SPORKA, K., RUZICKA, V., HRSTKA, J., Measurement of axial temperature profiles in an adiabatic trickle-bed reactor, *Chem Eng. J.*, Vol. 12, 193, 1976.

HENLEY, E., SEADER, J. D., *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1981.

HENRICI, P., *Discrete Variable Methods in Ordinary Differential Equations*, Wiley, New York, 1962.

HICHRI, H., ARMAND, A., ANDRIEU, J., Kinetics and Slurry-type Reactor Modelling during Catalytic Hydrogenation of o-Cresol on Ni/SiO₂, *Chem. Eng. Process.*, Vol. 30, 133-140, 1991.

HOFMANN, H., Progress in Modelling of Catalytic Fixed-bed Reactors, *Ger. Chem. Eng.*, Vol.2: 258-267, 1979

HOLLAND, C. D., *Multicomponent Destillation*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1963.

HOLLAND, C. D. AND LIAPIS, A. I., Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems, McGraw-Hill Book Company, 1983.

HSU, S. H., RUETHER, J. A., Kinetics of the Liquid-Phase Oxidation of Ethanol by Oxygen over Pd-Alumina Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Proc.Des.Dev.*, Vol.17(4), 524-527, 1978.

ILIUTA, I., LARACHI, F., GRANDJEAN, B. P. A., WILD G., Gas-Liquid Interfacial Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors: State-of-the-Art Correlations, *Chemical Engineering Science*, Vol.: 54, 5633-5645, 1999.

INCROPERA, F. P., D. P. DE WITT; *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, 3ed, 919pp, New York, 1990.

JOLY-VUILLEMIN, C., GAVROY, D., DELMAS, H., CORDIER, G., Three-phase Hydrogenation o Adiponitrile Catalyzed by Raney Nickel: Kinetic Model Discrimination and Parameters Optimization , *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 49: 4839-4849, 1994.

JULCOUR, C., STÜBER, F., LE LANN J. M., WILHELM, A. M., DELMAS, H., Dynamics of a Three-Phase Upflow Fixed-Bed Catalytic Reactor, *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 2391-2400,1999.

KALE, S. S, RAMACHANDRAN, P. A., Butynediol Synthesis: A Kinetic Study, *Ind. Eng. Chem. Prod. Dev.*, Vol.20 (2), 309-315, 1981.

KERN, D. Q., *Processos de transmissão de calor*, Editora Guanabara, 2ed, 671pp, Rio de Janeiro, 1987.

KING, C. J., *Separation Processes*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1980.

KIM, S. D., KANG, Y., Heat and Mass Transfer in Three-phase Fluidized-bed Reactors – an overview, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.: 52, 3639-3660,1997.

KHADILKAR, M. R., MILLS, P. L.e DUDOKOVIC, M. P., Trickle-bed reactor models for systems with a volatile liquid phase. *Chem. Eng. Sci.*, Vol.: 54, 2421-2431, 1999.

KHESHGI, H. S., REYES, S. C., HU, R. e HO, T.C., Phase transition and steady state multiplicity in a trickle-bed reactor, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.: 47, 1771, 1992.

KOBAYASHI, T., SAITO, H., Solid-Liquid mass Transfer in Buble Columm, *Kagaku Kagaku*, 3, 210, 1965.

KODRA, D., LEVEC, J., Liquid Phase Methanol Synthesis: Comparison between Trickle-Bed and Bubble Column Slurry Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 46, 9, 2339-2350, 1991.

KWONG, W. H., Método da Colocação Ortogonal – Introdução à Teoria e Prática, Monografia, DEQ/UFSCar, São Carlos, 1993.

LANGE, R., GUTSCHE, R., HANIKA, J, Forced Periodic of a Trickle-Bed Reactor, *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 2569-2573, 1999.

LEVENSPIEL, O., *Chemical reaction Engineering*, John Wiley e Sons Inc., 3 ed, New York, 1999.

LUYBEN, W.L., *Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers*, McGraw-Hill Book Company, 2ed, New York, 1990.

MARIANO, A. P., VASCO DE TOLEDO, E. C., FRANCISCO DA SILVA, J. M., MACIEL FILHO, R., Development of a dynamic model for a three-phase catalytic slurry reactor with change of phase of the reacting medium and of the refrigerant fluid. *ICheaP-6 -The Sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering*, Junho 08-11, Pisa, Itália, 2003.

MCADAMS, W. H.; *Heat Transmission*, McGraw-Hill, 3ed, 532pp, New York, 1954.

MISSEN, R. W., MIMS, C. A., SAVILLE, B. A., *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley e Sons, Inc., New York, 1999.

MOCHIZUKY, S., MATSUI, T., Seletive Hydrogenation and Mass Transfer in a Fixed-Bed Catalytic Reactor with Gas-Liquid Cocurrent Upflow, *AIChE Journal*, Vol. 22(5), 904-909, 1976.

MUSMANN, A., Heat Transfer in Bubble Columns, *Int. Chem. Eng.*, Vol:17, 385, 1977.

ÖZTÜRK, S. S., SHAH, Y. T., Comparison of Gas and Liquid Phase Methanol Synthesis Process, *Chem. Eng. Journal*, Vol. 37, 177-192, 1988.

PERRY, R., C. H. CHILTON (editores); *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, 5ed, New York, 1973.

PETZOLD, L.R., *DASSL.for*. Livermore, CA, EUA: Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, 1982.

PINTO, J. C. E LAGE, P. L. C., Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

PRESS, W. H., FLANNERY, B. P., TEUKOLSKY, S. A. AND VETTERLING, W. T., *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, 1989.

RAMACHANDRAN, P. A., CHAUDHARI, R. V., Theoretical Analysis of Reaction of Two Gases in a Catalytic Slurry Reactor, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, Vol. 18(4), 1979.

RAMACHANDRAN, P. A., CHAUDHARI, R. V., *Three-Phase Catalytic Reactors*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1983.

RAMACHANDRAN, P. A., SMITH, J.M., Mixing-Cell for Design of Trickle-Bed Reactors, *Chem.Eng.Journal*, Vol.17, 91-99, 1979.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill International Edition, 4ed, 771p., Singapore, 1987.

RICE, R. G., DO, D. D., *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*, John Wiley & Sons, Inc., 1995.

ROCCO JR., D. B. F., Modelagem e Simulação de Polimerização em Processo de Suspensão com Catalisador tipo Ziegler-Natta, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1991.

RODRIGUES, A. E., CALO, J. M., SWEED, N. H., *Multiphase Chemical Reactors: Design Methods*, Sitjthoff et Noordhoof International Publishers B. V., Netherlands, 1981.

RUETHER, J. A., PURI, P.S., Mass Transfer Effects in Hydrogenation in Slurry Reactors, *Can. J. Chem. Eng.*, Vol: 51, 345-352, 1973.

SALMI, T., WARNA, J., Dynamic Modeling of Catalytic Three Phase Reactors, *Computers Chem.Engng.*, 20(1), 39-47, 1996.

SALMI, T., WÄRNA, J., TOPPINEN, S., RÖNNHOLM, M. AND MIKKOLA, J. P., Dynamic Modeling of Catalytic Three Phase Reactors for Hydrogenation and Oxidation Process, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 17, No. 04-07, pp. 1023-1034, 2000.

SANTANA, P. L., *Modelos Matemáticos para Reator de Lama Trifásico Aplicados à Hidrogenação do o-Cresol*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 212p. Tese (Mestrado).

SANTANA, P. L., *Modelagem Matemática para Reator Trifásico: Modelos Determinísticos, Neurais e Híbridos*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 202p. Tese (Doutorado).

SANTANA, P. L., MACIEL FILHO, R., Modelização do Reator CHL (Processo de Hidrogenação do Fenol da Rhodia. Relatório interno Rhodia/Unicamp, 1995.

SANTANA, P. L., VASCO DE TOLEDO, E. C., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., Dynamic Modeling of a Three-phase Catalytic Slurry Reactor, *Chem. Eng.Sci.*, Vol.: 56, 6055-6061, 2001a.

SANTANA, P. L., VASCO DE TOLEDO, E. C., MELEIRO, L. A. C., SCHEFFER, R., FREITAS JR., B. B., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., A Hybrid Mathematical Model for a Three-Phase Industrial Hydrogenation Reactor. ESCAPE 11, 27-30 Maio, Dinamarca, 2001b.

SATTERFIELD, C. N., Trickle-bed reactors, *Chem. Eng. Journal*, Vol. 21, 2, 209-228, 1975.

SATTERFIELD, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1980.

SHAH, Y. T., *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*, McGraw Hill International Editions, Singapore, 1979.

SILEBI, C. A., SCHIESSER, W. E., *Dynamic Modelling of Transport Process Systems*, Academic Press, Inc., 1992.

SILVA, S. L. C., Modelagem e Simulação de Extratores para Separação de Terras Raras, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.

SMITH, J. M., VAN NISS, H. C., ABBOTT, M. M., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill International Editions, New York, 1996.

SPECCHIA, V., BALDI, G., GIANETTO, A., *I/EC Process Des.Dev.*, Vol:17, 362, 1978.

STARK, P. A., *Introdução aos Métodos Numéricos*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 1984.

STEPHAN, K., *Heat Transfer in Condensation and Boiling*, Springer-Verlag, New York, 1992.

STUBER, F. WILHELM, A. DELMAS, A.M., Modeling of Three-phase Catalytic Upflow Reactor: a Significant Chemical Determination of Liquid-Solid and Gas-Liquid Mass Transfer Coefficient, *Chem. Eng.Sci.*, Vol. 51: 2161-2168, 1996.

SYLVESTER, N. D., LARIBI, S., ROSENBERG, D. U., The Effects of Mass Transport and Chemical Reaction on Pollutant Removal in a Three-Phase Slurry Absorber-Reactor, *Can. J. Chem. Eng.*, Vol 57, 280-287, 1979.

TARHAN, M. O., *Catalytic Reactor Design*, McGraw-Hill, Inc., USA, 1983.

TORVIK, R., SVENDSEN, H. F., Modelling of Slurry Reactors. A Fundamental Approach, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 45, 8, 2325-2332, 1990.

TURNER, J. R., MILLS, P. L., Comparison of Axial Dispersion and Mixing Cell Models for Design and Simulation of Fischer-Tropsch Slurry Bubble Column Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 45, 8, 2317-2324, 1990.

VASCO DE TOLEDO, E. C., MACIEL FILHO, R., Dynamics Analysis and Control of Three-Phase Slurry Catalytic Reactor. ENPROMER, Argentina, 2001.

VASCO DE TOLEDO, E. C., MACIEL FILHO, R., Development of a Dynamic Model for a Three-Phase Catalytic Slurry Reactor with Change of Phase of the Reacting Medium and the Cooling Fluid, *17th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, ISCRE 17, Agosto 25-28, Hong Kong, China, 2002 a.*

VASCO DE TOLEDO, E. C., MACIEL FILHO, R., Modelagem Dinâmica de um Reator de Lama Catalítico Trifásico com Mudança de Fase do Meio Reacional, *XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ2002, Agosto 25-28, Natal,RN, Brasil, 2002 b.*

VASCO DE TOLEDO, E. C., MACIEL FILHO, R., Modelling of a Phenol Hydrogenation Multiphase Reactor, *ICheaP-6 -The Sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering*, Junho 08-11, Pisa, Itália, 2003.

VASCO DE TOLEDO, E. C., SANTANA, P. L., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., Dynamic Modelling of a Three-Phase Catalytic Slurry Reactor, *5th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering, Part of the 6th World Congress of Chemical Engineering*, Setembro 23-27, Melbourne, Australia, 2001.

VASCO DE TOLEDO, E. C., MARIANO, A. P., FRANCISCO DA SILVA, J. M., MACIEL FILHO, R., A detailed deterministic model for three-phase slurry reactors: evaporation of the reagents and refrigerant fluid. *CHISA 2002 - 15th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Agosto 25-29, Praga, República Checa, 2002.

VASCO DE TOLEDO, E. C., MATTEDI, A., MARIANO, A. P., MACIEL FILHO, R., Advanced control of three-phase slurry catalytic reactor. *GLS6 - 6th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering*, Agosto 17-20, Vancouver, Canada, 2003.

VILLADSEN, J., MICHELSEN, M.L., *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*, Prentice-Hall, New Jersey, 1978.

VILLADSEN, J., MICHELSEN, M. L., *Numerical Methods in Reaction Engineering, Chemical Reaction and Reactor Engineering*, ed. Carberry and Varma – Marcel Dekker, New York, 1-62, 1987.

VILLADSEN, J., STEWART, W. E., Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 22, 1483-1501, 1967.

WALAS, S. M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, ButterWorth Publishers, Borton, 1985.

WARNA, J., Simulation and Parameter Estimation in Heterogeneous Two and Three Phase Reactor Modeling, *Abo Akadem, Turku-Abo*, 1994.

Apêndice A

Aspectos Termodinâmicos

Este apêndice tem como objetivo retratar os aspectos termodinâmicos empregados no desenvolvimento das rotinas de cálculo utilizadas na avaliação do efeito de mudança de fase do meio reacional no modelo do reator trifásico. Aqui são exibidos os procedimentos para os cálculos Bolha, Orvalho e *Flash*, e também o equacionamento dos modelos termodinâmicos; UNIQUAC e NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade e a Equação do Virial para o cálculo dos coeficientes de fugacidade, que tratam, respectivamente, da não idealidade da fase líquida e vapor, segundo descrito em Aznar, 2001. Este apêndice também contém os parâmetros termodinâmicos do sistema *o*-cresol/2-metil-ciclohexanol. Para informações mais detalhadas consultar Aznar (2001), Smith et al. (1996), Walas (1985) e King (1980).

A.1 - O problema geral do equilíbrio líquido-vapor

A base termodinâmica para a solução do problema do equilíbrio líquido-vapor é dada por um critério de equilíbrio, baseado na igualdade dos potenciais químicos através das fases em equilíbrio:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{A.1})$$

o mesmo critério pode ser expresso em termos das fugacidades:

$$f_i^L = f_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{A.2})$$

A fugacidade da fase líquida é função da temperatura T , da pressão P e das $N-1$ frações molares independentes na fase líquida x_i ; da mesma maneira, a fugacidade da fase vapor é função da temperatura T , da pressão P , e das $N-1$ frações molares independentes na fase vapor y_i . Então, de acordo com a regra das fases, as $2N$ variáveis estão relacionadas pelas N equações representadas por (A.2). Portanto, N variáveis devem ser especificadas na formulação de um problema de equilíbrio líquido-vapor, para poder calcular as outras N variáveis usando as N relações disponíveis. Normalmente, as N variáveis são especificadas fixando T ou P e as composições da fase líquida ou vapor. Por isto, a maior parte dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor cai em uma das seguintes categorias:

- a) Dados P e x_i , calcular T e y_i .
- b) Dados T e x_i , calcular P e y_i .
- c) Dados P e y_i , calcular T e x_i .
- d) Dados T e y_i , calcular P e x_i .

Os primeiros dois casos são chamados de cálculos de *ponto de bolha*, enquanto os dois últimos são chamados de cálculos de *ponto de orvalho*. Embora os detalhes dos procedimentos de cálculo sejam diferentes, todos eles partem da mesma formulação matemática.

A.2 - A abordagem "gamma-phi"

O procedimento normal é representar as fugacidades da fase líquida usando o coeficiente de atividade (*gamma*) e uma fugacidade de referência (*phi*):

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (\text{A.3})$$

e as fugacidades da fase vapor usando o coeficiente de fugacidade:

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (\text{A.4})$$

Existem algumas simplificações no coeficiente de atividade e na fugacidade de referência:

- a) os coeficientes de atividade são independentes da pressão.
 b) o volume molar da fase líquida é independente da pressão e é igual ao volume do líquido saturado V^{sat} . Daqui aparece a correção de Poynting.

$$POY_i = \exp \left[\frac{v_i^{sat}}{RT} (P - P_i^{sat}) \right] \quad (A.5)$$

e a fugacidade de referência pode ser expressa como:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (A.6)$$

Com estas substituições, o critério de equilíbrio (A.2) pode ser re-escrito como:

$$y_i \phi_i^V P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (A.7)$$

Nesta abordagem, uma equação de estado, através do coeficiente de fugacidade, é usada para predizer o comportamento e as não idealidades da fase vapor, enquanto um modelo de energia livre de Gibbs em excesso, através do coeficiente de atividade, é usado para predizer o comportamento e as não idealidades da fase líquida. Esta é uma abordagem tradicional, que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas, e é adequada para sistemas a pressões baixas ou moderadas, embora não seja aplicável a sistemas a pressões altas. Esta limitação deve-se aos modelos de energia livre de Gibbs em excesso, que são determinados a baixas pressões.

