

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

MODELAGEM E ANÁLISE DE REATORES
CATALÍTICOS DE LEITO FIXO

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Edvaldo Rodrigo de Morais

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Orientador

Campinas - SP, Brasil

Julho de 2007

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

M792m Morais, Edvaldo Rodrigo de
 Modelagem e análise de reatores catalíticos de leito
 fixo / Edvaldo Rodrigo de Moraes. - - Campinas, SP:
 [s.n.], 2007.

 Orientador: Rubens Maciel Filho.
 Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Reatores químicos. 2. Modelos matemáticos. 3.
 Simulação. 4. Calor - Transmissão. 5. Fluidos
 refrigerantes. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
 Química. III. Título.

Título em Inglês: Modelling and analysis of fixed bed catalytic reactor

Palavras-chave em Inglês: Chemical reactors, Mathematical models, Simulation,
Heat transfer, Coolant

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

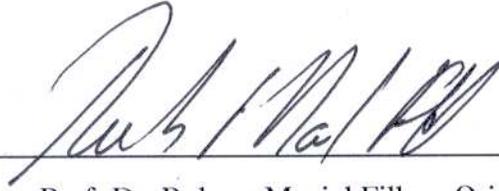
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: José Luiz Boldrini, João Frederico da Costa Azevedo Meyer,
Delba Nisi Cosme Melo, Jefferson Ferreira Pinto

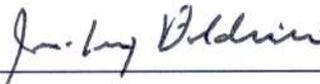
Data da defesa: 27/07/2007

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Edvaldo Rodrigo de Moraes e aprovada em 27 de julho de 2007
pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



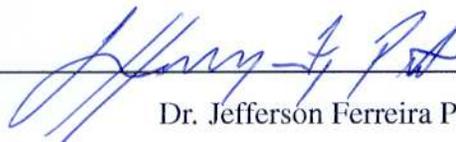
Prof. Dr. José Luiz Boldrini
Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica - UNICAMP



Prof. Dr. João Frederico da Costa Azevedo Meyer
Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica - UNICAMP



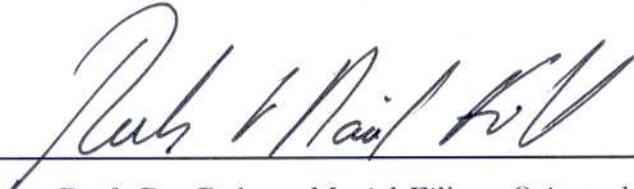
Dra. Delba Nisi Cosme Melo
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



Dr. Jefferson Ferreira Pinto

PROTIMU

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

*Dedico este trabalho
aos meus pais Luiz e
Chlery, meus irmãos
Edson e Edmilson e de-
mais familiares, pelo
apoio e confiança.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Rubens Maciel Filho pela amizade, confiança e incentivo nas diversas etapas deste trabalho.

Em especial ao amigo Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo, corinthiano, a quem considero como meu co-orientador, pelo apoio, incentivo e por toda a ajuda que recebi, nas incontáveis vezes, e que sem dúvida foram essenciais para solucionar os pequenos e grandes problemas com os quais me deparei durante a elaboração deste trabalho. Além, é claro, dos inúmeros cafés na cantina da mecânica e das longas conversas sobre futebol, em especial sobre nosso querido SC Corinthians Paulista.

Aos meus pais Luiz e Chlery, meus irmãos Edson e Edmilson, meus sobrinhos Matheus e Ludmila e demais familiares pelo apoio, confiança e incentivo.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química (UNICAMP), em especial à Dra. Maria Regina Wolf Maciel e ao Dr. Antônio Carlos Luz Lisbôa pela amizade cultivada durante todos esses anos, e aos professores Valter Secco, Dr. Newton Líbânio e Carlos Otávio Mariano da Faculdade de Engenharia Química (UNIMEP).

Aos colegas Agremis, Igão, Cristiano (Baco), Pleyci, Delba, Felix, Jefferson (Shaduzão), Milene, Rodrigo, Amadou, Nadson e Leonardo (LMSPQ), os quais foram “promovidos” à categoria de grandes e queridos amigos.

Aos demais alunos dos laboratórios LOPCA/LDPS com quem tive o prazer de conviver durante todos esses anos, em especial, Nayrane, Basilino, Favinha, Coutinho, Meleiro, Vanessa, André Jardim, Natascha, Ana Paula, Aline, Marcela, Florentino, Rubão, Mattedi e Mario.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

Resumo

Em reações altamente exotérmicas, uma das principais características dos reatores catalíticos de leito fixo está relacionada ao surgimento do ponto quente ou *hot-spot*, sendo sua prevenção de fundamental importância para o bom desempenho do reator, uma vez que ele pode levar ao aumento excessivo da temperatura no leito catalítico, o que poderia resultar em possíveis condições de instabilidade. Um fator importante para estabelecer limites de estabilidade e que, portanto, deve ser considerado dentro do projeto de reatores catalíticos de leito fixo, está relacionado à escolha da configuração de escoamento do fluido refrigerante. Desta forma, duas novas configurações de escoamento para o fluido refrigerante, empregando simultaneamente as configurações convencionais co-corrente e contra-corrente, são propostas. O objetivo é explorar e analisar a influência de diferentes configurações de refrigeração sobre o comportamento de reatores catalíticos de leito fixo monotubulares e multitubulares através de sua modelagem e simulação, reduzindo assim os efeitos do ponto-quente sobre o comportamento estacionário do reator. O emprego de modelos multitubulares é essencial quando existe a necessidade de se considerar detalhadamente todos os aspectos relacionados ao projeto mecânico do reator e também onde as interações existentes entre os tubos forem importantes. Dentre as configurações de refrigeração empregadas estão as formas convencionais, denominadas co-corrente e contra-corrente, e também as configurações mistas, que utilizam ambas as formas convencionais simultaneamente. Como caso de estudo é considerada a reação de oxidação parcial do benzeno em anidrido maleico sobre catalisador de pentóxido de vanádio (V_2O_5), a qual apresenta equações de taxa complexas e é altamente exotérmica, e representa uma importante classe dentro dos processos industriais. Para tanto foram desenvolvidos *softwares* escritos em FORTRAN 90 capazes de permitir ao usuário o estudo de diversas configurações de refrigeração e diferentes condições de operação e de projeto, tanto para o reator monotubular quanto multitubular, sendo ainda compatíveis com outras reações de interesse industrial, o que torna os procedimentos e a metodologia desenvolvidos de uso geral.

Abstract

One of the main characteristics of fixed bed catalytic reactors when high exothermic reactions are carried out is the presence of the hot-spot. Prevention of hot-spot appearance is extremely important for good reactor performance, since it can lead to an excessive increase in reactor bed temperature, which could result in unstable conditions. An important factor to establish stability limits and, therefore, to be considered during the fixed bed catalytic reactor design is the choice of the coolant flow pattern. In doing so, two new coolant flow patterns are purposed using both co-current and counter-current conventional configurations simultaneously. The main objective is to explore and analyze the influence of different cooling modes on the monotubular and multitubular fixed bed catalytic reactors behavior through their modeling and simulation, reducing in this way the effects of the hot-spot on the steady state reactor behavior. The use of multitubular models is essential when there is a need to consider in detail all aspects related to the reactor mechanical design and also where the interactions between tubes are important. Among the cooling modes used are the conventional flow patterns, called co-current and counter-current, and also the mixed flow patterns, which use both conventional forms simultaneously. As a case study, the reaction of partial oxidation of benzene to maleic anhydride over a vanadium pentoxide catalyst (V_2O_5) is considered, which presents complex rate equations, is highly exothermic, and represent an important class of industrial processes. Bearing this in mind, FORTRAN 90 softwares that permit the user to study different cooling modes and various operational and design conditions for both monotubular and multitubular reactors were developed. These softwares are compatible with other reactions of industrial interest, which makes the procedures and methodology developed for general use.

Sumário

Lista de Figuras	xxi
Lista de Tabelas	xxix
Nomenclatura	xxxii
1 Introdução	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Organização do Trabalho	4
2 Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais	5
2.1 Introdução	5
2.2 Reatores Catalíticos de Leito Fixo	5
2.3 Modelos Matemáticos	10
2.3.1 Introdução e Definições Gerais	10
2.3.2 Modos de Obtenção de Modelos Matemáticos	12
2.4 Modelagem Matemática de Reatores	13
2.4.1 Modelos Contínuos	15
2.4.1.1 Modelos Pseudo-homogêneos	16
2.4.1.2 Modelos Heterogêneos	17
2.5 Importância dos Processos de Transferência no Projeto de Reatores	19
2.6 Conclusões	21

3	Modelagem e Simulação de Reatores Monotubulares	23
3.1	Introdução	23
3.2	Modelo Cinético Empregado	23
3.2.1	Reação de Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico	23
3.3	Modelos Bidimensionais	25
3.3.1	Modelo Pseudo-Homogêneo	26
3.4	Modelo Heterogêneo	30
3.5	Solução das Equações do Modelo	33
3.6	Integração Numérica	35
3.7	Influência do Fluido Refrigerante no Desempenho do Reator	35
3.8	Simulação Estacionária do Reator Monotubular	37
3.9	Conclusões	53
4	Modelagem e Simulação de Reatores Multitubulares	55
4.1	Introdução	55
4.2	Tipos de Reatores Multitubulares	56
4.3	Definições e Características Mecânicas do Lado do Casco	58
4.3.1	Arranjos para o Feixe de Tubos	59
4.3.2	Distância entre os Tubos (<i>Pitch</i>)	60
4.3.3	Tipos de Chicanas	61
4.3.4	Distância entre as Chicanas	61
4.3.5	Abertura da Janela	62
4.4	Análise das Correntes de Escoamento no Lado do Casco	63
4.5	Modelagem Matemática de Reatores Multitubulares	64
4.5.1	Modelo Interno aos Tubos	65
4.5.2	Modelo do Lado do Casco	65
4.5.3	Interação entre Reagentes e Fluido Refrigerante em Reatores Catalíticos de Leito Fixo	66

4.6	Modelo Matemático para o Lado do Casco	68
4.6.1	Configuração Co-corrente	69
4.6.2	Configuração Alternativa	73
4.7	Procedimento Numérico	76
4.8	Simulação Estacionária do Reator Multitubular	77
4.9	Conclusões	102
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	103
5.1	Conclusões	103
5.2	Sugestões de Trabalhos Futuros	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
A	Modelos Cinéticos	115
A.1	Introdução	115
A.2	Reação de Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico	115
A.3	Reação de Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído	126
B	Simulação Estacionária para diferentes Modelos Cinéticos	131
B.1	Modelos Matemáticos	131
B.2	Simulação em Estado Estacionário	134
C	Método da Colocação Ortogonal	151
C.1	Modelo Dinâmico Pseudo-Homogêneo Genérico para um Reator Catalítico de Leito Fixo Monotubular	151
C.1.1	Colocação Ortogonal Dupla	153
C.2	Modelo Estacionário Pseudo-Homogêneo Genérico para um Reator Catalítico de Leito Fixo Monotubular:	155
C.2.1	Colocação Ortogonal Simples	157
D	Propriedades Operacionais e de Projeto do Reator	159

D.1	Reator Catalítico de Leito Fixo Monotubular	159
D.1.1	Propriedade Radial Média para uma determinada Posição Axial . . .	159
D.1.2	Peso Molecular da Mistura	161
D.1.3	Viscosidade da Mistura	161
D.1.4	Condutividade Térmica da Mistura	163
D.1.5	Calor Específico da Mistura	164
D.1.6	Entalpia de Reação	164
D.1.7	Densidade da Mistura	165
D.1.8	Difusividade Efetiva Radial	165
D.1.9	Condutividade Efetiva Radial	166
D.1.10	Coefficiente de Convecção na Parede Interna	168
D.1.11	Temperatura de Parede	169
D.1.12	Coefficiente Global de Transferência de Calor	170
D.2	Reator Catalítico de Leito Fixo Multitubular	171
D.2.1	Correlações para o Coeficiente de Transferência de Calor	172
D.2.1.1	Coefficiente de Transferência de Calor para o Fluxo Cruzado	172
D.2.1.2	Coefficiente de Transferência de Calor para a Região da Janela	173
D.2.2	Coefficientes de Atrito	173
D.2.2.1	Coefficientes de Atrito e Queda de Pressão para a Região da Janela	173
D.2.2.2	Coefficientes de Atrito e Queda de Pressão para o Fluxo Cruzado	174
D.2.2.3	Fluxo através dos Orifícios das Chicanas	174
D.2.3	Correlações e Propriedades Físico-químicas da Mistura Reagente . .	174
D.2.3.1	Densidade do Gás Reagente	175
D.2.3.2	Viscosidade do Gás Reagente	175
D.2.3.3	Condutividade Térmica do Gás Reagente	176
D.2.3.4	Capacidade Térmica do Gás Reagente	176

D.2.3.5	Difusividade Mássica do Gás Reagente	177
D.3	Dados Operacionais e de Projeto do Reator	177
D.3.1	Reator Catalítico de Leito Fixo Monotubular	177
D.3.2	Reator Catalítico de Leito Fixo Multitubular	178
D.4	Definição dos Parâmetros dos Modelos do Reator Multitubular	179

Lista de Figuras

2.1	Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo.	6
2.2	Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo Multitubular.	7
2.3	Campos de Temperatura em um Reator Catalítico de Leito Fixo.	9
2.4	Classificação dos Modelos de Reatores Catalíticos de Leito Fixo.	16
3.1	Reator com Fluxo do Fluido Refrigerante em Co-corrente.	38
3.2	Reator com Fluxo do Fluido Refrigerante em Contra-corrente.	38
3.3	Reator com Configuração Alternativa 1.	38
3.4	Reator com Configuração Alternativa 2.	38
3.5	Perfil Axial da Temperatura Média Radial.	39
3.6	Perfil Axial das Conversões (Configuração Co-corrente).	39
3.7	Perfil Axial das Conversões (Configuração Contra-corrente).	40
3.8	Perfil Axial das Conversões (Configuração Alternativa 1).	40
3.9	Perfil Axial das Conversões (Configuração Alternativa 2).	41
3.10	Perfil Axial da Temperatura Radial e da Conversão a Anidrido Maleico (Configuração Co-corrente).	42
3.11	Perfil Axial da Temperatura Radial e da Conversão a Anidrido Maleico (Configuração Contra-corrente).	42
3.12	Perfil Axial da Temperatura Radial e da Conversão a Anidrido Maleico (Configuração Alternativa 1).	43
3.13	Perfil Axial da Temperatura Radial e da Conversão a Anidrido Maleico (Configuração Alternativa 2).	43

3.14 Perfil Axial das Temperaturas Média Radial e do Fluido Refrigerante (Configuração Co-corrente).	44
3.15 Perfil Axial das Temperaturas Média Radial e do Fluido Refrigerante (Configuração Contra-corrente).	45
3.16 Perfil Axial das Temperaturas Média Radial e do Fluido Refrigerante (Configuração Alternativa 1).	45
3.17 Perfil Axial das Temperaturas Média Radial e do Fluido Refrigerante (Configuração Alternativa 2).	46
3.18 Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Co-corrente).	47
3.19 Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Contra-corrente).	47
3.20 Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 1).	48
3.21 Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 2).	48
3.22 Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).	49
3.23 Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).	50
3.24 Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).	50
3.25 Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).	51
3.26 Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).	51
3.27 Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).	52
3.28 Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).	52
3.29 Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).	53
4.1 Diferentes Configurações para Reatores Multitubulares Empregados em Processos Industriais.	57

4.2	Operação dos Reatores Multitubulares de acordo com a direção do Fluxo do Fluido refrigerante em relação aos Reagentes.	58
4.3	Arranjos para o Feixe de Tubos.	60
4.4	Tipos de Chicanas Utilizadas.	61
4.5	Abertura da Janela.	62
4.6	Escoamento do Fluido Refrigerante através da Abertura da Janela.	62
4.7	Distribuição do Escoamento do Fluido Refrigerante no Lado do Casco.	63
4.8	Transferência de Calor entre os Reagentes e o Fluido Refrigerante.	67
4.9	Modelo de Células Bidimensional do Lado do Casco de um Reator Multitubular.	68
4.10	Configuração Co-corrente de Refrigeração para um Reator Multitubular.	69
4.11	Configuração Alternativa de Refrigeração para um Reator Multitubular.	73
4.12	Região da Janela presente no Reator Multitubular.	77
4.13	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).	78
4.14	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).	79
4.15	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).	79
4.16	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).	80
4.17	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).	80
4.18	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).	81
4.19	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).	81
4.20	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).	82

4.21	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Co-corrente).	83
4.22	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Co-corrente).	83
4.23	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Co-corrente).	84
4.24	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Co-corrente).	84
4.25	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Alternativa 1).	85
4.26	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Alternativa 1).	85
4.27	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Alternativa 1).	86
4.28	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Alternativa 1).	86
4.29	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Co-corrente).	87
4.30	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Co-corrente).	87
4.31	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Co-corrente).	88

4.32	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Co-corrente).	88
4.33	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Alternativa 1).	89
4.34	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Alternativa 1).	89
4.35	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Alternativa 1).	90
4.36	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Alternativa 1).	90
4.37	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Mínimo (Configuração Co-corrente).	91
4.38	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Mínimo (Configuração Co-corrente).	92
4.39	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular para com <i>Pitch</i> Mínimo (Configuração Co-corrente).	92
4.40	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Mínimo (Configuração Co-corrente).	93
4.41	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Mínimo (Configuração Alternativa 1).	93
4.42	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Mínimo (Configuração Alternativa 1).	94
4.43	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Mínimo (Configuração Alternativa 1).	94
4.44	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Mínimo (Configuração Alternativa 1).	95

4.45	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Máximo (Configuração Co-corrente).	95
4.46	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Máximo (Configuração Co-corrente).	96
4.47	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Máximo (Configuração Co-corrente).	96
4.48	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Máximo (Configuração Co-corrente).	97
4.49	Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Máximo (Configuração Alternativa 1).	97
4.50	Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Máximo (Configuração Alternativa 1).	98
4.51	Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Máximo (Configuração Alternativa 1).	98
4.52	Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com <i>Pitch</i> Máximo (Configuração Alternativa 1).	99
4.53	Diagrama CA-CB para o Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).	100
4.54	Diagrama TF-CB para o Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).	100
4.55	Diagrama CA-CB para o Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).	101
4.56	Diagrama TF-CB para o Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).	101
A.1	Esquemas Reacionais da Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico.	115
B.1	Perfil Axial da Temperatura Média Radial.	135
B.2	Perfil Axial das Conversões (Configuração Co-corrente).	135
B.3	Perfil Axial das Conversões (Configuração Contra-corrente).	136
B.4	Perfil Axial das Conversões (Configuração Alternativa 1).	136
B.5	Perfil Axial das Conversões (Configuração Alternativa 2).	137
B.6	Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Co-corrente).	137
B.7	Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Contra-corrente).	138

B.8	Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 1).	138
B.9	Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 2).	139
B.10	Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).	139
B.11	Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).	140
B.12	Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).	140
B.13	Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).	141
B.14	Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).	141
B.15	Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).	142
B.16	Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).	142
B.17	Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).	143
B.18	Perfil Axial da Temperatura Média Radial.	144
B.19	Perfil Axial das Conversões.	144
B.20	Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Co-corrente).	145
B.21	Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Contra-corrente).	145
B.22	Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 1).	146
B.23	Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 2).	146
B.24	Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).	147
B.25	Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).	147
B.26	Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).	148

B.27	Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).	148
B.28	Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).	149
B.29	Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).	149
B.30	Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).	150
B.31	Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).	150
D.1	Seção Transversal do Reator.	160

Lista de Tabelas

2.1	Principais Processos Realizados em Reatores Catalíticos de Leito Fixo. . . .	6
2.2	Importância Relativa dos Fenômenos de Transferência em Reatores Catalíticos de Leito Fixo (SMITH, 1981)	20
A.1	Parâmetros Cinéticos das Taxas de Reação da Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico	121
A.2	Parâmetros Cinéticos das Taxas de Reação da Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico	126
A.3	Parâmetros Cinéticos da Taxa de Reação Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído	129
D.1	Parâmetros Utilizados na Simulação em Estado Estacionário para a Reação de Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico	177
D.2	Parâmetros Utilizados na Simulação em Estado Estacionário para a Reação de Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico	178

Nomenclatura

A_{int}	Área de transferência de calor do lado do leito, (m ²)
A_{ext}	Área de transferência de calor do lado do refrigerante, (m ²)
A_{medl}	Área média logarítmica de transferência de calor
AR	Matriz para derivada primeira pelo método da colocação ortogonal para direção radial
AZ	Matriz para derivada primeira pelo método da colocação ortogonal para direção axial
Bi_h	Número de Biot térmico
BR	Matriz para a derivada segunda pelo método da colocação ortogonal para direção radial
BZ	Matriz para a derivada segunda pelo método da colocação ortogonal para direção axial
$C_{B,0}$	Concentração inicial de benzeno, (kmol.m ⁻³)
Cp_{press}	Capacidade calorífica à pressão constante, (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Cp_{vol}	Capacidade calorífica à volume constante, (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Cp_r	Capacidade calorífica do fluido refrigerante, (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) ou (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Cp_g	Capacidade calorífica do gás reagente, (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹) ou (kcal.kmol ⁻¹ K ⁻¹)
Cp_i	Capacidade calorífica molar da substância i , (kcal.kmol ⁻¹ K ⁻¹)
Cp_p	Capacidade calorífica da partícula de catalisador, (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
\mathcal{D}_{ef}	Difusividade efetiva radial, (m ² .h ⁻¹)
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador, (m)
d_t	Diâmetro interno do tubo do reator, (m)
dc_{eq}	Diâmetro equivalente do casco do reator, (m)
e	Emissividade térmica do sólido
e_t	Espessura da parede tubo do reator, (m)
f^*	Fator de atrito da equação de Ergun (FROMENT e BISCHOFF, 1990)

$F_{B,0}$	Vazão molar inicial de benzeno, ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)
G	Velocidade mássica do gás reagente, ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
gc	Constante de conversão de unidades, ($\text{kcal}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$h_{gr}(i, j)$	Coefficiente de transferência de calor reagentes/fluido refrigerante, ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}$)
h_{ec}^{tr}	Coefficiente de transferência de calor tubo/fluido refrigerante para o fluxo cruzado na célula i, j —ésima, ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}$)
h_{ep}^{tr}	Coefficiente de transferência de calor tubo/fluido refrigerante para o fluxo paralelo ao feixe de tubos na célula i, j —ésima, ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}$)
h_{gw}	Coefficiente de transferência de calor reagentes/parede do tubo, ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}$)
k_i	Constantes cinéticas de Arrhenius, ($\text{m}^3\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) ou (s^{-1})
L	Comprimento do reator, (m)
m_{tot}	Massa total do gás reagente, (kg)
n_{tot}	Número total de moles do gás reagente, (kmol)
nr	Número internos de pontos de colocação na direção radial
ntr	Número total de pontos (internos + parede) de colocação na direção radial
Nu_r	Número de Nusselt do fluido refrigerante
nz	Número internos de pontos de colocação na direção axial
P	Pressão do reator, (atm)
P_{ad}	Pressão adimensional do reator (P/P_{ref})
P_0	Pressão na entrada do reator, (atm)
P_{AC}	Pressão parcial do acetaldeído, (atm)
P_{CO_2}	Pressão parcial do gás carbônico, (atm)
P_{ET}	Pressão parcial do etanol, (atm)
P_{H_2O}	Pressão parcial da água, (atm)
P_{N_2}	Pressão parcial do nitrogênio, (atm)
P_{med}	Pressão radial média total do gás reagente, (atm)
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio, (atm)
P_{ref}	Pressão de referência, (atm)
Pe_{MR}	Número de Peclet mássico radial
PM_g	Peso molecular médio do gás reagente, ($\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$)
PM_i	Peso molecular da substância i , ($\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$)
PM_j	Peso molecular da substância j , ($\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$)
Pr_g	Número de Prandtl do gás reagente

Pr_r	Número de Prandtl do fluido refrigerante
Q	Taxa de transferência de calor, (kcal.h ⁻¹)
q_{ext}	Fluxo de calor externo, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹)
q_{int}	Fluxo de calor interno, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹)
$Q_i^{i,j}$	Vazão do fluido refrigerante na célula i, j –ésima na direção i , (m ³ .s ⁻¹)
$Q_j^{i,j}$	Vazão do fluido refrigerante na célula i, j –ésima na direção j , (m ³ .s ⁻¹)
$q_{tr}^{i,j}$	Calor trocado entre os tubos e o fluido refrigerante em cada célula
r	Comprimento radial do reator adimensionalizado (r'/R_t)
R	Relação molar de ar/etanol na alimentação
R_{AE_i}	Relação entre a área de fluxo cruzado e paralelo disponível
Re_r	Número de Reynolds do fluido refrigerante
Re_g	Número de Reynolds do gás reagente
r_w	Taxa de reação por unidade de massa de catalisador para a reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo, (Nl.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)
r_i	Taxa de reação por unidade de massa de catalisador em cada uma das etapas da reação, (kmol.kg _{cat} ⁻¹ .s ⁻¹)
R_t	Raio interno do tubo, (m)
R_{un}	Constante universal dos gases, (atm.m ³ .kmol ⁻¹ .K ⁻¹)
T_0	Temperatura na entrada do reator, (K)
T_g	Temperatura do gás reagente, (K)
T_{g0}	Temperatura de alimentação do gás reagente, (K)
T_{med}	Temperatura radial média do gás reagente, (K)
T_r	Temperatura do fluido refrigerante, (K)
T_{r0}	Temperatura de alimentação do fluido refrigerante, (K)
$T_r^{i,j}$	Temperatura do fluido refrigerante na célula (i, j) , (K)
T_{ref}	Temperatura de referência, (K)
T_w	Temperatura na parede do tubo, (K)
U	Coefficiente global de transferência de calor, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
$u_{ec}(i, j)$	Velocidade do fluxo de escoamento cruzado do fluido refrigerante na célula (i, j) , (m.s ⁻¹)
$u_{ep}(i, j)$	Velocidade do fluxo de escoamento paralelo do fluido refrigerante na célula (i, j) , (m.s ⁻¹)
$u_{epo}(i, j)$	Velocidade do fluxo de escoamento paralelo do fluido refrigerante através das aberturas dos orifícios localizados entre os tubos e as chicanas, (m.s ⁻¹)

u_r	Velocidade superficial do fluido refrigerante, (m.h ⁻¹)
u_s	Velocidade superficial do gás reagente, (m.h ⁻¹)
v_0	Vazão volumétrica inicial do gás reagente, (m ³ .h ⁻¹)
v_1	Vazão volumétrica do fluido refrigerante na região co-corrente presente na configuração alternativa 1, (m ³ .s ⁻¹)
v_2	Vazão volumétrica do fluido refrigerante na região contra-corrente presente na configuração alternativa 1, (m ³ .s ⁻¹)
V_g	Volume de gás, (m ³)
X	Conversão do etanol a acetaldeído
X_i	Conversão em cada etapa de reação da oxidação parcial do benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V ₂ O ₅ em relação a quantidade de benzeno alimentado
$y_{B,0}$	Fração molar inicial de benzeno
y_i	Fração molar da substância i
y_j	Fração molar da substância j
$y_{med,i}$	Fração molar radial média da substância i
z	Comprimento axial do reator adimensionalizado (z'/L)
$z(i, j)$	Comprimento axial da célula (i, j)

Letras Gregas

α_{RS}	Coefficiente de radiação entre partículas, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
α_{RV}	Coefficiente de radiação entre vazios, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
$\alpha_{w_{int}}$	Coefficiente de filme na parede interna, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
$\alpha_{w_{ext}}$	Coefficiente de filme na parede externa, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
β	Coefficiente que depende da geometria da partícula e da densidade do leito, compreendido entre 0.9 e 1.0
$\Delta H_{form,i}$	Entalpia de formação da espécie i , (kcal.kmol ⁻¹)
ΔH_R	Entalpia de reação, (kcal.kmol ⁻¹)
ΔH_R^{298K}	Entalpia de reação padrão a 298 K, (kcal.kmol ⁻¹)
ε	Porosidade
θ_g	Temperatura adimensional do gás reagente (T_g/T_{ref})
θ_r	Temperatura adimensional do fluido refrigerante (T_r/T_{ref})

θ_w	Temperatura adimensional da parede do tubo (T_w/T_{ref})
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial, ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_{ef}^{din}	Condutividade térmica efetiva radial dinâmica, ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_{ef}^{est}	Condutividade térmica efetiva radial estática, ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_g	Condutividade térmica do gás reagente, ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ou ($\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_i	Condutividade térmica da substância i , ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_r	Condutividade térmica do refrigerante, ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_p	Condutividade térmica da partícula de catalisador, ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_t	Condutividade térmica do material do tubo, ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente, ($\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
μ_i	Viscosidade dinâmica da substância i , ($\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
μ_j	Viscosidade dinâmica da substância j , ($\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
ν_i	Coefficiente estequiométrico da substância i , ($\text{kcal.kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
ρ_B	Massa específica aparente do leito, ($\text{kg}_{cat}.\text{m}^{-3}$)
ρ_g	Massa específica do gás reagente, (kg.m^{-3})
ρ_p	Massa específica da partícula de catalisador, (kg.m^{-3})
ρ_r	Massa específica do fluido refrigerante, (kg.m^{-3})
σ	Diâmetro equivalente da esfera, ($^\circ\text{A}$)
ϕ	Depende da densidade do leito (FROMENT e BISCHOFF, 1990)
Ω_v	Integral de colisão

Subscritos

0	Inicial
c	Escoamento cruzado
g	Gás reagente
i	Índice da variável na direção radial
j	Índice da variável na direção axial
p	Partícula; Escoamento paralelo
po	Escoamento Paralelo através dos orifícios das chicanas
r	Fluido refrigerante
R	Reação

<i>s</i>	Superficial
<i>t</i>	Tubo
<i>w</i>	Parede do tubo

Superescritos

<i>i</i>	Índice da variável na direção radial
<i>j</i>	Índice da variável na direção axial
<i>r</i>	Fluido refrigerante
<i>t</i>	Tubo

Abreviaturas

<i>ad</i>	Adimensional
<i>din</i>	Dinâmico
<i>ef</i>	Efetiva
<i>eq</i>	Equivalente
<i>est</i>	Estacionário
<i>ext</i>	Externo
<i>form</i>	Formação
<i>int</i>	Interno
<i>med</i>	Média
<i>medl</i>	Média logarítmica
<i>press</i>	Pressão
<i>ref</i>	Referência
<i>tot</i>	Total
<i>un</i>	Universal
<i>vol</i>	Volume

Siglas

AC	Acetaldeído
AE	Área de Escoamento

<i>AM</i>	Anidrido Maleico
<i>B</i>	Benzeno
<i>CO₂</i>	Dióxido de Carbono
<i>ET</i>	Etanol
<i>H₂O</i>	Água
<i>MR</i>	Mássico Radial
<i>N₂</i>	Nitrogênio
<i>O₂</i>	Oxigênio
<i>QN</i>	Benzoquinona
<i>RS</i>	Radiação entre partículas
<i>RV</i>	Radiação entre vazios

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

O grande interesse pelo estudo de reatores catalíticos de leito fixo se deve ao fato de que hoje em dia, uma parcela considerável dos processos em fase gasosa envolvendo catalisadores sólidos são realizados nesses tipos de reatores, os quais tem importância reconhecida dentro das indústrias químicas e petroquímicas, tanto pelo volume de produtos neles gerados quanto pelo montante econômico destes produtos. Muitas vezes esses equipamentos compreendem a unidade mais custosa da planta, exercendo assim uma grande influência no custo total de produção, logo é de fundamental importância para o bom desempenho da planta industrial a operação segura e eficiente do reator.