Se algumas suposições são introduzidas, o cálculo pode ficar muito mais simples. Por exemplo, se estamos trabalhando a pressões baixas ou moderadas, perto da pressão atmosférica, a fase vapor pode ser admitida como ideal, fazendo todos os ϕ_i e ϕ_i^{sat} iguais à unidade para todos os componentes. Com esta hipótese, o critério de equilíbrio (A.7) vira:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} POY_i \quad (A.8)$$

Esta suposição normalmente introduz um erro muito pequeno, já que, para um dado componente, ϕ_i e ϕ_i^{sat} diferem significativamente menos um do outro do que diferem da unidade. Em virtude de ϕ_i e ϕ_i^{sat} estarem em lados opostos de (A.7), a respectiva influência tende a cancelar-se, pois eles têm quase o mesmo valor, exatamente como ocorreria se fossem ambos iguais à unidade.

Outra suposição possível é considerar a fase líquida como ideal, fazendo os γ_i e a correção de Poynting iguais à unidade, com o que (A.8) se transforma na lei de Raoult:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (\text{A.9})$$

No entanto, esta hipótese é considerada como bastante forte, já que a maior parte das misturas não exhibe este tipo de comportamento.

A.3 - Cálculos de Equilíbrio

O cálculo dos pontos de bolha e de orvalho deve ser feito de maneira iterativa, em virtude da complicada dependência funcional implícita na equação (A.7).

A.3.1 - Cálculos de bolha

Na abordagem "gamma-phi", onde a equação-chave é (A.7), consideremos separadamente as quantidades termodinâmicas que aparecem nela. O coeficiente de fugacidade na fase vapor ϕ_i^V (*phi*) é calculado usando uma equação de estado previamente escolhida, aplicável à fase vapor na faixa de condições necessária. O coeficiente de fugacidade do componente *i* puro como vapor saturado ϕ_i^{sat} é calculado pelas mesmas expressões, nas condições de saturação. A pressão de saturação P_i^{sat} é apenas função da temperatura, e pode ser calculada por expressões do tipo Antoine ou Wagner, com constantes empíricas previamente conhecidas, ou determinada a partir de medições experimentais. A correção de Poynting também é uma quantidade que depende apenas da temperatura, onde o volume do líquido saturado pode ser calculado por expressões do tipo Spencer-Danner-Rackett, que dependem apenas da temperatura e da natureza química da molécula. Por outro lado, em virtude de serem, por hipótese, independentes da pressão, os coeficientes de atividade (*gamma*) são funções da temperatura e da composição da fase líquida, podendo ser calculados por diferentes modelos. Conhecidas todas essas informações, é possível estabelecer uma rotina para a resolução simultânea do sistema de *N* equações representado por (A.2), para cada classe de problema de equilíbrio. Consideremos o cálculo de *T* e *y_i* dados *P* e *x_i*, o caso chamado BOLHA T, descrito no fluxograma da Figura A.1.

Inicia-se com os valores conhecidos de P e $x_1, x_2, \dots, x_n$ (fazendo $\sum x_i = 1$) e as constantes necessárias para o cálculo das funções termodinâmicas como pressão de vapor, volume do líquido saturado, correção de Poynting, parâmetros da equação de estado e parâmetros do modelo de coeficiente de atividade. A temperatura é desconhecida, sendo um dos objetivos do cálculo; no entanto, nada pode-se fazer sem um valor de temperatura, já que todas as quantidades são dependentes dela. Portanto, inicia-se também com uma estimativa "razoável" da temperatura do sistema. Os coeficientes de fugacidade dependem da composição da fase vapor, também desconhecida; por isso, a primeira estimativa é fazer todos os valores de $\phi_i = 1$.

A primeira etapa é calcular os valores de pressão de vapor (com um modelo tipo Antoine ou Wagner), os coeficientes de fugacidade no ponto de saturação (com a equação de estado escolhida), e os coeficientes de atividade (com o modelo de g^E escolhido). Com todas essas quantidades, pode-se agora calcular a composição da fase vapor y_i , usando o critério de equilíbrio (A.7). Cada y_i é determinado por um cálculo independente, de modo que a condição $\sum y_i = 1$ não foi imposta. No final do cálculo, os valores devem satisfazer esta condição, mas é muito pouco provável que as primeiras estimativas estejam de acordo. Por isso, calcula-se agora o valor de $\sum y_i$. Dispõe-se agora de um conjunto de y_i , de onde os coeficientes de fugacidade da fase vapor ϕ_i podem ser calculados, a partir da equação de estado. Antes disso, porém, os valores de y_i são normalizados, fazendo:

$$y_i = \frac{y_i}{\sum_i y_i} \quad (\text{A.10})$$

Deste modo, a condição $\sum y_i = 1$ será satisfeita. Uma vez calculado o primeiro conjunto de ϕ_i o ciclo interno da Figura A.1 é completado calculando um novo conjunto de y_i . Já que a temperatura não mudou, os valores de P_i^{sat} , γ_i e ϕ_i^{sat} permanecem constantes.

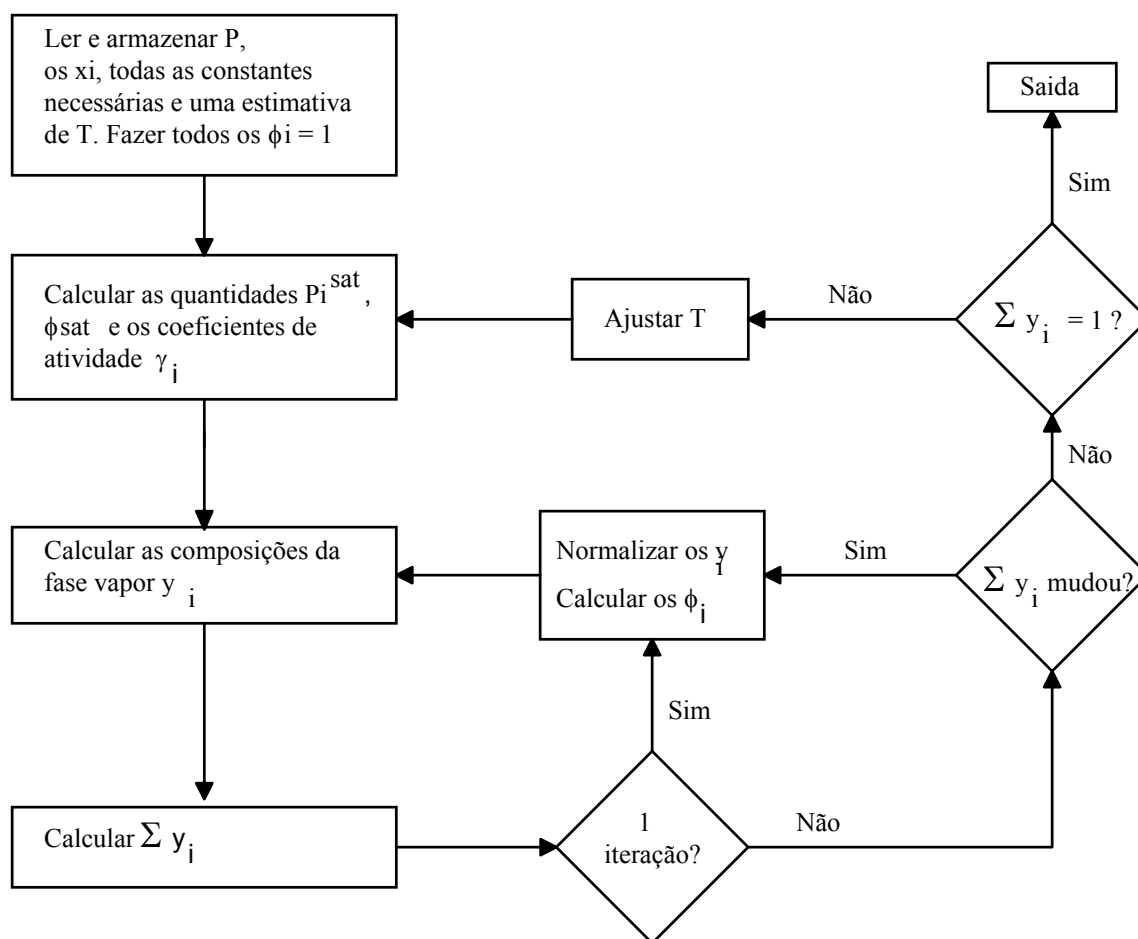


Figura A.1. Fluxograma BOLHA T (Fonte: Aznar, 2001)

Novamente a soma $\sum y_i$ é calculada, e o novo valor é comparado com o da iteração anterior. Caso tenha havido uma mudança, os ϕ_i são recalculados e começa outra iteração. O processo se repete até que a modificação na soma $\sum y_i$ de uma iteração para a seguinte seja menor que uma tolerância previamente estabelecida. Quando esta condição é satisfeita, a etapa seguinte é verificar se $\sum y_i$ é igual à unidade; se for, o cálculo está terminado: os valores de y_i são os valores de equilíbrio na fase vapor, e a temperatura admitida inicialmente é a temperatura de equilíbrio.

Quando $\sum y_i$ não for igual à unidade, o valor admitido de T deve ser ajustado de acordo a algum esquema razoável, considerando que, se $\sum y_i > 1$, a temperatura admitida é muito alta, e, se $\sum y_i < 1$, a temperatura admitida é muito baixa. Prausnitz et al. (1986)

propõem o uso de uma função Newton-Raphson para determinar o novo valor de T , aproveitando o critério de equilíbrio. Pode-se escrever:

$$x_i = \frac{y_i \phi_i^V P}{\gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} P O Y_i} \quad (\text{A.11})$$

onde todas as quantidades são dependentes da temperatura. Como a condição $\sum x_i = 1$ deve ser cumprida, então:

$$\sum_i \frac{y_i \phi_i^V P}{\gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} P O Y_i} = 1 \quad (\text{A.12})$$

ou

$$1 - \sum_i \frac{y_i \phi_i^V P}{\gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} P O Y_i} = 0 \quad (\text{A.13})$$

o que equivale a dizer $F(T) = 0$, uma função da temperatura. Procura-se a raiz desta função com um procedimento tipo Newton-Raphson, e encontra-se assim a nova temperatura. Todo o processo iterativo é reiniciado com esta nova temperatura, mantendo os valores dos coeficientes de fugacidade já calculados como uma nova estimativa. O processo todo se repete até que $\sum y_i$ difira da unidade por uma tolerância previamente estabelecida.

Se algumas suposições são introduzidas, e ao invés de se utilizar a equação A.7 empregar a equação A.8, o cálculo pode ficar muito mais simples e o esquema iterativo fica consideravelmente simplificado. O ciclo interno da Figura A.1 é eliminado, e o cálculo passa diretamente da soma $\sum y_i$ para a comparação da mesma com a unidade e o ajuste da temperatura.

A.3.2 - Cálculos de orvalho

O cálculo de T e x_i , dados P e y_i é conhecido como ORVALHO T. O procedimento de cálculo é muito semelhante ao do BOLHA T apresentado na Figura A.1. Apenas algumas mudanças devem ser feitas: no caso do orvalho pretende-se encontrar os x_i , assim na equação A.7 deve-se isolar o x_i ao invés do y_i . Também, no ciclo interno do

algoritmo da Figura A.1, deve-se substituir o cálculo dos ϕ_i pelos γ_i . Simplificadamente, na Figura A.1 substituir y_i por x_i e ϕ_i por γ_i .

A.3.3 - Cálculo *flash*

Um outro tipo de problema em equilíbrio líquido-vapor é o chamado *flash* ou vaporização instantânea. Um *flash* é uma destilação num estágio simples onde uma corrente de alimentação é parcialmente vaporizada para produzir uma fase vapor mais rica nos componentes voláteis.

Um esquema de *flash* aparece na Figura A.2, onde uma alimentação líquida é aquecida sob pressão e as fases são separadas num tanque. Consideremos F moles da mistura de alimentação, com uma composição global z_i , sendo introduzida num separador onde são formadas L moles de líquido e V moles de vapor a alguma condição especificada de pressão e temperatura T e P . As composições dessas fases são x_i e y_i , respectivamente.

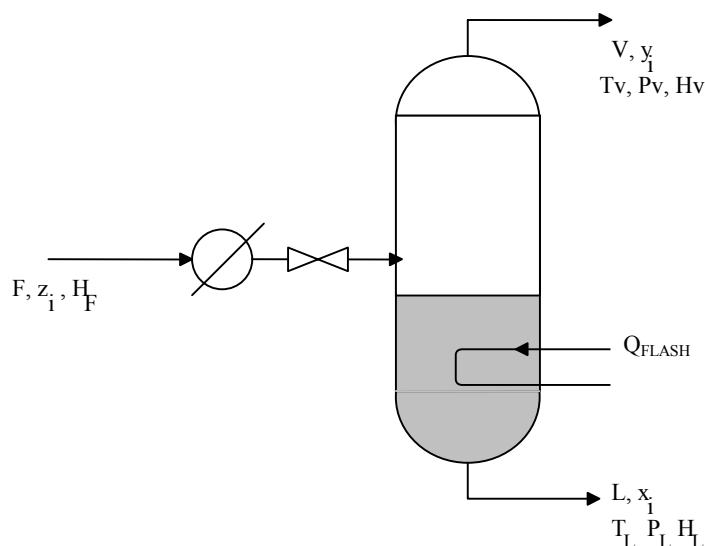


Figura A.2. *Flash* isentálpico (adiabático se $Q = 0$) (Fonte: Aznar, 2001)

Sem perda de generalidade, podemos fazer $F = 1$; deste modo, L é a fração molar de líquido e V é a fração molar de vapor formados no separador. Então, o balanço global é:

$$L + V = I \quad (\text{A.14})$$

e o balanço por componente é:

$$z_i = Lx_i + Vy_i \quad (\text{A.15})$$

onde, por definição, os y_i estão relacionados aos x_i através de:

$$y_i \equiv K_i x_i \quad (\text{A.16})$$

As equações (A.14)-(A.16) podem ser combinadas e resolvidas para fornecer expressões para x_i e para y_i :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)V} \quad (\text{A.17})$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + (K_i - 1)V} \quad (\text{A.18})$$

O objetivo do cálculo *flash* é obter o valor de V para os quais $\sum x_i = 1$ e $\sum y_i = 1$. Então, as equações (A.17) e (A.18) podem ser somadas sobre todos os componentes, obtendo-se as seguintes funções objetivo:

$$F_1(V) \equiv \sum_{i=1} \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)V} - 1 = 0 \quad (\text{A.19})$$

$$F_2(V) \equiv \sum_{i=1} \frac{K_i z_i}{1 + (K_i - 1)V} - 1 = 0 \quad (\text{A.20})$$

Subtraindo-se (A.19) de (A.20) tem-se:

$$F(V) \equiv \sum \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)V} - 1 = 0 \quad (\text{A.21})$$

Para a resolução dessa função, procura-se, iterativamente, um valor de V , compreendido entre 0 e 1, tal que $F(V) \cong 0$. Encontrando-se este valor de V , as composições podem ser obtidas através das expressões (A.17) e (A.18). Para atualização do valor de V , utiliza-se o método de Newton-Raphson:

$$V_{k+1} = V_k - \frac{F(V_k)}{F'(V_k)} \quad (\text{A.22})$$

onde a derivada da função é dada por:

$$F'(V) = \sum_{i=1} \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[1 + V(K_i - 1)]^2} \quad (\text{A.23})$$

Existem dois casos possíveis no cálculo do *flash*: quando os K_i são independentes da composição, e quando são dependentes da mesma. No primeiro caso, as fases são consideradas ideais, assim o cálculo é extremamente simples, pois os valores de K_i são conhecidos previamente, já que são apenas função da temperatura e da pressão, e podem ser obtidos, por exemplo, dos diagramas de DePriester.

O segundo caso envolve um esquema iterativo mais complicado, que pode ser implementado usando o algoritmo mostrado na Figura A.3. Para cada V convergido, novos conjuntos de x_i , y_i e K_i são calculados. Os valores de x_i e y_i são normalizados para garantir as duas restrições $\sum x_i = 1$ e $\sum y_i = 1$.

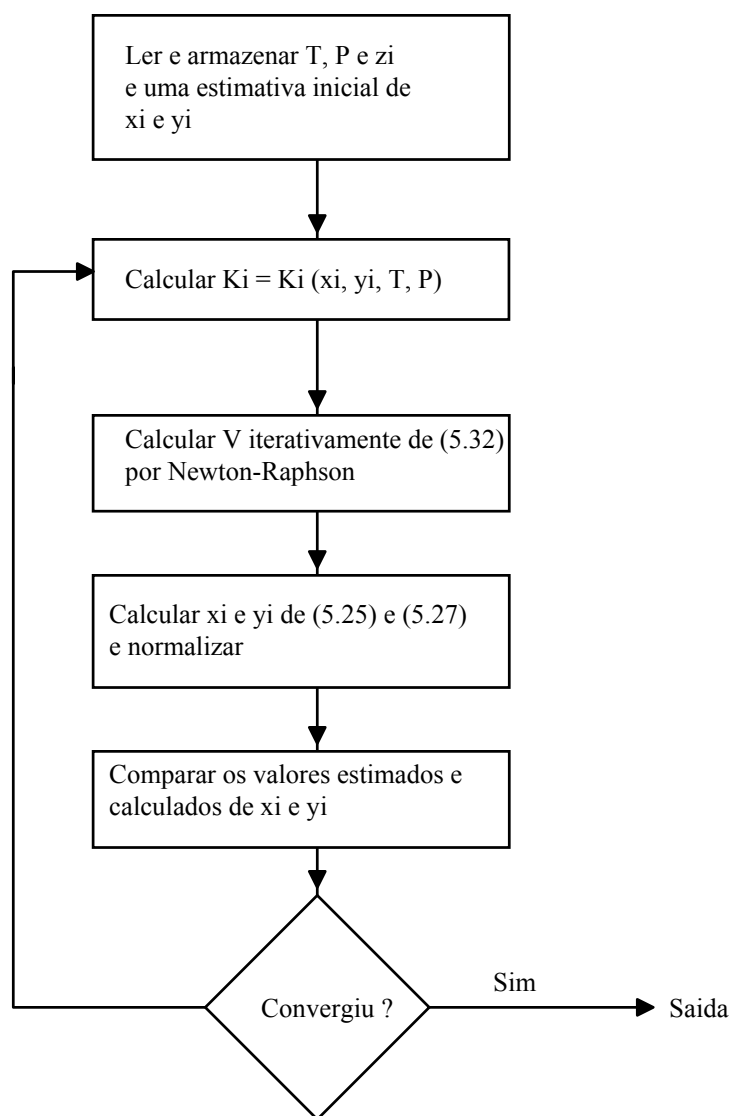


Figura A.3. *Flash* isotérmico por Rachford-Rice (K_i dependente da composição)

(Fonte: Aznar, 2001)

A equação para o balanço de entalpia, de onde se obtém Q_{FLASH} , que é adicionado ao balanço de energia do reator é dada por:

$$H_F + Q_{FLASH} = H_L L + H_V V \quad (A.24)$$

A.4 - Modelos Termodinâmicos

a) Modelos de Atividade

Neste tópico são apresentados os modelos de atividade empregados nos cálculos bolha, orvalho e *flash*. Modelos de atividade visam tratar a não idealidade da fase líquida e através deles obtém-se o parâmetro γ_i (coeficiente de atividade da substância i) utilizado no cálculo do equilíbrio de fases, equação (A.7).

Aqui são apresentados dois modelos: NRTL e UNIQUAC, pois foram estes os incorporados ao modelo do reator.

NRTL

O modelo NRTL (non-random, two-liquid) foi desenvolvido por Renon e Prausnitz e os coeficientes de atividade podem ser expressos como:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (\text{A.25})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{A.26})$$

onde:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad , \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad , \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$$

Para sistemas ideais ou moderadamente ideais, NRTL não oferece muita vantagem sobre outros modelos como o de Van Laar ou de Margules-três sufixos, mas, para sistemas fortemente não ideais, esta equação pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os três parâmetros. NRTL também pode ser facilmente estendido para misturas multicomponentes.

UNIQUAC:

Já que os dados experimentais geralmente não são suficientemente precisos para garantir um bom resultado na estimação dos três parâmetros de NRTL, alguns intentos têm sido feitos para desenvolver uma equação de dois parâmetros. Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram uma equação que, de alguma maneira, é uma extensão da teoria quase-química de Guggenheim para moléculas não-randômicas a misturas contendo componentes de diferente tamanho. Esta extensão foi chamada de Teoria Quase-Química Universal, ou, pelas siglas em inglês, UNIQUAC. A equação UNIQUAC consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatorial depende apenas da composição e do tamanho e forma das moléculas, pelo que necessita apenas de dados do componente puro; no entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis. A equação tem a forma:

Os coeficientes de atividade vêm dados por:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + \Phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) + \theta'_2 q'_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} \right) \quad (\text{A.27})$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} + \Phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) + \theta'_1 q'_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \right) \quad (\text{A.28})$$

onde:

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad , \quad l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

onde o número de coordenação z é igual a 10. As frações de segmentos, Φ_i^* , e as frações de área, θ_i e θ'_i estão dadas por:

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad , \quad \Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad , \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad , \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2}$$

Os parâmetros r , q e q' são constantes da estrutura molecular dos componentes puros, e dependem do tamanho da molécula e da área superficial externa da mesma. Na formulação original do método, $q = q'$. Para água, valores de q' foram ajustados empiricamente, enquanto que para álcoois, foi determinado que a superfície de interação q' é menor que a superfície geométrica externa. Para outros fluidos, geralmente considera-se $q = q'$.

Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis τ_{12} e τ_{21} , que, pela sua vez, estão dados por:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right)$$

onde Δu_{12} e Δu_{21} são as energias características de interação, que são fracamente dependentes da temperatura.

UNIQUAC é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não-eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas de miscibilidade parcial. Parâmetros para UNIQUAC aparecem reportados para uma grande quantidade de sistemas em DECHEMA Chemistry Data Series.

b) Modelo de fugacidade

Neste tópico é apresentado o modelo de fugacidade empregado nos cálculos bolha, orvalho e *flash*. Modelos de fugacidade visam tratar a não idealidade da fase vapor e através deles obtém-se o parâmetro ϕ_i (coeficiente de fugacidade da substância i) utilizado no cálculo do equilíbrio de fases, equação (A.7). Aqui é apresentado o modelo Virial.

A partir da Equação do Virial pode-se deduzir as seguintes equações para o cálculo dos coeficientes de fugacidade (Smith et al., 1996):

$$\phi_1 = \exp\left(\frac{B_{11}(P - P_1^{sat}) + P y_2^2 \Delta_{12}}{RT}\right) \quad (\text{A.29})$$

$$\phi_2 = \exp\left(\frac{B_{22}(P - P_2^{sat}) + P y_1^2 \Delta_{12}}{RT}\right) \quad (\text{A.30})$$

onde $\Delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22}$

Existe uma série de técnicas para estimar valores do segundo coeficiente virial (B). A maior parte delas está baseada na integração de uma expressão teórica que relacione a energia intermolecular à distância que separa as moléculas. No entanto, a determinação das energias intermoleculares ainda está longe de ser uma tarefa simples. Portanto, uma forma mais comum de estimar o segundo coeficiente do virial é através da lei dos estados correspondentes. Para moléculas não polares, a expressão é:

$$\frac{BP_C}{RT_C} = B^{(0)} + \omega B^{(1)}$$

com $B^{(0)}$ e $B^{(1)}$ sendo função apenas da temperatura:

$$B^{(0)} = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}$$

$$B^{(1)} = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$$

para moléculas polares, Tsonopoulos (1974) adicionou um termo:

$$B^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8}$$

Tsonopoulos correlacionou os valores de a e b para várias classes de compostos.

As propriedades de mistura para uma mistura binária são calculadas da seguinte maneira, onde os índices i e j referem-se aos compostos da mistura:

$$\text{Temperatura crítica: } T_{c_{ij}} = \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}}$$

$$\text{Pressão crítica: } P_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_{ij}} R T_{c_{ij}}}{V_{c_{ij}}}$$

$$\text{Volume crítico: } V_{c_{ij}} = \left(\frac{V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$\text{Fator de compressibilidade: } Z_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_i} + Z_{c_j}}{2}$$

$$\text{Fator acêntrico: } \omega_{c_{ij}} = \frac{\omega_{c_i} + \omega_{c_j}}{2}$$

A.4.1 - Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros das equações dos modelos para o sistema de estudo dessa tese, *o*-cresol (1) e 2-metil-ciclohexanol (2), foram obtidos através do banco de dados do simulador *HYSYS* da *AEA Technology*, e são apresentados a seguir:

a) Parâmetros UNIQUAC

$$r_1 = 4,28660$$

$$\Delta U_{12} = 89,402$$

$$r_2 = 6,43571$$

$$\Delta U_{21} = -370,074$$

$$q_1 = 3,24790$$

$$R = 1,98721 \text{ cal/mol K}$$

$$q_2 = 5,4061$$

b) Parâmetros NRTL

$$b_{12} = -1767,790$$

$$R = 1,98721 \text{ cal/mol K}$$

$$b_{21} = 2973,859$$

$$\alpha = 0,300$$

c) Parâmetros Virial

componentes	Tc (K)	Vc (m ³ /kmol)	Zc	ω	Pc (kPa)
1	697,60	0,2820	0,2436	0,43299	5010,0
2	612,00	0,4140	0,3067	0,67873	3770,0

$$R = 83,14 \text{ cm}^3 \text{ bar / mol K}$$

d) Equação de Antoine

$$\ln P = A + B/(T+C) + D \ln T + E T^F \quad P \text{ (Pa)} \text{ e } T \text{ (K)}$$

componentes	A	B	C	D	E	F	T _{min} (K)	T _{max} (K)
1	134,25	-11996,1	0	-17,191	$8,250 \cdot 10^{-6}$	2,00	392,00	697,60
2	57,17	-7846,8	0	-5,705	$8,120 \cdot 10^{-18}$	6,00	280,15	612,00

Apêndice B

Propriedades Físico - Químicas e Correlações

Este apêndice tem como objetivo fazer uma exposição do banco de correlações que reúne várias correlações extraídas da literatura para o cálculo das propriedades físicas e químicas e coeficientes de transferência de calor e massa necessários aos propósitos da modelagem do reator trifásico.

B.1 - Propriedades físico-químicas

Para o cálculo das propriedades físicas e químicas dos componentes puros (hidrogênio, *o*-cresol, 2-metil-ciclohexanol e da água, fluido refrigerante), foi utilizado o banco de dados do simulador *HYSYS*. Este simulador forneceu estas propriedades na forma de polinômios, os quais são muito práticos na elaboração dos programas computacionais.

As propriedades avaliadas tanto para a fase gasosa como líquida são:

- capacidade calorífica, C_p ;
- calor de formação, ΔH_f° ;
- calor latente, $H\lambda$;
- condutividade térmica, λ ;
- densidade, ρ ;
- entalpia, H ;
- peso molecular, PM ;
- pressão de saturação, P^{sat} ;
- tensão superficial, σ ;
- viscosidade, μ .

De posse dos valores das propriedades físico-químicas dos componentes puros fez-se uso de regras de mistura para avaliar as propriedades da fase gasosa, líquida e da suspensão (líquida+sólida). A seguir são apresentadas as equações para cada fase (Reid et al., 1987; Perry e Chilton, 1973).

Fase Gasosa

Peso Molecular da Mistura

O peso molecular da mistura é dado por:

$$PM_g = \sum_{i=1}^n y_i PM_i \quad (B.1)$$

onde:

PM_g = peso molecular da fase gasosa, kg/kmol;

PM_i = peso molecular da substância i, kg/kmol;

y_i = fração molar da substância i.

Viscosidade da Mistura

Para o cálculo da viscosidade de mistura utilizou-se o método interpolativo de Wilke:

$$\mu_g = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (B.2)$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(PM_j / PM_i \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{PM_i}{PM_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (B.3)$$

$$\phi_{ji} = \phi_{ij} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \left(\frac{PM_i}{PM_j} \right) \quad (B.4)$$

$$\mu_i = f(T) \quad (B.5)$$

onde:

μ_g = viscosidade dinâmica da fase gasosa, kg/(m.h);

μ_i = viscosidade dinâmica da substância i, kg/(m.h);

PM_i = peso molecular da substância i, kg/kmol;

y_i = fração molar da substância i.

Condutividade Térmica da Mistura

Para o cálculo da condutividade térmica de mistura utilizou-se do método interpolativo de Wassiljewa, parecido na forma com o método de Wilke:

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (\text{B.6})$$

$$A_{ij} = \frac{\left[I + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(PM_j / PM_i \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(I + \frac{PM_i}{PM_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (\text{B.7})$$

$$A_{ji} = A_{ij} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \left(\frac{PM_i}{PM_j} \right) \quad (\text{B.8})$$

$$\lambda_i = f(T) \quad (\text{B.9})$$

onde:

λ_g = viscosidade dinâmica da fase gasosa, kg/(m.h);

λ_i = viscosidade dinâmica da substância i, kg/(m.h);

PM_i = peso molecular da substância i, kg/kmol;

y_i = fração molar da substância i.

Capacidade Calorífica da Mistura

A capacidade calorífica molar da mistura é dada por:

$$Cp_g = \sum_{i=1}^n y_i Cp_i \quad (\text{B.10})$$

$$Cp_i = f(T) \quad (\text{B.11})$$

onde:

Cp_g = capacidade calorífica molar da fase gasosa, kcal/(kmol.K);

Cp_i = capacidade calorífica molar da substância i, kcal/(kmol.K);

y_i = fração molar da substância i.

Densidade da Mistura

Utilizando a hipótese de gás ideal:

$$PV_g = n_{total} R T = \frac{m_{total}}{PM_g} R T \quad (\text{B.12})$$

Portanto:

$$\rho_g = \frac{m_{total}}{V_g} = \frac{P_{média} PM_g}{R T} \quad (\text{B.13})$$

onde:

ρ_g = massa específica da fase gasosa, kg/m³;

m_{total} = massa total do gás, kg;

n_{total} = número total de moles do gás, kmol;

PM_g = peso molecular da fase gasosa, kg/kmol;

P = pressão total da fase gasosa, atm;

R = constante universal dos gases, (atm.m³)/(kmol.K);

T = temperatura da fase gasosa, K;

V_g = volume de gás, m³.

Fase Líquida

Para a predição das propriedades físicas da mistura líquida foram utilizadas médias ponderadas.

Peso Molecular da Mistura

O peso molecular da mistura é dado por:

$$PM_l = \sum_{i=1}^n x_i PM_i \quad (\text{B.14})$$

onde:

PM_l = peso molecular da fase líquida, kg/kmol;

PM_i = peso molecular da substância i, kg/kmol;

x_i = fração molar da substância i.

Viscosidade da Mistura

Para o cálculo da viscosidade de mistura utilizou-se a seguinte equação:

$$\mu_l = \left(\sum_{i=1}^n x_i \mu_i^{1/3} \right)^3 \quad (\text{B.15})$$

$$\mu_i = f(T) \quad (\text{B.16})$$

onde:

μ_l = viscosidade dinâmica da fase líquida, kg/(m.h);

μ_i = viscosidade dinâmica da substância i, kg/(m.h);

PM_i = peso molecular da substância i, kg/kmol;

x_i = fração molar da substância i.

Condutividade Térmica da Mistura

Para o cálculo da condutividade térmica de mistura utilizou-se:

$$\lambda_l = \sum_{i=1}^n w_i \lambda_i \quad (\text{B.17})$$

$$\lambda_i = f(T) \quad (\text{B.18})$$

onde:

λ_l = condutividade térmica da fase líquida, kg/(m.h);

λ_i = condutividade térmica da substância i, kg/(m.h);

PM_i = peso molecular da substância i, kg/kmol;

w_i = fração mássica da substância i.

Capacidade Calorífica da Mistura

A capacidade calorífica molar da mistura é dada por:

$$Cp_l = \sum_{i=1}^n x_i Cp_i \quad (\text{B.19})$$

$$Cp_i = f(T) \quad (\text{B.20})$$

onde:

Cp_l = capacidade calorífica molar da fase líquida, kcal/(kmol.K);

Cp_i = capacidade calorífica molar da substância i, kcal/(kmol.K);

x_i = fração molar da substância i.

Densidade da Mistura

Utilizou-se a seguinte expressão:

$$\frac{1}{\rho_l} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i} \quad (\text{B.21})$$

onde:

ρ_l = massa específica da fase líquida, kg/m³;

ρ_i = massa específica dos componentes da mistura líquida, kg/m³;

Difusividade Molecular

O cálculo da difusividade de um soluto num solvente é dado pela correlação de Wilke-Chang:

$$D_{Al} = 7,4 \cdot 10^{-8} T \frac{(\phi PM_l)^{0.5}}{\mu V_A^{0.6}} \quad (B.22)$$

onde:

D_{Al} = difusividade molecular do soluto (cm²/s);

T = temperatura absoluta (K);

ϕ = parâmetro de associação do solvente (unitário para o caso de solventes não associados);

PM_l = peso molecular do solvente (g/mol);

V_A = volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição (cm³/mol);

μ_A = viscosidade do solvente (cP);

A difusividade de um soluto numa mistura de líquidos é dada pela equação de Leffer-Cullinam:

$$D_{Am} \mu_m = (D_{A1} \mu_1)^{x_1} (D_{A2} \mu_2)^{x_2} \quad (B.23)$$

onde:

D_{Am} = difusividade de A na mistura;

μ_m = viscosidade da mistura;

D_{A1} = difusividade de A no componente 1;

D_{A2} = difusividade de A no componente 2;

μ_1 = viscosidade do componente 1;

μ_2 = viscosidade do componente 2;

x_1 = fração molar do componente 1;

x_2 = fração molar do componente 2;

Tensão superficial da Mistura

A tensão superficial da mistura é dada por:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n x_i \sigma_i \quad (\text{B.24})$$

onde:

σ = tensão superficial da mistura, dina/cm;

σ_i = tensão superficial da substância i, dina/cm;

x_i = fração molar da substância i.