Do ponto de vista dos fenômenos físico-químicos que intervêm no seu interior, os reatores catalíticos de leito fixo são equipamentos de grande complexidade, despertando grande interesse de pesquisadores em todos os grandes centros de pesquisa.

No ensino de engenharia química bem como na grande maioria dos artigos publicados dentro da área de engenharia das reações químicas, o termo “reator tubular” é praticamente sinônimo de um único tubo preenchido com catalisador imerso em um fluido refrigerante. Como consequência, no projeto de reatores industriais, assume-se normalmente que as condições de operação de um reator monotubular são suficientemente representativas para um feixe inteiro com milhares de tubos (o que pode ser considerado verdade somente no caso de escoamento do fluido refrigerante em paralelo em relação ao feixe de tubos e com uma distribuição completamente uniforme do transporte de calor). No entanto, na prática industrial, é comum o emprego de reatores multitubulares com número elevado de tubos, assim a solução do espaço intertubular pode ter um efeito muito significativo na eficiência global

do processo bem como no custo de bombeamento do fluido refrigerante através do lado do casco.

Geralmente, existem muitas semelhanças e características comuns no projeto de reatores multitubulares e trocadores de calor casco-tubo. Ambos tipos de equipamentos possuem uma configuração mecânica com dois componentes básicos: um feixe de tubos formando um arranjo geometricamente definido e um casco envolvendo esse feixe, normalmente equipados com chicanas com formatos especiais, de forma a assegurar uma distribuição mais efetiva do fluido refrigerante nos espaços intertubulares e conseqüentemente uma troca de calor mais efetiva entre o feixe de tubos e o fluido de refrigeração. Obviamente, a geometria externa pode diferenciar consideravelmente de caso para caso. Normalmente, a razão entre o diâmetro externo do casco e o comprimento do tubo é muito maior nos reatores multitubulares do que nos trocadores de calor casco-tubo, devido a presença do número elevado de tubos no feixe, que no caso dos reatores multitubulares podem alcançar facilmente a casa de 20000 a 30000 tubos.

A característica mais importante resultante dessa “multitubularidade”, diz respeito as interações indiretas que ocorrem entre os tubos do feixe, devido ao transporte de calor. Como conseqüência podem surgir diferenças significativas nas condições de operação dos tubos individuais, dependendo da sua posição no feixe. Além disso, outra dificuldade encontrada no projeto de reatores catalíticos de leito fixo, refere-se ao calor gerado por reações fortemente exotérmicas que propiciam o aumento da temperatura no leito catalítico, o qual é normalmente localizado próximo a entrada do reator elevando repentinamente a temperatura do reator em direção a um máximo, denominado ponto quente ou *hot-spot*. Conseqüentemente, esse ponto deve ser mantido dentro de certos limites, uma vez que pode comprometer a segurança do reator, além de causar uma rápida deterioração do catalisador. Questões estas abordadas neste trabalho, enfocando principalmente o estudo da influência de diferentes configurações de refrigeração no comportamento do reator.

Portanto, para estudar, projetar e analisar um reator catalítico de leito fixo, bem como otimizar sua operação, é fundamental dispor de um modelo matemático suficientemente representativo do processo, o qual constitui importante ferramenta, pois facilita o entendimento sobre o comportamento estacionário e dinâmico do sistema, e possibilita testar diferentes condições operacionais de maneira mais rápida, barata e segura do que se fossem testadas diretamente sobre o processo industrial.

Neste trabalho foi considerado como caso de estudo a cinética de reação da oxidação parcial do benzeno em anidrido maleico sobre catalisador de pentóxido de vanádio (V_2O_5), a qual apresenta equações de taxa complexas e se processa no interior de um reator catalítico

de leito fixo. Por ser uma reação fortemente exotérmica, o resfriamento deste equipamento é fundamental para a segurança do processo e para a obtenção do produto desejado com alta seletividade. Da mesma forma, o sucesso de muitos processos industriais depende de uma troca de calor adequada de forma que uma operação estável possa ser obtida. Para tanto é necessário definir procedimentos que permitam tomar decisões quanto ao projeto do sistema tanto quanto ao seu procedimento operacional.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal analisar diferentes condições de operação para o fluido refrigerante através da utilização de diferentes configurações de refrigeração para reatores catalíticos de leito fixo monotubulares e multitubulares, com o intuito de verificar o efeito das condições do fluido refrigerante e da configuração “geométrica” do reator sobre seus perfis de temperatura e concentração, visando uma operação segura e competitiva com um baixo custo energético.

A primeira etapa do projeto consistiu no desenvolvimento de um *software* de simulação para um reator catalítico de leito fixo monotubular escrito em FORTRAN 90, capaz de permitir ao usuário o estudo de diversas configurações de refrigeração e diferentes condições de operação e de projeto, sendo também compatível com outras reações industriais, o que tornam os procedimentos e a metodologia desenvolvidos de uso geral.

Na seqüência do trabalho foi realizada a simulação em estado estacionário de um reator catalítico de leito fixo multitubular através do modelo desenvolvido por MACIEL FILHO (1989), além da reimplementação em FORTRAN 90 do seu *software* de simulação, que consistiu em sua reestruturação e na adaptação de novos recursos referentes a nova linguagem de programação utilizada.

Essas características fazem com que os *softwares* desenvolvidos possam ser utilizados para projeto, definição de novas condições de operação, estudos de dinâmica para projeto de controladores, definição de políticas de *start-up* e *shut-down* e também para treinamento de operadores. Além disso, podem ser incorporados ainda outros modelos para possibilitar sua avaliação pelos usuários.

1.3 Organização do Trabalho

Apresentam-se a seguir, de forma sucinta, os principais tópicos abordados neste trabalho:

O Capítulo 2 apresenta uma abordagem inicial sobre reatores catalíticos de leito fixo monotubulares e multitubulares através da revisão da literatura, que destaca as referências bibliográficas mais relevantes para a realização desse trabalho. São apresentados também uma breve introdução sobre modelagem matemática e os aspectos mais importantes relacionados aos fenômenos de transferência de calor e massa existentes nesse tipo de equipamento.

No Capítulo 3 são apresentados os modelos bidimensionais que descrevem o comportamento de um reator catalítico de leito fixo monotubular não isotérmico e não adiabático, além da taxa de reação empregada. Na seqüência apresenta-se um resumo sobre os métodos numéricos utilizados na discretização das equações dos modelos e em seguida são apresentados os resultados obtidos na simulação do reator monotubular em regime estacionário para o estudo do comportamento do reator frente à utilização de diferentes configurações de refrigeração.

As principais características e os aspectos mais relevantes relacionados à modelagem e ao projeto de reatores catalíticos de leito fixo multitubulares, bem como sua simulação em estado estacionário para diferentes configurações de refrigeração são apresentados no Capítulo 4. O ponto central deste capítulo consiste em apresentar as interações existentes entre o gás reagente e o fluido refrigerante, através dos termos que caracterizam os processos de transporte tanto do lado do tubo (modelo interno) quanto no espaço intertubular (lado do casco).

As conclusões gerais sobre os resultados obtidos durante a realização do projeto bem como algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros são apresentados no Capítulo 5.

Capítulo 2

Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais

2.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas as características básicas e os principais tópicos referentes à modelagem e simulação de reatores catalíticos de leito fixo, além de uma breve introdução sobre o conceito de modelagem matemática em conjunto com os aspectos mais importantes relacionados aos fenômenos de transferência de calor e massa existentes nesse tipo de equipamento, com o intuito de fornecer uma visão global sobre o assunto. São apresentadas também as referências bibliográficas mais relevantes para a concepção e realização deste trabalho.

2.2 Reatores Catalíticos de Leito Fixo

A descoberta dos catalisadores sólidos e sua aplicação nos processos químicos no início do século XX levaram a indústria química a se modernizar. Desde então, a indústria química tem se diversificado e crescido de forma espetacular no desenvolvimento de novos processos ou na modernização dos processos existentes. A maior parte desses processos envolvendo reagentes gasosos são realizados em reatores catalíticos de leito fixo (FROMENT e BISCHOFF, 1990). Recentemente, o emprego de novas configurações e modos de operação, a disponibilidade de novas ferramentas matemáticas, o aumento constante no poder computacional e o desenvolvimento de novas técnicas experimentais propiciaram o rejuvenescimento no interesse sobre modelagem e simulação de reatores catalíticos de leito fixo (LUSS, 1997).

Alguns dos principais processos industriais realizados nesse tipo de reator são listados na Tabela 2.1 (FROMENT e BISCHOFF, 1990).

Tabela 2.1 — Principais Processos Realizados em Reactores Catalíticos de Leito Fixo.

Indústria Química		Indústria Petroquímica	Refinamento do Petróleo
Reforma de Vapor	{ Primária Secundária	Óxido de Etileno	Reforma Catalítica
		Etileno Dichloride	Isomerização
Conversão do Monóxido de Carbono		Acetato de Vinila	Polimerização
Metanização do Monóxido de Carbono		Butadieno	(Hidro)desulfurização
Amonia	{ Síntese	Anidrido Maleico	Hydrocraqueamento
Ácido Sulfúrico		Anidrido Ftálico	
Metanol		Ciclohexano	
Oxo		Estireno	
		Hidrodealquilação	

Um reator catalítico de leito fixo consiste em um tubo cilíndrico preenchido por partículas de catalisador de tamanho uniforme que são arranjadas aleatoriamente e mantidas de forma compacta e imóvel (Figura 2.1). Para o desencadeamento das reações químicas é necessário um contato adequado entre a mistura reagente (fase gasosa) e as partículas de catalisador. Assim, a mistura reagente deve fluir de maneira aleatória entre, ao redor, e no caso de catalisadores porosos, dentro das partículas, sendo então convertida em produtos (FEYO DE AZEVEDO *et al.*, 1990). Este modelo de reator é amplamente empregado no ensino de engenharia química bem como na maior parte dos artigos publicados dentro da área de engenharia das reações químicas (STANKIEWICZ, 1989a).

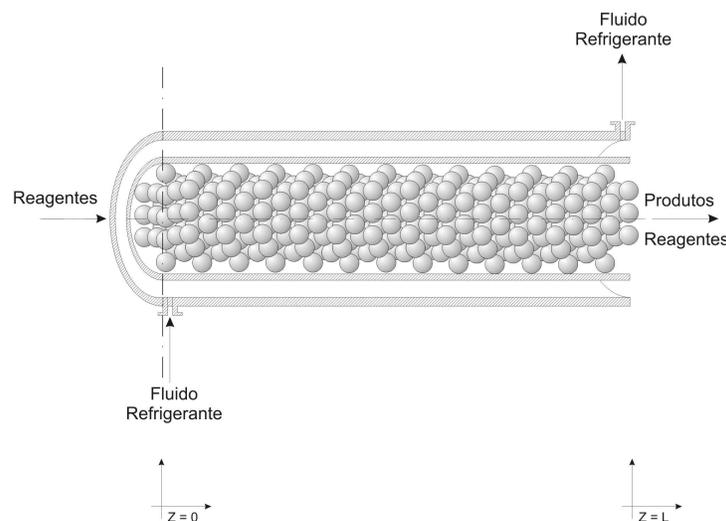


Figura 2.1 — Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo.

Diferentemente, no contexto industrial, é comum o emprego de reatores catalíticos

de leito fixo multitubulares de grande capacidade, com elevado número de tubos (podendo chegar a 30000 tubos) devido à necessidade de uma grande transferência de calor, principalmente em reações altamente exotérmicas, onde o controle da temperatura é vital para assegurar uma operação segura. Os reatores catalíticos de leito fixo multitubulares podem ser descritos de forma simples como sendo um feixe de tubos preenchidos por partículas de catalisador, organizado de diferentes formas e envolvido por uma carcaça cilíndrica. Diferentes arranjos geométricos para o feixe de tubos podem ser escolhidos para aumentar a transferência de calor, mas isso por si só não é suficiente, portanto, chicanas são utilizadas para forçar o fluido refrigerante a escoar perpendicularmente através do feixe de tubos ao invés de escoar em paralelo em relação aos tubos, como mostrado na Figura 2.2, aumentando assim os coeficientes de troca térmica.

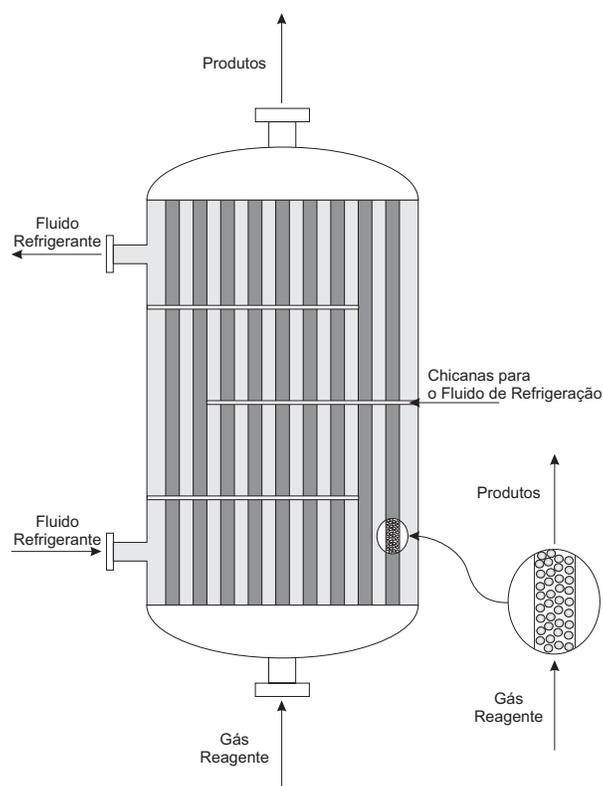


Figura 2.2 — Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo Multitubular.

Desta forma, as condições operacionais de um reator monotubular não é suficientemente representativo para um feixe inteiro com milhares de tubos e a solução do espaço intertubular pode ter um efeito muito significativo na eficiência global do processo bem como no custo de bombeamento do fluido refrigerante através do lado do casco. Assim, este trabalho apresenta a modelagem e simulação de um reator catalítico de leito fixo monotubular que será utilizado como modelo interno (lado do tubo) na modelagem e simulação de um reator multitubular. Maiores informações sobre a modelagem de reatores catalíticos de leito fixo

monotubulares e multitubulares são apresentados nos Capítulos 3 e 4, respectivamente.

A direção freqüentemente empregada para o fluxo do gás reagente é a direção descendente através do leito catalítico devido à sua estabilidade, não gerando a fluidização ou suspensão das partículas do leito. Quando as condições de processamento do reator estão sujeitas a grandes variações no fluxo de alimentação ou quando a alimentação é composta por um fluido denso, é obrigatório que o fluxo do gás reagente seja descendente (HILL, 1977). Como desvantagem, o fluxo descendente tem a tendência de comprimir o leito catalítico e fazer com que as partículas de catalisador mais finas resultante do atrito entre as partículas desçam através do leito por meio da força da gravidade. Ambos os fenômenos podem levar a um aumento na queda de pressão e na formação de canais preferenciais ou má distribuição do fluxo, levando a uma diminuição da eficiência ou seletividade do sistema.

O fluxo ascendente do gás reagente tem a vantagem de suspender as partículas de catalisador mais finas ou fragmentadas (resultantes do atrito entre as partículas) do leito, evitando, portanto, a formação de canais preferenciais e a obstrução do leito. Contudo, este modo de operação é desvantajoso porque pode levar a leitos instáveis quando submetido a fluxos altos e em circunstâncias não usuais pode gerar a sua fluidização (HILL, 1977).

Os reatores catalíticos de leito fixo apresentam vantagens únicas e valorizáveis quando comparados a outros tipos de reatores e, conseqüentemente, são empregados de forma muito mais ampla nas indústrias químicas do que qualquer outro tipo de reator. Entre suas principais características está sua simplicidade, com conseqüente baixo custo de construção, operação e manutenção. Esse tipo de reator requer um mínimo de equipamentos auxiliares, sendo particularmente apropriado para a utilização em pequenas unidades comerciais quando grande somas de investimentos para controle, manipulação do catalisador e serviços de suporte se tornam proibitivos. Outra grande vantagem dos reatores catalíticos de leito fixo está implícita no próprio nome do equipamento, ou seja, com as partículas de catalisador fixas no leito não existe a necessidade de separação das partículas na corrente de saída do reator, enquanto que, em outros tipos de reatores a recuperação do catalisador pode se tornar muito preocupante e exigir custos substanciais com equipamentos de separação. Os reatores catalíticos de leito fixo apresentam ainda uma outra vantagem importante que é sua flexibilidade de operação. Segundo HILL (1977), para reações ocorrendo em condições de temperatura extremamente altas ou altas pressões e empregando catalisadores sólidos, as considerações econômicas usualmente impõem que o processo somente se torne rentável quando um reator catalítico de leito fixo for empregado.

As dificuldades usualmente relacionadas com o emprego de reatores catalíticos de leito fixo referem-se principalmente à transferência de calor. Isto se deve ao fato de que a taxa

de liberação ou consumo de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator. Em reações exotérmicas, a taxa de reação pode ser relativamente maior à entrada do reator devido a maior concentração dos reagentes, logo a temperatura do reator tende a elevar-se repentinamente em direção a um máximo ou *hot-spot*. Em reatores não adiabáticos com reações exotérmicas a temperatura no eixo do leito catalítico pode ser muito diferente do que ocorre na parede do reator, o que tende a aumentar a taxa de reação local e reforçar cada vez mais esta diferença até o esgotamento local dos reagentes. A Figura 2.3 mostra para uma reação exotérmica os tipos de movimento térmico e mássico que ocorrem quando o reator é resfriado nas paredes (LEVENSPIEL, 2000).

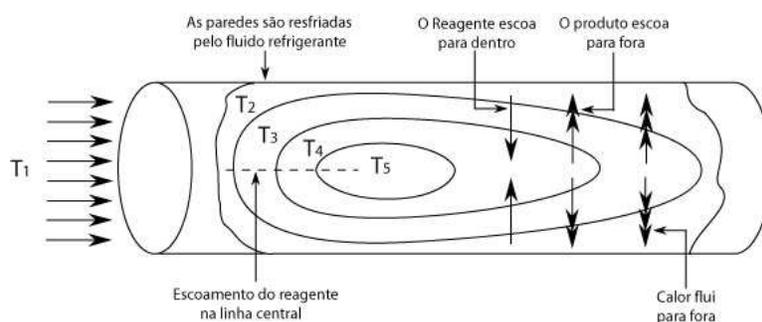


Figura 2.3 — Campos de Temperatura em um Reator Catalítico de Leito Fixo.

Alguns artifícios para superar estas dificuldades são conhecidos, um deles é o emprego de reatores multitubulares, tal como utilizado por MACIEL FILHO (1989) e STANKIEWICZ (1989a,b). Existe ainda uma variedade de técnicas operacionais que podem ser utilizadas para facilitar o controle sobre a temperatura do leito, isso inclui o uso de diluentes inertes na alimentação para moderar as mudanças de temperatura, assim como a diluição do catalisador com material sólido inerte, ambas as técnicas permitem reduzir os efeitos térmicos da reação. O controle da temperatura do fluido refrigerante externo e a divisão do leito em seções independentes permitem também controlar finamente a temperatura interna do reator (DOMINGUES, 1992; MACIEL FILHO e DOMINGUES, 1992). Pode-se considerar ainda o uso de configurações alternativas de refrigeração, tal como proposto por MORAIS (2004), que visam aproveitar as vantagens das configurações convencionais de refrigeração (co e contra-corrente) em uma única configuração.

A manutenção de uma distribuição uniforme do fluxo do gás reagente em reatores catalíticos de leito fixo é um problema freqüente, aumentando excessivamente a distribuição do tempo de residência com efeitos adversos no desempenho do reator, particularmente quando ocorrem reações consecutivas. Podendo agravar os problemas de formação de ponto quente e criando regiões no reator onde reações indesejadas se tornam predominantes. A

desintegração ou o atrito na partícula de catalisador podem levar ou agravar os problemas de má distribuição do fluxo do gás reagente (HILL, 1977).

Outro problema que deve ser destacado está associado ao fato de que o tamanho mínimo da partícula de catalisador que pode ser utilizada no reator é limitada pela queda de pressão permitida através do leito. Assim, se a reação é potencialmente sujeita a limitações difusionais dentro da estrutura porosa da partícula de catalisador, pode não ser possível utilizar toda a área do catalisador. Quanto menor a partícula de catalisador, melhor e mais eficiente será a utilização da área interna, porém com aumento na queda de pressão (HILL, 1977).

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

2.3 Modelos Matemáticos

A seguir é apresentada uma visão global sobre alguns conceitos e princípios básicos de modelagem matemática utilizados na modelagem de reatores catalíticos de leito fixo.

2.3.1 Introdução e Definições Gerais

A equação ou conjunto de equações que compõem o modelo matemático é uma aproximação do processo real. Dessa forma, o modelo não pode incorporar todas as características, tanto macroscópicas como microscópicas, do processo real. Deve-se normalmente buscar um compromisso entre o custo de ser ter o modelo, isto é, o tempo e esforço requeridos para obtê-lo e verificá-lo, e o nível de detalhes no mesmo, bem como os benefícios esperados de sua aplicação. O propósito do modelo determina, em última análise, sua precisão (GARCIA, 2005).

Os modelos matemáticos são classificados de acordo com o tipo de equação que é usada em sua formulação, conforme descrito a seguir:

Estacionário x Dinâmico - Estacionário: processo cujo valor das variáveis permanece constante no tempo. Este tipo de modelo não possui “memória”, daí o efeito de uma variável de entrada ser apenas instantâneo. Dinâmico: as variáveis variam no tempo, que é uma

variável independente. O efeito de um sinal de entrada irá influenciar o comportamento do sistema nos instantes subseqüentes.

Linear x Não-Linear - Um modelo é linear se a(s) saída(s) depende(m) linearmente da(s) entrada(s) e possíveis perturbações, caso contrário ele é não linear.

SISO x MIMO - Modelos SISO(*single input, single output*) se referem a processos onde uma descrição é feita da influência de uma entrada sobre uma saída. Quando mais variáveis estão envolvidas, resulta um modelo multivariável (*multiple input, multiple output*).

Paramétricos x Não-Paramétricos - Um modelo paramétrico utiliza em sua estrutura um conjunto de parâmetros. Neste caso, deve se designar primeiro uma família de funções com uma determinada estrutura e determinar a ordem dessas funções e o valor de seus parâmetros. Pode-se também obter modelos através da resposta em frequência do processo. Neste caso, os modelos obtidos correspondem a um gráfico ou uma tabela. Este tipo de modelo é denominado não-paramétrico.

Invariantes no Tempo x Variantes no Tempo - Nos modelos invariantes no tempo seus parâmetros não variam ao longo do tempo, com o oposto ocorrendo no caso de modelos variantes no tempo.

Modelos Contínuos x Modelos Discretos - Modelos discretos descrevem a relação entre entradas e saídas em pontos de tempo discretos. Assume-se que esses pontos sejam equidistantes e o tempo entre dois pontos consecutivos seja usado como unidade de tempo. Normalmente, os modelos discretos são descritos por equações de diferenças, ao passo que os modelos contínuos são descritos por equações diferenciais.

Amplitude Contínua x Amplitude Discreta - No caso de um modelo com amplitude contínua, a magnitude da variável pode assumir qualquer valor dentro de um intervalo. Já um modelo com amplitude discreta, a magnitude da variável assume valores distintos no intervalo.

Parâmetros Concentrados x Parâmetros Distribuídos - Nos modelos de parâmetros concentrados (*lumped*) as variações espaciais são desprezadas: propriedades/estados do sistema são considerados homogêneos em todo o volume de controle. Eles são descritos por um número finito de equações diferenciais ou de diferenças ordinárias. Nos modelos de parâmetros distribuídos as variações espaciais são consideradas no comportamento das variáveis. Eles são descritos por um número infinito de equações diferenciais ordinárias ou por equações diferenciais parciais.