Propriedades de Suspensões

Devido à presença do catalisador a mistura reacional forma uma suspensão, sendo necessário, portanto, a predição das propriedades físicas desta, a partir das propriedades da mistura líquida e da fração de sólidos presentes na suspensão, Santana (1995).

Utilizam-se as seguintes correlações:

Densidade

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

$$\rho_{ss} = \phi_v \rho_s + (1 - \phi_v) \rho_l \quad (\text{B.25})$$

onde:

ρ_{ss} = densidade da suspensão líquido-sólido;

ρ_s = densidade do sólido;

ρ_l = densidade do líquido;

ϕ_v = fração volumétrica de sólido na suspensão;

Viscosidade

A viscosidade de suspensões sólido-líquido pode ser estimada a partir da fração de volume de sólidos (relacionada à porosidade) através da seguinte relação:

$$\mu_{ss} = \mu_l \left(\frac{1 + 0.5\phi_v}{(1 - \phi_v)^4} \right) \quad (\text{B.26})$$

onde:

μ_{ss} = viscosidade da suspensão líquido-sólido;

μ_l = viscosidade do líquido;

ϕ_v = fração volumétrica de sólido na suspensão;

Capacidade Calorífica

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

$$C_{pss} = \phi_m C_{ps} + (1 - \phi_m) C_{pl} \quad (\text{B.27})$$

onde:

C_{ss} = capacidade calorífica da suspensão líquido-sólido;

C_{ps} = capacidade calorífica do sólido;

C_{pl} = capacidade calorífica do líquido;

ϕ_m = fração mássica de sólidos na suspensão;

Condutividade Térmica

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

$$\lambda_{ss} = \lambda_l \frac{2\lambda_l + \lambda_s - 2\phi_v(\lambda_l - \lambda_s)}{2\lambda_l + \lambda_s + \phi_v(\lambda_l - \lambda_s)} \quad (\text{B.28})$$

onde:

λ_{ss} = condutividade térmica da suspensão líquido-sólido;

λ_l = condutividade térmica do líquido;

λ_s = condutividade térmica do sólido;

ϕ_v = fração volumétrica de sólido na suspensão;

Nas equações acima, ϕ_m e ϕ_v , representam respectivamente, a fração mássica e volumétrica de sólidos na suspensão, as quais podem ser computadas pelas seguintes relações:

$$\phi_m = \frac{m_s}{m_l + m_s} \quad (\text{B.29})$$

$$\phi_v = \frac{\rho_l \phi_m}{\rho_s - \phi_m(\rho_s - \rho_l)} \quad (\text{B.30})$$

onde:

m_s = massa de sólido;

m_l = massa de líquido;

ϕ_m = fração mássica de sólidos na suspensão;

ρ_l = densidade do líquido;

ρ_s = densidade do sólido;

Carga ou Concentração de Catalisador

Um parâmetro de grande importância para a resolução do modelo matemático é a concentração de catalisador na suspensão, uma vez que a taxa de reação é expressa em função da massa de catalisador. A concentração de catalisador (kg-cat/m³-suspensão) é calculada pela seguinte relação direta:

$$w = C_{cat} = \phi_m \rho_{ss} \quad (B.31)$$

B.2 - Valores de Parâmetros Físico-Químicos

Peso Molecular

hidrogênio	<i>o</i> -cresol	2-metil-ciclohexanol	Água
2,016	108,10	114,2	18,02

Densidade líquida

$$\rho = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad [\text{kmol/m}^3] \quad T \text{ em K}$$

	A	B	C	D	E
<i>o</i> -cresol	-16,80	0,254	-8,78.10 ⁻⁴	1,29.10 ⁻⁶	-7,00.10 ⁻¹⁰
2-metil-ciclohexanol	-27,78	0,379	-1,44.10 ⁻³	2,35.10 ⁻⁶	-1,42.10 ⁻⁹
água	58,30	-5,38.10 ⁻³	-2,49.10 ⁻⁵	4,75.10 ⁻⁸	-6,51.10 ⁻¹¹

Viscosidade gasosa

$$\mu = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad [\text{cP}] \quad T \text{ em K}$$

	A	B	C	D	E
hidrogênio	$7,98.10^{-4}$	$2,97.10^{-5}$	$-1,43.10^{-8}$	$5,04.10^{-12}$	$-6,73.10^{-16}$
<i>o</i> -cresol	$-8,80.10^{-4}$	$2,69.10^{-5}$	$-7,48.10^{-9}$	$3,27.10^{-12}$	$-7,00.10^{-16}$
2-metil-ciclohexanol	$-1,37.10^{-3}$	$2,99.10^{-5}$	$-9,49.10^{-9}$	$3,28.10^{-12}$	$-5,43.10^{-16}$
água	$-2,62.10^{-3}$	$3,67.10^{-5}$	$1,11.10^{-8}$	$-1,07.10^{-11}$	$3,14.10^{-15}$

Viscosidade líquida

$$\mu = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad [\text{cP}] \quad T \text{ em K}$$

	A	B	C	D	E
hidrogênio	$7,98.10^{-4}$	$2,97.10^{-5}$	$-1,43.10^{-8}$	$5,04.10^{-12}$	$-6,73.10^{-16}$
<i>o</i> -cresol	-72,2	5921	9,51	$-4,99.10^{-17}$	2,00
2-metil-ciclohexanol	-7,18	5147	$8,68.10^{-13}$	-7,18	0
água	-238,8	9764	38,4	$-4,27.10^{-2}$	$1,40.10^{-16}$

Capacidade calorífica gasosa

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad [\text{kJ/kmol.K}] \quad T \text{ em K}$$

	A	B	C	D	E
hidrogênio	25,4	$2,00.10^{-2}$	$-3,83.10^{-5}$	$3,18.10^{-8}$	$-8,76.10^{-12}$
<i>o</i> -cresol	-12,3	0,584	$-4,03.10^{-4}$	$1,30.10^{-7}$	$-1,47.10^{-11}$
2-metil-ciclohexanol	-47,9	0,773	$-3,83.10^{-4}$	$4,29.10^{-8}$	$5,84.10^{-12}$
água	33,6	$-5,72.10^{-3}$	$2,32.10^{-5}$	$-1,18.10^{-8}$	$1,88.10^{-12}$

Capacidade calorífica líquida

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad [\text{kJ/kmol.K}] \quad T \text{ em K}$$

	A	B	C	D	E
hidrogênio	25,4	$2,00.10^{-2}$	$-3,83.10^{-5}$	$3,18.10^{-8}$	$-8,76.10^{-12}$
<i>o</i> -cresol	-185,2	3,15	$8,04.10^{-3}$	$7,25.10^{-6}$	$3,50.10^{-19}$
2-metil-ciclohexanol	121,9	0,437	$-2,31.10^{-14}$	$4,15.10^{-17}$	$-2,79.10^{-20}$
água	276,4	-2,09	$-8,12.10^{-3}$	$-1,41.10^{-5}$	$9,37.10^{-9}$

Condutividade térmica gasosa

$$\lambda = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad [\text{W/mK}] \quad T \text{ em K}$$

	A	B	C	D	E
hidrogênio	$5,26.10^{-3}$	$6,95.10^{-4}$	$-4,67.10^{-7}$	$2,84.10^{-10}$	$-6,79.10^{-14}$
<i>o</i> -cresol	$-2,91.10^{-3}$	$2,78.10^{-5}$	$7,45.10^{-8}$	$-4,20.10^{-11}$	$9,93.10^{-15}$
2-metil-ciclohexanol	$2,94.10^{-3}$	$-3,17.10^{-5}$	$2,52.10^{-7}$	$-1,77.10^{-10}$	$4,21.10^{-14}$
água	$9,77.10^{-3}$	$-8,72.10^{-6}$	$1,60.10^{-7}$	$-8,44.10^{-11}$	$2,08.10^{-14}$

Condutividade térmica líquida

$$\lambda = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad [\text{W/mK}] \quad T \text{ em K}$$

	A	B	C	D	E
hidrogênio	$5,26.10^{-3}$	$6,95.10^{-4}$	$-4,67.10^{-7}$	$2,84.10^{-10}$	$-6,79.10^{-14}$
<i>o</i> -cresol	0,192	$-1,30.10^{-4}$	$-2,60.10^{-18}$	$4,48.10^{-21}$	$-2,90.10^{-24}$
2-metil-ciclohexanol	0,218	$-2,58.10^{-4}$	$4,02.10^{-19}$	$-6,36.10^{-22}$	$3,71.10^{-25}$
água	-0,432	$5,73.10^{-3}$	$-8,08.10^{-6}$	$1,86.10^{-9}$	$-8,29.10^{-25}$

Tensão superficial

$$\ln \sigma = \ln A + \ln (1-x).(B+ Cx +Dx^2 + Ex^3)$$

T ≤ 32,14	A	B	C	D	E
	5,345	1,065	4,64.10 ⁻¹³	-4,45.10 ⁻¹³	1,71.10 ⁻¹³

Hidrogênio

$$\ln \sigma = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4$$

T > 32,14	A	B	C	D	E
	-15,69	112,1	-273,1	287,9	-113,8

$$x = T / 33,44 \quad \sigma \text{ em dina/cm e } T \text{ em K}$$

o-cresol

$$\ln \sigma = \ln A + \ln (1-x).(B+ Cx +Dx^2 + Ex^3)$$

T ≤ 696,5	A	B	C	D	E
	71,30	1,15	-5,60.10 ⁻¹³	6,79.10 ⁻¹³	-2,79.10 ⁻¹³

$$\ln \sigma = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4$$

T > 696,5	A	B	C	D	E
	-99,60	659,6	-1543	1566	-586,2

$$x = T / 697,6 \quad \sigma \text{ em dina/cm e } T \text{ em K}$$

		$\ln \sigma = \ln A + \ln (1-x).(B+ Cx +Dx^2 + Ex^3)$				
2-metil- cicloexanol	T ≤ 595,5	A	B	C	D	E
		70,54	1,11	1,82.10 ⁻¹³	-1,56.10 ⁻¹³	6,38.10 ⁻¹⁴
		$\ln \sigma = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4$				
	T > 595,5	A	B	C	D	E
		-23,80	177,5	-420,8	435,5	-166,8
x = T / 612,0 σ em dina/cm e T em K						

		$\ln \sigma = \ln A + \ln (1-x).(B+ Cx +Dx^2 + Ex^3)$				
água	T ≤ 646,1	A	B	C	D	E
		185,5	2,72	-3,55	2,05	-6,88.10 ⁻¹³
		$\ln \sigma = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4$				
	T > 646,1	A	B	C	D	E
		-85,0	581,8	-1385	1430	-543,5
x = T / 647,3 σ em dina/cm e T em K						

Difusividade

	hidrogênio	o-cresol	2-metil-ciclohexanol
V _A	28,55	121,62	144,42

onde:

V_A = volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição cm³/mol.

Pressão de saturação

$$\ln P^{sat} = A + B/(T+C) + D \ln T + ET^F \quad [\text{Pa}] \quad T \text{ em K}$$

	A	B	C	D	E	F
<i>o</i> -cresol	134,25	-11966	0	-17,19	$8,25 \cdot 10^{-6}$	2,00
2-metil-iclohexanol	57,17	-7846	0	-5,70	$8,12 \cdot 10^{-18}$	6,00
água	65,93	-7228	0	-7,18	$4,03 \cdot 10^{-6}$	2,00

Calor de formação

$$o\text{-cresol} \quad \Delta H_f^0 = -1,287 \cdot 10^5 \text{ kJ/kmol}$$

$$2\text{-metil-ciclohexanol} \quad \Delta H_f^0 = -3,270 \cdot 10^5 \text{ kJ/kmol}$$

Calor Latente

$\ln H\lambda = \ln A + \ln (1-x) \cdot (B + Cx + Dx^2 + Ex^3)$					
T ≤ 646,1	A	B	C	D	E
	$5,20 \cdot 10^4$	0,320	-0,212	0,258	$-8,77 \cdot 10^{-13}$
água					
$\ln H\lambda = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4$					
T > 646,1	A	B	C	D	E
	-16,58	177,4	-421,8	434,9	-165,3
$x = T / 647,3 \quad H\lambda \text{ em kJ/kmol e } T \text{ em K}$					

Entalpia

$$H = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad [\text{kJ/kmol}] \quad T \text{ em K}$$

vapor	A	B	C	D	E
<i>o</i> -cresol	$7,11 \cdot 10^4$	-214,8	1,49	$-2,55 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$
2-metil-ciclohexanol	$7,37 \cdot 10^4$	105,3	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$3,87 \cdot 10^{-4}$	$-4,14 \cdot 10^{-7}$
água	$4,73 \cdot 10^4$	107,6	-0,220	$3,66 \cdot 10^{-4}$	$-3,23 \cdot 10^{-7}$

líquido	A	B	C	D	E
<i>o</i> -cresol	$-9,82 \cdot 10^{-7}$	-185,1	1,57	$-2,68 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$
2-metil-ciclohexanol	$-8,72 \cdot 10^{-8}$	121,9	0,219	$-4,76 \cdot 10^{-9}$	$-3,24 \cdot 10^{-12}$
água	$3,46 \cdot 10^{-9}$	76,28	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$-1,13 \cdot 10^{-4}$	$-1,32 \cdot 10^{-7}$

B.3 - Correlações

Na sequência é apresentado o banco de correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa e calor e demais parâmetros operacionais do reator trifásico. Importante ressaltar que nem todas as variáveis tiveram suas nomenclaturas descritas, por isso, maiores detalhes sobre as correlações encontram-se em suas referências.

B.3.1 - Parâmetros operacionais

1-Cálculo da Velocidade Superficial da Fase Gasosa - U_g (m/s)

$$U_g = \frac{FA_g PMA}{\rho_g \dot{A}rea} \quad (\text{B.32})$$

2-Cálculo da Vazão de Alimentação da Fase Gasosa - V_{go} (m³/s)

$$V_{go} = U_{go} \dot{A}rea \quad (\text{B.33})$$

3-Cálculo da Vazão Mássica da Fase Gasosa - W_g (kg/s)

$$W_g = FA_g PMA = U_g \rho_g \dot{A}rea \quad (B.34)$$

4-Cálculo da Velocidade Superficial da Fase Líquida - U_l (m/s)

$$U_l = \frac{FA_l PMA + FB_l PMB + FC_l PMC}{\rho_l \dot{A}rea} \quad (B.35)$$

5-Cálculo da Vazão de Alimentação da Fase Líquida - V_{lo} (m³/s)

$$V_{lo} = U_{lo} \dot{A}rea \quad (B.36)$$

6-Cálculo da Vazão Mássica da Fase Líquida - W_l (kg/s)

$$W_l = (FA_l PMA + FB_l PMB + FC_l PMC) = U_l \rho_l \dot{A}rea \quad (B.37)$$

B.3.2 - Banco de correlações

1-Cálculo do *Hold-Up* da Fase Gasosa, Líquida e Sólida

$$1-) \frac{\varepsilon_g}{1 - \varepsilon_g} = 0.115 \left(\frac{U_g^3}{v_l g \frac{\Delta \rho}{\rho_l}} \right)^{0.23} \quad (B.38)$$

(Deckwer, 1992)

$$2-) \varepsilon_g = 0.672 f \left[\frac{U_g \cdot \mu_l}{\sigma} \right]^{0.578} \left[\frac{\mu_l^4 \cdot g}{\rho_l \cdot \sigma^3} \right]^{-0.131} \left[\frac{\rho_g}{\rho_l} \right]^{0.062} \left[\frac{\mu_g}{\mu_l} \right]^{0.107}, f = 1 \quad (B.39)$$

(Deckwer, 1992)

$$3-) \frac{\varepsilon_g}{(1 - \varepsilon_g)^4} = \alpha \left[\frac{D_t^2 \rho_l g}{\sigma} \right]^{1/8} \left[\frac{g D_t^3 \rho_l}{\mu_l^2} \right]^{1/12} \frac{U_g}{\sqrt{g \cdot D_t}}, \alpha = 0.2 \quad (B.40)$$

(Deckwer, 1992)

$$4-) \varepsilon_g = 0.89 \left(\frac{L}{D_t} \right)^{0.035(-15.7 + \log K)} \left(\frac{D_b}{D_t} \right)^{0.3} F_r^{0.025(2.6 + \log K)} K^{0.047} - 0.05 \quad (\text{B.41})$$

$$\text{onde } F_r = \frac{U_g^2}{g D_b}, K = \frac{\rho_l \sigma^3}{g \mu_l^4}$$

(Deckwer, 1992)

$$5-) \varepsilon_g = \frac{U_g}{2.2 U_g + 0.3 (g D_t)^{0.5}} \quad (\text{B.42})$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$6-) \varepsilon_g = 1.2 \left[\frac{\mu_l U_g}{\sigma} \right]^{1/4} \left[\frac{U_g}{\left(\frac{\sigma \cdot g}{\rho_l} \right)^{1/4}} \right]^{1/2} \quad (\text{B.43})$$