Determinísticos x Estocásticos - Em um modelo determinístico, a saída pode ser calculada de forma exata tão logo se conheça o sinal de entrada e as condições iniciais. Em contraste, um modelo estocástico contém termos aleatórios que tornam impossível um cálculo exato da saída. Os termos aleatórios do modelo podem ser encarados como uma descrição das perturbações. Normalmente, o modelo determinístico engloba apenas o processo, enquanto o estocástico considera também as perturbações e ruídos.

2.3.2 Modos de Obtenção de Modelos Matemáticos

Modelos matemáticos podem ser obtidos das seguintes formas, ou através de uma combinação delas:

Teóricos - Modelos teóricos são desenvolvidos a partir de pressupostos teóricos, princípios básicos da Física e/ou da Química, que tentam descrever de forma mais fundamentada os vários aspectos envolvidos no problema. Essa opção é conhecida também como modelagem fenomenológica.

Empíricos ou Heurísticos - Modelos empíricos não estão baseados em quaisquer pressupostos teóricos, mas são utilizados apenas para descrever um certo conjunto de pontos experimentais conhecidos. Esse procedimento gera modelos experimentais do processo válidos em alguma região em torno das condições experimentais em que os dados de entrada e saída do processo foram medidos. A princípio os modelos empíricos são tão bons quanto os modelos teóricos.

Por Analogia - Usa equações que descrevem um sistema semelhante, com as variáveis identificadas por analogia em base individual.

Pode-se ainda combinar os métodos teórico e empírico, aplicando-se técnicas de identificação para estimar os parâmetros desconhecidos de modelos gerados teoricamente (GARCIA, 2005).

Este trabalho enfatiza a modelagem estacionária, em tempo contínuo, a parâmetros distribuídos, na forma não-linear, com modelos determinísticos paramétricos para a formulação de um modelo teórico de um reator catalítico de leito fixo.

Para mais detalhes sobre modelagem matemática e classificação de modelos matemático consultar HIMMELBLAU e BISCHOFF (1968); RICE e DO (1995) e GARCIA (2005).

A seguir são apresentados alguns conceitos e princípios básicos utilizados na modelagem matemática de reatores catalíticos de leito fixo.

2.4 Modelagem Matemática de Reatores

Para construir um modelo de reator catalítico de leito fixo é necessário identificar os principais processos físico-químicos que determinam o comportamento do sistema. Diferentes detalhes podem ser incluídos nos modelos dependendo do uso aos quais estes se destinam.

Os modelos de reatores são empregados principalmente na descrição do comportamento estacionário e dinâmico para fins de estudo de projeto, operação, controle e otimização de reatores industriais. Atualmente, quase todos os modelos matemáticos utilizados nas indústrias químicas, petroquímicas, refinarias de petróleo e em linhas de produção são modelos computacionais. Modelos matemáticos e técnicas matemáticas confiáveis são fatores fundamentais para o projeto de novos e eficientes equipamentos e para a otimização dos já existentes. Embora insuficientes detalhes possam levar a um modelo incapaz de representar precisamente a resposta do reator frente a mudanças nas variáveis de operação, o excessivo detalhamento pode levar a modelos que são computacionalmente impraticáveis e/ou contém parâmetros cujos valores não podem ser determinados precisamente pelos dados de operação.

A análise e o projeto de reatores catalíticos de leito fixo têm continuamente gerado problemas em relação a escolha do grau de sofisticação dos modelos, sendo que este depende em primeiro lugar do processo, ou seja, do esquema reacional, da sua sensibilidade às perturbações nas condições de operação e em igual importância está o grau de precisão com que se conhecem os dados cinéticos e os parâmetros de transporte, e finalmente há que se considerar o benefício econômico em jogo (DOMINGUES, 1992). Portanto, o tipo de modelo e seu nível de complexidade na representação do sistema depende do uso para o qual o modelo será desenvolvido (KHANNA e SEINFELD, 1987; GARCIA, 2005).

Os modelos matemáticos de reatores catalíticos de leito fixo são constituídos normalmente por um conjunto de equações que, se consideradas individualmente, são de simples solução. Contudo, o grande número de interconexões existentes entre as variáveis comuns das diferentes equações tornam geralmente complexo o sistema total (TRAMBOUZE *et al.*, 1988). As equações matemáticas que constituem os modelos de reatores catalíticos de leito fixo freqüentemente estão relacionadas a:

- a. Balanços de massa, energia e outros;
- b. Cinética química;
- c. Transferência de calor em todas as suas formas;

- d. Transferência de massa, entre duas fases fluidas, ou entre a fase fluida e a fase sólida, ou dentro de uma fase contínua ou pseudo-contínua.

Através do uso de tais modelos, diferentes equipamentos e modificações na tecnologia do processo podem ser observadas e otimizadas de forma a assegurar o processamento desejado com um mínimo custo por unidade de produção, permitindo, portanto, identificar regimes ótimos de operação e o desenvolvimento de técnicas de controle avançadas.

O conceito de modelagem do reator tem sido empregado por diferentes pesquisadores para diferentes propósitos, sendo possível, contudo, reconhecer a existência de uma certa metodologia que pode ser aplicada normalmente a uma ampla variedade de problemas tanto científicos quanto de engenharia e que, conseqüentemente, pode ser empregada também para reatores catalíticos de leito fixo (FEYO DE AZEVEDO *et al.*, 1990).

FEYO DE AZEVEDO *et al.* (1990) cita ainda o trabalho de Shinnar, o qual sugere uma classificação simples que distingue entre modelos preditivos e de aprendizagem. Os modelos preditivos tem um caráter mais industrial, sendo caracterizado por ser tão simples quanto possível, contendo um mínimo de informação necessária, envolvendo a estimativa de tão poucos parâmetros quanto possível e, muito importante, requerendo um aceitável tempo computacional para sua solução. No caso dos modelos de aprendizagem, o tempo computacional não é o principal fator a ser considerado, podendo então ser elaborado de forma mais detalhada.

Basicamente, o conceito de modelagem de reatores é um método no qual informações e dados existentes são utilizados nas predições de novas condições, como:

1. Projeto de reatores em escala comercial a partir de informações fundamentais e/ou a partir de reatores em escala de laboratório;
2. *Scale up* de uma planta piloto a um reator em escala industrial;
3. Desempenho do reator para diferentes alimentações e novos catalisadores;
4. Efeito de diferentes condições de reação na distribuição do produto;
5. Otimização das condições de operação em estado estacionário;
6. Análise de tendência dinâmica para propósitos de controle;
7. Melhor entendimento do sistema que pode levar a melhorias no projeto do processo.

Na modelagem dos reatores catalíticos de leito fixo é geralmente feito uso de estruturas com um caráter determinístico. DORAISWAMY e SHARMA (1984) agruparam os modelos usados para descrever o comportamento do reator dentro das seguintes categorias:

- Contínuos;
- Célula de Mistura;
- Canal;
- Fluxo Cruzado.

Modelos contínuos são modelos do tipo “Fickianos”, ou seja, modelos baseados nas leis de Fick e Fourier para dispersão de massa e calor, respectivamente, tão amplamente discutidos na literatura. Esses modelos incluem informações obtidas pela aplicação de princípios físico-químicos na intenção de representar o verdadeiro processo. Duas outras classes diferentes são os modelos de célula de mistura e canal, os quais foram propostos como alternativas aos modelos contínuos. No modelo de célula de mistura, cada partícula de catalisador ao longo com seu ambiente é considerado um pequeno reator. Uma seqüência de tais células conectadas na direção do fluxo e/ou lateralmente é assumido para representar os modelos heterogêneos. O chamado modelo de canais é baseado na observada distribuição de volumes locais de vazios no leito. O volume de vazio passa através de zonas alternadas de máxima e mínima na direção axial. O modelo de canais na sua forma mais simples assume que o leito é composto de um conjunto de superfícies cilíndricas coaxiais passando através de regiões de mínimo vazio. Mais recentemente, o modelo de fluxo cruzado foi proposto, o qual divide o fluido em zonas estagnadas e fluidas, com troca entre as mesmas.

Os modelos contínuos ou Fickianos bem como os modelos de células discretas utilizados para descrever os reatores catalíticos de leito fixo podem ser classificados ainda dentro de duas amplas categorias, de acordo com o número de fases consideradas: modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos. Os modelos pseudo-homogêneos incluem modelos unidimensionais e bidimensionais ideais. Enquanto que, nos modelos heterogêneos, uma maior atenção é dada aos fenômenos de transporte ao redor e dentro da partícula de catalisador e seus efeitos sobre o comportamento do reator.

O enfoque do presente trabalho será a utilização dos modelos contínuos devido à concordante reprodução do comportamento dos reatores catalíticos de leito fixo e as inúmeras correlações para parâmetros de transferência baseados nestes modelos existente na literatura.

2.4.1 Modelos Contínuos

Nos modelos contínuos o comportamento do sistema é descrito através do uso de equações diferenciais, as quais descrevem continuamente as diversas interações entre os diferentes elementos do sistema em relação ao tempo. Os modelos contínuos de reatores catalíticos de leito fixo podem ser classificados de acordo com o número de fases consideradas, FROMENT (1972) introduziu a classificação apresentada na Figura 2.4, no qual os modelos são divididos em seis classes: três tipos de modelos pseudo-homogêneos, nos quais se considera apenas uma fase e três tipos de modelos heterogêneos, onde variáveis como temperatura e concentração são diferentes para as fases fluida e sólida.

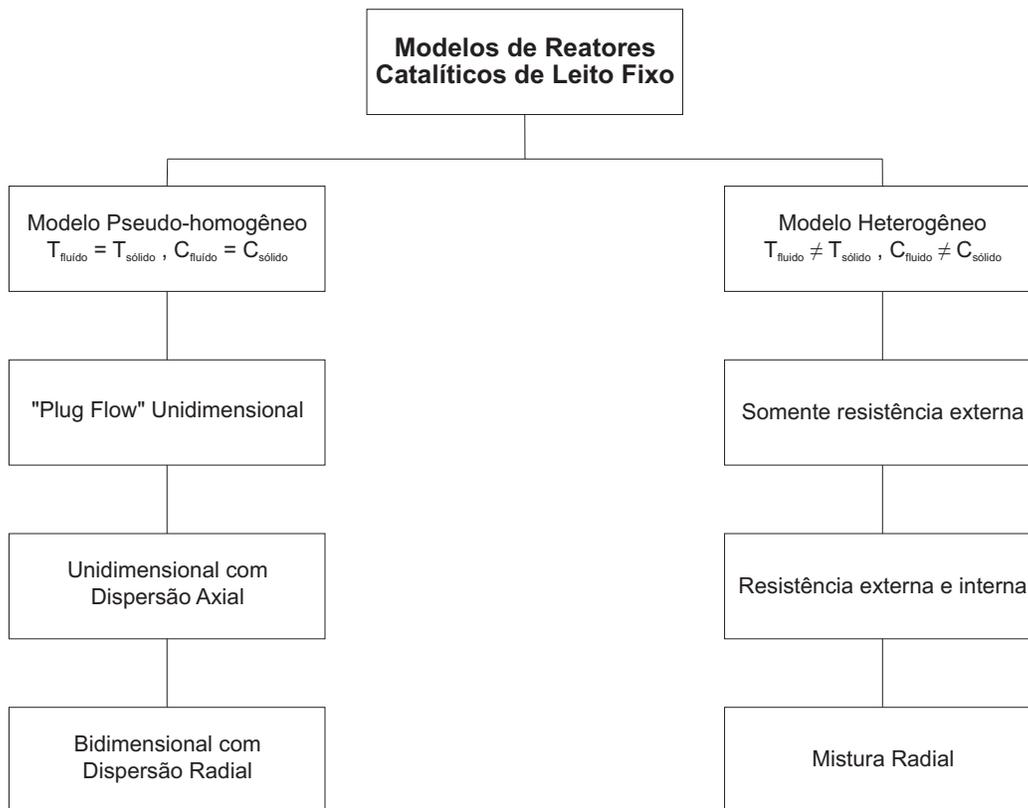


Figura 2.4 — Classificação dos Modelos de Reatores Catalíticos de Leito Fixo.

Alguns aspectos importantes sobre a modelagem de reatores catalíticos de leito fixo são descritos em textos clássicos de engenharia de reação como: HILL (1977); SMITH (1981); FROMENT e BISCHOFF (1990); LEVENSPIEL (2000); FOGLER (2002). Os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo são descritos a seguir.

2.4.1.1 Modelos Pseudo-homogêneos

Os modelos pseudo-homogêneos são os mais fáceis de serem utilizados na modelagem de reatores catalíticos de leito fixo. A principal suposição feita é que o reator pode ser descrito como uma entidade com apenas uma única fase. De fato, duas fases estão presentes: a fase sólida do catalisador e a fase do meio gasoso. Em outras palavras, esse tipo de modelo assume que toda a superfície da partícula do catalisador está exposta totalmente as condições do meio gasoso podendo assim ser completamente descrito por suas variáveis (temperatura, concentração e pressão).

O modelo pseudo-homogêneo mais simples é o modelo unidimensional *plug flow*, no qual se assume que o fluido tem um escoamento empistonado através do tubo do reator e a taxa de reação que depende da concentração local das espécies e da temperatura, é descrita como a taxa de geração ou consumo das espécies presentes por unidade de volume do reator. No estado estacionário, as equações do modelo são formadas por um conjunto de equações diferenciais ordinárias (EDOs) de primeira ordem do tipo valor inicial. Essas equações são, geralmente, não-lineares, mas podem ser facilmente e eficientemente integradas numericamente para obter perfis de concentração e temperatura em função da posição axial.

O modelo *plug flow* pode ser aprimorado através da inclusão da dispersão axial e/ou radial, para ambas as transferências de calor e massa. A mistura na direção axial, que ocorre devido à turbulência e a presença do leito catalítico, é considerada através do uso do termo de dispersão “efetiva” sobre o transporte global realizado pelo escoamento *plug flow*. O fluxo resultante deste mecanismo pode ser descrito analogamente pelas leis de Fick para transferência de massa e de Fourier para transferência de calor, como descrito anteriormente. A dispersão axial é caracterizada pelo número de Peclet. Na maioria das vezes, a dispersão axial de massa não é significativa se a razão entre o comprimento do tubo e o diâmetro da partícula de catalisador (L/D_p) for maior que 50, enquanto que a de calor se torna desprezível se esta mesma razão for igual a 300 (VARMA, 1981). Os modelos com dispersão axial são descritos por conjuntos de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem do tipo valores de contorno.

A dispersão radial de calor e massa em reatores catalíticos de leito fixo é normalmente expressa pelo número de Peclet radial para o transporte de calor e massa. Para reatores não adiabáticos, o coeficiente de transferência de calor na parede entre a mistura de reação e o meio de resfriamento deve ser especificado. Quando a dispersão radial é incluída, as equações do modelo, inclusive para o estado estacionário, são formadas por equações diferenciais parciais (EDPs) nas coordenadas espaciais axial e radial. Esses modelos de equações

bidimensionais podem ser numericamente resolvidos pelo método das diferenças finitas ou de forma mais eficaz pelo método da colocação ortogonal (VARMA, 1981).

2.4.1.2 Modelos Heterogêneos

FROMENT e BISCHOFF (1990) afirmam que pode ser necessário, para reações muito rápidas com importantes efeitos térmicos, distinguir entre as condições de temperatura e composição no meio fluido e na superfície da partícula do catalisador, bem como entre a superfície da partícula e seu interior. Assim, as equações de conservação de massa e energia são escritas separadamente para as fases fluida e sólida. Essas equações são associadas através do transporte de calor e massa entre as fases.

O modelo heterogêneo mais simples consiste no escoamento *plug flow* para a fase fluida, com resistência à transferência de calor e massa somente externa entre o meio fluido e a superfície do catalisador. Modelos mais complexos podem ser obtidos através da inclusão de mecanismos de dispersão axial e radial no comportamento da fase fluida. Se o reator for não adiabático, a dispersão radial é normalmente mais importante.

De forma geral, quando os reagentes são dispersos através da partícula de catalisador e esta for porosa, a difusão interna das espécies dentro dos poros da partícula deve ser considerada. Na realidade, em muitos casos, a difusão através dos poros do catalisador representa a principal resistência à transferência de massa. Portanto, os perfis de concentração e temperatura dentro das partículas de catalisador não são normalmente planos e as taxas de reação na fase sólida não são constantes. Como existe uma variação contínua na concentração e temperatura dentro da partícula, equações diferenciais de conservação são necessárias para descrever os perfis de concentração e temperatura. Essas equações são integradas com as equações intrínsecas da taxa da reação química através da partícula de catalisador para obter a taxa global de reação para a partícula. As equações diferenciais para a partícula de catalisador são equações diferenciais do tipo valores de contorno e além da cinética intrínseca da reação química elas necessitam da difusividade efetiva e condutividade efetiva da partícula porosa. Para reatores não adiabáticos com coeficientes de transferência de calor na parede, deve-se incluir ao modelo o efeito de condução térmica na fase sólida. A escolha entre um modelo pseudo-homogêneo ou heterogêneo depende do objetivo de estudo.

2.5 Importância dos Processos de Transferência no Projeto de Reatores

Um dos estudos de maior importância durante o período de projeto de reatores catalíticos de leito fixo é o estudo dos fenômenos de transferência de calor e massa relacionados às interações fluido/partícula que ocorrem no interior dos tubos ao longo de todo o comprimento do reator. Durante o desenvolvimento de uma reação catalítica envolvendo a presença de um substrato sólido (partículas de catalisador) a reação ocorre através das interações entre as partículas de catalisador e as moléculas da mistura reagente em fase fluida próxima à superfície de cada partícula, desta forma, para que haja uma utilização mais efetiva do catalisador deve-se garantir que moléculas reagentes sejam fornecidas e moléculas de produtos sejam retiradas continuamente de sua superfície, liberando assim os sítios ativos presentes, o que estabelece um estado de quase-equilíbrio no fluido junto à superfície do sólido, mas, para tanto, é necessário que sejam estabelecidas condições operacionais que priorizem a reação desejada.

Durante a operação do reator, o transporte de reagente através da fase fluida até a superfície do catalisador ocorre devido à presença de um gradiente resultante de uma diferença de concentração entre a superfície externa da partícula de catalisador, na qual a concentração do reagente é menor, e a sua concentração na fase fluida. Esta diferença depende basicamente das características de escoamento do fluido próximo à superfície dos sólidos, das propriedades físico-químicas do fluido e da taxa intrínseca da reação química no interior do catalisador. Conseqüentemente, esse gradiente de concentração é função do coeficiente de transferência de massa entre o fluido e à superfície da partícula, bem como da constante da taxa para a reação química em questão. Assim, se uma reação química é muito rápida, ela procede apenas na superfície externa da partícula. Se, entretanto, a reação é muito lenta, o gás reagente pode difundir-se profundamente nos poros da partícula e mesmo até ao seu centro, fazendo com que a reação química ocorra uniformemente em qualquer local da partícula de catalisador (WAKAO e KAGUEI, 1982).

As mesmas razões sugerem a presença de um gradiente de temperatura entre o fluido e à superfície da partícula de catalisador, sendo que sua magnitude depende essencialmente do coeficiente de transferência de calor entre o fluido e à superfície da partícula, da constante da taxa de reação e do calor de reação. Assim, se a reação for endotérmica, a temperatura será menor na superfície da partícula do que na fase fluida. O inverso ocorre para uma reação exotérmica. Segundo SMITH (1981), a taxa de global transferência de calor poderá ser maior ou menor do que a correspondente às condições na fase fluida, uma vez que, a mesma pode ser

aumentada com a elevação da temperatura e reduzida devido a diminuição na concentração dos reagentes.

SMITH (1981) dividiu os fenômenos de transferência de calor e massa que ocorrem no interior de um reator catalítico de leito fixo em três categorias:

- Processos intrareator (dispersão radial de calor e massa na fase fluida);
- Processos interfase (reação na superfície externa da partícula de catalisador);
- Processos intrapartícula (difusão e reação no interior da partícula de catalisador).

SMITH (1981) enfatiza ainda que é impossível resumir a importância dos fenômenos de transferência de forma que sejam aplicados de maneira geral a todos os sistemas reacionais, principalmente devido a diferenças existentes em diversos fatores como comprimento do leito, velocidade do fluido, nível de temperatura, tamanho da partícula de catalisador, etc. Contudo, em muitos casos, a importância relativa dos fenômenos de transferência segue a ordem presente na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 — Importância Relativa dos Fenômenos de Transferência em Reatores Catalíticos de Leito Fixo (SMITH, 1981)

Transferência de Massa	Transferência de Calor	Importância do Processo
Intrapartícula (fator de efetividade)	Intrareator (direção radial $(k_e)_r$)	Maior importância
Intrareator (direção radial $(\mathcal{D}_e)_r$)	Interfase (h)	Importância intermediária
Interfase (k_m)	Intrareator (direção axial $(k_e)_L$)	Menor importância
Intrareator (direção axial $(\mathcal{D}_e)_L$)	Intrapartícula	

Desta forma, uma metodologia que poderia ser empregada na modelagem de reatores catalíticos de leito fixo seria somente a inclusão dos fenômenos de transporte com efeitos de maior importância e de importância intermediária (SMITH, 1981).

Maiores detalhes sobre os processos de transferência de calor e massa em reatores catalíticos de leito fixo podem ser encontrados em: CARBERRY (1976), HILL (1977), SMITH (1981), WAKAO e KAGUEI (1982), DIXON (1985), FROMENT e BISCHOFF (1990), FEYO DE AZEVEDO *et al.* (1990) e TRESMONDI (1995).

2.6 Conclusões

A literatura se mostrou bastante rica em trabalhos voltados a modelagem e a simulação de reatores catalíticos de leito fixo, possibilitando assim a descrição em forma agrupada de vários modelos que poderiam ser usados para descrevê-los. Portanto, o tipo de modelo a ser utilizado e as simplificações empregadas para representar o comportamento estacionário/dinâmico do reator catalítico de leito fixo vai depender basicamente dos objetivos desejados e dos dados cinéticos e parâmetros de transferência de calor e massa disponíveis.

Pode-se ressaltar ainda que a influência do fluido refrigerante nos perfis de temperatura do reator é analisada por vários autores, porém de forma simplificada, normalmente utilizando a configuração de escoamento do fluido refrigerante em co-corrente. Assim sendo, devido à importância das condições do meio refrigerante sobre o leito do catalisador, especialmente quando alto desempenho é considerado, existe a necessidade de um estudo sistemático de sua influência no comportamento global do processo, inclusive com propostas de configurações de refrigeração alternativas.

No Capítulo 3 são apresentados os modelos matemáticos utilizados, a taxa de reação empregada e a simulação do reator catalítico de leito fixo monotubular desenvolvido juntamente com a análise da influência do fluido refrigerante sobre o comportamento do reator, além de um resumo sobre os métodos numéricos empregados na discretização das equações do modelo.

Capítulo 3

Modelagem e Simulação de Reatores Monotubulares

3.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os modelos bidimensionais que descrevem o comportamento de um reator catalítico de leito fixo monotubular não isotérmico e não adiabático. O objetivo é apresentar um modelo de uso geral que possa ser adaptado a qualquer cinética, embora as equações apresentadas neste trabalho refiram-se à cinética de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de pentóxido de vanádio V_2O_5 . Detalhes cinéticos desta e de outras reações são apresentadas no Apêndice A.

3.2 Modelo Cinético Empregado

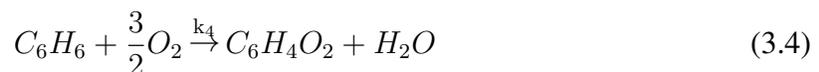
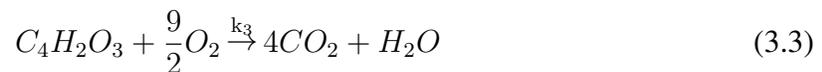
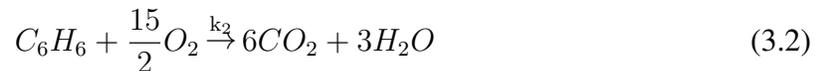
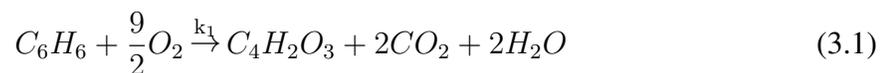
3.2.1 Reação de Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico

A oxidação catalítica de benzeno sobre catalisadores de pentóxido de vanádio (V_2O_5) teve início na década de 1930. A partir da segunda guerra mundial, com a então crescente demanda por anidrido maleico, seu uso foi intensificado, despontando assim como um processo de grande interesse comercial. Nas últimas décadas, a oxidação catalítica de hidrocarbonetos C_4 , também sobre catalisadores de V_2O_5 , tem sido utilizada como rota alternativa na produção de anidrido maleico, tornando-se mais atrativa tanto por questões econômicas quanto ambientais (BIELAŃSKI e NAJBAR, 1997).

O anidrido maleico é utilizado como matéria-prima em inúmeras aplicações industriais, seu principal uso está na produção de resinas poliésteres e alquídicas. Essas resinas são adicionadas a plásticos reforçados com fibra de vidro, produzindo um material resistente, leve e anti-corrosivo, utilizado na construção de barcos, automóveis, tubulações e materiais elétricos. Outras importantes aplicações do anidrido maleico são: produção de resinas maleicas, que são utilizadas na fabricação de tintas e esmaltes de secagem extra-rápida ao ar, como seladores em madeira, *clears*, aditivos para óleos lubrificantes e produtos agrícolas. A adição de resinas maleicas para a secagem de óleos reduz o tempo necessário para secagem e aumenta a qualidade de fixação das tintas e esmaltes; dispersantes derivados do anidrido maleico prolongam os intervalos entre as trocas de óleo e aumentam a eficiência dos motores. Os produtos agrícolas produzidos a partir do anidrido maleico incluem: herbicidas, pesticidas e reguladores de crescimento de plantas. Além disso, os ácidos fumárico e maleico que são importantes derivados do anidrido maleico são amplamente empregados nas indústrias de papel como aglutinantes e em indústrias alimentícias como acidulantes em bebidas e alimentos.

Uma das sínteses utilizadas para a produção de anidrido maleico é baseada na oxidação direta do benzeno pelo ar sobre catalisador de V_2O_5 . Com a aplicação do ar em excesso, uma baixa concentração de alimentação de benzeno deve ser utilizada de forma a não exceder os limites de flamabilidade da mistura, porém o benzeno não pode ser economicamente recuperado, exigindo assim que o reator opere a alta produtividade.

O sistema de reações em série e em paralelo é dado por (KONDO e NAKASHIO, 1978; WOHLFAHRT e EMIG, 1980):



As equações das taxas da reação de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V_2O_5 em função das conversões e da concentração inicial de benzeno são apresentadas a seguir, a relação para correção da temperatura e pressão é dada FOGLER (2002).

$$r_1 = k_1 \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2 - X_4)}{1 + \left(\frac{y_{B,0}}{2}\right) (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (3.5)$$

$$r_2 = k_2 \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2 - X_4)}{1 + \left(\frac{y_{B,0}}{2}\right) (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (3.6)$$

$$r_3 = k_3 \left[\frac{C_{B,0} (X_1 - X_3)}{1 + \left(\frac{y_{B,0}}{2}\right) (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (3.7)$$

$$r_4 = k_4 \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2 - X_4)}{1 + \left(\frac{y_{B,0}}{2}\right) (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (3.8)$$

Onde:

$C_{B,0}$	Concentração inicial de benzeno, (kmol.m^{-3})
k_i	Constantes cinéticas da equação de Arrhenius, ($\text{m}^3.\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
P	Pressão do reator, (atm)
P_0	Pressão na entrada do reator, (atm)
r_i	Taxa de reação por unidade de massa de catalisador em cada uma das etapas da reação, ($\text{kmol.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
T_g	Temperatura do gás reagente, (K)
T_{g0}	Temperatura de alimentação do gás reagente, (K)
X_1	Conversão de benzeno na primeira etapa da reação
X_2	Conversão de benzeno na segunda etapa da reação
X_3	Conversão de anidrido maleico na terceira etapa da reação
X_4	Conversão de benzeno na quarta etapa da reação
$y_{B,0}$	Fração molar inicial de benzeno

Maiores detalhes sobre a obtenção da taxa de reação em função das conversões, bem como o procedimento de obtenção do modelo cinético a partir de outras cinéticas de reação são apresentados no Apêndice A.