(Froment e Bischoff, 1990)

$$w = \rho_p (1 - \varepsilon) \Rightarrow (1 - \varepsilon) = \frac{w}{\rho_p} \quad (\text{B.44})$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{w}{\rho_p}, \text{ onde } \varepsilon = \varepsilon_g + \varepsilon_l \quad (\text{B.45})$$

$$\varepsilon + \varepsilon_s = 1.0 \Rightarrow \varepsilon_s = 1.0 - \varepsilon \quad (\text{B.46})$$

2-Cálculo do Diâmetro da Bolha

$$1-) \frac{D_b}{D_t} = 26.0 \left[\frac{g D_t^2 \rho_l}{\sigma} \right]^{-0.5} \left[\frac{g D_t^3 \rho_l^2}{\mu_l^2} \right]^{-0.12} \left[\frac{U_g}{\sqrt{g D_t}} \right]^{-0.12} \quad (\text{B.47})$$

(Deckwer, 1992)

$$2-) \frac{D_b^2 \rho_l g}{\sigma} = c \left[\frac{U_g}{\sqrt[4]{\frac{\sigma g}{\rho_l}}} \right]^{-1/2} \left[\frac{\sigma_l^3 \rho_l}{\mu_l^4 g} \right]^{-1/8}, \text{ onde } c = 6.25 \quad (\text{B.48})$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

3-Cálculo da Área Interfacial Gás-Líquido

$$1-) a_{gl} = \frac{6 \varepsilon_g}{D_b} \quad (B.49)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983), (Deckwer, 1992)

$$2-) a_{gl} = \frac{6}{C} \left[\frac{\sigma}{\rho_l g} \right]^{-1/2} \left[\frac{\mu_l U_g}{\sigma} \right]^{1/4} \left[\frac{\rho_l \sigma^3}{g \mu_l^4} \right]^{1/8} \varepsilon_g, C = 2.5 \quad (B.50)$$

(Deckwer, 1992)

$$3-) a_{gl} = 26 \left[\frac{L}{D_t} \right]^{-0,3} \left[\frac{\rho_l \sigma^3}{g \mu_l^4} \right]^{-0,003} \varepsilon_g \quad (B.51)$$

(Deckwer, 1992)

$$4-) a_{gl} = 2 U_g \left(\frac{\rho_l g}{\sigma} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma g}{\rho_l} \right)^{-1/4} \quad (B.52)$$

(Froment e Bischoff, 1990)

4-Cálculo da Área Interfacial Líquido-Sólido

$$a_{ls} = \frac{6 w}{\rho_p D_p} \quad (B.53)$$

$$w = \rho_p (1 - \varepsilon), \text{ onde } \varepsilon = \varepsilon_g + \varepsilon_l \quad (B.54)$$

ou

$$\phi_m = \frac{m_s}{m_s + m_l}, \phi_v = \frac{\rho_l \phi_m}{\rho_s - \phi_m (\rho_s - \rho_l)} \quad (B.55)$$

$$\rho_{ss} = \phi_v \rho_s + (1 - \phi_v) \rho_l \quad (B.56)$$

$$w = \phi_m \rho_{ss} \quad (B.57)$$

5-Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa Gás-Líquido

$$1-) \frac{K_{gl} a_{gl} D_t^2}{D_l} = 0.6 \left[\frac{\mu_l}{\rho_l D_l} \right]^{0.5} \left[\frac{g D_t^2 \rho_l}{\sigma} \right]^{0.62} \left[\frac{g D_t^2 \rho_l^2}{\mu_l^2} \right]^{0.31} \varepsilon_g^{1.1} \quad (B.58)$$

(Deckwer, 1992), (Deckwer e Schumpe, 1993)

$$2-) K_{gl} a_{gl} = \frac{14.9 g f}{U_g} \left[\frac{U_g \mu_l}{\sigma} \right]^{1.76} \left[\frac{\mu_l^4 g}{\rho_l \sigma^3} \right]^{-0.284} \left[\frac{\mu_g}{\mu_l} \right]^{0.243} \left[\frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}} \right]^{0.604} \quad (B.59)$$

(Deckwer, 1992)

$$3-) \left[\frac{K_{gl} a_{gl} D_b^2}{D_l} \right] = 0.62 \left[\frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}} \right]^{0.5} \left[\frac{g \rho_l D_b^2}{\sigma} \right]^{0.33} \left[\frac{g \rho_l^2 D_b^3}{\mu_l^2} \right]^{0.29} \left[\frac{U_g}{\sqrt{g D_b}} \right]^{0.68} \left[\frac{\rho_g}{\rho_l} \right]^{0.04} \quad (B.60)$$

(Deckwer e Schumpe, 1993)

$$4-) K_{gl} = 0.42 \left(\frac{\mu_l g}{\rho_l} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_l D_{if}}{\mu_l} \right)^{1/2}, \text{ para } D_b \geq 2mm \quad (B.61)$$

$$D_b < 2mm \Rightarrow K_{gl} = K_{gl}(2mm) \times 500 D_b$$

(Froment e Bischoff, 1990)

$$5-) K_{gl} = 0.42 \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}} \right)^{-1/2} \left(\frac{(\rho_l - \rho_g) \mu_l g}{\rho_l^2} \right)^{1/3}, \text{ para } D_b \geq 2.5mm \quad (B.62)$$

$$K_{gl} = 0.31 \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}} \right)^{-2/3} \left(\frac{(\rho_l - \rho_g) \mu_l g}{\rho_l^2} \right)^{1/3}, \text{ para } D_b \leq 1mm$$

(Deckwer, 1992)

$$6-) K_{gl} a_{gl} = 0.6 D_{if}^{0.5} \left[\frac{\mu_l}{\rho_l} \right]^{-0.12} \left[\frac{\sigma}{\rho_l} \right]^{-0.62} D_t^{0.17} g^{0.93} \varepsilon_g^{1.1} \quad (B.63)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$7-) K_{gl} a_{gl} = 2.875 \times 10^{-2} U_g^{0.65} \varepsilon_g^{0.35} (1 - \varepsilon_g)^{0.65} \quad (B.64)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$8-) K_{gl} a_{gl} = 0.0424 U_g^{0.21} \left[\frac{L_o}{D_t} \right]^{-0.561} \left[\frac{\rho_l \sigma^3}{g \mu_l^4} \right]^{0.116} \varepsilon_g \quad (B.65)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$9-) \frac{K_{gl} d_b}{D_l} = 270.0187 \left[S_c^{0.339} R_e^{0.484} \left(\frac{d_b g^{1/3}}{D_{if}^{2/3}} \right)^{0.072} \right]^{1.61} \quad (B.66)$$

$$S_c = \frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}}, R_e = \frac{d_b U_l \rho_l}{\mu_l}$$

(Deckwer, 1992)

$$10-) K_{gl} = 0.5 \frac{D_l}{d_b} \left(\frac{u_l}{\rho_l D_{if}} \right)^{1/2} \left(\frac{g d_b^3 \rho_l^2}{\mu_l^2} \right)^{1/4} \left(\frac{g d_b^2 \rho_l}{\sigma} \right)^{3/8} \quad (B.67)$$

(Deckwer, 1992)

$$11-) S_h = 0.15 S_c^{1/2} R_e^{3/4} \quad (B.68)$$

$$S_h = \frac{K_{gl} d_b}{D_{if}}, S_c = \frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}}, R_e = \frac{d_b U_l \rho_l}{\mu_l}$$

(Deckwer, 1992)

6-Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa Líquido-Sólido

$$1-) K_{ls} = \left(\frac{\Delta_p \mu_l g}{\rho_l^2} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}} \right)^{-2/3} \quad (B.69)$$

(Sylvester et al., 1979)

$$2-) \frac{K_{ls} d_p}{D_{if}} = 2 + 0.212 \left[\frac{d_p^3 (\rho_p - \rho_l) g}{\mu_l D_{if}} \right]^{1/3} \left(\frac{d_p U_g \rho_l}{\mu_l} \right)^{0.112} \quad (B.70)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$3-) S_h^2 = \left(\frac{K_{ls} d_p}{D_{if}} \right)^2 = 4.0 + 1.21 P_e^{2/3}, \text{ onde } P_e = \frac{d_p U_l}{D_{if}} \quad (B.71)$$

(Tarhan, 1983)

$$4-) \frac{K_{ls}}{U_l} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}} \right)^{2/3} = 1.637 R_{el}^{-0.331}, \text{ onde } R_{el} = \frac{d_p U_l \rho_l}{\mu_l} \quad (B.72)$$

(Rodrigues et al., 1981)

7-Cálculo do Coeficiente de Transferência de Calor Líquido-Sólido

$$1-) h_{ls} = 21680 \frac{U_g^{0.22}}{\left(\frac{C_{pl} \mu_l}{\lambda_l} \right)^{0.5}} \quad (B.73)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983), (Fair, 1967)

$$2-) \frac{h_{ls}}{C_{pl} U_g \rho_l} \left(\frac{C_{pl} \mu_l}{\lambda_l} \right)^{0.6} = 0.125 \left(\frac{U_g^3 \rho_l}{\mu_l g} \right)^{-0.25} \quad (B.74)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$3-) h_{ls} = 0.12 \left[\frac{U_g^2 \rho_l}{\mu_l} \right]^{1/6} (\lambda_l \rho_l C_{pl})^{1/2} \quad (B.75)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$4-) \frac{h_{ls}}{\rho_l C_{pl} U_g} = 0.1 \left(\frac{U_g^3 \rho_l}{\mu_l g} \right)^{-0.25} \left(\frac{C_{pl} \mu_l}{\lambda_l} \right)^{-0.5} \quad (B.76)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$5-) N_u (P_r)^{-1/3} = S_h (P_r)^{-1/3} = 2.79 \left[\frac{U_l \rho_l}{a_{ls} \mu_l} \right]^{0.70} \quad (B.77)$$

$$N_u = \frac{h_{ls} d_p}{\lambda_f}, \quad S_h = \frac{K_{ls} d_p}{D_{if}}, \quad P_r = \frac{C_{pl} \mu_l}{\lambda_l}$$

(Specchia et al., 1978), (Caldubank, 1967)

$$6-) K_{ls} (S_{cl})^{2/3} = \frac{h_{ls}}{C_{pl} \rho_l} (P_{rl})^{2/3} \quad (B.78)$$

$$S_{cl} = \frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}}, \quad P_{rl} = \frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}}$$

(Caldubank, 1967)

$$7-) \varepsilon_{jh} = \frac{2.876}{R'_e} + \frac{0.3023}{(R'_e)^{0.35}} \quad (B.79)$$

onde $\varepsilon = \varepsilon_l + \varepsilon_g$

$$R'_e = \frac{d_p U_l \rho_l}{\mu_l}, \quad P_r = \frac{C_{pl} \mu_l}{D_{if}}, \quad J_h = \frac{N_u}{R'_e P_r^{1/3}}, \quad N_u = \frac{h_{ls} R_p}{\lambda_l}$$

(Doraiswamy e Sharma, 1984a)

$$8-) N_u = 2 + 0.6 S_c^{1/3} R_e^{1/2}$$

$$N_u = \frac{h_{ls} d_p}{\lambda_l}, S_c = \frac{\mu_l}{\rho_l D_{if}}, R_e = \frac{d_p U_l \rho_l}{\mu_l} \quad (B.80)$$

(Rodrigues et al., 1981)

8-Cálculo da Dispersão Axial Mássico da Fase Gasosa

$$1-) D_{eg} = 5 \cdot 10^{-4} \left[\frac{U_g}{\epsilon_g} \right]^3 D_t^{1.5} \quad (B.81)$$

(Deckwer, 1992)

$$2-) D_{eg} = 9.36 \cdot 10^{-5} D_t^{1.33} \left[\frac{U_g}{\epsilon_g} \right]^{3.56} \quad (B.82)$$

(Deckwer, 1992)

$$3-) D_{eg} = 0.2 D_t^2 U_g \quad (B.83)$$

(Deckwer, 1992)

$$4-) D_{eg} = 50 D_t^{3/2} \left[\frac{U_g}{\epsilon_g} \right]^3 \quad (B.84)$$

(Deckwer e Schumpe, 1993)

$$5-) D_{eg} = 20.0 D_t^{3/2} U_g \quad (B.85)$$

(Deckwer e Schumpe, 1993)

$$6-) D_{eg} = 56.4 D_t^{1.33} \left[\frac{U_g}{\epsilon_g} \right]^{3.56} \quad (B.86)$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

9-Cálculo da Dispersão Axial Mássica da Fase Líquida

$$1-) D_{el} = 1.23 D_t^{1.5} U_g^{0.5} \quad (B.87)$$

(Deckwer, 1992)

$$2-) D_{el} = 2.7 D_t^{1.4} U_g^{0.3} \quad (B.88)$$

(Deckwer, 1992)

$$3-) D_{el} = K D_t U_g \left[\frac{g D_t}{U_g^2} \right]^{1/3} \quad (\text{B.89})$$

onde $K = 0.35$
(Deckwer e Schumpe, 1993)

$$4-) D_{el} = (0.15 + 0.69 U_g^{0.77}) D_t^{1.25} \left[\frac{l}{\mu_l} \right]^{0.12} \quad (\text{B.90})$$

(Deckwer, 1992)

$$5-) D_{el} = 0.33 u_r D_t$$

$$\text{onde } u_r = \frac{U_g}{\varepsilon_g} \pm \frac{U_l}{1 - \varepsilon_g} \begin{cases} + \text{contracorrente fluxo} \\ - \text{cocorrente fluxo} \end{cases} \quad (\text{B.91})$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$6-) \frac{D_{el}}{\sqrt{g D_t^3}} \left(\frac{\mu_l^4 g}{\rho_l \sigma^3} \right)^{0.03} = 0.037 + 0.188 \left[\frac{U_g}{\sqrt{g D_t}} \right]^{0.72} \quad (\text{B.92})$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

$$7-) \frac{U_g D_t}{D_{el}} = \frac{13.0 \left[\frac{U_g}{\sqrt{g D_t}} \right]}{1 + 6.5 \left(\frac{U_g}{\sqrt{g D_t}} \right)^{0.8}} \quad (\text{B.93})$$

(Ramachandran e Chaudhari, 1983)

10-Cálculo da Dispersão Térmica Efetiva

$$\lambda_{eff} = D_{el} \rho_l C_{pl} \quad (\text{B.94})$$

(Deckwer, 1992)

11-Cálculo da Difusividade dentro da Partícula de Catalisador

$$D_{efA} = \frac{D_A \varepsilon_p}{\tau} \quad (\text{B.95})$$

12-Cálculo da Entalpia de Reação

A entalpia de reação padrão é dada por:

$$\Delta H_R^{298.15K} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{\text{formação}_i} \quad (\text{B.96})$$

A correção de ΔH_R com a temperatura é feita através dos calores específicos molares, de acordo com:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^{298.15K} + \sum_{i=1}^5 \nu_i \int_{298.15K}^T C_{p_i} dT \quad (\text{B.97})$$

$$C_{p_i} = f(T) \quad (\text{B.98})$$

onde:

ΔH_R = entalpia de reação, kcal/kmol;

$\Delta H_R^{298.15K}$ = entalpia de reação padrão, kcal/kmol;

$\Delta H_{\text{formação}_i}$ = entalpia de formação da espécie i pura, kcal/kmol;

ν_i = coeficiente estequiométrico da substância i;

C_{p_i} = calor específico molar da substância i, kcal/(kmol.K).

Apêndice C

Métodos Numéricos

Este apêndice tem como objetivo fazer uma exposição dos métodos numéricos utilizados na resolução dos modelos do reator: a colocação ortogonal, o método de Newton-Raphson e os métodos implícitos de integração (*BDF*).

C.1 - Método da Colocação Ortogonal

A utilização dos Métodos dos Resíduos Ponderados (MRP) resulta na obtenção de uma solução aproximada em termos de séries de funções conhecidas, chamadas de funções-tentativa. De uma forma geral, o método parte da expansão em um número arbitrário de termos, da solução desconhecida como uma combinação linear das funções-tentativa, com coeficientes a determinar. A solução aproximada proposta é substituída na equação diferencial, produzindo assim um resíduo. Fazendo com que a média ponderada deste resíduo se anule no domínio de interesse, cria-se as condições para a determinação dos coeficientes arbitrados na solução proposta. Esta metodologia básica é seguida por todos os métodos agrupados como MRP. A diferenciação entre eles será dada pelo critério de escolha da ponderação utilizada na determinação da média do resíduo.

Esquemáticamente, pode-se afirmar que a aplicação do MRP compreende três etapas fundamentais: a escolha do conjunto de funções-tentativa, a opção por um critério de ponderação e finalmente, o cálculo das aproximações sucessivas até que seja atingida a precisão desejada.

Os métodos mais conhecidos são: Método de Galerkin, Métodos dos Subdomínios, Método dos Mínimos Quadrados, Métodos dos Momentos, Método da Colocação e o Método da Colocação Ortogonal. Este último, desenvolvido por Villadsen e Stewart (1967) é o mais utilizado em problemas de engenharia química, sendo ele uma extensão do método

clássico de colocação; só que não mais utilizando pontos de colocação arbitrários e sim, fazendo uso das raízes de polinômios ortogonais no intervalo. A colocação ortogonal foi desenvolvida na perspectiva de obtenção de uma metodologia que associasse à simplicidade de aplicação do método de colocação e a precisão dos resultados até então com o Método de Galerkin. Para efeito da metodologia geral do MRP, o Método de Colocação Ortogonal sugere como critério para determinação dos coeficientes, obrigar a que o resíduo se anule em pontos específicos do intervalo; o que vale dizer, raízes de um polinômio ortogonal.