3.3 Modelos Bidimensionais

A modelagem de reatores catalíticos de leito fixo tem sido largamente estudada, apresentando-se modelos com diferentes níveis de sofisticação, capazes de fornecer respostas

suficientemente precisas com relação aos fenômenos observados experimentalmente. Como discutido no Capítulo 2, os modelos para reatores catalíticos de leito fixo podem ser agrupados em pseudo-homogêneo ou heterogêneo, de acordo como é tratado o meio formado pelas partículas de catalisador e a mistura reagente.

Com relação ao nível de sofisticação do modelo, este deve estar diretamente ligado às características do processo, esquema reacional e sensibilidade a perturbações nas condições de operação, desta forma, o tipo de modelo e seu nível de complexidade na representação do sistema depende do uso para o qual o modelo será desenvolvido. Um procedimento geral para a escolha de um modelo pode ser resumido da seguinte maneira (FEYO DE AZEVEDO *et al.*, 1990):

- o modelo não deve ser mais detalhado do que o absolutamente necessário para o propósito particular envolvido;
- o modelo deve conter tão poucos parâmetros quanto possível;
- correlações confiáveis devem existir para os parâmetros do modelo selecionado;
- esforço matemático/computacional requerido para a solução do modelo deve ser razoável.

O último item merece especial atenção em aplicações de controle e otimização, onde as equações do modelo devem ser resolvidas várias vezes e o tempo adicional necessário para a solução de um modelo mais complexo pode elevar significativamente seu custo de operação, sem grandes ganhos para a representatividade do reator.

A seguir são apresentados os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo utilizados na simulação do reator catalítico de leito fixo monotubular e multitubular, respectivamente.

3.3.1 Modelo Pseudo-Homogêneo

O modelo pseudo-homogêneo desenvolvido se baseia nos trabalhos de JUTAN *et al.* (1977); MCGREAVY e NAIM (1977); MACIEL FILHO (1989); VASCO DE TOLEDO (1999) e MORAIS (2004), o qual incorpora em seu equacionamento as capacidades térmicas do fluido e do sólido, $(\rho C_p)_g$ e $(\rho C_p)_s$, respectivamente, considerando assim de forma implícita a presença do sólido, o que permite superar as dificuldades de representar satisfatoriamente o comportamento dinâmico do reator, inclusive o fenômeno de resposta inversa, permitindo

uma análise rápida e confiável do desempenho do reator (VASCO DE TOLEDO, 1999; MORAIS, 2004).

A formulação dinâmica determinística deste modelo consiste de equações diferenciais parciais para o balanço de massa, energia e continuidade com apropriadas condições iniciais e de contorno. O modelo incorpora ainda variações nas propriedades físico-químicas, nos parâmetros de transferência de calor e massa, na temperatura de refrigeração e pressão do reator, aspectos estes normalmente não considerados na literatura.

Na formulação do modelo pseudo-homogêneo foram assumidas as seguintes considerações:

- variação das propriedades físico-químicas do fluido (densidade, viscosidade, condutividade térmica, capacidade calorífica, entalpia de reação, peso molecular, velocidade superficial) e coeficientes de transferência de calor e massa ao longo do reator;
- perfil de velocidade *plug flow*;
- dispersão axial desprezível;
- perfil de temperatura plano na entrada do leito;
- utilização de diferentes configurações de escoamento para o fluido refrigerante (co-corrente, contra-corrente e mistas);
- porosidade uniforme.

A seguir é apresentado o modelo bidimensional dinâmico do reator catalítico de leito fixo desenvolvido. Detalhes sobre as propriedades físico-químicas, coeficientes de transferência de calor e massa e parâmetros operacionais e de projeto do reator catalítico de leito fixo, consultar DORAISWAMY e SHARMA (1984); FROMENT e BISCHOFF (1990); ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993); VASCO DE TOLEDO (1999) e MORAIS (2004).

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \frac{\mathcal{D}_{ef}}{R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial X_i}{\partial r} \right) - \frac{u_s}{L} \frac{\partial X_i}{\partial z} + \frac{v_0 \rho_B}{\varepsilon F_{B,0}} r_i, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (3.9)$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{C_m R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) - \frac{\varepsilon \rho_g C_p u_s}{C_m L} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{\rho_B}{C_m} \sum_{i=1}^4 -\Delta H_{R_i} r_i, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (3.10)$$

onde: $Cm = \varepsilon(\rho Cp)_g + (1 - \varepsilon)(\rho Cp)_p$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{G}{\rho_g L} \left(\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G^2 L}{\rho_g d_p g c} f^* \right) \quad (3.11)$$

onde:

$$f^* = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \frac{150(1 - \varepsilon)}{\left(\frac{d_p G}{\mu_g} \right)} + 1,75$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial(\rho_g u_s)}{\partial z} = 0 \quad (3.12)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} = -\frac{u_r}{L} \frac{\partial T_r}{\partial z} + \frac{4U}{d_t \rho_r C p_r} (T_w - T_r) \quad (3.13)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração contra-corrente):

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} = \frac{u_r}{L} \frac{\partial T_r}{\partial z} + \frac{4U}{d_t \rho_r C p_r} (T_w - T_r) \quad (3.14)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 : \quad \frac{\partial X}{\partial r} = \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (3.15)$$

$$r = 1 : \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial r} = Bi_h (T_r - T_w) \quad (\text{para todo } z) \quad (3.16)$$

$$z = 0 : \quad X = 0, \quad T_g = \frac{T_{g0}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_0}{P_{ref}}, \quad T_r = \frac{T_{r0}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (3.17)$$

onde:

Bi_h Número de Biot térmico

Cp_g Capacidade calorífica do gás reagente, (kcal.kg⁻¹.K⁻¹)

Cp_p Calor específico da partícula de catalisador, (kcal.kg⁻¹.K⁻¹)

Cp_r Calor específico do fluido refrigerante, (kcal.kg⁻¹.K⁻¹)

\mathcal{D}_{ef}	Difusividade efetiva radial, ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador, (m)
d_t	Diâmetro interno do tubo do reator, (m)
f^*	Fator de atrito da equação de Ergun (FROMENT e BISCHOFF, 1990)
$F_{B,0}$	Vazão molar inicial de benzeno, ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)
G	Velocidade mássica do gás reagente, ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
g_c	Constante de conversão de unidades, ($\text{kcal} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
L	Comprimento do reator, (m)
P	Pressão do reator, (atm)
P_0	Pressão na entrada do reator, (atm)
P_{ref}	Pressão de referência, (atm)
r	Comprimento radial do reator adimensionalizado (r'/R_t)
r_i	Taxa de reação por unidade de massa de catalisador em cada uma das etapas da reação, ($\text{kmol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
R_t	Raio interno do tubo, (m)
T_g	Temperatura de gás reagente, (K)
T_{g0}	Temperatura de alimentação do gás reagente, (K)
T_r	Temperatura do fluido refrigerante, (K)
T_{r0}	Temperatura de alimentação do fluido refrigerante, (K)
T_{ref}	Temperatura de referência, (K)
T_w	Temperatura da parede do tubo, (K)
U	Coefficiente global de transferência de calor, ($\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
u_r	Velocidade superficial do fluido refrigerante, ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
u_s	Velocidade superficial do gás reagente, ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
v_0	Vazão volumétrica inicial do gás reagente, ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
X_i	Conversão em cada etapa de reação da oxidação parcial do benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V_2O_5 em relação a quantidade de benzeno alimentado
z	Comprimento axial do reator adimensionalizado (z'/L)
ΔH_R	Entalpia de reação, ($\text{kcal} \cdot \text{kmol}^{-1}$)
ε	Porosidade
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial, ($\text{kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente, ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

ρ_B	Massa específica aparente do leite, ($\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ_g	Massa específica do gás reagente, ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ_p	Massa específica da partícula de catalisador, ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ_r	Massa específica do fluido refrigerante, ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

3.4 Modelo Heterogêneo

A seguir é apresentado o modelo heterogêneo dinâmico bidimensional desenvolvido por MACIEL FILHO (1989), que consiste nas equações de balanço de massa e energia para a partícula de catalisador, bem como para a fase gasosa, incluindo a resistência à transferência de calor e massa na interface gás-sólido, além de considerar a resistência dentro da partícula de catalisador. Este modelo é utilizado como modelo interno aos tubos no modelo de reator catalítico de leito fixo multitubular desenvolvido no Capítulo 4.

Para a Fase Fluida:

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial C_{i_g}}{\partial t} = \frac{\mathcal{D}_{ef}}{R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{i_g}}{\partial r} \right) - \frac{u_s}{L} \frac{\partial C_{i_g}}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} r_i \quad (3.18)$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{\rho_g C_{p_g} R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) - \frac{u_s}{L} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{3h_p}{\rho_g C_{p_g} R_p} (T_p - T_g) \quad (3.19)$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial(\rho_g u_s)}{\partial z} = 0 \quad (3.20)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 : \frac{\partial C_{i_g}}{\partial r} = \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (3.21)$$

$$r = 1 : \frac{\partial C_{i_g}}{\partial r} = 0, \quad \varepsilon \frac{\partial T_g}{\partial r} = \left(\frac{h_w R_t}{\lambda_{ef}} \right) (T_w - T_g) \quad (\text{para todo } z) \quad (3.22)$$

$$z = 0 : C_{i_g} = \frac{C_{i_g,0}}{C_{B,0}}, T_g = \frac{T_{g0}}{T_{ref}}, \quad (\text{para todo } r) \quad (3.23)$$

Para o Sólido:

- Balanço de Massa:

$$C_{B_p} = \frac{Sh_B C_{B_g}}{(Sh_B - 1) + \sqrt{R_1} \coth(\sqrt{R_1})} \quad (3.24)$$

$$C_{AM_p} = \frac{Sh_{AM} C_{AM_g} + C_1((Sh_{AM} - 1) + \sqrt{R_1} \coth(\sqrt{R_1})) - C_1}{(Sh_{AM} - 1) + \sqrt{R_2} \coth(\sqrt{R_2})} \quad (3.25)$$

onde:

$$r_{B_g} = -\eta(k_1 + k_3) C_{B_g} \quad (3.26)$$

$$r_{AM_g} = -\sigma r_{B_g} \quad (3.27)$$

o fator de efetividade da equação (3.26) é dado pela expressão:

$$\eta = \frac{3\mathcal{D}_{ef_p} Sh_B}{R_p^2(k_1 + k_3)} + \frac{\sqrt{R_1} \coth(\sqrt{R_1}) - 1}{(Sh_B - 1) + \sqrt{R_1} \coth(\sqrt{R_1})} \quad (3.28)$$

com:

$$R_1 = \phi^2 \left(\frac{k_1 + k_3}{k_{0_1}} \right) \quad R_3 = \phi^2 \left(\frac{k_1}{k_{0_1}} \right)$$

$$R_2 = \phi^2 \left(\frac{k_2}{k_{0_1}} \right) \quad C_1 = \frac{R_3 C_{B_p}}{R_1 - R_2}$$

sendo o modulo de Thiele definido por:

$$\phi^2 = \frac{k_{0_1} R_p^2}{\mathcal{D}_{ef_p}} \quad (3.29)$$

e a seletividade da equação (3.27) por:

$$\sigma = \frac{Sh_{AM}(C_{AM_p} - C_{AM_g})}{Sh_B(C_{B_g} - C_{B_p})} \quad (3.30)$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1,5Nu}{k_T}(T_g - T_p) + \frac{W_R}{k_T} \quad (3.31)$$

W_R é definido por:

$$W_R = \xi Sh_B (C_{B_g} - C_{B_p}) \left[\left(\frac{k_1}{k_1 + k_3} \right) (1 + H_2) + \left(\frac{k_1}{k_1 + k_3} \right) H_3 + H_2 Sh_{AM} (C_{AM_g} - C_{AM_p}) \right]$$

onde:

$$\xi = \frac{3(-\Delta H_{R_1})C_{B,0}D_{efp}}{\lambda_{efp}T_{ref}} \quad H_2 = \frac{\Delta H_{R_2}}{\Delta H_{R_1}}$$

$$H_1 = 1 \quad H_3 = \frac{\Delta H_{R_3}}{\Delta H_{R_1}}$$

onde:

Bi_h	Número de Biot térmico
$C_{AM,0}$	Concentração inicial de anidrido maleico, (mol/m ⁻³)
C_{AM_g}	Concentração de anidrido maleico na fase gasosa, (mol/m ⁻³)
C_{AM_p}	Concentração de anidrido maleico na partícula de catalisador, (mol/m ⁻³)
$C_{B,0}$	Concentração inicial de benzeno, (mol/m ⁻³)
C_{B_g}	Concentração de benzeno na fase gasosa, (mol/m ⁻³)
C_{B_p}	Concentração de benzeno na partícula de catalisador, (mol/m ⁻³)
C_{i_g}	Concentração da espécie i na fase gasosa, (mol/m ⁻³)
Cp_g	Calor específico do gás reagente, (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Cp_p	Calor específico da partícula de catalisador, (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
\mathcal{D}_{ef}	Difusividade efetiva radial, (m ² .s ⁻¹)
\mathcal{D}_{efp}	Difusividade efetiva na partícula de catalisador, (m ² .s ⁻¹)
h_p	Coefficiente de transferência de calor reagentes/partícula, (W.m ⁻² .K ⁻¹)
h_w	Coefficiente de transferência de calor na parede, (W.m ⁻² .K ⁻¹)
k_i	Constantes da taxa de reação, (s ⁻¹)
k_{0_i}	Fator pré-exponencial da etapa i da reação, (s ⁻¹)
k_T	Capacitância térmica da partícula de catalisador
L	Comprimento do reator, (m)
Nu	Número de Nusselt para a transferência de calor entre a partícula e o gás reagente
r	Comprimento radial do reator adimensionalizado (r'/R_t)
r_{B_g}	Taxa de reação de benzeno por unidade de massa de catalisador, (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
r_{AM_g}	Taxa de reação de anidrido maleico por unidade de massa de catalisador, (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
R_p	Raio da partícula, (m)
R_t	Raio interno do tubo, (m)
Sh_B	Número de Sherwood para o benzeno
Sh_{AM}	Número de Sherwood para o anidrido maleico

T_g	Temperatura de gás reagente, (K)
T_{g0}	Temperatura de alimentação do gás reagente, (K)
T_p	Temperatura da partícula de catalisador, (K)
T_{ref}	Temperatura de referência, (K)
T_w	Temperatura da parede do tubo, (K)
u_s	Velocidade superficial do gás reagente, (m.s ⁻¹)
z	Comprimento axial do reator adimensionalizado (z'/L)
ΔH_R	Entalpia de reação, (J.mol ⁻¹)
ε	Porosidade
η	Fator de efetividade
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial, (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
ρ_B	Massa específica aparente do leito, (kg _{cat} .m ⁻³)
ρ_g	Massa específica do gás reagente, (kg.m ⁻³)
ρ_p	Massa específica da partícula de catalisador, (kg.m ⁻³)
σ	Fator de seletividade

3.5 Solução das Equações do Modelo

Modelos dinâmicos de reatores catalíticos de leito fixo do tipo “Fickianos” representam um sistema rígido de equações diferenciais parciais parabólica/elíptica (EDPs) devido à grande razão de capacidade térmica sólido/fluido (tipicamente ao redor de 1000). A solução numérica deste tipo de sistemas envolve normalmente uma discretização das variáveis espaciais tal que as EDPs sejam convertidas em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs). As técnicas de discretização mais populares são diferenças finitas e colocação ortogonal (FEYO DE AZEVEDO *et al.*, 1990).

As vantagens de empregar diferenças finitas encontra-se na sua facilidade de implementação computacional e na confiança e estabilidade da solução correspondente. Entretanto, para descrever o comportamento dinâmico de um reator catalítico de leito fixo é necessário empregar muitos pontos de malhas para alcançar a requerida estabilidade e convergência. Isto é muito dispendioso em termos de tempo computacional e impraticável para estudos de controle/otimização. A despeito da existência de algumas modificações, as quais reduzem o número de pontos da malha significativamente, os métodos mais populares das diferenças finitas são os de Crank-Nicolson para modelos estacionários e o da Direção Alternada (DA) implícito/explicito para modelos dinâmicos.

Com relação a colocação ortogonal, este é um método pertencente a classe geral de

técnicas de aproximação conhecidas como método dos resíduos ponderados, o qual também inclui os métodos de Galerkin, Integral, Mínimos Quadrados e Momentos como casos especiais. As variáveis envolvidas são expandidas em termos de uma função tentativa polinomial e as EDPs são satisfeitas nos pontos discretos ou pontos de colocação os quais resultarão num conjunto de EDOs. Estas EDOs são expressas normalmente em termos do valor da solução nos pontos de colocação e a colocação ortogonal pode ser aplicada em uma das duas ou em ambas direções espaciais.

Para modelos de estado estacionário, nos quais a dispersão axial não é normalmente considerada, a variável espacial radial é discretizada e as equações, agora um sistema de EDOs, podem ser integradas ao longo da direção axial. Se a dispersão axial é incluída, a colocação ortogonal pode ser aplicada em ambas direções, radial e axial, a chamada colocação dupla e as equações do modelo são transformadas em um sistema de equações algébricas não-lineares. Para a simulação do comportamento dinâmico há necessidade da aplicação da colocação dupla, transformando o modelo num conjunto de EDOs, as quais são integradas no tempo (Método das Linhas).

Obter a solução por colocação ortogonal é geralmente mais rápido do que pelo método das diferenças finitas para equivalente precisão devido ao uso de um número reduzido de pontos de malha/pontos de colocação. Entretanto, se polinômios de alta ordem são empregados como funções tentativas, a solução computada pode oscilar e, uma vez que, as matrizes resultantes da aplicação do método da colocação ortogonal são usadas para aproximar derivadas, os problemas relacionados a este comportamento podem ser significativos.

CAREY e FINLAYSON (1975) desenvolveram o método da colocação ortogonal em elementos finitos, o qual permite aplicar polinômios de ordem menor para seções finitas do domínio. A principal vantagem deste procedimento é sua habilidade para computar perfis de gradientes agudos empregando aproximação de ordem baixa, então precavendo oscilações artificiais na resposta. O maior problema da técnica da colocação ortogonal em elementos finitos é que esta é somente efetiva se os elementos (seções) são escolhidos ótimamente. Esta seleção não é trivial e pode levar a técnica a ser ineficaz em situações onde a localização dos gradientes agudos é desconhecido ou não permanece fixa.

Normalmente, o termo de dispersão axial é negligenciado em muitas situações e o modelo estacionário pode ser resolvido tanto pela aplicação da colocação ortogonal na direção radial e integração ao longo da direção axial, ou pelo emprego da colocação dupla. A primeira estratégia é preferida, sendo geralmente mais fácil de resolver do que um sistema de equações algébricas não-lineares. Além do mais, qualquer variação radial de parâmetros de transporte, propriedades físico-químicas, perfil de velocidade e porosidade do leito são

facilmente incluídas no esquema colocação ortogonal radial/integração axial. A colocação ortogonal tem a vantagem adicional de que os pontos de colocação são escolhidos ótimamente e internamente pelo próprio método.

Neste trabalho foi utilizado o método da colocação ortogonal simples para os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo estacionários. Mais detalhes sobre sua aplicação em reatores catalíticos de leito fixo podem ser obtidos no Apêndice C.

Com relação à bibliografia, as seguintes referências tratam da aplicação e/ou comparação dos métodos das diferenças finitas e colocação ortogonal: VILLADSEN e STEWART (1967); FINLAYSON (1971, 1972); CAREY e FINLAYSON (1975); JUTAN *et al.* (1977); MCGREAVY e NAIM (1977); VILLADSEN e MICHELSEN (1978); GARDINI *et al.* (1985); KHANNA e SEINFELD (1987); MACIEL FILHO (1989); FEYO DE AZEVEDO *et al.* (1990); DOMINGUES (1992); RICE e DO (1995); VASCO DE TOLEDO (1999) e MORAIS (2004). Em se tratando do desenvolvimento do método da colocação ortogonal e colocação ortogonal em elementos finitos tem-se as seguintes referências: CAREY e FINLAYSON (1975); GARDINI *et al.* (1985); RICE e DO (1995) e VASCO DE TOLEDO (1999).

3.6 Integração Numérica

Com relação a integração do sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs), resultante da aplicação do método da colocação ortogonal simples na direção radial do modelo do reator, a variável de comprimento axial foi integrada através do método do tipo GEAR, como exemplo, os *softwares* de domínio público LSODAR ou DASSL, o qual mostrou ser um procedimento eficaz quando utilizado em conjunto com o método da colocação ortogonal (MACIEL FILHO, 1989; DOMINGUES, 1992; VASCO DE TOLEDO, 1999; MORAIS, 2004).

3.7 Influência do Fluido Refrigerante no Desempenho do Reator

Quando processos envolvendo reações altamente exotérmicas são realizados em reatores catalíticos de leito fixo, o principal problema está relacionado ao chamado ponto quente ou *hot-spot*. Devido a alta exotermicidade da reação química, a temperatura tende a elevar-se repentinamente no leito catalítico em direção a um máximo, o qual é normalmente localizado próximo a entrada do reator. Como esse gradiente radial de temperatura é significativamente

maior do que em todo o resto do leito catalítico (VAN WELSENAERE e FROMENT, 1970), em certas condições de operação, a magnitude do ponto quente torna-se extremamente sensível à pequenas mudanças nos parâmetros de entrada do reator (temperatura do fluido refrigerante, temperatura da mistura reagente, concentração inicial dos reagentes e vazão da mistura reagente) e/ou em suas propriedades físico-químicas, assim pequenas modificações nessas propriedades podem levar a variações significativas do perfil de temperatura do reator e especialmente da temperatura do ponto quente, fazendo com que a temperatura do leito aumente excessivamente (*runaway*) e o processo opere de forma descontrolada (ANASTASOV, 2002). Essas situações de descontrole podem causar a queda da seletividade da reação no caso de reações múltiplas e em temperaturas extremas podem ser responsáveis pela rápida desativação do catalisador ou até mesmo de sua deterioração (BORIO *et al.*, 1989). Portanto, na prática, por questões de segurança, esses pontos quentes devem ser mantidos dentro de certos limites permitidos. Desta maneira, é de extrema importância obter procedimentos que permitam definir a estratégia operacional que leve o sistema a ter condições operacionais conhecidas e desejadas, especialmente para a definição de estratégias de controle e/ou operações otimizadas do reator, as quais freqüentemente ocorrem em condições limites, ou seja, próximo da instabilidade do sistema.

Um fator importante para estabelecer limites de estabilidade e que deve ser considerado dentro do projeto de reatores catalíticos de leito fixo, está relacionado com a escolha da configuração “geométrica” do reator, mais precisamente com a configuração de escoamento do fluido refrigerante. Isso é particularmente verdade em casos onde a temperatura deve ser controlada e a distribuição do fluido refrigerante pode ter conseqüências significativas para a estabilidade operacional do reator (MCGREAVY, 1984).

Dentre as configurações empregadas industrialmente as mais comuns são: a configuração co-corrente e contra-corrente do fluido refrigerante em relação à mistura de gás reagente. Ambas as configurações apresentam vantagens e desvantagens que devem ser consideradas durante o período de projeto. O regime de operação em co-corrente é mais estável, porém exige reatores mais longos ou temperaturas mais elevadas para o fluido refrigerante a fim de se alcançar a conversão desejada. Para diminuir o comprimento do reator, a configuração contra-corrente é normalmente considerada. No entanto, a direção contrária do fluxo do fluido refrigerante em relação à mistura de gás reagente pode causar interações que resultem efetivamente em uma retro-alimentação de calor, aumentando excessivamente a taxa de reação próxima à entrada do reator, onde a concentração dos reagentes é muito maior, o que pode elevar de forma excessiva a temperatura do leito catalítico dependendo da velocidade do fluido refrigerante e do comprimento do reator, resultando em condições potenciais de

descontrole. Isso significa que para uma determinada temperatura de alimentação, existe um comprimento máximo que não deve ser excedido para evitar o aumento excessivo da temperatura (MCGREAVY, 1984). Uma análise mais detalhada da maneira como isto ocorre explica porque a configuração de refrigeração em contra-corrente é potencialmente mais instável e com uma flexibilidade operacional mais restrita.

Muitos estudos foram publicados nas últimas décadas sobre as vantagens e desvantagens de cada uma das configurações, SORIA LOPEZ *et al.* (1981); DE LASA (1983); HOSTEN e FROMENT (1986); DOMINGUES (1992) e VASCO DE TOLEDO (1999) estudaram a operação em co-corrente e, LUSS e MEDELLIN (1972); AKELLA e LEE (1983); GUIARDELLO (1988) e TRAMBOUZE (1990) a operação em contra-corrente. Finalmente, MCGREAVY e DUNBOBBIN (1978); RAVELLA e DE LASA (1987); MACIEL FILHO (1989); BORIO *et al.* (1989) e MORAIS (2004), estudaram ambas as configurações.

3.8 Simulação Estacionária do Reator Monotubular

A seguir são analisadas as configurações básicas para o fluxo do fluido refrigerante, escoamento co-corrente e contra-corrente (Figuras 3.1 e 3.2), além das configurações alternativas propostas por MORAIS (2004) combinando estes dois arranjos. Nessas configurações, a corrente do fluido refrigerante se divide em duas partes, sendo que uma flui em co-corrente ao longo do reator até uma posição pré-especificada e a partir deste ponto passa a fluir em contra-corrente ou vice-versa, as quais são chamadas ao longo do texto de configurações alternativa 1 e 2, respectivamente (Figuras 3.3 e 3.4). Os resultados foram obtidos através da simulação estacionária do modelo pseudo-homogêneo apresentado anteriormente, já que o mesmo é adequado para representar de forma satisfatória o comportamento estacionário de um reator catalítico de leito fixo monotubular (VASCO DE TOLEDO, 1999; MORAIS, 2004). O conjunto de dados operacionais e de projeto utilizados na simulação são apresentados na Tabela D.3.1 do Apêndice D.

Na configuração alternativa 1 (Figura 3.3), o fluxo do fluido refrigerante flui em co-corrente no intervalo de $z = 0$ até $z = L_1$ e passa a fluir em contra-corrente de $z = L_1$ até $z = L$, já na configuração alternativa 2 (Figura 3.4), o fluxo do fluido refrigerante flui em contra-corrente no intervalo de $z = 0$ até $z = L_1$ e passa a fluir em co-corrente de $z = L_1$ até $z = L$. Em ambas as configurações é possível obter diferentes perfis de temperatura para o fluido refrigerante em cada configuração de escoamento.

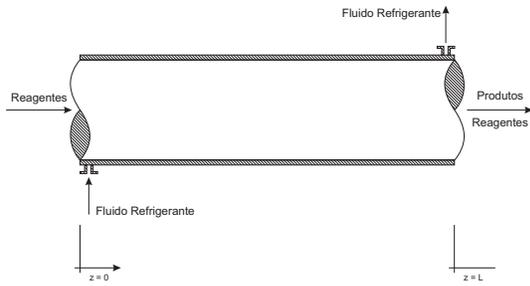


Figura 3.1 — Reator com Fluxo do Fluido Refrigerante em Co-corrente.

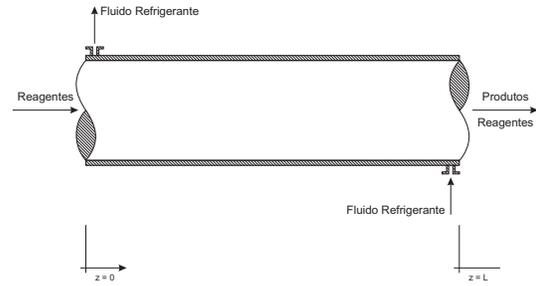


Figura 3.2 — Reator com Fluxo do Fluido Refrigerante em Contra-corrente.

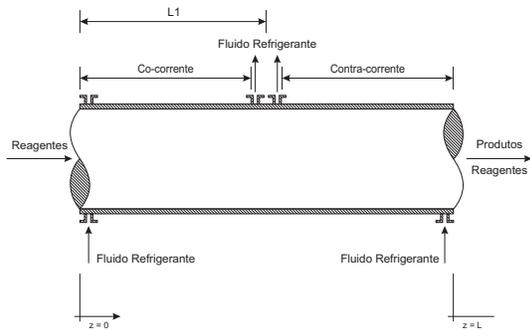


Figura 3.3 — Reator com Configuração Alternativa 1.

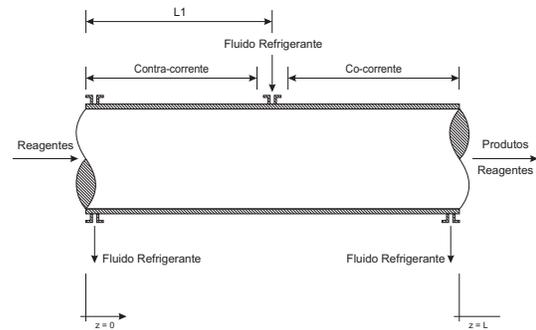


Figura 3.4 — Reator com Configuração Alternativa 2.

As Figuras 3.5 a 3.9 mostram o perfil axial da temperatura média radial e das conversões para os quatro tipos de configurações do fluido refrigerante utilizadas. Pode-se observar que todas as configurações possuem comportamentos qualitativamente semelhantes, apresentando mudanças somente nos valores das temperaturas do ponto quente e de saída do reator. As configurações co-corrente e alternativa 1 exibem valores mais baixos para a temperatura do ponto quente, enquanto que as configuração contra-corrente e alternativa 2 apresentam um ligeiro aumento da conversão próximo a entrada do reator, porém com aumento significativo na temperatura do ponto quente, devido ao fenômeno da retro-alimentação de calor (Figuras 3.5 a 3.9).

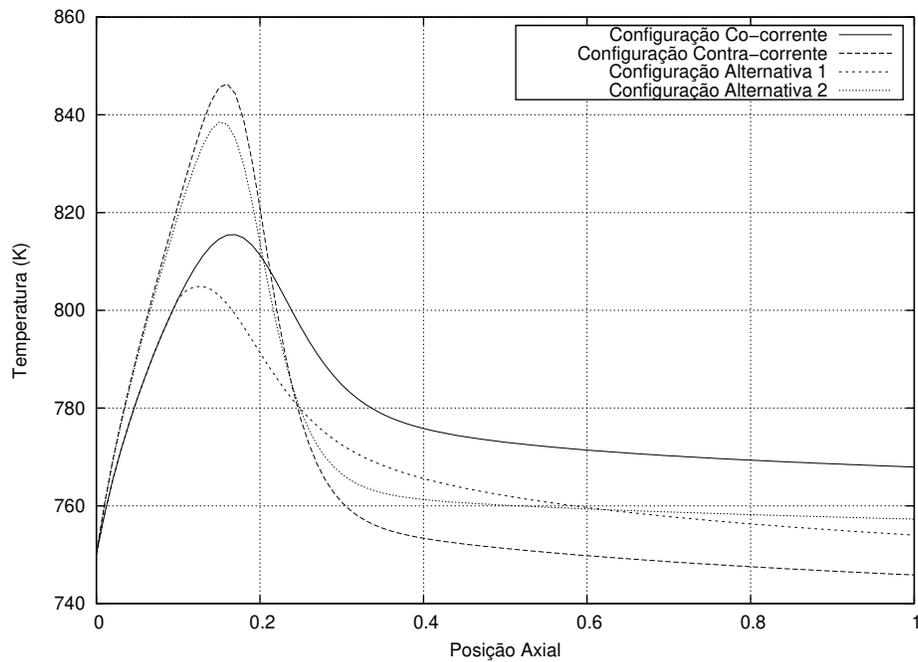


Figura 3.5 — Perfil Axial da Temperatura Média Radial.

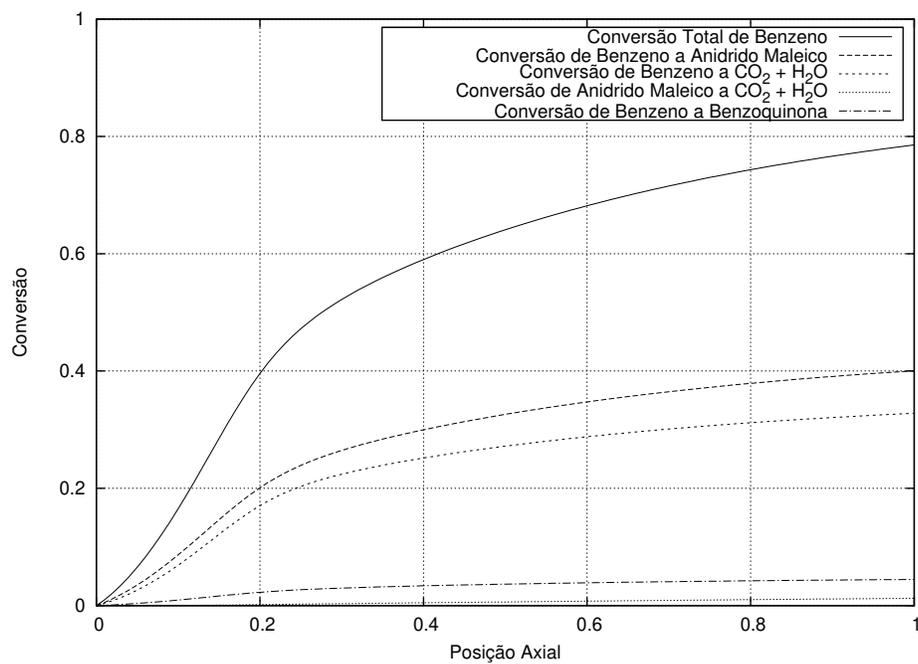


Figura 3.6 — Perfil Axial das Conversões (Configuração Co-corrente).

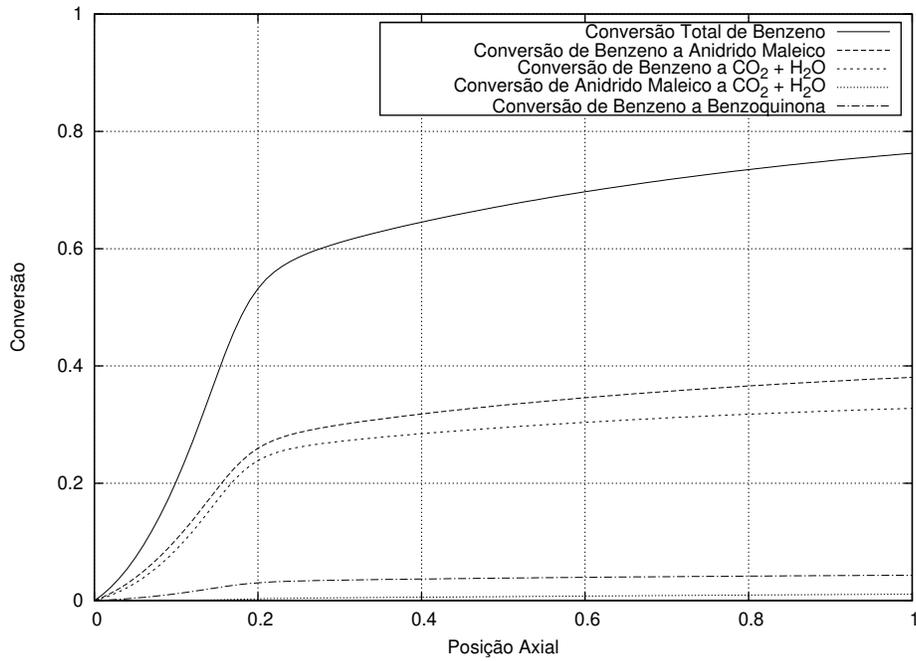


Figura 3.7 — Perfil Axial das Conversões (Configuração Contra-corrente).

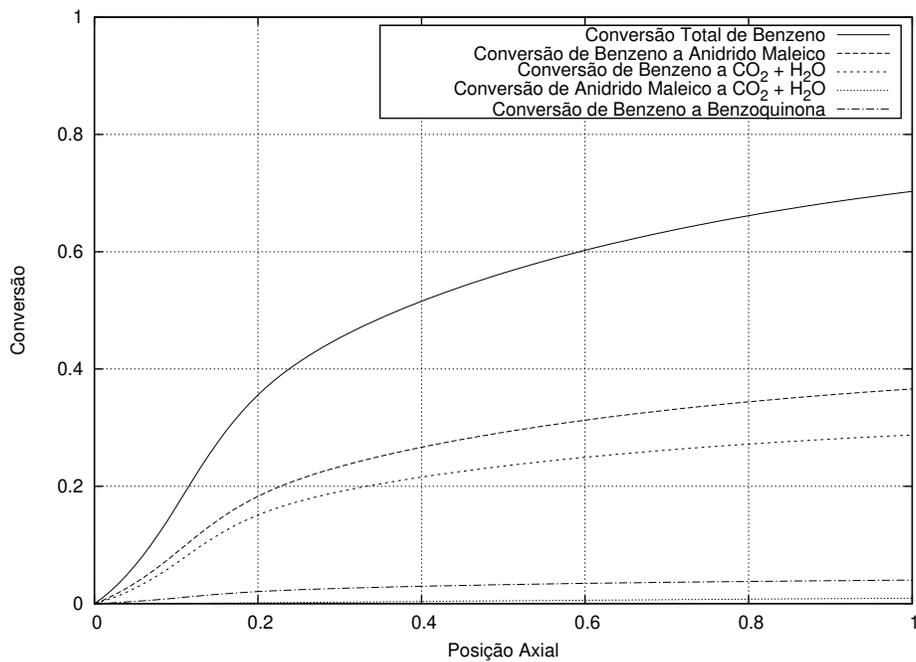


Figura 3.8 — Perfil Axial das Conversões (Configuração Alternativa 1).

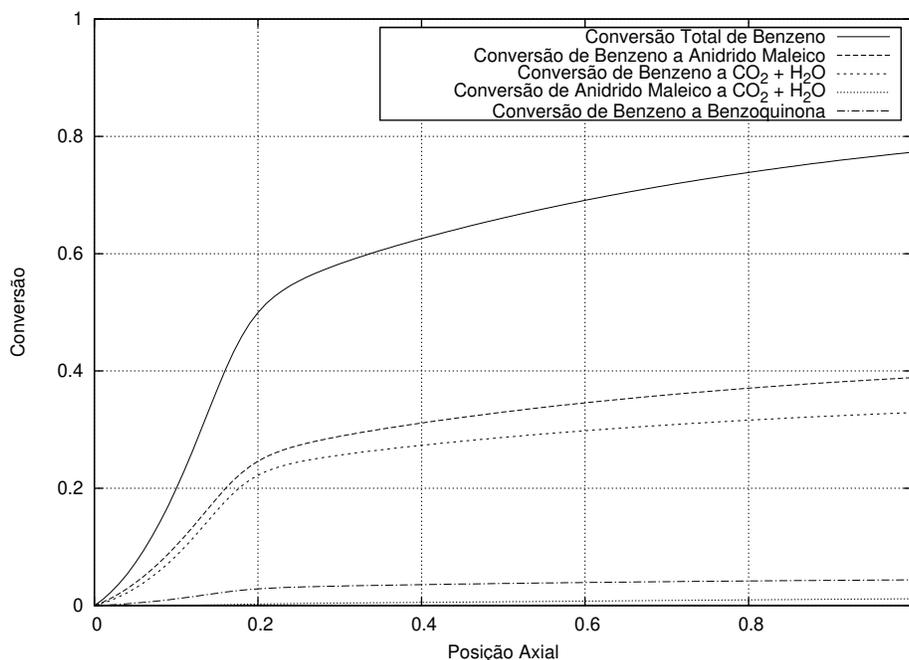


Figura 3.9 — Perfil Axial das Conversões (Configuração Alternativa 2).

As Figuras 3.10 a 3.13 mostram os perfis da temperatura média radial e da conversão de benzeno a anidrido maleico ao longo do reator. É possível notar que a configuração co-corrente (Figura 3.10) opera a uma temperatura mais alta na saída do reator, permitindo que a reação ainda se desenvolva satisfatoriamente, exibindo uma conversão um pouco maior quando comparada a configuração contra-corrente (Figura 3.11). Para se conseguir a mesma conversão na configuração contra-corrente seria necessária uma temperatura de alimentação mais alta para o fluido refrigerante, porém como consequência haveria uma maior retro-alimentação de calor, proporcionando assim um aumento ainda mais significativo do ponto quente, o que poderia resultar em possíveis condições de instabilidade. Essas características tornam interessante o uso das configurações alternativas, pois elas permitem obter diferentes perfis de temperatura para o fluido refrigerante, um para cada configuração de escoamento, aumentando assim a flexibilidade operacional e possibilitando um controle mais efetivo da temperatura do reator. Desta forma, com a configuração alternativa 1 (Figura 3.12) seria possível explorar o fenômeno de retro-alimentação de calor característico da configuração contra-corrente presente na parte final do reator, para permitir um posterior desenvolvimento da reação sem causar problemas de instabilidade, mantendo ainda uma temperatura do ponto quente igual ou menor a da configuração co-corrente (Figura 3.10).

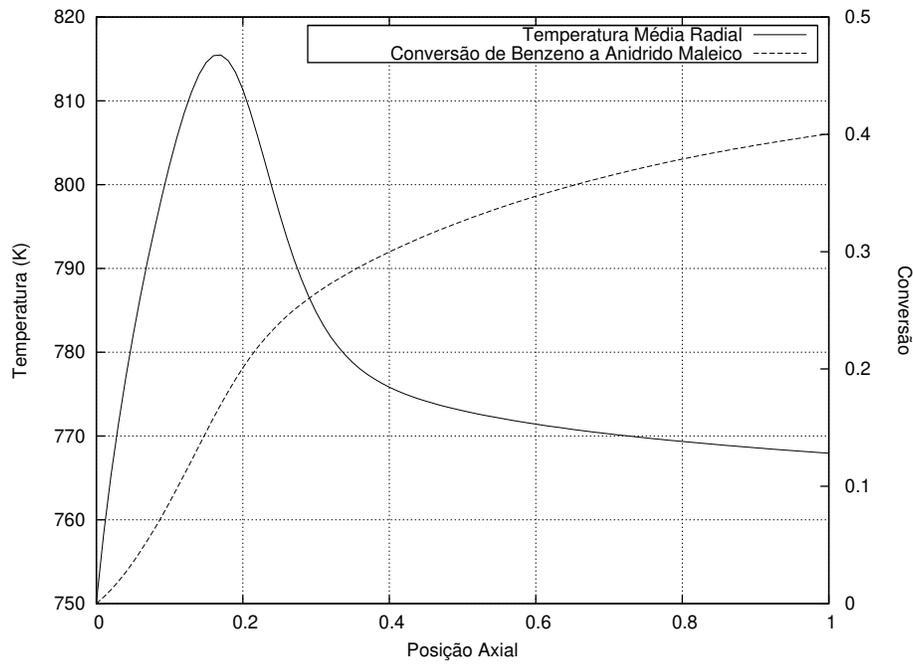


Figura 3.10 — Perfil Axial da Temperatura Radial e da Conversão a Anidrido Maleico (Configuração Co-corrente).

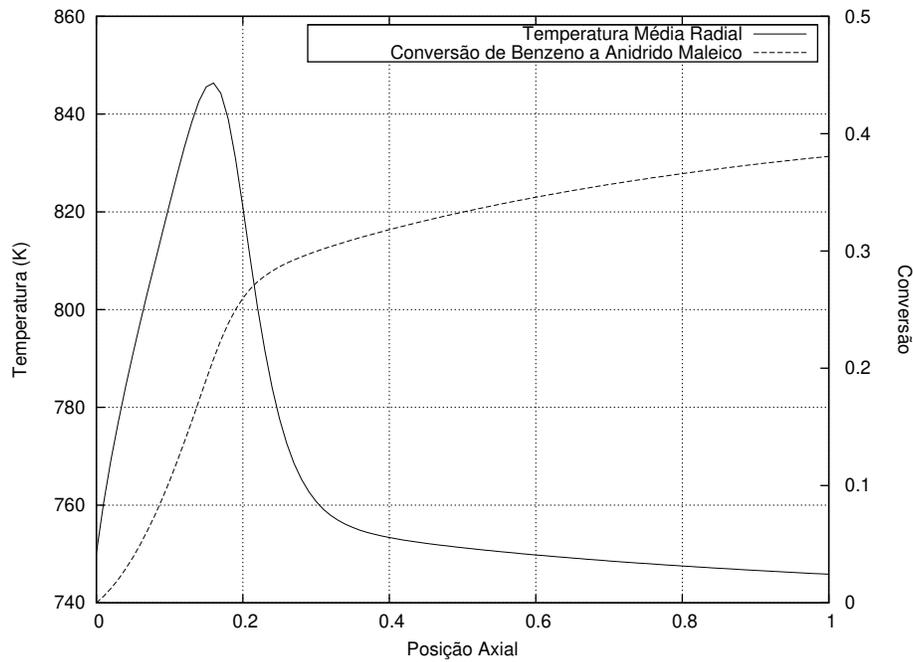


Figura 3.11 — Perfil Axial da Temperatura Radial e da Conversão a Anidrido Maleico (Configuração Contra-corrente).

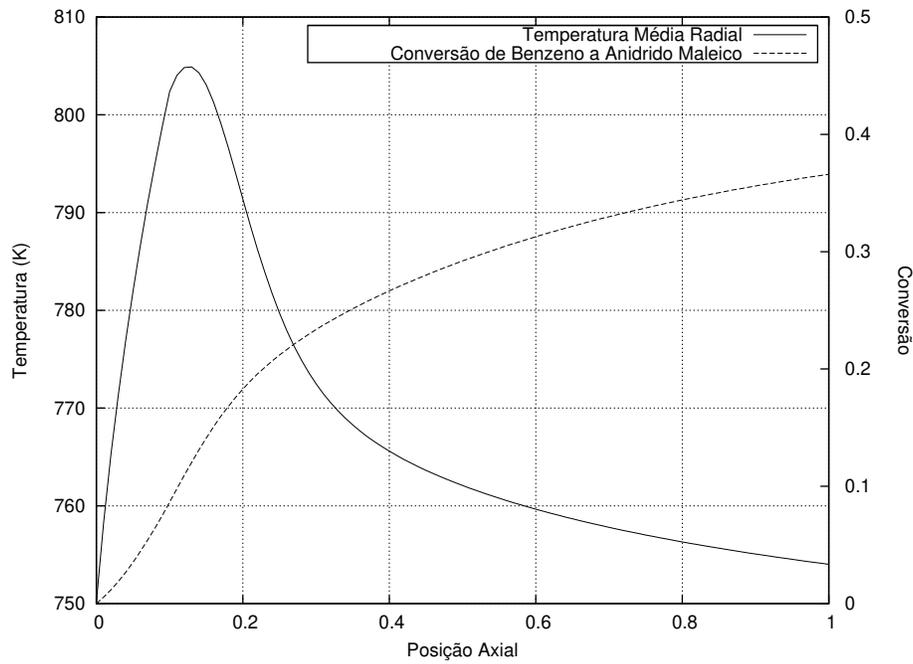


Figura 3.12 — Perfil Axial da Temperatura Radial e da Conversão a Anidrido Maleico (Configuração Alternativa 1).

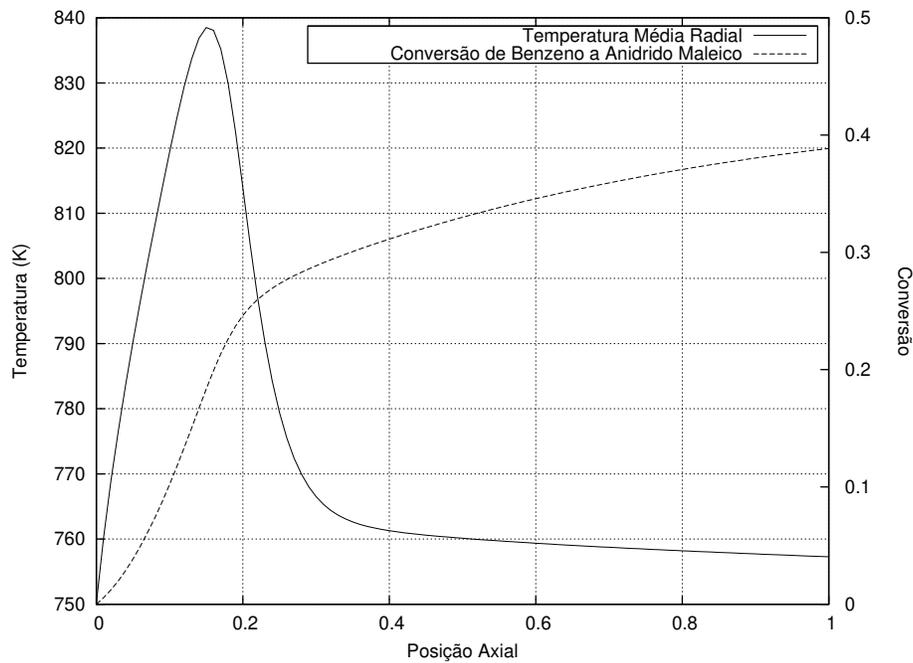


Figura 3.13 — Perfil Axial da Temperatura Radial e da Conversão a Anidrido Maleico (Configuração Alternativa 2).

As Figuras 3.14 a 3.17 mostram os diferentes perfis das temperaturas média radial e do fluido refrigerante presente em cada configuração de escoamento ao longo do reator. Para todas as configurações de refrigeração empregadas, a maior parte da reação se dá antes da metade do reator devido à maior concentração de reagentes, assim a mistura de gás reagente atinge temperaturas mais elevadas, o que leva à formação do ponto quente e conseqüentemente a uma maior troca térmica entre o fluido refrigerante e a mistura reagente nessa região. Na seqüência ocorre a estabilização da temperatura dos reagentes, sendo que a temperatura do fluido refrigerante também se estabiliza em valores próximos a este, o que caracteriza um estado de quase-equilíbrio térmico entre ambos os fluidos. Esta análise permite explorar de forma mais adequada as configurações alternativas de refrigeração observando detalhadamente o ponto em que ocorre a mudança na direção do fluxo do fluido refrigerante (ponto de inflexão) nas Figuras 3.16 e 3.17. Pela Figura 3.16 é possível notar que, na configuração alternativa 1, o fluido refrigerante atinge o menor pico de temperatura, o que já era esperado devido ao melhor desempenho desta configuração.

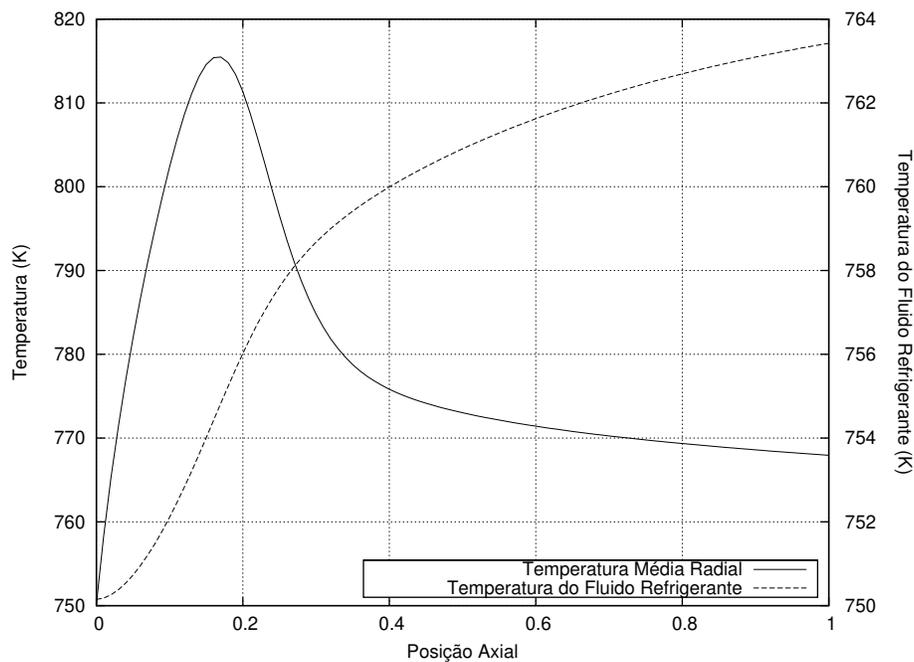


Figura 3.14 — Perfil Axial das Temperaturas Média Radial e do Fluido Refrigerante (Configuração Co-corrente).

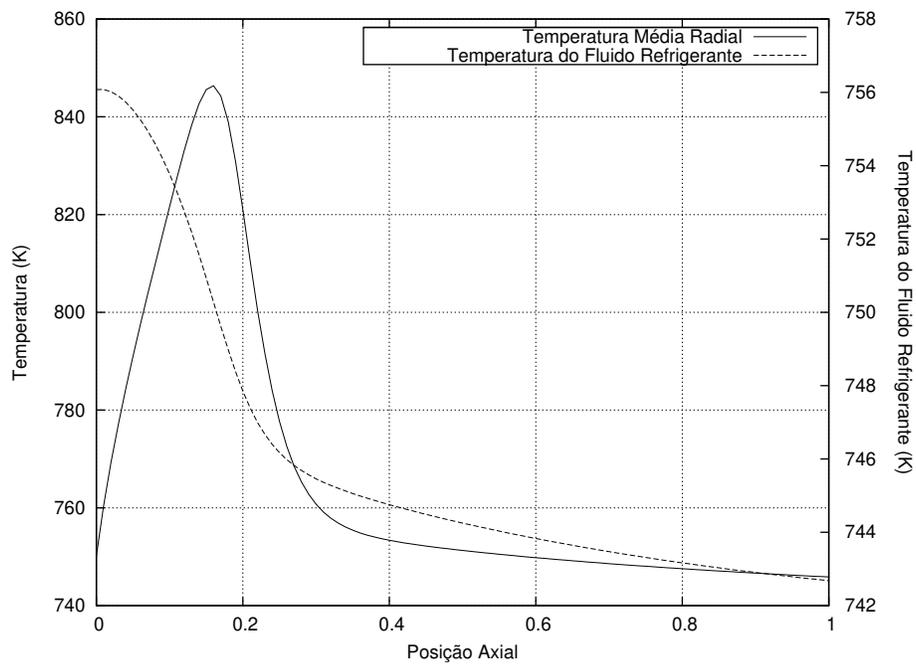


Figura 3.15 — Perfil Axial das Temperaturas Média Radial e do Fluido Refrigerante (Configuração Contra-corrente).