Com relação à utilização do método da colocação ortogonal, considerações de natureza prática influíram decisivamente na sua preferência em relação aos outros métodos. Entre elas, a otimização da escolha dos pontos de colocação leva à necessidade de menos termos de expansão se comparados com os requeridos pelo método de colocação, e quando comparada com os Métodos de Galerkin ou dos Mínimos Quadrados, requer menor esforço na manipulação de expressões algébricas, por exemplo, a não necessidade de solução de integrais. Para mais detalhes consultar: Villadsen e Michelsen (1978, 1987), Finlayson (1980), Almeida (1987), Rocco Júnior (1991), Biscaia Jr. (1992), Kwong (1993), Rice e Do (1995) e Pinto e Lage (1997).

C.1.1 - Aplicação do Método da Colocação Ortogonal ao Modelo Dinâmico I

Antes da aplicação do método da colocação ortogonal é necessário fazer a seguinte mudança de variável $u = r_p^{-2}$, a qual transforma o modelo da seguinte forma:

Fase Fluida

Balanço de massa do reagente A na fase gasosa:

$$\varepsilon_g \frac{\partial FA_g}{\partial t} = \frac{D_{eg}}{L^2} \frac{\partial^2 FA_g}{\partial z^2} - \frac{u_g}{L} \frac{\partial FA_g}{\partial z} - (K_{gl})_A a_{gl} (FA^* - FA_l) \quad (C.1)$$

$$\left. \frac{D_{eg}}{L} \frac{\partial FA_g}{\partial z} \right|_{z=0} = u_g (FA_g - FA_{gfo}) \quad (C.2)$$

$$\left. \frac{\partial FA_g}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (C.3)$$

Balanço de massa do reagente A na fase líquida:

$$\varepsilon_l \frac{\partial FA_l}{\partial t} = \frac{D_{el}}{L^2} \frac{\partial^2 FA_l}{\partial z^2} - \frac{u_l}{L} \frac{\partial FA_l}{\partial z} + (K_{gl})_A a_{gl} (FA^* - FA_l) - (K_{ls})_A a_{ls} (FA_l - FA_s^s) \quad (C.4)$$

$$\left. \frac{D_{el}}{L} \frac{\partial FA_l}{\partial z} \right|_{z=0} = u_l (FA_l - FA_{lfo}) \quad (C.5)$$

$$\left. \frac{\partial FA_l}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (C.6)$$

Balanço de massa do reagente B na fase líquida:

$$\varepsilon_l \frac{\partial FB_l}{\partial t} = \frac{D_{el}}{L^2} \frac{\partial^2 FB_l}{\partial z^2} - \frac{u_l}{L} \frac{\partial FB_l}{\partial z} - (K_{ls})_B a_{ls} (FB_l - FB_s^s) \quad (C.7)$$

$$\left. \frac{D_{el}}{L} \frac{\partial FB_l}{\partial z} \right|_{z=0} = u_l (FB_l - FB_{lfo}) \quad (C.8)$$

$$\left. \frac{\partial FB_l}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (C.9)$$

Balanço de massa do produto C na fase líquida:

$$\varepsilon_l \frac{\partial FC_l}{\partial t} = \frac{D_{el}}{L^2} \frac{\partial^2 FC_l}{\partial z^2} - \frac{u_l}{L} \frac{\partial FC_l}{\partial z} - (K_{ls})_C a_{ls} (FC_l - FC_s^s) \quad (C.10)$$

$$\left. \frac{D_{el}}{L} \frac{\partial FC_l}{\partial z} \right|_{z=0} = u_l (FC_l - FC_{lfo}) \quad (C.11)$$

$$\left. \frac{\partial FC_l}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (C.12)$$

Balanço de energia na fase fluida:

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} \right) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)}{L^2} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \\ \frac{(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} u_l)}{L} \frac{\partial T}{\partial z} &+ h_s a_{ls} (T_s^s - T) - \frac{4U}{D_i} (T - T_r) - Q_{FLASH} \end{aligned} \quad (C.13)$$

$$\left. \frac{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)}{L} \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = (\varepsilon_g \rho_g C_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} u_l) (T - T_{fo}) \quad (C.14)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (C.15)$$

Balanço de energia do fluido refrigerante:

$$\rho_r C_{pr} \frac{\partial T_r}{\partial t} = - \frac{\rho_r C_{pr} u_r}{L} \frac{\partial T_r}{\partial z} + \frac{4U}{D_i} (T - T_r) \quad (C.16)$$

$$T_r = T_{ro}, \quad z = 0 \quad (C.17)$$

Fase Sólida

Balanço de massa do reagente A na fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{\partial FA_s}{\partial t} = \frac{D_{ea}}{R_p^2} \left(6 \frac{\partial FA_s}{\partial u} + 4u \frac{\partial^2 FA_s}{\partial u^2} \right) - \frac{\rho_s}{FA_{ref}} R_w (FA_s, FB_s, T_s) \quad (C.18)$$

$$\left. \frac{D_{ea}}{R_p} \frac{\partial FA_s}{\partial u} \right|_{u=l} = \frac{(K_{ls})_A}{2} (FA_l - FA_s^s) \quad (C.19)$$

$$\left. \frac{\partial FA_s}{\partial u} \right|_{u=0} = 0 \quad (C.20)$$

Balanço de massa do reagente B na fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{\partial FB_s}{\partial t} = \frac{D_{eb}}{R_p^2} \left(6 \frac{\partial FB_s}{\partial u} + 4u \frac{\partial^2 FB_s}{\partial u^2} \right) - \frac{v \rho_s}{FB_{ref}} R_w(FA_s, FB_s, T_s) \quad (C.21)$$

$$\left. \frac{D_{eb}}{R_p} \frac{\partial FB_s}{\partial u} \right|_{u=l} = \frac{(K_{ls})_B}{2} (FB_l - FB_s^s) \quad (C.22)$$

$$\left. \frac{\partial FB_s}{\partial u} \right|_{u=0} = 0 \quad (C.23)$$

Balanço de massa do produto C na fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{\partial FC_s}{\partial t} = \frac{D_{eb}}{R_p^2} \left(6 \frac{\partial FC_s}{\partial u} + 4u \frac{\partial^2 FC_s}{\partial u^2} \right) - \frac{v \rho_s}{FC_{ref}} R_w(FA_s, FB_s, T_s) \quad (C.24)$$

$$\left. \frac{D_{eb}}{R_p} \frac{\partial FC_s}{\partial u} \right|_{u=l} = \frac{(K_{ls})_C}{2} (FC_l - FC_s^s) \quad (C.25)$$

$$\left. \frac{\partial FC_s}{\partial u} \right|_{u=0} = 0 \quad (C.26)$$

Balanço de energia na fase sólida:

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\lambda_s}{R_p^2} \left(6 \frac{\partial T_s}{\partial u} + 4u \frac{\partial^2 T_s}{\partial u^2} \right) + \frac{\rho_s (-\Delta H_R)}{T_{ref}} R_w(FA_s, FB_s, T_s) \quad (C.27)$$

$$\left. \frac{\lambda_s}{R_p} \frac{\partial T_s}{\partial u} \right|_{u=l} = \frac{h_s}{2} (T - T_s^s) \quad (C.28)$$

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial u} \right|_{u=0} = 0 \quad (C.29)$$

Agora aplicando o método da Colocação Ortogonal, tem-se:

Fase Fluida

Balanço de massa do reagente A na fase gasosa:

$$\frac{dFA_{g,j}}{dt} = \frac{D_{eg}}{\varepsilon_g L^2} \sum_{i=1}^{ntz} BZ_{j,i} FA_{g,i} - \frac{u_g}{\varepsilon_g L} \sum_{i=1}^{ntz} AZ_{j,i} FA_{g,i} - \frac{(K_{gl})_A a_{gl}}{\varepsilon_g} (FA_j^* - FA_{l,j}) \quad (C.30)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{l,i} FA_{g,i} = \frac{L u_g}{D_{eg}} (FA_{g,l} - FA_{gfo}) \quad (C.31)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{ntz,i} FA_{g,i} = 0 \quad (C.32)$$

Balanço de massa do reagente A na fase líquida:

$$\begin{aligned} \frac{dFA_{l,j}}{dt} = & \frac{D_{el}}{\varepsilon_l L^2} \sum_{i=1}^{ntz} BZ_{j,i} FA_{l,i} - \frac{u_l}{\varepsilon_l L} \sum_{i=1}^{ntz} AZ_{j,i} FA_{l,i} + \frac{(K_{gl})_A a_{gl}}{\varepsilon_l} (FA_j^* - FA_{l,j}) \\ & - \frac{(K_{ls})_A a_{ls}}{\varepsilon_l} (FA_{l,j} - FA_{s,l,j}) \end{aligned} \quad (C.33)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{l,i} FA_{l,i} = \frac{L u_l}{D_{el}} (FA_{l,l} - FA_{lfo}) \quad (C.34)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{ntz,i} FA_{l,i} = 0 \quad (C.35)$$

Balanço de massa do reagente B na fase líquida:

$$\frac{dFB_{l,j}}{dt} = \frac{D_{el}}{\varepsilon_l L^2} \sum_{i=1}^{ntz} BZ_{j,i} FB_{l,i} - \frac{u_l}{\varepsilon_l L} \sum_{i=1}^{ntz} AZ_{j,i} FB_{l,i} - \frac{(K_{ls})_B a_{ls}}{\varepsilon_l} (FB_{l,j} - FB_{s,l,j}) \quad (C.36)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{l,i} FB_{l,i} = \frac{L u_l}{D_{el}} (FB_{l,l} - FB_{lfo}) \quad (C.37)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{ntz,i} FB_{l,i} = 0 \quad (C.38)$$

Balanço de massa do produto C na fase líquida:

$$\frac{dFC_{l,j}}{dt} = \frac{D_{el}}{\varepsilon_l L^2} \sum_{i=1}^{ntz} BZ_{j,i} FC_{l,j} - \frac{u_l}{\varepsilon_l L} \sum_{i=1}^{ntz} AZ_{j,i} FC_{l,j} - \frac{(K_{ls})_C a_{ls}}{\varepsilon_l} (FC_{l,j} - FC_{s,l,j}) \quad (C.39)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{l,i} FC_{l,i} = \frac{L u_l}{D_{el}} (FC_{l,l} - FC_{lfo}) \quad (C.40)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{ntz,i} FC_{l,i} = 0 \quad (C.41)$$

Balanço de energia na fase fluida:

$$\begin{aligned} \frac{dT_j}{dt} = & \frac{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)}{L^2 (\varepsilon_g \rho_g C_{pg} + \varepsilon_l \rho_l C_{pl})} \sum_{i=1}^{ntz} BZ_{j,i} T_i \\ & - \frac{(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} u_l)}{L (\varepsilon_g \rho_g C_{pg} + \varepsilon_l \rho_l C_{pl})} \sum_{i=1}^{ntz} AZ_{j,i} T_i + \frac{h_s a_{ls}}{(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} + \varepsilon_l \rho_l C_{pl})} (T_{s,l,j} - T_j) \\ & - \frac{4U}{(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} + \varepsilon_l \rho_l C_{pl}) D_t} (T_j - T_{R,j}) - \frac{Q_{FLASH}}{(\varepsilon_g \rho_g C_{pg} + \varepsilon_l \rho_l C_{pl})} \end{aligned} \quad (C.42)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{l,i} T_i = \frac{L (\varepsilon_g \rho_g C_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l C_{pl} u_l)}{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)} (T_l - T_{lfo}) \quad (C.43)$$

$$\sum_{i=1}^{ntz} AZ_{ntz,i} T_i = 0 \quad (C.44)$$

Balanço de energia do fluido refrigerante:

$$\frac{dT_{r,j}}{dt} = - \frac{u_r}{L} \sum_{i=1}^{ntz} AZ_{j,i} T_{r,i} + \frac{4U}{\rho_r C_{pr} D_t} (T_j - T_{r,j}) \quad (C.45)$$

$$T_{r,l} = T_{ro} \quad (C.46)$$

Fase Sólida

Balanço de massa do reagente A na fase sólida:

$$\frac{d FA_{s,k,j}}{d t} = \frac{D_{ea}}{\varepsilon_s R_p^2} \left(6 \sum_{i=1}^{ntr} AR_{k,m} + 4u_k \sum_{i=1}^{ntr} BR_{k,m} \right) FA_{s,m,j} - \frac{\rho_s}{\varepsilon_s FA_{ref}} R_W (FA_{s,k,j}, FB_{s,k,j}, T_{s,k,j}) \quad (C.47)$$

$$\sum_{i=1}^{ntr} AR_{ntr,m} FA_{s,m,j} = \frac{R_p (K_{ls})_A}{2 D_{ea}} (FA_{l,j} - FA_{s,l,j}) \quad (C.48)$$

$$\sum_{i=1}^{ntr} AR_{l,m} FA_{s,m,j} = 0 \quad (C.49)$$

Balanço de massa do reagente B na fase sólida:

$$\frac{d FB_{s,k,j}}{d t} = \frac{D_{eb}}{\varepsilon_s R_p^2} \left(6 \sum_{i=1}^{ntr} AR_{k,m} + 4u_k \sum_{i=1}^{ntr} BR_{k,m} \right) FB_{s,m,j} - \frac{\nu \rho_s}{\varepsilon_s FB_{ref}} R_W (FA_{s,k,j}, FB_{s,k,j}, T_{s,k,j}) \quad (C.50)$$

$$\sum_{i=1}^{ntr} AR_{ntr,m} FB_{s,m,j} = \frac{R_p (K_{ls})_B}{2 D_{eb}} (FB_{l,j} - FB_{s,l,j}) \quad (C.51)$$

$$\sum_{i=1}^{ntr} AR_{l,m} FB_{s,m,j} = 0 \quad (C.52)$$

Balanço de massa do produto C na fase sólida:

$$\frac{d FC_{s,k,j}}{d t} = \frac{D_{eb}}{\varepsilon_s R_p^2} \left(6 \sum_{i=1}^{ntr} AR_{k,m} + 4u_k \sum_{i=1}^{ntr} BR_{k,m} \right) FC_{s,m,j} - \frac{\nu \rho_s}{\varepsilon_s FC_{ref}} R_W (FA_{s,k,j}, FB_{s,k,j}, T_{s,k,j}) \quad (C.53)$$

$$\sum_{i=1}^{ntr} AR_{ntr,m} FC_{s,m,j} = \frac{R_p (K_{ls})_C}{2 D_{eb}} (FC_{l,j} - FC_{s,l,j}) \quad (C.54)$$

$$\sum_{i=1}^{ntr} AR_{l,m} FC_{s,m,j} = 0 \quad (C.55)$$

Balanco de energia da fase sólida:

$$\begin{aligned} \frac{d T_{s,k,j}}{d t} = & \frac{\lambda_s}{\rho_s C_{ps} R p^2} \left(6 \sum_{i=1}^{ntr} AR_{k,m} + 4 u_k \sum_{i=1}^{ntr} BR_{k,m} \right) T_{s,m,j} \\ & - \frac{(-\Delta H_R)}{C_{ps} T_{ref}} R_W (FA_{s,k,j}, FB_{s,k,j}, T_{s,k,j}) \end{aligned} \quad (C.56)$$

$$\sum_{i=1}^{ntr} AR_{ntr,m} T_{s,m,j} = \frac{R_p h_s}{2 \lambda_s} (T_{l,j} - T_{s,l,j}) \quad (C.57)$$

$$\sum_{i=1}^{ntr} AR_{l,m} T_{s,m,j} = 0 \quad (C.58)$$

onde: $j = 1, \dots, NTZ$, $NTZ = NZ + 2$;

$k = 1, \dots, NTR$; $NTR = NR + 1$.

Algoritmo Computacional

A resolução computacional é obtida pela utilização da sequência descrita a seguir:

- Leitura dos dados de inicialização;

Chute para o perfil das variáveis dependentes nos pontos de colocação: $FA_g, FA_b, FB_b, FC_b, T, T_r, FA_s, FB_s, FC_s$ e T_s ;

NZ: número de pontos de colocação internos na direção axial do reator;

NR: número de pontos de colocação internos na direção radial da partícula;

Parâmetros operacionais: $FA_{gfo}, FA_{lfo}, FB_{gfo}, FB_{lfo}, FC_{gfo}, FC_{lfo}, T_{fo}, T_{ro}, WM_R$;

Parâmetros físico-químicos: $a, \varepsilon, Cp, \rho, D_e, \lambda, h, K, \Delta H_R, U, w$;

Parâmetros de projeto: $L, D_b, D_{te}, D_{tcasco}$ e R_P ;

v : coeficiente estequiométrico;

A, A_1, A_2 : fatores pré-exponenciais;

E, E_1, E_2 : energias de ativação.