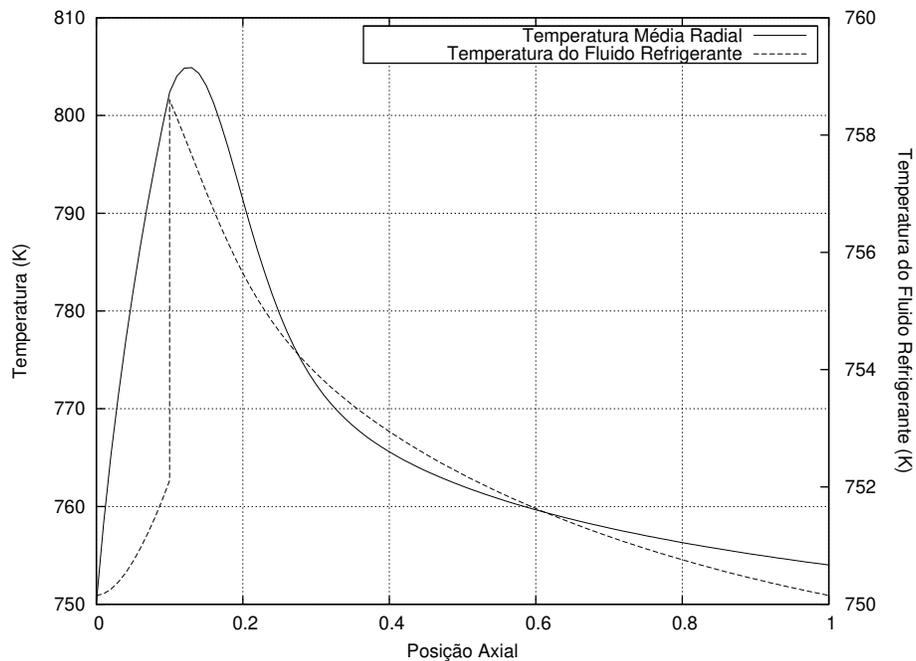


Figura 3.16 — Perfil Axial das Temperaturas Média Radial e do Fluido Refrigerante (Configuração Alternativa 1).

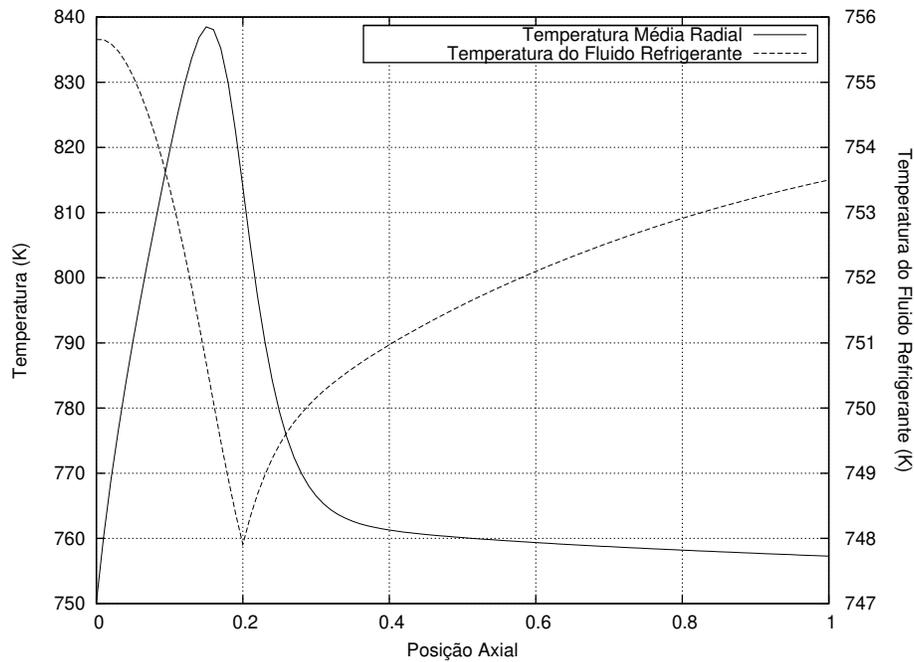


Figura 3.17 — Perfil Axial das Temperaturas Média Radial e do Fluido Refrigerante (Configuração Alternativa 2).

As Figuras 3.18 a 3.21, apresentadas a seguir, mostram os campos de temperatura observados no reator para as quatro configurações empregadas. O objetivo é mostrar que a taxa de liberação de calor não é uniforme e que a maior parte da reação ocorre nas proximidades da entrada do reator, devido à maior concentração dos reagentes. Além disso, a temperatura no eixo do leito catalítico pode ser muito diferente do que ocorre na parede, devido aos movimentos térmicos e mássicos que ocorrem quando o reator é resfriado nas paredes, o que tende a aumentar a taxa de reação local e reforçar cada vez mais esta diferença até o esgotamento local dos reagentes. Com eles é possível notar de forma mais clara o fenômeno da retro-alimentação de calor existente na configuração contra-corrente (Figura 3.19), exibindo temperaturas mais altas para a região do ponto quente quando comparadas à configuração co-corrente (Figura 3.18), apesar da utilização da mesma temperatura de alimentação para os gases reagentes. Outro importante fator a ser destacado refere-se ao fato da configuração contra-corrente (Figura 3.19) exibir temperaturas mais baixas na região da saída do reator, isso ocorre devido à necessidade da utilização de uma temperatura de alimentação mais baixa para o fluido refrigerante, uma vez que valores acima do utilizado geravam condições de instabilidade. Novamente, a configuração alternativa 1 (Figura 3.20), mostrou ser a mais eficiente, exibindo menores valores de temperatura na região do ponto quente, como já observado anteriormente.

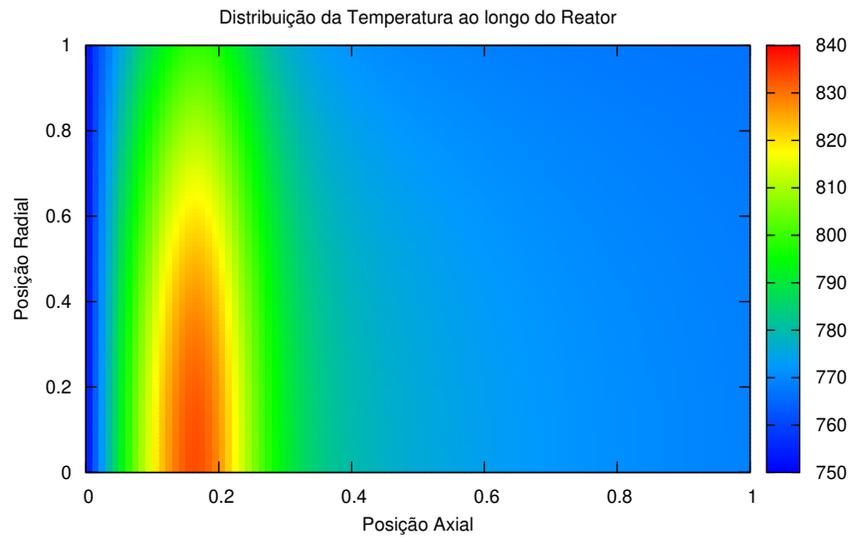


Figura 3.18 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Co-corrente).

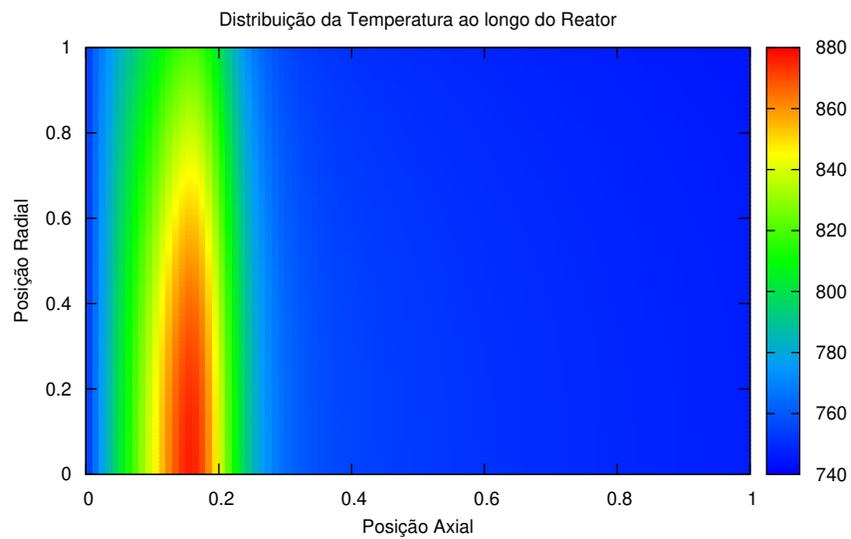


Figura 3.19 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Contra-corrente).

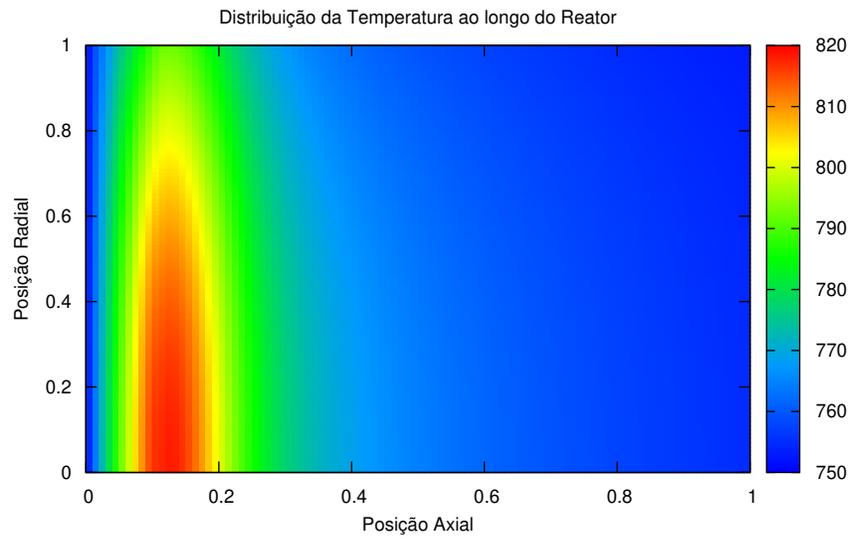


Figura 3.20 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 1).

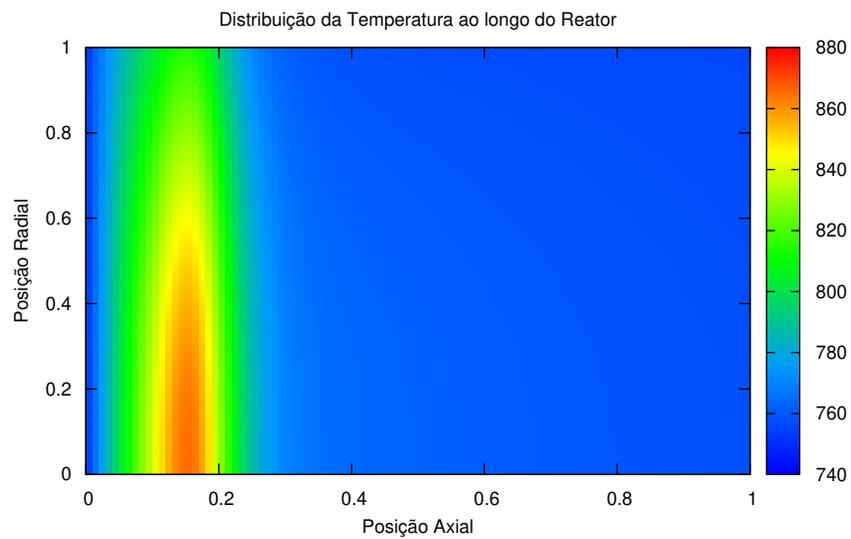


Figura 3.21 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 2).

Na seqüência são apresentadas as distribuições espaciais da temperatura e da conversão de benzeno a anidrido maleico ao longo das coordenadas r e z do reator para as quatro configurações empregadas (Figuras 3.22 a 3.29). Com esta análise é possível observar as variações na magnitude do ponto quente no centro e na parede do reator, assim como em alguns pontos distintos dentro do mesmo, o que possibilita uma boa visualização do comportamento estacionário do reator, visualizando tanto a variação da temperatura quanto da conversão nas direções axial e radial. Esta representação apenas facilita a compreensão das figuras em duas dimensões apresentadas. No entanto, com relação aos detalhes do comportamento numa determinada posição axial do reator, as figuras em duas dimensões possibilitam maior precisão.

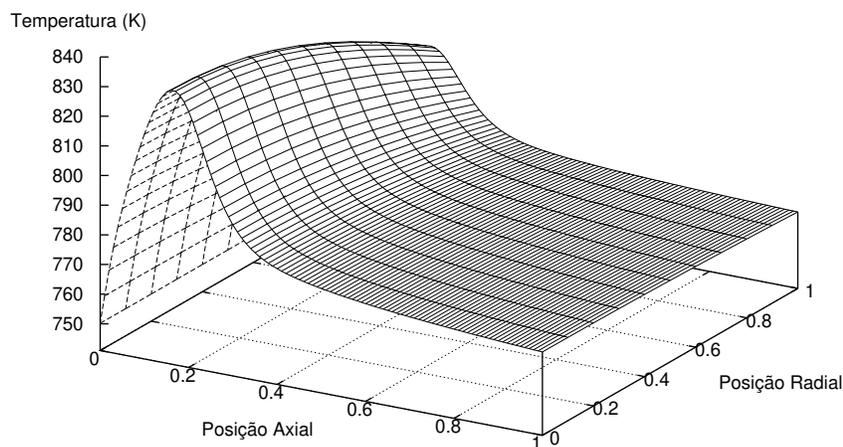


Figura 3.22 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).

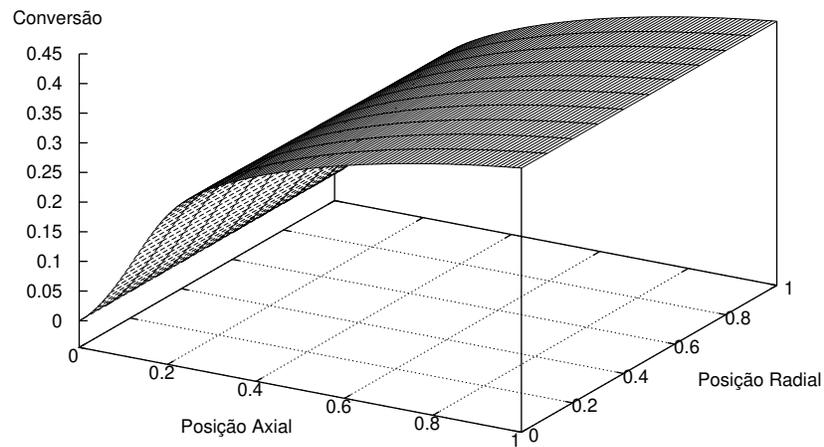


Figura 3.23 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).

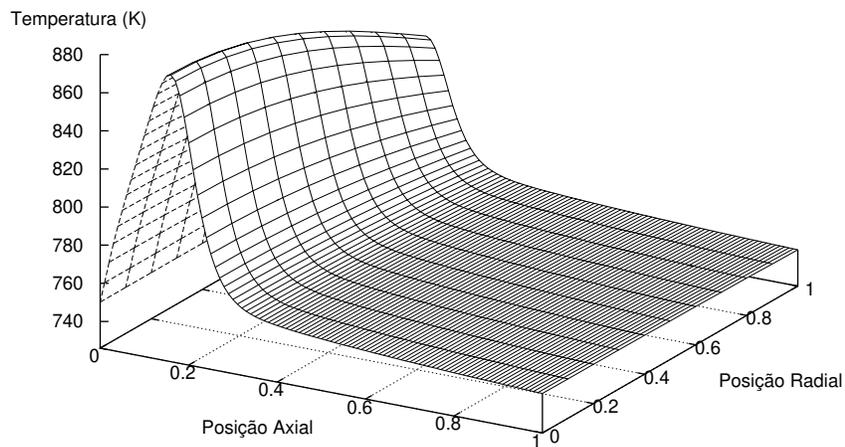


Figura 3.24 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).

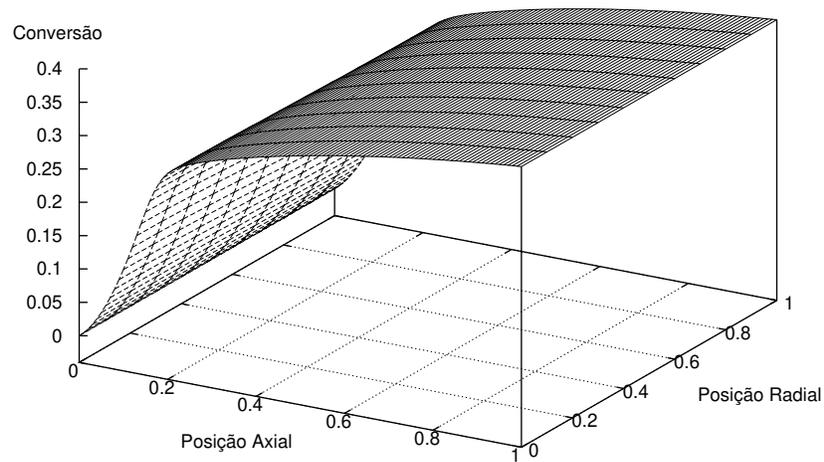


Figura 3.25 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).

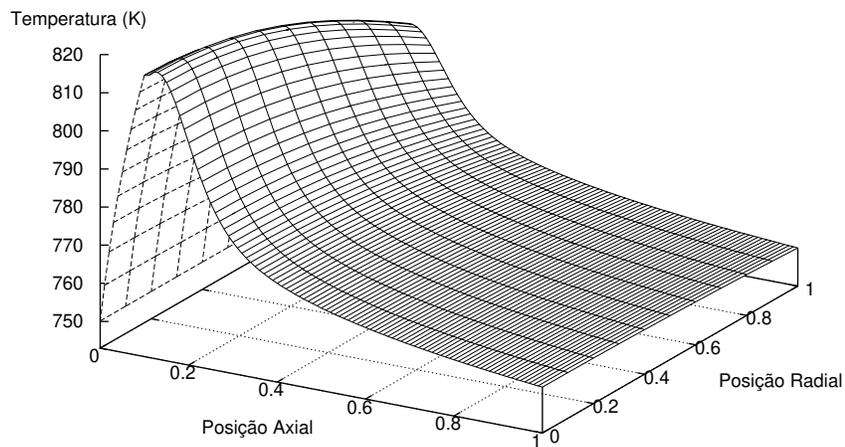


Figura 3.26 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).

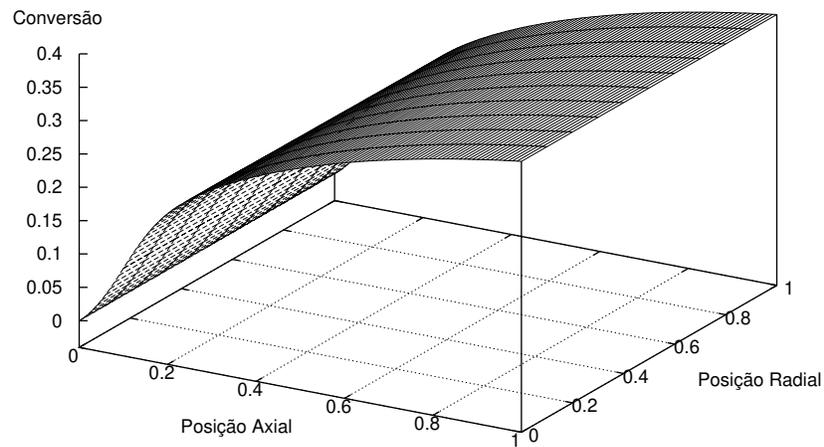


Figura 3.27 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).

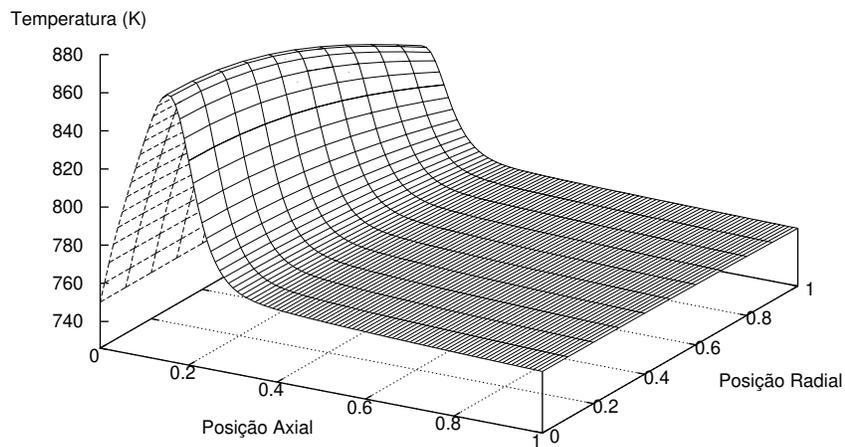


Figura 3.28 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).

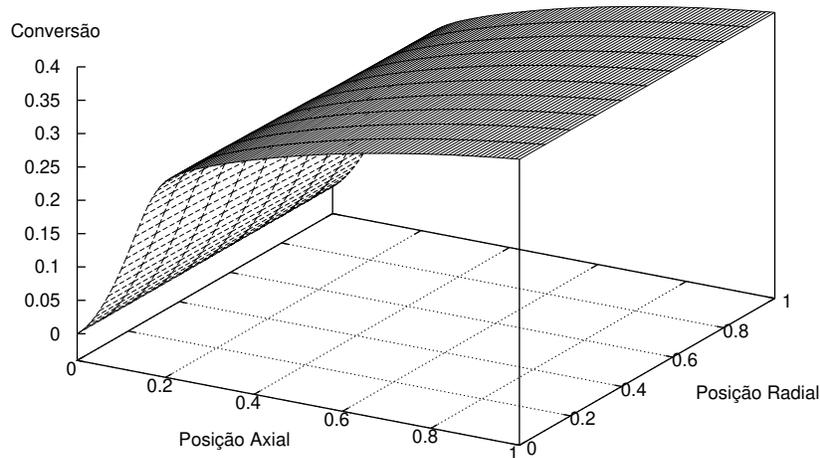


Figura 3.29 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).

3.9 Conclusões

Neste capítulo foram apresentadas as equações dos modelos matemáticos bidimensionais pseudo-homogêneo e heterogêneo, além dos métodos numéricos utilizados para a simulação do reator monotubular. A intenção do estudo do modelo pseudo-homogêneo é observar o comportamento do reator e sua capacidade de predição para diferentes situações de configuração do fluido refrigerante, permitindo assim uma melhor compreensão das possibilidades e limitações de suas aplicações. Através do estudo da influência do fluido refrigerante sobre o comportamento estacionário do reator para diferentes configurações de refrigeração, foi possível concluir que a utilização de configurações alternativas de refrigeração aumenta a flexibilidade operacional e possibilita um controle mais efetivo da temperatura do reator. Um maior destaque deve ser dado à configuração alternativa 1, a qual apresentou melhor desempenho em todas as análises realizadas, o que também pode ser observado no Apêndice B através da simulação de outras cinéticas de reação. Outro ponto a ser destacado, é que o *software* representou satisfatoriamente o comportamento do reator, reproduzindo todas as características operacionais esperadas para um reator catalítico de leito fixo.

A seguir no Capítulo 4 são apresentados os modelos matemáticos desenvolvidos

para o reator catalítico de leito fixo multitubular e sua posterior simulação em estado estacionário, além de uma breve introdução sobre o assunto, juntamente com a descrição dos aspectos mais importantes relacionados ao projeto mecânico do lado do casco para esse tipo de equipamento.

Capítulo 4

Modelagem e Simulação de Reatores Multitubulares

Neste capítulo são apresentados as principais características e os aspectos mais relevantes relacionados a modelagem e projeto de reatores catalíticos de leito fixo multitubulares, descrevendo as interações entre o gás reagente e o fluido refrigerante, através de termos que caracterizam os processos de transporte tanto do lado do tubo (modelo interno) quanto no espaço intertubular (lado do casco).

4.1 Introdução

Atualmente, uma parte considerável dos processos em fase gasosa catalisados por sólidos é realizada em reatores catalíticos de leito fixo multitubulares. O uso do modelo multitubular é essencial quando existe a necessidade de se considerar detalhadamente todos os aspectos relacionados ao projeto mecânico do reator e também onde as interações existentes entre os tubos forem importantes (STANKIEWICZ, 1989a).

Existem muitas semelhanças e características comuns no projeto de reatores multitubulares e trocadores de calor casco-tubo. Ambos tipos de equipamentos possuem uma configuração mecânica com dois componentes básicos: um feixe de tubos formando um arranjo geometricamente definido e um casco envolvendo esse feixe, normalmente equipados com chicanas com formatos especiais, de forma a assegurar uma distribuição mais efetiva do fluido refrigerante nos espaços intertubulares e conseqüentemente uma troca de calor mais efetiva entre o feixe de tubos e o fluido de refrigeração. Obviamente, a geometria externa pode diferenciar consideravelmente de caso para caso. Normalmente, a razão entre o diâme-

tro externo do casco e o comprimento do tubo é muito maior nos reatores multitubulares do que nos trocadores de calor casco-tubo, devido à presença do número elevado de tubos no feixe, que no caso dos reatores multitubulares podem alcançar facilmente a casa de 20000 a 30000 tubos (MACIEL FILHO, 1989).

4.2 Tipos de Reatores Multitubulares

Os reatores catalíticos de leito fixo multitubulares podem ser classificados em três grupos de acordo com a direção geral do fluxo do fluido refrigerante:

- fluxo paralelo;
- fluxo cruzado;
- fluxo radial.

Para se obter tais fluxos para o fluido refrigerante são empregados diferentes configurações para o lado do casco através do uso de chicanas como mostrado na Figura 4.1.

Nos reatores incluídos na primeira categoria (Figura 4.1.a), o escoamento paralelo do fluido refrigerante em relação ao feixe de tubos é imposto através da utilização de chicanas com perfurações, que servem como pratos de distribuição e que devem ser projetadas e distribuídas de forma apropriada para assegurar uma distribuição mais uniforme do fluido refrigerante. No caso ideal, o reator equipado com essas chicanas não apresenta gradientes radiais de temperatura no lado do casco e, portanto, as condições de remoção de calor devem ser iguais para todos os tubos catalíticos, o que é uma importante vantagem. Por outro lado, o coeficiente de transferência de calor para o fluxo paralelo do fluido refrigerante em relação ao feixe de tubos é comparativamente menor. Como consequência, os reatores com fluxo paralelo necessitam normalmente de uma maior vazão do fluido refrigerante no lado do casco, logo, apresentam um consumo de energia mais elevado necessário para bombear o fluido refrigerante através dos espaços intertubulares (STANKIEWICZ, 1989a).

Analogamente aos trocadores de calor, os reatores catalíticos de leito fixo multitubulares com fluxo cruzado são também equipados com um determinado número de chicanas, que podem ser do tipo segmentada (Figura 4.1.b) e do tipo *disk-and-doughnut* (Figura 4.1.c), sendo o último o mais utilizado industrialmente.

Se não houver mudança de fases do fluido refrigerante, a transferência de calor no lado do casco pode ser ampliada através do aumento da velocidade do fluido refrigerante. Isso

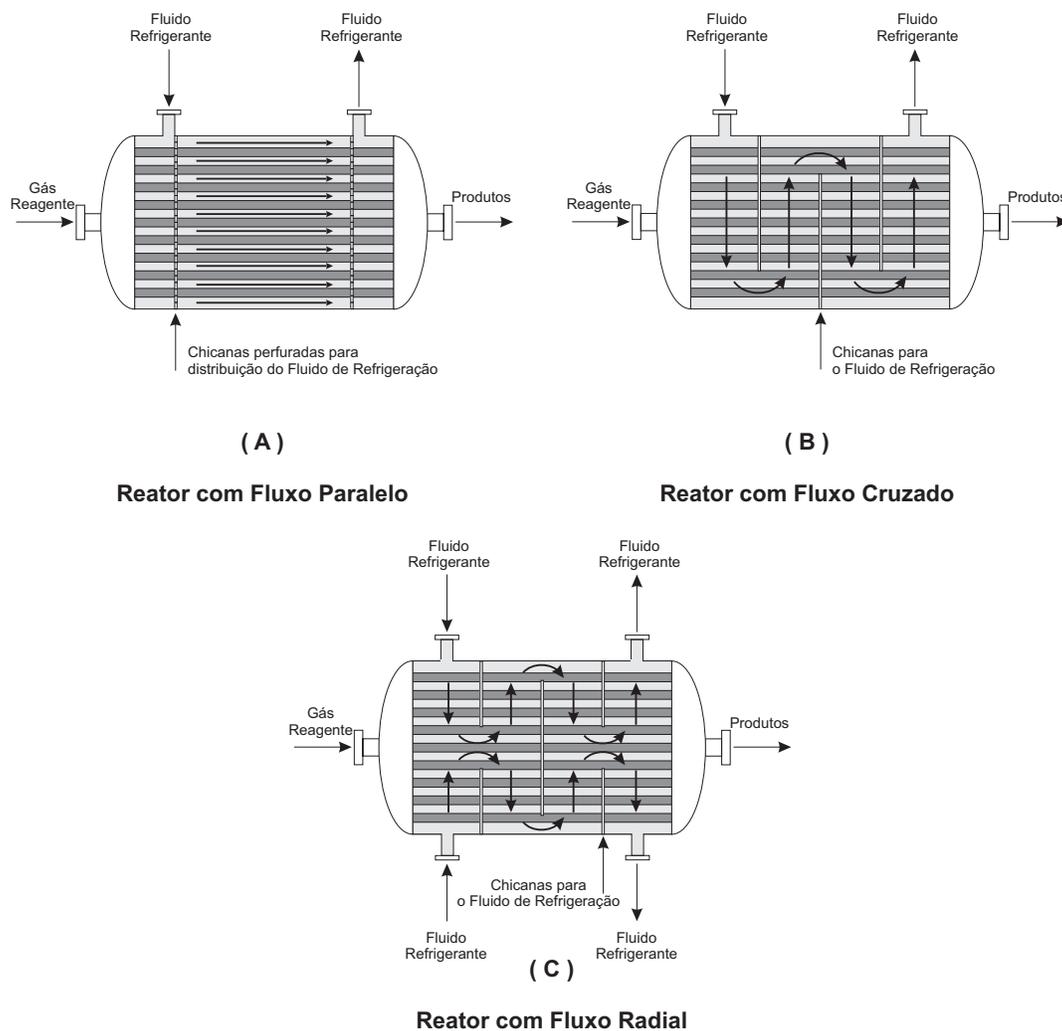


Figura 4.1 — Diferentes Configurações para Reatores Multitubulares Empregados em Processos Industriais.

pode ser obtido com o uso de chicanas segmentadas normais aos tubos, colocadas em várias posições ao longo do reator (Figura 4.1.b). A abertura que permite a mudança de direção do fluxo do fluido refrigerante é denominada “janela”.

Os reatores multitubulares podem ser classificados ainda de acordo com a direção relativa entre o fluxo do fluido refrigerante e da mistura de gás reagente, resultando em diferentes características operacionais. As configurações normalmente empregadas na indústria são as configurações co-corrente e contra-corrente (Figura 4.2). Existem ainda configurações alternativas de refrigeração como a proposta por MACIEL FILHO (1989) que utiliza ambas as configurações simultaneamente. Na maioria dos casos, utiliza-se o fluido refrigerante em uma única circulação, embora projetos com recirculação do fluido refrigerante sejam também conhecidos.

Para reatores operando em co-corrente, ou seja, com o fluxo do fluido refrigerante e dos reagentes na mesma direção (Figura 4.2.a), não existe a tendência da retro-alimentação de calor gerado pela reação química, característica essa presente na configuração contra-corrente (Figura 4.2.b), com o escoamento do fluido refrigerante e dos reagentes em direções opostas, que pode dar origem a múltiplos estados, especialmente a baixas vazões do fluido refrigerante.

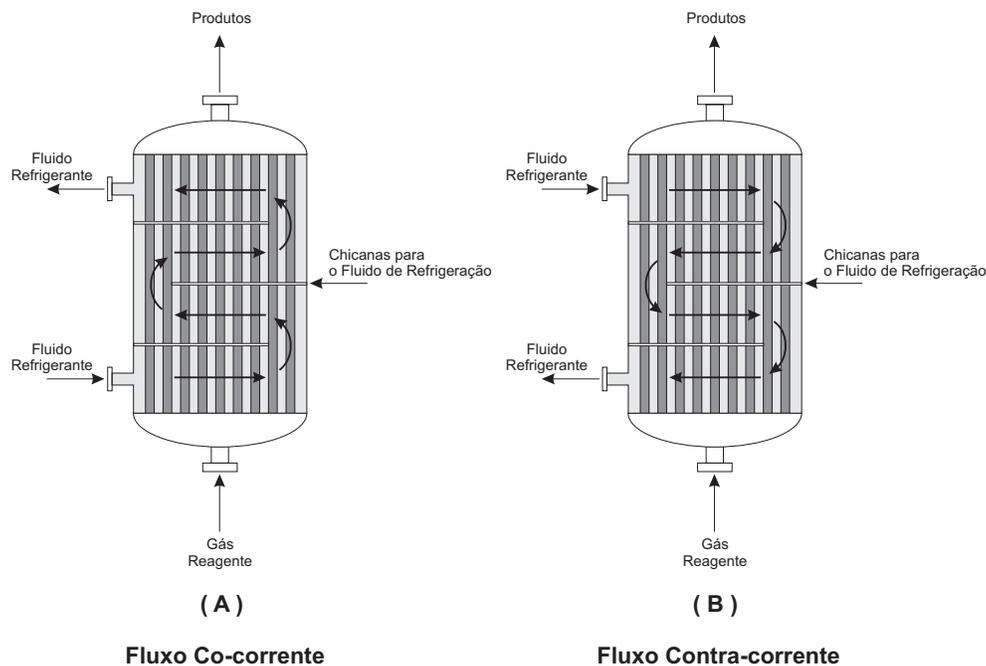


Figura 4.2 — Operação dos Reatores Multitubulares de acordo com a direção do Fluxo do Fluido refrigerante em relação aos Reagentes.

As vantagens e desvantagens de cada tipo de configuração para reatores catalíticos de leito fixo multitubulares são apresentadas em diversos estudos como: STANKIEWICZ (1989a); MACIEL FILHO (1989) e BAPTISTA *et al.* (1992).

4.3 Definições e Características Mecânicas do Lado do Casco

Os detalhes mecânicos de projeto do lado do casco de reatores catalíticos de leito fixo multitubulares tem um impacto direto sobre o desempenho térmico do reator, mudanças no projeto mecânico afetam o escoamento do fluido refrigerante e conseqüentemente a transferência de calor. Por exemplo, os arranjos das chicanas influenciam a velocidade local de escoamento do fluido refrigerante através do feixe de tubos e assim são importantes para prevenir o surgimento de zonas mortas (*dead-spots*) no escoamento do fluido refrigerante. A

ocorrência dessas zonas mortas levam ao surgimento de temperaturas adiabáticas locais uma vez que a refrigeração nessas regiões é mínima. Ao mesmo tempo, altas velocidades de escoamento do fluido refrigerante aumentam a queda de pressão no lado do casco, influenciando significativamente no custo de operação do reator (MACIEL FILHO, 1989).

Existem inúmeras possibilidades de arranjos mecânicos para o lado do casco, desta forma foi criada uma associação que classifica os tipos e arranjos de trocadores de calor, denominada TEMA¹, e que devido a analogia entre os trocadores de calor casco-tubo e reatores catalíticos de leito fixo multitubulares podem ser aplicados também a esse tipo de equipamento.

A seguir são descritos alguns dos principais aspectos que devem ser levados em consideração durante o período de projeto do lado do casco.

4.3.1 Arranjos para o Feixe de Tubos

Existem 4 tipos diferentes de arranjos geométricos para os tubos:

- Triângulo Equilátero Centrado (30 °)
- Triângulo Equilátero Rodado (60 °)
- Quadrado em Linha (90 °)
- Quadrado Rodado (45 °)

Os arranjos triângulo equilátero centrado (Figura 4.3.a) e triângulo equilátero rodado (Figura 4.3.b) podem acomodar mais tubos do que os arranjos quadrado em linha (Figura 4.3.c) e quadrado rodado (Figura 4.3.d), além de produzirem maior turbulência no escoamento do fluido refrigerante e conseqüentemente um coeficiente de transferência de calor mais alto. Entretanto, com *pitches* (distância entre os centros dos tubos adjacentes) menores do que dos arranjos quadrados, o que dificulta a limpeza mecânica dos tubos no lado do casco, uma vez que, os caminhos de acesso aos tubos são limitados. Para operações que requerem limpeza mecânica do lado do casco, os arranjos quadrados devem ser utilizados, porém, quando somente a limpeza química for suficiente, pode-se utilizar os arranjos triangulares, pois esse tipo de limpeza não necessita de caminhos de acesso.

O arranjo triangular rodado raramente oferece alguma vantagem sobre o arranjo triangular convencional e conseqüentemente seu uso não é muito popular.

¹Tubular Exchanger Manufacturers Association

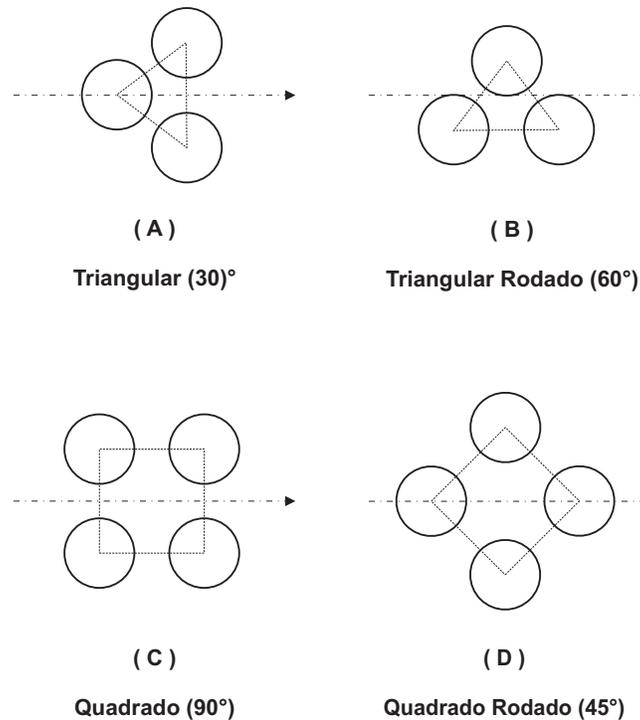


Figura 4.3 — Arranjos para o Feixe de Tubos.

Para operações que exigem a limpeza mecânica do lado do casco é aconselhável utilizar o arranjo quadrado, contudo esse arranjo produz um escoamento com baixa turbulência. Neste caso, quando o número de Reynolds no lado do casco for baixo (< 2000), é vantajoso empregar o arranjo quadrado rodado, devido à maior turbulência produzida por esse tipo de arranjo e que resulta em uma maior eficiência na conversão da queda de pressão em transferência de calor (MUKHERJEE, 1998).

4.3.2 Distância entre os Tubos (*Pitch*)

O *pitch* de um tubo é definido como a menor distância entre os centros de dois tubos adjacentes. O projeto de reatores empregando o *pitch* mínimo recomendado, leva ao menor diâmetro de casco para um dado número de tubos. Contudo, em circunstâncias excepcionais o *pitch* dos tubos deve ser aumentado, por exemplo, para reduzir a queda de pressão no lado do casco. Isso é particularmente verdade no caso da utilização de reatores com configuração de fluxo cruzado no lado do casco (MUKHERJEE, 1998).

Para arranjos triangulares, a TEMA especifica um *pitch* mínimo de 1,25 vezes o diâmetro externo do tubo. Para arranjos quadrados, recomenda-se um espaço limpo de 1/4 in ou 6 mm, entre os tubos adjacentes. Desta forma, o *pitch* mínimo recomendado para arranjos quadrados deve ser de $1,25 \times D_{et}$ (diâmetro externo do tubo) ou $D_{et} + 6$ mm, ou qual for

maior entre as duas opções.

4.3.3 Tipos de Chicanas

As chicanas são empregadas para direcionar o fluxo do fluido refrigerante através do feixe de tubos, bem como para dar suporte aos tubos na prevenção de possíveis vibrações e/ou deslocamentos. O tipo mais comum de chicana utilizada é a segmentada (Figura 4.4.a). Configurações equipadas com chicanas do tipo *disk-and-doughnut* (Figura 4.4.b) forçam o fluxo a tornar-se preferencialmente radial, mantendo assim o coeficiente de transferência de calor elevado (MACIEL FILHO, 1989).

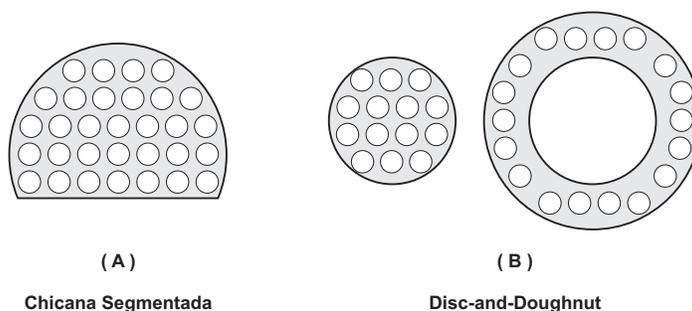


Figura 4.4 — Tipos de Chicanas Utilizadas.

4.3.4 Distância entre as Chicanas

Outro fator vital que deve ser considerado durante o período de projeto do lado do casco de reatores catalíticos de leito fixo multitubulares é distância entre as chicanas (MUKHERJEE, 1998), definida pelo espaçamento entre as linhas centrais de duas chicanas adjacentes, estando sujeita a limitações mínimas e máximas para garantir um bom desempenho termo-hidráulico e para dar sustentação aos tubos.

Espaçamentos pequenos resultam em escoamentos do fluido refrigerante com baixa penetração através dos espaços intertubulares do feixe de tubos, influenciando de forma negativa a distribuição das correntes de escoamento. Além disso, dificultam a limpeza mecânica no exterior dos tubos. O emprego de espaçamentos muito altos levam a fluxos predominantemente longitudinais, que são menos eficientes quando comparados aos de fluxo cruzado, além disso, tornam o reator propenso a falhas decorrentes às vibrações causadas pelo escoamento do fluido refrigerante (MUKHERJEE, 1998).

4.3.5 Abertura da Janela

A altura do segmento de corte feito em cada chicana para permitir o fluxo do fluido refrigerante através da chicana é denominada abertura da janela (Figura 4.5). Ela é expressa como uma porcentagem do diâmetro interno do casco e também representa um papel vital dentro do projeto do lado do casco do reator multitubular, porém seu efeito é menos significativo do que a distância entre as chicanas.

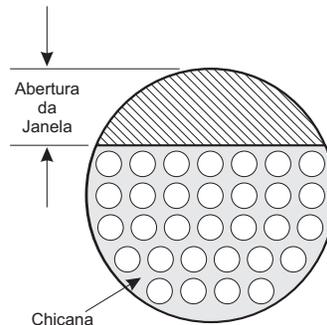


Figura 4.5 — Abertura da Janela.

É a abertura da janela que define a área de escoamento paralelo do fluido refrigerante na região da janela (Figura 4.6), uma das regiões mais críticas dentro do reator multitubular e que se projetada de maneira incorreta pode elevar excessivamente a temperatura do reator nessas regiões, comprometendo a estabilidade e a segurança de operação do reator.

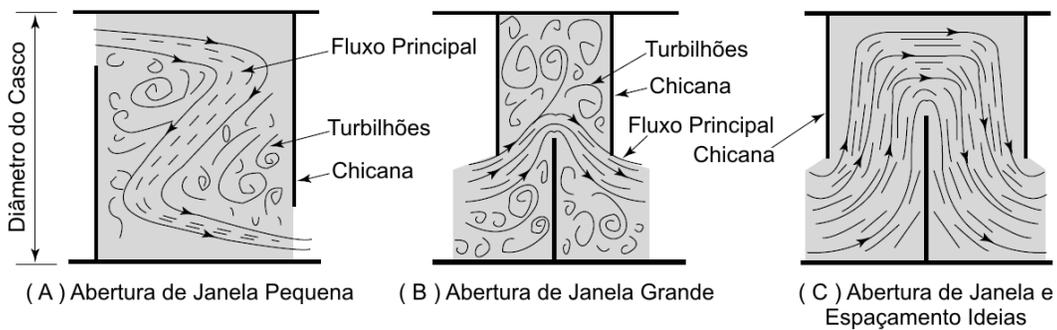


Figura 4.6 — Escoamento do Fluido Refrigerante através da Abertura da Janela.

A abertura da janela pode variar entre 15 a 45 % do diâmetro interno do casco. Valores muito baixos e muito altos para abertura da janela são prejudiciais à eficiência da troca térmica no lado do casco devido ao grande desvio em relação a uma situação ideal, é extremamente recomendado que se utilize aberturas de janela entre 20 a 35 % do diâmetro interno do casco (MUKHERJEE, 1998).

O emprego de valores abaixo de 20 % para abertura da janela com o objetivo de aumentar o coeficiente de troca térmica ou valores acima de 35 % para reduzir a queda de pressão no lado do casco geralmente levam a projetos ineficientes. Outros aspectos da geometria do feixe de tubos ou de projeto mecânico devem ser explorados para se obter tais objetivos, como por exemplo: a utilização de chicanas do tipo *disk-and-doughnut* ou casco com fluxo dividido, podem ser usados para reduzir a queda de pressão no lado do casco.

Uma discussão mais detalhada sobre o projeto do lado casco e problemas enfrentados durante a operação de equipamentos do tipo casco-tubo, como os reatores catalíticos de leito fixo multitubulares, podem ser encontrada em TABOREK (1983), SAUNDERS (1988) e HEWITT *et al.* (1994).

4.4 Análise das Correntes de Escoamento no Lado do Casco

O arranjo mecânico dos tubos bem como o posicionamento e o tipo das chicanas utilizadas dentro do casco impõem uma configuração complexa de escoamento para o fluido refrigerante e influenciam de forma direta a transferência de calor entre o fluido refrigerante e os tubos. No lado do casco, não existe apenas uma única corrente de escoamento, mas uma corrente principal de escoamento e quatro correntes referentes a desvios ou *bypass* dentro do casco do reator multitubular, como mostrado pela Figura 4.7, esse modelo de escoamento foi proposto inicialmente por TINKER (1951, 1958).

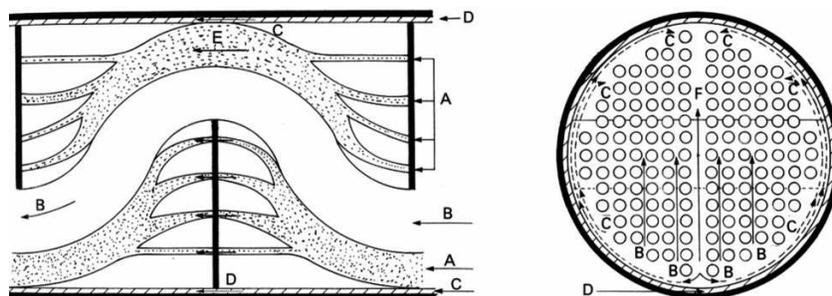


Figura 4.7 — Distribuição do Escoamento do Fluido Refrigerante no Lado do Casco.

O modelo proposto por TINKER (1951, 1958) é provavelmente a idealização conceitual mais compreensiva para as diversas correntes de escoamento do fluido refrigerante existente no lado do casco. Seu modelo fornece a descrição dos possíveis caminhos percorridos pelas correntes de escoamento do fluido refrigerante através do sistema. Tinker dividiu o fluxo do fluido refrigerante em quatro correntes, A, B, C e D, a corrente F foi adicionada

posteriormente por PALEN e TABOREK (1969). Alguns autores (GRANT, 1973) consideram ainda a corrente E, que é a soma das correntes B, C e F na região da janela. Essas correntes podem ser identificadas como:

- **corrente A** - fluxo paralelo através da abertura anular existente entre o tubo e a chicana;
- **corrente B** - fluxo cruzado através dos tubos no espaço existente entre as chicanas;
- **corrente C** - fluxo paralelo no espaço presente entre o feixe de tubos e o casco;
- **corrente D** - vazamento de fluido refrigerante no espaço formado entre as chicanas e o casco;
- **corrente E** - fluxo na região da janela;
- **corrente F** - fluxo proveniente das aberturas existentes no próprio feixe de tubos devido à presença de divisões de passagem.

Com relação à contribuição efetiva de cada corrente para transferência de calor, a corrente *B* (fluxo cruzado principal) é a que tem maior contribuição. A corrente *A*, por estar em contato efetivo com os tubos, também é bastante eficiente. Já a corrente *C*, por estar em contato somente com os tubos periféricos ao redor do feixe de tubos e a corrente *F*, em contato somente com os tubos ao longo das divisões de passagem, são pouco eficientes. Por não estar totalmente em contato com os tubos a corrente *D* é a que apresenta menor contribuição. Portanto, durante o projeto do lado do casco, deve ser feito um esforço para aumentar a corrente *B* e reduzir as correntes *C*, *F* e *D* (GUPTA, 1990). Assim, a efetividade relativa de cada corrente em relação à transferência de calor é:

$$B > A > (C, F) > D$$

Como os reatores multitubulares tendem a ser muito maiores do que os trocadores de calor e envolvem ainda a geração de calor por parte da reação química, eles apresentam taxas de transferência de calor muito maiores. Conseqüentemente, a distribuição das correntes de escoamento do fluido refrigerante pode ter uma influência significativa sobre o comportamento do reator, devido aos efeitos da capacidade térmica, além de sua influência sobre os coeficientes de transferência de calor.

4.5 Modelagem Matemática de Reatores Multitubulares

A modelagem matemática conceitual de reatores catalíticos de leito fixo multitubulares deve levar em consideração:

- mudanças no lado do tubo ou modelo interno aos tubos;
- mudanças no lado do casco;
- interações entre ambas as partes do reator.

4.5.1 Modelo Interno aos Tubos

O modelo que descreve as mudanças na leito catalítico (modelo interno aos tubos) é o mesmo utilizado para reatores monotubulares, descrito no capítulo anterior. Modelos pseudo-homogêneos ou heterogêneos bidimensionais com as propriedades físico-químicas constantes avaliadas somente nas condições de entrada do reator podem ser utilizados para descrever o processo em questão. Embora esses modelos sejam suficientemente representativos para descrever qualitativamente o comportamento do reator, estudos anteriores (MACIEL FILHO, 1989; VASCO DE TOLEDO, 1999; MORAIS, 2004) mostram que, para um projeto mais rigoroso, é necessário levar-se em consideração as mudanças nas propriedades físico-químicas do reator.

4.5.2 Modelo do Lado do Casco

Segundo MACIEL FILHO (1989), é conveniente agrupar os modelos do lado do casco seguindo a classificação dos trocadores de calor casco-tubo:

Modelos baseados nas correntes de escoamento - A aproximação mais comum é dividir o escoamento em várias correntes e calcular a perda de carga em cada uma delas, reconciliando-as depois quando necessário. Essa é base para os modelos baseados nas correntes de escoamento originalmente proposto por TINKER (1951, 1958). Muitas outras variações foram propostas em cima deste modelo (PALEN e TABOREK, 1969; GRANT, 1973). Um dos problemas apresentados por esses modelos está na dificuldade em se encontrar os fatores de atrito, bem como os coeficientes de transferência de calor e os fatores de efetividade necessários para se determinar o coeficiente global de troca térmica.

Modelos semi-analíticos - Esses modelos são uma simplificação dos modelos baseados nas correntes de escoamento evitando cálculos iterativos. Essa aproximação foi proposta inicialmente por BELL (1960) e modificado posteriormente por TABOREK (1983) para suprir suas inadequações.

Modelos porosos - Esses modelos fazem uma aproximação na qual o reator é considerado como um meio poroso com vazios característicos, esse modelo foi inicialmente proposto por WHITAKER (1972). O modelo pode ser formulado considerando fluxos isotrópicos em todas as direções (BUTHERWORTH, 1977, 1978) ou atribuindo diferentes resistências ao longo dos principais eixos (SHA *et al.*, 1982; ZIJL e DEBRUIJN, 1983). As representações desses modelos são complexas e apresentam os mesmos problemas dos modelos baseados nas correntes de escoamento.

Modelos baseados nas equações de conservação - O fluxo no lado do casco pode ser modelado por meio de equações de balanços de massa, energia e momento do sistema. A aproximação volumétrica (PATANKAR e SPALDING, 1972; ZALESKI, 1987) é limitada ao fluxo ideal através do feixe de tubos e portanto não leva em consideração as correntes resultantes dos vazamentos existentes no lado do casco. As dificuldades encontradas nesses modelos surgem da dimensionalidade e da definição do fator de atrito e dos coeficientes de transferência de calor.

O fluxo bidimensional (fluxo paralelo e cruzado em relação aos eixos do tubo) é bem suportado por um grande número de correlações que tem sido utilizadas para avaliar o fator de atrito e o coeficiente de transferência de calor.

As equações de conservação podem ser expressas de diferentes formas, por exemplo, contínuas e discretas. Os modelos contínuos ou diferenciais não são apropriados para descrever mudanças na direção do fluxo através dos tubos. O modelo discreto (modelo de células), por sua vez, faz a aproximação do sistema por meio de um conjunto de células de mistura perfeita, o que supera essa dificuldade, porém é uma representação relativamente simplificada.

As equações de conservação de energia podem ser usadas na forma contínua para fluxos ideais. Nestes modelos, as aberturas dos orifícios anulares presentes nas chicanas são consideradas iguais aos diâmetros externos dos tubos, logo não são considerados os vazamentos através desses orifícios. Todo o fluxo do fluido refrigerante é perpendicular aos tubos e com o mesmo fluxo mássico em qualquer parte do sistema. Isso significa dizer que a capacidade de remoção de calor para o calor gerado pela reação química é considerado igual em todo o feixe de tubos.

Para este trabalho foi considerado o modelo baseado nas correntes de escoamento, como proposto originalmente por TINKER (1951, 1958).

4.5.3 Interação entre Reagentes e Fluido Refrigerante em Reatores Catalíticos de Leito Fixo

As interações térmicas entre a mistura de gás reagente e o fluido refrigerante nos reatores multitubulares podem, em princípio, ser representadas por um conjunto de processos locais coexistentes. Cada processo envolve dois estágios em alternância (STANKIEWICZ, 1989a), que consiste em:

1. remoção local de calor pelo fluido refrigerante do leito catalítico, em uma determinada posição no espaço intertubular (Figura 4.8);
2. transporte do calor removido no estágio 1 pela(s) corrente(s) do fluido refrigerante para a próxima(s) posição(s) no espaço intertubular, onde o estágio 1 é repetido (sobre novas condições térmicas e hidrodinâmicas).

Para se obter uma descrição quantitativa mais completa do fenômeno que ocorre no estágio 1, além de se determinar as condições de operação local, é necessário também avaliar os parâmetros que caracterizam a transferência de calor em ambos os lados da parede do tubo. Na maioria dos casos a condutividade térmica da parede é desprezível. O tipo dos parâmetros avaliados no leito catalítico depende do modelo interno adotado (Figura 4.8).

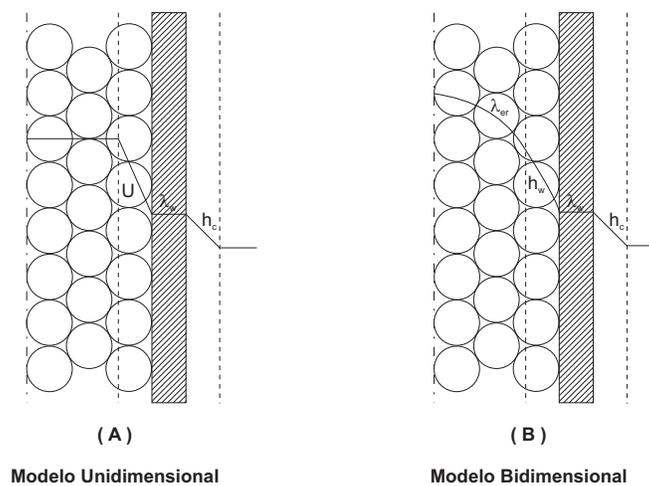


Figura 4.8 — Transferência de Calor entre os Reagentes e o Fluido Refrigerante.