- Geração das matrizes de discretização, AR, BR, AZ e BZ;
- Cálculo do Regime Estacionário (“start-up” do reator) - Determinação dos perfis de concentração e temperatura no reator utilizando o integrador DASSL;
- Cálculo do Regime Dinâmico devido a uma perturbação num parâmetro operacional - Determinação dos perfis de concentração e temperatura no reator utilizando o integrador DASSL;
- Impressão dos resultados.

Os parâmetros para o método da colocação ortogonal utilizados no modelo foram os seguintes:

Número de pontos de colocação em $R = 5$

Parâmetro α_R do polinômio ortogonal radial = 0

Parâmetro β_R do polinômio ortogonal radial = 1,0

Parâmetro N_{0R} ($R=0$) = 0

Parâmetro N_{1R} ($R=1$) = 1

Número de pontos de colocação em $z = 10$

Parâmetro α_R do polinômio ortogonal axial = 1,0

Parâmetro β_R do polinômio ortogonal axial = 1,0

Parâmetro N_{0R} ($z=0$) = 1

Parâmetro N_{1R} ($z=1$) = 1

C.2 - Método de Newton-Raphson

A idéia fundamental, e muito bem conhecida, do método de Newton-Raphson consiste em fazer a expansão da função cuja raiz se pretende encontrar em Série de Taylor, considerando-se somente os termos não-lineares. Então, encontra-se a raiz desta função aproximada.

Considerando-se uma equação $f(x) = 0$, a aplicação do método de Newton-Raphson fornece a seguinte fórmula iterativa para calcular a raiz desta equação:

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)} \quad (\text{C.59})$$

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

Dada uma estimativa inicial plausível, x_k , para a raiz de $f(x)$, então a relação (C.59) permite gerar uma seqüência de valores de x que converge para uma solução exata da equação $f(x) = 0$. Na implementação computacional da fórmula iterativa (C.59), os cálculos são interrompidos quando ocorre $|x_{k+1} - x_k| < \varepsilon$, sendo ε um número pequeno que serve como critério de convergência ou precisão. Outro critério que pode ser usado é que $|f(x_k)| < \delta$, sendo δ , também, um número bem pequeno, que possa ser considerado desprezível (nulo) para efeitos práticos.

Extensão para Sistemas de Equações

O método de Newton-Raphson é um método que permite resolver um sistema de n equações não-lineares para n variáveis definido por:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{C.60})$$

ou então, na forma vetorial:

$$f(x) = 0 \quad (C.61)$$

O método de Newton-Raphson tem como princípio a linearização de f usando a série de Taylor de primeira ordem e desprezando os termos de ordem superior. A função linearizada $f_i(x_j)$, $j = 1, 2, \dots, n$ é dada por:

$$f_i(x^{k+1}) = f_i(x^k) + \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{x^k} (x_j^{k+1} - x_j^k) \quad (C.62)$$

O jacobiano é definido pela equação (C.63):

$$J_{i,j}^k = \left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{x^k} \quad (C.63)$$

e igualando $f_i(x^{k+1}) = 0$, têm-se a equação (C.64):

$$\sum_{j=1}^n J_{i,j}^k (x_j^{k+1} - x_j^k) = -f_i(x^k) \quad (C.64)$$

ou

$$x_j^{k+1} = x_j^k - \sum_{i=1}^n (J^k)^{-1}_{j,i} f_i(x^k) \quad (C.65)$$

Para resolver o sistema de equações lineares formado pelo método de Newton-Raphson, pode-se utilizar o método LU no caso da equação (C.64) ou calcular a matriz inversa do jacobiano, equação (C.65).

Uma das desvantagens do método de Newton-Raphson é a necessidade de se ter valores iniciais de x próximos à solução final. Uma alteração dos valores pode dificultar o processo de convergência ou mesmo, provocar a não convergência do método. Uma abordagem alternativa para este tipo de problema é a utilização dos métodos de Homotopia.

Uma outra maneira de contornar o problema dos péssimos valores iniciais é utilizar o algoritmo de otimização do “passo descendente” ou do Levenberg Marquart. Embora com características de convergência bem mais lenta, este procedimento leva os valores iniciais para mais próximo dos valores finais do que utilizando o método de Newton-Raphson.

Outra dificuldade associada ao método de Newton-Raphson está relacionada ao cálculo do jacobiano, já que nem sempre este pode ser feito analiticamente, tendo-se que recorrer aos métodos numéricos.

Mas, mesmo assim, o método de Newton-Raphson tem sido empregado em vários trabalhos envolvendo sistema de equações algébricas não-lineares.

Para mais detalhes consultar as seguintes referências: Carnahan et al. (1969), Holland e Liapis (1983), Davis (1984), Stark (1984), Press et al. (1988), Chapra e Canale (1989), Burden e Faires (1989), Silva (1992), Kwong (1993), Cunha (1993) e Pinto e Lage (1997).

C.3 - Métodos Implícitos de Integração

Equações diferenciais Ordinárias (EDO's) que compõem os modelos matemáticos da maioria dos sistemas práticos de engenharia química usualmente representam uma mistura de dinâmicas rápidas e lentas. Por exemplo, numa coluna de destilação a vazão de líquido ou a resposta da dinâmica hidráulica ocorre muito rapidamente, na ordem de poucos segundos por prato, enquanto que a dinâmica da composição, ou seja, a taxa de mudança da fração líquida de moles nos pratos é muito mais lenta, minutos ou mesmo horas para colunas com muitos pratos. Sistemas com esta mistura de EDO's rápidas e lentas são chamados *sistemas rígidos* ou como é usualmente denominado *sistemas stiff*. Esta mesma situação também ocorre na modelagem de reatores trifásicos, devido a vários fatores: a dinâmica da partícula de catalisador é mais lenta do que a da fase fluida com mudanças relativas à temperatura; a discretização espacial causa "*stiffness*" por causa de variações locais nas velocidades da cinética e processos de transferência; e finalmente, as velocidades das reações químicas que estão presentes no sistema podem ser muito diferentes.

Se acurácia na integração é especificada para todas as EDO's, então as rápidas necessitarão de passos de integração pequenos, muito menores que seria necessário para as EDO's lentas. Portanto, nesses sistemas é muito difícil garantir um valor do passo que garanta acurácia para todas as EDO's sem comprometer a estabilidade numérica. Para solucionar esse problema de estabilidade dos métodos explícitos quando usados em sistemas rígidos, foram desenvolvidos os métodos implícitos de integração.

A diferença básica entre os métodos explícitos e implícitos está no cálculo da derivada, enquanto que no primeiro o cálculo é feito no ponto atual da integração (i), o segundo é feito no ponto avançado ($i+1$), como pode ser observado nas equações (C.66) e (C.67), representando respectivamente o método de Euler explícito e o implícito.

$$y_{i+1} = y_i + (dy_i/dt) h \quad (C.66)$$

$$y_{i+1} = y_i + (dy_{i+1}/dt) h \quad (C.67)$$

Esta diferença tem duas importantes conseqüências: (a) a estabilidade do método implícito não é uma limitação no tamanho do passo de integração e (b) o aumento de estabilidade é obtido pelo preço de se ter que resolver a eq. (C.67) para y_{i+1} (que é implícita em y_{i+1}).

Apesar do método de Euler implícito não apresentar problemas de estabilidade, este apresenta limitações de acurácia, por isso foram desenvolvidos os métodos *BDF* (*Backward Differentiation Formula*) o qual possibilita uma integração com estabilidade e também com boa acurácia.

O método BDF é obtido pela generalização do método de Euler implícito, eq. (C.66):

$$y_{i+1} = \sum_{k=0}^{q-1} a_k y_{i-k} + h\beta_0 (dy_{i+1}/dt) \quad (C.68)$$

onde: q é a ordem do método, e a_k e β_0 são constantes para uma ordem particular. Note que, para $q = 1$, com $a_0 = \beta_0 = 1$ e $y_{i-k} = y_{i-0} = y_i$, a equação (C.68) se reduz ao método de Euler implícito.

A equação (C.68) é explícita na solução de y_{i-k} , uma vez que somente usa valores do passado $y_i, y_{i-1}, y_{i-2}, \dots, y_{i-(q-1)}$, mas é implícito em uma derivada dy_{i+1}/dt . A equação (C.68) pode ser considerada como uma fórmula para dy_{i+1}/dt em termos de $y_{i+1}, y_i, y_{i-1}, \dots, y_{i-(q-1)}$ e é assim denominada uma fórmula de diferenciação de frente para trás (*Backward Differentiation Formula*); é o termo da derivada implícita $h\beta_0 dy_{i+1}/dt$ que dá aos métodos *BDF* boa estabilidade. Também, uma vez que os métodos *BDF* usam mais de um valor do passado na solução, são chamados de métodos multipassos, em contraste com os métodos de Runge-Kutta, que necessitam somente o valor no passo atual, y_i .

A boa acurácia e boa estabilidade do método é dependente da escolha dos parâmetros α_k e β_o dependentes da ordem q . Estes valores estão tabelados em Silibi e Schiesser (1992).

Os valores de q variam de 1 a 6. Assim usando $q = 6$ coeficientes, a integração de y_i até y_{i+1} é aproximada por um polinômio de sexta ordem, isto é, os primeiros seis termos da série de Taylor. Esta relativamente alta acurácia é alcançada usando $y_i, y_{i-1}, \dots, y_{i-5}$, e também dy_{i+1}/dt . Contudo, no começo da solução, somente a condição inicial y_0 está disponível, assim os cálculos devem começar com $q = 1$ (o método de Euler implícito). Então, como pontos adicionais são computados ao longo da solução, *BDF's* com maiores ordens podem ser usados. Em outras palavras, a implementação computacional dos *BDF's* não somente manipula o termo implícito dy_{i+1}/dt e o ajuste do tamanho do passo para alcançar a acurácia desejada, mas também deve variar a ordem do método, começando com $q = 1$ e finalmente trabalhado com fórmulas de ordens superiores. Por tanto este método implícito tem como características o passo variável e a ordem variável.

Além disso, os valores do passado da solução devem ser armazenados para serem usados nas fórmulas multi-passos, e devem estar disponíveis no passo de integração atual. Isto requer interpolação de valores passados para se obter os valores necessários no passo de integração atual. Portanto, a implementação computacional dos métodos *BDF* é relativamente complicada. Por sorte, os códigos (em *FORTRAN*) dos métodos *BDF* estão disponíveis em programas como LSODE, LSODI, LSODAR, DASSL e outros.

Finalizando, é muito importante analisar a rigidez do sistema, já que os integradores implícitos não devem ser usados em sistemas que não sejam rígidos (*stiff*), pois assim grande esforço computacional estará sendo desperdiçado, ao passo que, quando usados em sistemas rígidos, os métodos *BDF* podem reduzir o tempo computacional em ordem de magnitudes. Maiores detalhes a respeito dos métodos implícitos de integração podem ser encontrados em Silibi e Schiesser (1992) e em Luyben (1990).

Apêndice D

Transferência de Calor

Este apêndice tem como objetivo fazer uma exposição das correlações e métodos que foram utilizados para o cálculo dos coeficientes de troca térmica incorporados ao modelo para representar os fenômenos decorrentes da troca térmica entre o fluido refrigerante e o meio reacional.

D.1 - Transferência de Calor em Escoamento Monofásico

A transferência de calor em escoamento monofásico é passível de um tratamento preditivo razoavelmente preciso, havendo um número grande de correlações que predizem o coeficiente convectivo de um fluido simples em escoamento. Incropera e De Witt (1990) apresentam uma descrição das principais correlações disponíveis para o cálculo dos coeficientes convectivos em fluxo laminar a turbulento.

A correlação mais geral (englobando uma faixa maior de números de Reynolds) é aquela proposta por Gnielinski, dada pela seguinte expressão:

$$Nu = \frac{\left(\frac{f}{8}\right)(Re - 1000)Pr}{1 + 12.7\left(\frac{f}{8}\right)^{1/2}\left(Pr^{2/3} - 1\right)} \quad (D.1)$$

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

Havendo escoamento laminar, utiliza-se a bem conhecida relação:

$$Nu_u = 4,36 \quad (D.2)$$

Os números adimensionais de Reynolds, Nusselt e Prandtl que caracterizam o escoamento são descritos como segue:

$$N_u = \frac{h D}{\lambda} \quad (\text{D.3})$$

$$R_e = \frac{D v \rho}{\mu} \quad (\text{D.4})$$

$$P_r = \frac{C_p \mu}{\lambda} \quad (\text{D.5})$$

Com a seguinte nomenclatura:

h coeficiente de transferência de calor ($\text{kJ/m}^2\text{sK}$);

D diâmetro característico (m);

λ condutividade térmica (kJ/msK);

C_p capacidade calorífica ($\text{kJ/kg } ^\circ\text{C}$);

μ viscosidade dinâmica (kg/ms);

v velocidade superficial (m/s);

ρ massa específica (kg/m^3).

Para seções não-circulares define-se um diâmetro equivalente, como sendo:

$$D_{eq} = \frac{4S}{P} \quad (\text{D.6})$$

Na expressão acima, S representa a área da seção de escoamento e P o perímetro molhado.

A velocidade superficial média é calculada pela relação:

$$v = \frac{W}{\rho S} \quad (\text{D.7})$$

Sendo que W representa a vazão mássica (kg/h), ρ a massa específica (kg/m^3) e S a área da seção de escoamento (m^2).

Na correlação de Gnielinski, f representa o fator de fricção de Moody. Ele é correlacionado na literatura de acordo com o tipo de escoamento (número de Reynolds) e o grau de rugosidade da superfície de escoamento.

D.2 - Transferência de Calor em Ebulição (Escoamento Bifásico)

O estudo da transferência de calor em ebulição é um tópico da engenharia considerado bastante difícil, não havendo, ainda, disponibilidade de correlações para predição segura dos coeficientes de transferência de calor, tal como se tem para o caso de fluxo monofásico sem mudança de fase. A exposição que segue é baseada em Incropera e De Witt (1990).

Modos de Ebulição

Quando ocorre evaporação numa interface sólido-líquido este fenômeno é denominado de ebulição, e tal processo ocorre quando a temperatura, T_s , da superfície (parede) sólida excede a temperatura de saturação, T_{sat} , correspondente à pressão em que o líquido se encontra. Esta diferença de temperatura ($\Delta T_e = T_s - T_{sat}$) é denominada Excesso de Temperatura.

O processo de ebulição é caracterizado pela formação de bolhas de vapor que crescem e desprendem-se da superfície. O crescimento e a dinâmica das bolhas de vapor dependem de forma bastante complicada do excesso de temperatura, da natureza da superfície e das propriedades termofísicas do fluido (tais como tensão superficial, entalpia de vaporização, densidade, etc). A dinâmica de formação das bolhas de vapor afeta o movimento do fluido nas proximidades da superfície, e portanto, influenciam fortemente o coeficiente de transferência de calor.

Ebulição pode ocorrer sob as mais variadas condições. Os dois modos principais são: a ebulição em lago e a ebulição com convecção forçada. Na ebulição em lago o líquido está em repouso e seu movimento junto à superfície ocorre devido à convecção livre e à mistura induzida pelo crescimento e desprendimento das bolhas. Na ebulição com convecção forçada o movimento do fluido é induzido por meios externos, além da convecção livre e da mistura induzida pelas bolhas.

De acordo com o valor de (ΔT_e) vários mecanismos de ebulição podem ocorrer. São possíveis os seguintes regimes (Fig. 10.4, Incropera e De Witt, 1990):

- 1) Convecção Livre (ocorre quando $\Delta T_e < 5^\circ\text{C}$);
- 2) Ebulição Nucleada (ocorre no intervalo $5^\circ\text{C} < \Delta T_e < 30^\circ\text{C}$);
- 3) Ebulição de Transição (ocorre no intervalo $30^\circ\text{C} < \Delta T_e < 120^\circ\text{C}$);
- 4) Ebulição de Filme (ocorre quando $\Delta T_e > 120^\circ\text{C}$).

Para valores de ΔT_e suficientemente elevados ocorre, também, transmissão de calor por radiação.

Deve-se ressaltar que os valores limítrofes de ΔT_e foram estabelecidos a partir do clássico experimento de Nukiyama para a ebulição da água à pressão atmosférica (obviamente tais limites variarão de acordo com as condições particulares de um dado sistema). No entanto, estes valores fornecem um indício importante sobre o regime de ebulição que se deve esperar em função do valor de ΔT_e .

Predição de Coeficientes Convectivos

A estimativa de coeficientes de transferência de calor em ebulição geralmente está associada a dois tipos de ebulição: a ebulição em lago (nucleada) e a ebulição convectiva.

Ebulição Nucleada

Na região de ebulição nucleada o coeficiente de transferência de calor depende da natureza e da condição da superfície de transferência de calor, não sendo possível apresentar uma correlação universal que dê previsões exatas para todos os sistemas.

Não havendo dados experimentais disponíveis, é comum utilizar-se a correlação de Foster Zuber (proposta em 1955), em Stephan (1992), para a predição de coeficientes de ebulição nucleada. Esta correlação é descrita pela seguinte expressão:

$$h_{nb} = 0.00122 \left[\frac{\lambda_l^{0.79} C_{pl}^{0.45} \rho_l^{0.49}}{\sigma_l^{0.5} \mu_l^{0.29} H_v^{0.24} \rho_v^{0.24}} \right] (T_w - T_s)^{0.24} (P_w - P_s)^{0.75} \quad (\text{D.8})$$

A nomenclatura para as variáveis que aparecem nesta equação é a seguinte: h_{nb} , coeficiente de ebulição nucleada; λ_l , condutividade térmica do líquido; C_{pl} , capacidade calorífica do líquido; μ_l , viscosidade do líquido; ρ_l , densidade do líquido; H_v , calor latente de vaporização do líquido; ρ_v , densidade do vapor; T_w , temperatura da parede; T_s , temperatura de saturação do líquido em ebulição; P_w , pressão de saturação correspondente à temperatura da superfície (T_w); P_s , pressão de saturação do sistema; e σ , tensão superficial. As unidades devem estar em SI.

Ebulição Convectiva

Para a descrição da transferência de calor em ebulição convectiva a metodologia comumente utilizada é aquela proposta por Chen, descrita por Stephan (1992).

Chen sugere um procedimento similar àquele utilizado para o cálculo da transferência de calor na região de ebulição saturada. Suas equações são, portanto, válidas para a região de ebulição saturada e de ebulição convectiva.

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

$$h_{2ph} = h_b + h_k \quad (D.9)$$

O componente h_b é calculado supondo ebulição nucleada em convecção livre (h_{nb}). No entanto, devido ao fluxo forçado, a formação de bolhas é parcialmente suprimida. Para levar em conta esta influência, Chen introduziu um fator de correção $S \leq 1$ (fator de supressão), pelo qual o coeficiente de ebulição nucleada deve ser multiplicado:

$$h_b = S h_{nb} \quad (D.10)$$

O componente convectivo h_k do coeficiente de transferência de calor bifásica está relacionado à transferência de calor para uma fase líquida simples. Devido às bolhas de vapor presentes, o coeficiente de transferência de calor h do líquido (considerado como fluindo em fase simples) é aumentado por um fator $F \geq 1$:

$$h_k = F h \quad (D.11)$$

Chen mostrou que o fator F está relacionado com o parâmetro de Lockhart-Martinelli, definido como:

$$X_{tt} = \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{0.5} \left(\frac{\mu_l}{\mu_v} \right)^{0.1} \left(\frac{1-X}{X} \right)^{0.9} \quad (D.12)$$

Com X representando a qualidade do fluxo bifásico (relação entre a massa de vapor (ou gás) e a massa de líquido).

O valor de F é dado pelas duas equações seguintes:

$$\text{a) Se } \frac{1}{X_{tt}} \leq 0.1: \quad F = 1 \quad (D.13)$$

$$\text{b) Se } \frac{1}{X_{tt}} > 0.1: \quad F = A \left(\frac{1}{X_{tt}} + 0.213 \right)^n \quad (D.14)$$

A literatura apresenta a correlação acima com valores fixos para as constantes ($A = 2.35$ e $n = 0.736$).

O fator S depende do fluxo mássico do líquido e pode ser expresso pelo seu número de Reynolds, conforme segue:

$$S = \frac{I}{I + 2.53 \times 10^{-6} R_{e_{2ph}}^{1.17}} \quad (D.15)$$

O número de Reynolds bifásico, Re_{2ph} , é calculado pela expressão:

$$R_{e_{2ph}} = R_{el} F^{1.25} \quad (D.16)$$

onde R_{el} , é o número de Reynolds, considerando-se a fase líquida como fluindo separadamente, e é computado por:

$$R_{el} = \frac{W(1-X)\rho_l D}{\mu_l} \quad (D.17)$$

Assim, o coeficiente de transferência de calor bifásico fica sendo dado, finalmente, por:

$$h_{2ph} = S h_{nb} + F h \quad (D.18)$$

O coeficiente para a ebulição nucleada (h_{nb}) é geralmente calculado através da equação de Foster-Zuber (acima relatada).

No caso da contribuição convectiva à transferência de calor (h) para o líquido fluindo como uma única fase, esta é comumente calculada a partir da equação de McAdams para um fluxo simples forçado. No entanto, conforme citado por Stephan (1992), pode-se optar por uma outra correlação que se considere melhor para representar a transferência de calor monofásica. Na modelagem do reator utilizou-se a correlação de Ginielinski. Lembrando que para a ebulição em ânnulos deve-se utilizar a definição de diâmetro equivalente.

D.3 – Cálculo da Fração de Fluido Refrigerante Vaporizado

Na metodologia proposta por Chen, para o cálculo do coeficiente convectivo para escoamento bifásico, faz-se necessário o cálculo da fração de fluido refrigerante vaporizado que corresponde ao valor de X , qualidade do fluxo bifásico, presente nas equações D.12 e D.17.

Para o cálculo da fração de fluido refrigerante vaporizado tem-se (Stephan, 1992):

Assumindo que o fluido refrigerante entra na jaqueta subresfriado, tem-se o valor de sua entalpia na seção de entrada, h_l . O fluido refrigerante é aquecido pelo calor trocado com o meio reacional a uma taxa Φ até a temperatura de saturação e então inicia-se a evaporação. Se as energias cinéticas e potenciais são desprezadas, o balanço de energia entre a seção da entrada até qualquer outra seção numa posição z é dado pela seguinte equação:

$$\dot{M} h_l + \Phi = \dot{M} [x^* h_g + (1 - x^*) h_l] \quad (D.19)$$

onde:

$\dot{M}$ é a massa total de fluido refrigerante (kg/s); h_l a entalpia do fluido refrigerante na entrada da jaqueta (kJ/kg), x^* a fração vaporizada; h_g a entalpia do vapor (kJ/kg) e h_l a entalpia do fluido refrigerante em uma dada seção da jaqueta (kJ/kg).

Assumindo que o vapor e o líquido na seção estão em equilíbrio termodinâmico, tem-se que os valores da entalpia dependem somente da pressão. A entalpia de vaporização Δh_v é dada pela diferença entre h_g e h_l , assim rearranjando a equação D.19, tem-se:

$$\dot{M} h_l + \Phi = \dot{M} [x^* \Delta h_v + h_l] \quad (\text{D.20})$$

Assim a fração de vapor pode ser calculada através de:

$$x^* = \frac{I}{\Delta h_v} \left(\frac{\Phi}{\dot{M}} + h_l - h_L \right) \quad (\text{D.21})$$

O valor do calor trocado entre o meio reacional e o fluido refrigerante Φ é dado por $\Phi = UA\Delta T$, onde U é o coeficiente global de troca térmica, A é a área de troca térmica e ΔT a diferença de temperatura entre o meio reacional e o fluido refrigerante.

D.4 - Coeficiente Global de Transferência de Calor

Uma vez calculados os coeficientes convectivos internos e externos, o coeficiente global de transferência de calor para uma geometria bitubular pode ser computado pela relação (Kern, 1987):

$$\frac{I}{U} = \frac{I}{h_i \frac{A_i}{A}} + R_w + \frac{I}{h_e} \quad (\text{D.22})$$

onde: U é o coeficiente global de troca térmica, A_i é a área interna do tubo interno, A área externa do tubo interno ($A = \pi DL$), h_i e h_e são os coeficientes convectivos no tubo e no ânulo, respectivamente.

Na expressão acima, R_w representa a resistência à transferência de calor através do tubo por condução, e é calculada através da seguinte equação:

$$R_w = \frac{D_o}{2\lambda} \ln \frac{D_o}{D_i} \quad (\text{D.23})$$

onde: D_o e D_i são respectivamente o diâmetro interno e o diâmetro externo do tubo interno e λ a condutividade térmica do tubo.

No cálculo do coeficiente global de transferência de calor deve-se especificar qual a superfície de referência, podendo ser a superfície interna ou externa. No trabalho de modelagem do reator trifásico, considerou-se A_i , o que corresponde a calcular um coeficiente global de troca térmica relacionado ao lado do meio reacional.

Apêndice E

Dados Básicos para as Simulações

Neste apêndice estão relacionados os valores-base dos parâmetros operacionais e de projeto do reator trifásico e também as correlações utilizadas.

Tabela E.1 – Valores-base para a simulação dos modelos do reator trifásico

L	2,0 m	u_{lo}	0,08; 0,3 m/s
D_t	0,154; 0,174 m	u_r	3,0; 0,001 m/s
D_{te}	0,174; 0,184 m	FA_{gfo}	$1,5 \cdot 10^{-2}$ kmol/m ³
D_{icasco}	0,274; 0,450 m	FA_{lfo}	$1,5 \cdot 10^{-2}$ kmol/m ³
R_p	$2,0 \cdot 10^{-5}$ m	FB_{gfo}	$2,4 \cdot 10^{-2}$ kmol/m ³
ρ_s	2322,5 kg/m ³	FB_{lfo}	$2,4 \cdot 10^{-2}$ kmol/m ³
Cp_s	0,15 kJ/kgK	FC_{gfo}	$2,4 \cdot 10^{-2}$ kmol/m ³
λ_s	$3,47 \cdot 10^{-4}$ kJ/smK	FC_{lfo}	0
ε_s	0,60	T_{fo}	450 K
τ	5,00	T_{ro}	450; 364 K

Na Tabela E.2, encontra-se o conjunto de correlações que foram utilizadas para todas as simulações (exceto item 5.3.2.1). As equações das correlações encontram-se no Apêndice B, item B.3.2.

Tabela E.2 – Correlações

Hold-Up da Fase Gasosa	5
Diâmetro da Bolha	1
Área Interfacial Gás-Líquido	3

Coeficiente de Transferência de Massa Gás-Líquido	8
Coeficiente de Transferência de Massa Líquido-Sólido	2
Coeficiente de Transferência de Calor Líquido-Sólido	5
Dispersão Axial Mássico da Fase Gasosa	3
Dispersão Axial Mássica da Fase Líquida	2

Apêndice F

Fluxograma do Programa Computacional

Na Figura F.1 está representado o fluxograma do programa computacional do modelo dinâmico do reator catalítico trifásico. O *software* desenvolvido neste projeto é de autoria do autor deste trabalho e dos orientadores, estando registrado junto ao LOPCA (Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, e só pode ser utilizado mediante autorização.

Explicativo do Fluxograma

1. Leitura de dados de entrada
 - Parâmetros operacionais: FA_{gfo} , FA_{lfo} , FB_{gfo} , FB_{lfo} , FC_{gfo} , FC_{lfo} , T_{fo} , T_{ro} , WM_R ;
 - Cálculo dos parâmetros físico-químicos das fases fluida e sólida e coeficientes de transferência de massa e calor (conforme Apêndice B);
 - Parâmetros de projeto: L , D_t , D_{te} , D_{tcasco} e R_P .
2. Inicialização das equações discretizadas do modelo: chute para o perfil das variáveis dependentes (temperatura e concentração) nos pontos de colocação ortogonal: FA_g , FA_b , FB_b , FC_b , T_f , T_r , FA_s , FB_s , FC_s e T_s , utilizando valores dos parâmetros operacionais de entrada do reator.

3. Opções do *software*

Os cálculos podem ser realizados considerando:

- A variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa e calor;
 - A mudança de fase do meio reacional. Nesta opção o usuário pode escolher o modo de acoplamento do cálculo do *flash* multicomponente (estratégia numérica), o fator F, o critério de verificação da ocorrência de mudança de fase (Ponto de Bolha e Orvalho ou Critério de Hanika) e o modelo termodinâmico (Ideal, NRTL, UNIQUAC, Virial);
 - A mudança de fase do fluido refrigerante.
4. Cálculo do regime estacionário (“start-up” do reator) - Determinação dos perfis de concentração e temperatura no reator utilizando o integrador DASSL.
 5. O cálculo do regime dinâmico pode ser realizado considerando ou não as opções relacionadas na etapa 3.
 6. Cálculo do regime dinâmico (perfis de concentração e temperatura no reator) através da integração das EDO’s e EL’s geradas a partir do método de discretização da colocação ortogonal. A integração é realizada através do programa DASSL utilizando os valores do estado estacionário como condição inicial para a integração do sistema.
 7. Verificar se o tempo de integração atingiu o tempo final de integração. Se verdadeiro, fim do programa, caso contrário segue a seqüência dos cálculos.
 8. O usuário tem a opção de realizar no tempo igual ao “tempo perturbação” a perturbação desejada nos parâmetros operacionais. Após realizada a perturbação, segue-se a integração e armazenamento de dados em arquivos (etapa 10) até o tempo final.
 9. Perturbação. O usuário tem a opção de determinar o nível de perturbação que deseja introduzir no sistema nas seguintes variáveis operacionais: vazão de alimentação do

catalisador e do fluido refrigerante; concentrações na alimentação (FA_{gfo} , FA_{lfo} , FB_{lfo} , FC_{lfo}); temperaturas de alimentação do meio reacional T_{fo} e do fluido refrigerante T_{ro} .

Importante enfatizar que as etapas 8 e 9 são efetuadas uma única vez.

10. Armazenamento dos dados em arquivos extensão .DAT.

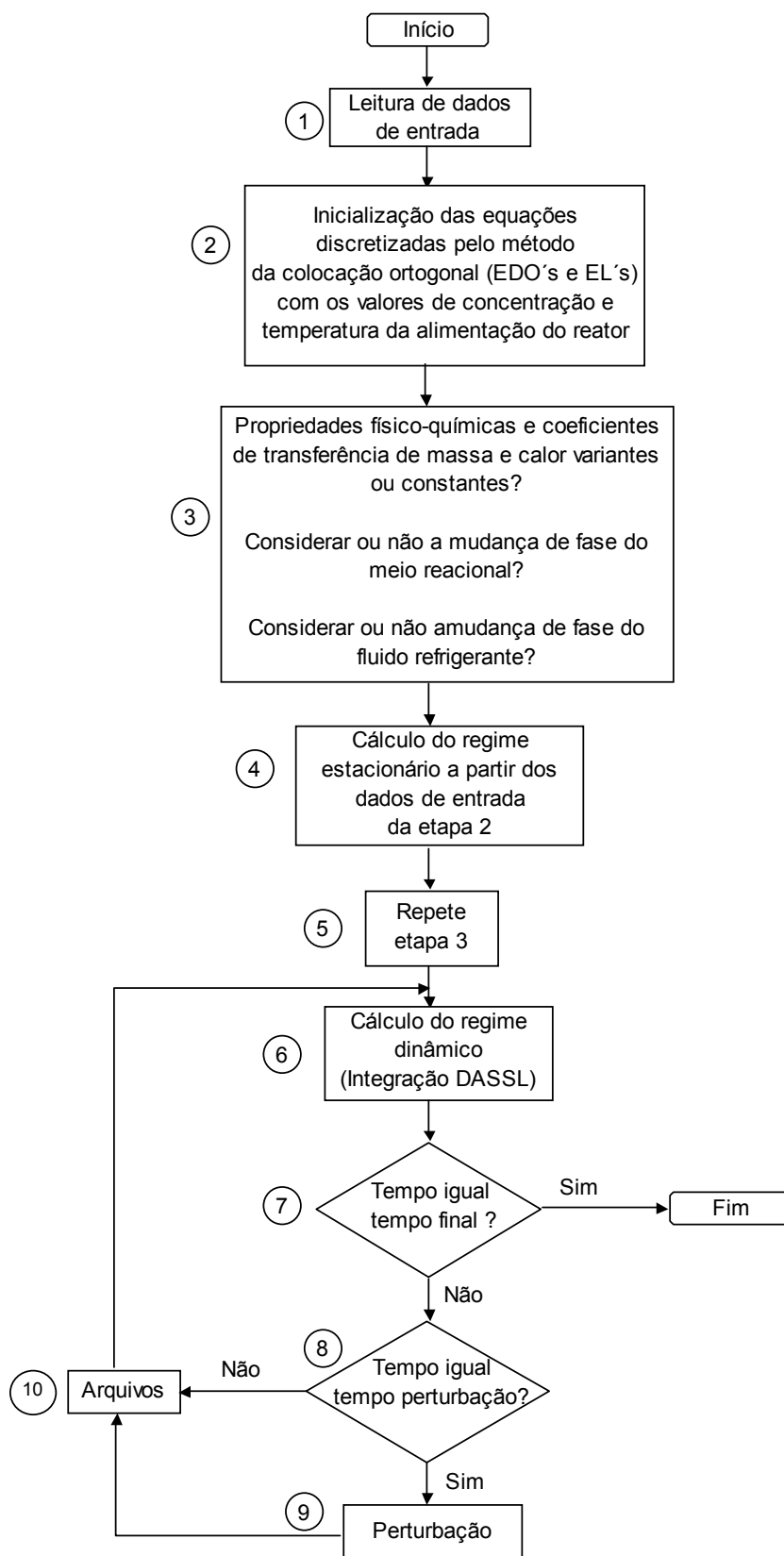


Figura F.1. Fluxograma do programa computacional