Nos modelos unidimensionais (sem gradientes radiais no leito) somente o coeficiente global de transferência de calor (U) deve ser avaliado (Figura 4.8.a). No caso de modelos bidimensionais, é necessário se determinar o coeficiente de transferência de calor na parede do reator (h_w) e a condutividade térmica efetiva radial do sistema sólido-fluido (λ_{er}), que descreve a condição de contorno para transferência de calor na parede interna do tubo (Figura 4.8.b).

Os valores de todos os parâmetros que descrevem a transferência de calor no estágio 1, tanto no leito catalítico quanto no fluido refrigerante, dependem principalmente das condições hidrodinâmicas e térmicas em um dado lado da parede do tubo. Por outro lado, o estágio 2 é completamente caracterizado por condições hidrodinâmicas locais no lado do casco do reator. A descrição quantitativa dessas condições só pode ser alcançada com base em um modelo confiável para o fluxo do fluido refrigerante através dos espaços intertubulares (STANKIEWICZ, 1989a).

4.6 Modelo Matemático para o Lado do Casco

No modelo de reator catalítico de leito fixo multitubular proposto nesse trabalho, o espaço intertubular no lado do casco é dividido em um certo número de células. Em cada célula é assumida a condição de mistura ideal. O fluxo do fluido refrigerante é representado por um sistema de escoamento bidimensional, ligando todos os pontos nodais presentes nos centros geométricos de cada célula. Essa representação é mostrada esquematicamente na Figura 4.9.

Um modelo apropriado para a distribuição do fluido refrigerante deve levar em consideração não somente a área de transferência de calor, mas também deve satisfazer a distribuição da pressão no lado do casco. Esse modelo pode ser desenvolvido utilizando-se um conjunto de células bidimensionais constituídas por grupos de tubos, que se assume estarem sujeitos as mesmas condições operacionais. As pressões nas células devem ser compatíveis com ambos os fluxos, paralelo e perpendicular ao feixe de tubos. As correntes paralelas (direção i) surgem devido ao fluxo através das aberturas dos orifícios localizados entre os tubos e as chicanas e do fluxo na região das janelas. O fluxo cruzado (direção j) descreve o fluxo perpendicular através do feixe de tubos. A velocidade do fluido refrigerante em ambas as direções é determinada por um balanço de massa modificado, que permite incorporar mudanças relacionadas aos vazamentos existentes através das chicanas. Os balanços de massa e momento devem ser resolvidos simultaneamente para se obter um distribuição de pressão consistente (MACIEL FILHO, 1989). Conhecendo-se os fluxos do fluido refrigerante em cada

célula, a transferência de calor entre os tubos e o fluido refrigerante pode ser determinado e relacionado às condições operacionais do lado do tubo.

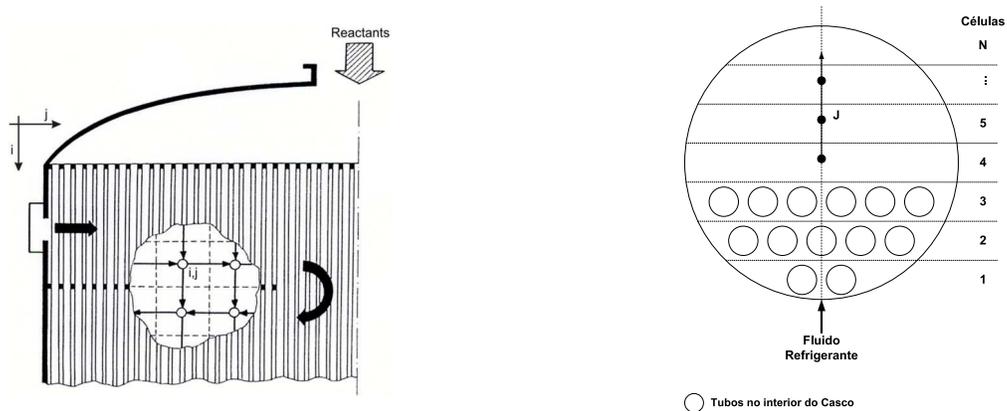


Figura 4.9 — Modelo de Células Bidimensional do Lado do Casco de um Reator Multitubular.

A seguir são apresentados os modelos discretos bidimensionais desenvolvidos para o lado do casco de um reator catalítico de leito fixo multitubular, para as configurações de refrigeração co-corrente e alternativa (co-corrente/contra-corrente).

4.6.1 Configuração Co-corrente

Para um reator catalítico de leito fixo multitubular de 4 andares (equipado com três chicanas, como ilustrado na Figura 4.10), operando em co-corrente.

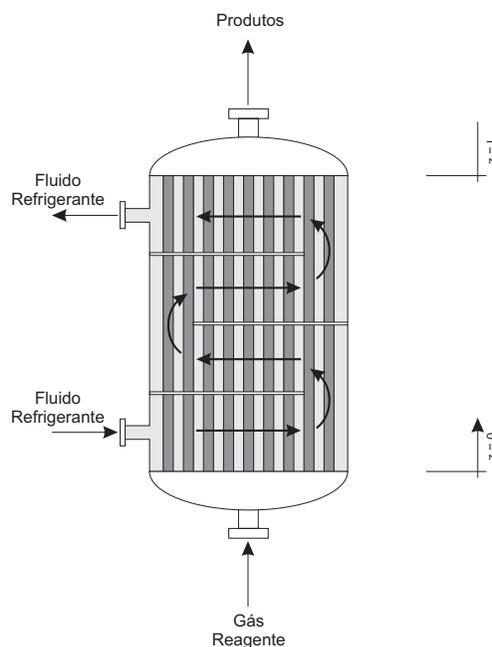


Figura 4.10 — Configuração Co-corrente de Refrigeração para um Reator Multitubular.

As equações para o balanço de massa, energia e momento do lado do casco podem ser definidas por:

- Balanço de Massa

Para $i = 1$

$$u_{ec}(i, j) = R_{AE_1} - R_{AE_2} u_{epo}(i, j), \quad j = 1 \quad (4.1)$$

$$u_{ec}(i, j) = R_{AE_3} u_{ec}(i, j - 1) - R_{AE_2} u_{epo}(i, j), \quad j = 2, nc - 1 \quad (4.2)$$

$$u_{ep}(i, j) = R_{AE_3} u_{ec}(i, j - 1), \quad j = nc \quad (4.3)$$

Para $i = 2$

$$u_{ec}(i, j) = R_{AE_4} u_{ep}(i - 1, j) - R_{AE_2} u_{epo}(i, j), \quad j = nc \quad (4.4)$$

$$u_{ec}(i, j) = R_{AE_5} u_{ec}(i, j + 1) + R_{AE_4} u_{epo}(i - 1, j) - R_{AE_2} u_{epo}(i, j), \quad j = nc - 1, 2 \quad (4.5)$$

$$u_{ep}(i, j) = R_{AE_6} u_{ec}(i, j + 1) - R_{AE_7} u_{epo}(i - 1, j), \quad j = 1 \quad (4.6)$$

Para $i = 3$

$$u_{ec}(i, j) = R_{AE_4} u_{ep}(i - 1, j) - R_{AE_2} u_{epo}(i, j), \quad j = 1 \quad (4.7)$$

$$u_{ec}(i, j) = R_{AE_3} u_{ec}(i, j - 1) + R_{AE_4} u_{epo}(i - 1, j) - R_{AE_2} u_{epo}(i, j), \quad j = 2, nc - 1 \quad (4.8)$$

$$u_{ep}(i, j) = R_{AE_8} u_{ec}(i, j - 1) + R_{AE_7} u_{epo}(i - 1, j), \quad j = nc \quad (4.9)$$

Para $i = 4$

$$u_{ec}(i, j) = R_{AE_9} u_{ep}(i - 1, j), \quad j = nc \quad (4.10)$$

$$u_{ec}(i, j) = R_{AE_5} u_{ec}(i, j + 1) + R_{AE_4} u_{epo}(i - 1, j), \quad j = nc - 1, 1 \quad (4.11)$$

onde:

nc Número de células

R_{AE_i} Relação entre a área de fluxo cruzado e paralelo disponível

$u_{ec}(i, j)$ Velocidade do fluxo de escoamento cruzado do fluido refrigerante na célula (i, j) ,
(m.s⁻¹)

$u_{ep}(i, j)$ Velocidade do fluxo de escoamento paralelo do fluido refrigerante na célula (i, j) , (m.s^{-1})

$u_{epo}(i, j)$ Velocidade do fluxo de escoamento paralelo do fluido refrigerante através das aberturas dos orifícios localizados entre os tubos e as chicanas, (m.s^{-1})

As definições das relações entre as áreas de fluxo cruzado e paralelo disponíveis, R_{AE_i} , $i = 1 \dots 9$, são apresentadas no Apêndice D.

- Balanço de Energia

A transferência de calor ocorre entre: (1) o fluido refrigerante e os tubos, (2) as células. Para se avaliar a transferência de calor entre o fluido refrigerante e os tubos, é necessário considerar os diferentes fluxos do fluido refrigerante para dentro e fora de cada célula.

Sendo $Q_i^{i,j}$ e $Q_j^{i,j}$ as vazões do fluido refrigerante na célula i, j -ésima nas direções i (paralelo aos tubos) e j (fluxo cruzado aos tubos), respectivamente, o balanço de energia é dado por:

$$Q_j^{i,j-1} T_r^{i,j-1} + q_{tr}^{i,j} = (Q_i^{i,j} + Q_j^{i,j}) T_r^{i,j}, \quad i = 1 \quad (4.12)$$

$$Q_i^{i-1,j} T_r^{i-1,j} + Q_j^{i,j+1} T_r^{i,j+1} + q_{tr}^{i,j} = (Q_i^{i,j} + Q_j^{i,j}) T_r^{i,j}, \quad i = 2 \quad (4.13)$$

$$Q_i^{i-1,j} T_r^{i-1,j} + Q_j^{i,j-1} T_r^{i,j-1} + q_{tr}^{i,j} = (Q_i^{i,j} + Q_j^{i,j}) T_r^{i,j}, \quad i = 3 \quad (4.14)$$

$$Q_i^{i-1,j} T_r^{i-1,j} + Q_j^{i,j+1} T_r^{i,j+1} + q_{tr}^{i,j} = Q_j^{i,j} T_r^{i,j}, \quad i = 4 \quad (4.15)$$

O calor gerado pela reação química nos $NT(i, j)$ tubos contidos na célula (i, j) , $q_{tr}^{i,j}$, pode ser escrito pela seguinte equação:

$$q_{tr}^{i,j} = \frac{\pi h_{gr}^{i,j} NT(i, j) d_t}{\rho_r C p_r} \int_0^{z(i,j)} [T_g(i, j, z) - T_r^{i,j}] dz \quad (4.16)$$

onde:

$C p_r$ Calor específico do fluido refrigerante, ($\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

d_t Diâmetro interno do tubo do reator, (m)

$h_{gr}^{i,j}$ Coeficiente de transferência de calor reagentes/fluido refrigerante na célula i, j -ésima, ($\text{W.m}^{-2} \cdot \text{K}$)

NT	Número de tubos contidos na célula (i, j)
$q_{tr}^{i,j}$	Calor trocado entre os tubos e o fluido refrigerante em cada célula
$Q_i^{i,j}$	Vazão do fluido refrigerante na célula i, j –ésima na direção i , ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
$Q_j^{i,j}$	Vazão do fluido refrigerante na célula i, j –ésima na direção j , ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
T_g	Temperatura do gás reagente, (K)
$T_r^{i,j}$	Temperatura do fluido refrigerante na célula (i, j) , (K)
$z(i, j)$	Comprimento axial da célula (i, j)
ρ_r	Massa específica do fluido refrigerante, ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

- Balanço de Momento

O balanço de momento para o lado do casco pode ser definido como:

$$\Delta P_i^{i,j} = \Delta P_j^{i,j} + \Delta P_i^{i,j+1} + \Delta P_j^{i+1,j+1}, \quad i = 1, 3 \quad (4.17)$$

$$\Delta P_i^{i,j+1} = \Delta P_j^{i,j+1} + \Delta P_i^{i,j+1} + \Delta P_j^{i+1,j+1}, \quad i = 2 \quad (4.18)$$

onde:

$\Delta P_i^{i,j}$ Queda de pressão entre os pontos nodais da célula (i, j) e da célula seguinte a ela na direção i , (atm)

$\Delta P_j^{i,j}$ Queda de pressão entre os pontos nodais da célula (i, j) e da célula seguinte a ela na direção j , (atm)

- Coeficiente Global de Transferência de Calor

O coeficiente global de transferência de calor entre o lado do tubo e o fluido refrigerante é dado por:

$$\frac{1}{h_{gr}(i, j)} = \frac{1}{h_{gw}} + \frac{1}{h_{ec}^{tr}(i, j) + h_{ep}^{tr}(i, j)} \quad (4.19)$$

onde:

$h_{gr}(i, j)$ Coeficiente de transferência de calor reagentes/fluido refrigerante, ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$)

h_{gw} Coeficiente de transferência de calor reagentes/parede do tubo, ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$)

$h_{ec}^{tr}(i, j)$ Coeficiente de transferência de calor tubo/fluido refrigerante para o fluxo cruzado na célula i, j –ésima, ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$)

$h_{ep}^{tr}(i, j)$ Coeficiente de transferência de calor tubo/fluido refrigerante para o fluxo paralelo ao feixe de tubos na célula i, j — *ésima*, ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$)

As correlações utilizadas para calcular os coeficientes de transferência de calor e o fator de atrito para os fluxos de escoamento cruzado e paralelo para o lado do casco são apresentadas no Apêndice D.

4.6.2 Configuração Alternativa

Da mesma forma que na configuração alternativa 1 proposta no Capítulo 3 para o reator monotubular, na configuração alternativa 1 para o reator multitubular (Figura 4.11) o fluxo do fluido refrigerante flui em co-corrente no intervalo de $z = 0$ até $z = L_1$ e passa a fluir em contra-corrente de $z = L_1$ até $z = L$, permitindo obter diferentes perfis de temperatura para cada configuração de escoamento.

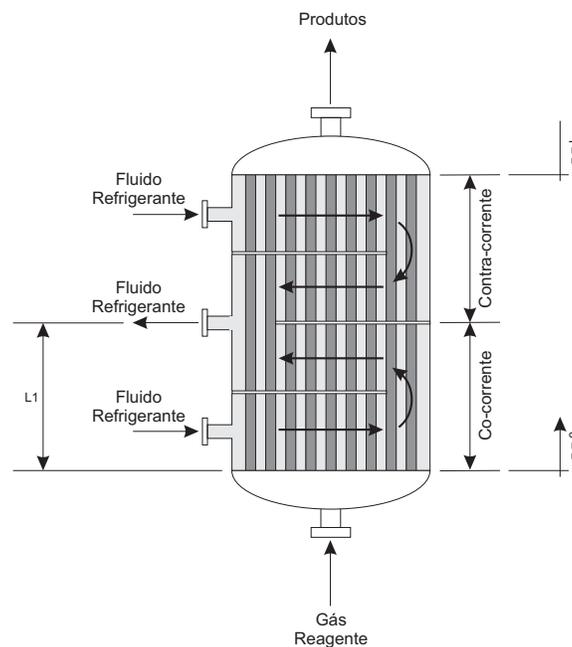


Figura 4.11 — Configuração Alternativa de Refrigeração para um Reator Multitubular.

Usando as mesmas definições empregadas no modelo co-corrente para a área de escoamento disponível, o balanço de massa por zona é definido por:

- Balanço de Massa

Para $v_1 = v_2$

$$Q_j^{i,j+1} + Q_i^{i-1,j} = Q_j^{i,j}, \quad i = 2 \quad (4.20)$$

$$Q_j^{i,j+1} + Q_i^{i+1,j} = Q_j^{i,j}, \quad i = 3 \quad (4.21)$$

Para $v_1 > v_2$

$$Q_j^{i,j+1} + Q_i^{i-1,j} = Q_j^{i,j} + Q_i^{i,j}, \quad i = 2 \quad (4.22)$$

$$Q_j^{i,j+1} + Q_i^{i-1,j} + Q_i^{i+1,j} = Q_j^{i,j}, \quad i = 3 \quad (4.23)$$

Para $v_1 < v_2$

$$Q_j^{i,j+1} + Q_i^{i-1,j} + Q_i^{i+1,j} = Q_j^{i,j}, \quad i = 2 \quad (4.24)$$

$$Q_j^{i,j+1} + Q_i^{i+1,j} = Q_j^{i,j} + Q_i^{i,j}, \quad i = 3 \quad (4.25)$$

As equações para $i = 1$ e $i = 4$ são similares as da configuração co-corrente.

- Balanço de Energia

Para $v_1 = v_2$

$$Q_j^{i,j+1} T_r^{i,j+1} + Q_i^{i-1,j} T_r^{i-1,j} = Q_j^{i,j} T_r^{i,j}, \quad i = 2 \quad (4.26)$$

$$Q_j^{i,j+1} T_r^{i,j+1} + Q_i^{i+1,j} T_r^{i+1,j} = Q_j^{i,j} T_r^{i,j}, \quad i = 3 \quad (4.27)$$

Para $v_1 > v_2$

$$Q_j^{i,j+1} T_r^{i,j+1} + Q_i^{i-1,j} T_r^{i-1,j} = Q_j^{i,j} T_r^{i,j} + Q_i^{i,j} T_r^{i,j}, \quad i = 2 \quad (4.28)$$

$$Q_j^{i,j+1} T_r^{i,j+1} + Q_i^{i-1,j} T_r^{i-1,j} + Q_i^{i+1,j} T_r^{i+1,j} = Q_j^{i,j} T_r^{i,j}, \quad i = 3 \quad (4.29)$$

Para $v_1 < v_2$

$$Q_j^{i,j+1} T_r^{i,j+1} + Q_i^{i-1,j} T_r^{i-1,j} + Q_i^{i+1,j} T_r^{i+1,j} = Q_j^{i,j} T_r^{i,j}, \quad i = 2 \quad (4.30)$$

$$Q_j^{i,j+1} T_r^{i,j+1} + Q_i^{i+1,j} T_r^{i+1,j} = Q_j^{i,j} T_r^{i,j} + Q_i^{i,j} T_r^{i,j}, \quad i = 3 \quad (4.31)$$

Os balanços para $i = 1$ e $i = 4$ são os mesmos da configuração co-corrente.

- Balanço de Momento

Para $v_1 = v_2$

$$\Delta P_i^{i,j} = \Delta P_j^{i,j} + \Delta P_i^{i,j+1} + \Delta P_j^{i+1,j+1}, \quad i = 1 \quad (4.32)$$

$$\Delta P_i^{i,j} = \Delta P_j^{i,j} + \Delta P_i^{i,j+1} + \Delta P_j^{i-1,j+1}, \quad i = 4 \quad (4.33)$$

Para $v_1 > v_2$

$$\Delta P_i^{i,j} = \Delta P_j^{i,j} + \Delta P_i^{i,j+1} + \Delta P_j^{i+1,j+1}, \quad i = 1 \quad (4.34)$$

$$\Delta P_i^{i,j} = \Delta P_j^{i,j} + \Delta P_i^{i,j+1} + \Delta P_j^{i+1,j+1}, \quad i = 2 \quad (4.35)$$

$$\Delta P_i^{i+1,j} = \Delta P_j^{i+1,j} + \Delta P_i^{i+1,j+1} + \Delta P_j^{i,j+1}, \quad i = 3 \quad (4.36)$$

Para $v_1 < v_2$

$$\Delta P_i^{i,j} = \Delta P_j^{i,j} + \Delta P_i^{i,j+1} + \Delta P_j^{i+1,j+1}, \quad i = 1 \quad (4.37)$$

$$\Delta P_i^{i+1,j} = \Delta P_j^{i+1,j} + \Delta P_i^{i+1,j+1} + \Delta P_j^{i,j+1}, \quad i = 2 \quad (4.38)$$

$$\Delta P_i^{i+1,j} = \Delta P_j^{i+1,j} + \Delta P_i^{i+1,j+1} + \Delta P_j^{i,j+1}, \quad i = 3 \quad (4.39)$$

onde:

v_1 Vazão volumétrica do fluido refrigerante na região co-corrente presente na configuração alternativa 1, ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

v_2 Vazão volumétrica do fluido refrigerante na região contra-corrente presente na configuração alternativa 1, ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Os modelos desenvolvidos acima descrevem todos os fenômenos significativos que ocorrem em um reator catalítico de leito fixo multitubular, bem como em um trocador de calor casco-tubo convencional. A formulação do modelo discreto permite levar em consideração as mudanças na área de escoamento disponível através do reator, permitindo assim a exploração de diferentes configurações, incluindo variações no coeficiente de transferência de calor. Outros aspectos de configuração mecânica como o *pitch* dos tubos, desvio do fluxo por entre o casco e o feixe de tubos (*bypass*), distância entre as chicanas e a abertura da janela podem também ser explorados.

4.7 Procedimento Numérico

As equações dos modelos do lado do casco e do lado do tubo devem ser resolvidas simultaneamente. O sistema de equações parciais que descrevem o lado do tubo é convenientemente resolvido através do método das linhas, como descrito no Capítulo 3. Antes que as equações do lado do casco possam ser resolvidas é necessário considerar os detalhes do projeto mecânico (Tabela D.3.2 do Apêndice D). Detalhes como o diâmetro do feixe de tubos e o número de tubos em cada fila devem ser especificados, bem como sua posição no feixe de tubos. A partir disso, a dimensão de cada célula e a área na entrada e saída para os fluxos cruzados e paralelos podem ser especificados. Isso inclui o cálculo da área de escoamento paralelo na região da janela, bem como dos vazamentos através dos orifícios presentes nas chicanas.

Para encontrar a distribuição do fluido refrigerante no feixe de tubos, as equações para os balanços de massa, equações 4.1 a 4.11, e de momento, equações 4.17 e 4.18, devem ser resolvidas simultaneamente. As equações para a distribuição do fluxo do fluido refrigerante no lado do casco constituem um sistema de equações algébricas não lineares. A solução mais conveniente desse sistema é através do método de Newton-Raphson com restrição no tamanho do passo de integração juntamente com os métodos de Levenberg-Marquardt e da continuação (MACIEL FILHO, 1989). O método de solução pode ser considerado como um método de convergência global com vantagens sobre os métodos de convergência local ou de regiões de convergência expandida.

As equações para o fluido refrigerante são relacionadas ao lado interno do tubo através do balanço de energia do fluido refrigerante, equações 4.12 a 4.16, e devem ser resolvidas simultaneamente com balanço de energia do lado do tubo.

As equações do lado do casco e do lado do tubo são resolvidas na direção de escoamento do fluido refrigerante para a operação co-corrente em cada célula. Para a configuração alternativa 1, que apresenta ambas regiões de escoamento (co e contra-corrente), utiliza-se o mesmo procedimento, exceto na primeira iteração, onde não há valores disponíveis para balanço de energia para região contra-corrente. Para superar essa limitação, a temperatura do fluido refrigerante na primeira iteração é assumida constante no valor de saída. Os valores são então atualizados a cada iteração até atingir uma tolerância de 0,0001 K (MACIEL FILHO, 1989). A solução das equações em cada célula, incluindo a integral da equação 4.16, avaliada pela regra de Simpson, é armazenada e utilizada na célula vizinha na direção axial do fluxo dos reagentes, sendo repetida ao longo de todo o reator.

4.8 Simulação Estacionária do Reator Multitubular

Os resultados obtidos mostram a influência de alguns parâmetros de projeto mecânico sobre o comportamento do reator multitubular para o conjunto de dados operacionais mostrado na Tabela D.3.2 do Apêndice D. A Figura 4.12 apresenta a divisão do casco do reator em células e andares, juntamente com a definição da chamada região da janela para as configurações co-corrente (Figura 4.12.a) e alternativa 1 (Figura 4.12.b), com a finalidade de facilitar a visualização dos resultados obtidos durante a simulação do reator catalítico de leito fixo multitubular.

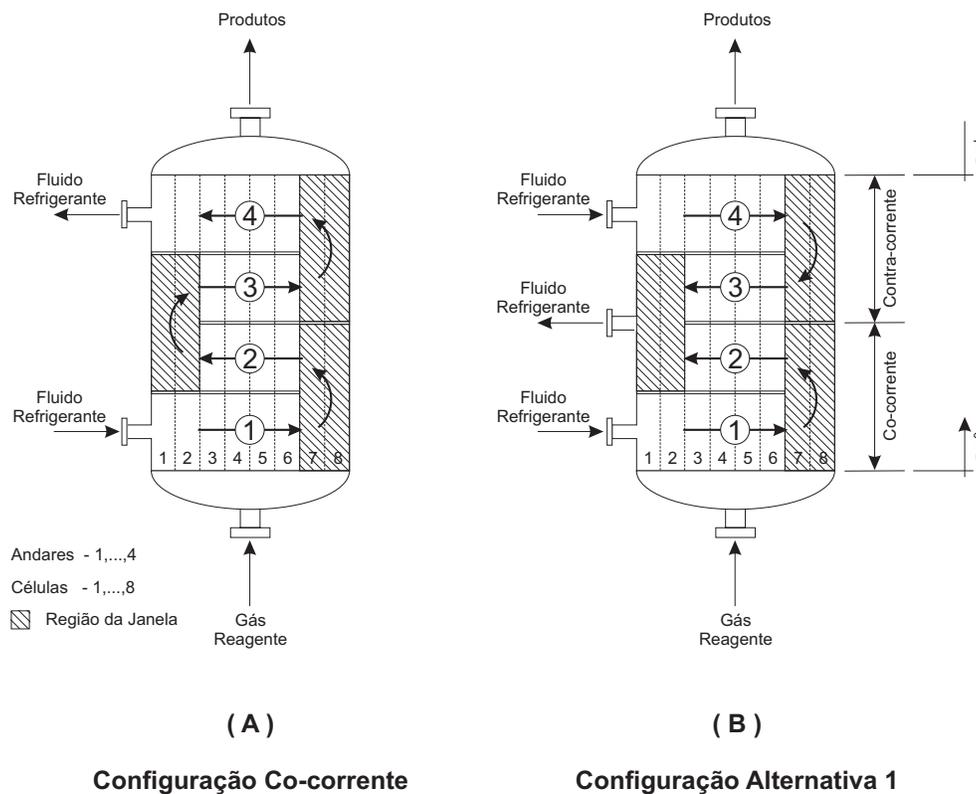


Figura 4.12 — Região da Janela presente no Reator Multitubular.

Perfis típicos da temperatura do fluido e da partícula, bem como da concentração de benzeno e anidrido maleico para diferentes regiões do reator multitubular são mostrados nas Figuras 4.13 a 4.20. Enquanto as características qualitativas são as mesmas, existem diferenças significativas na localização e no valor da temperatura do ponto quente. As Figuras 4.13 a 4.16 apresentam diferenças na temperatura e na localização do ponto quente para os tubos localizados na região das células 1 e 8 da configuração co-corrente, isso ocorre devido a presença da região da janela. Nessa região existe uma redução no coeficiente global de transferência de calor por causa do fluxo paralelo e da velocidade do fluido refrigerante re-

sultante da mudança na direção do fluxo de escoamento. Esses resultados destacam o papel crítico que as regiões da janela desempenham em termos de uma operação segura e da atividade do catalisador. A configuração alternativa 1, por sua vez, apresenta um comportamento mais uniforme, não apresentando diferenças significativas entre as regiões das janelas e de escoamento cruzado (Figuras 4.17 e 4.20), mas com temperaturas iguais ou menores a da configuração co-corrente para regiões de escoamento cruzado. Essa característica aumenta sua flexibilidade operação, permitindo uma maior exploração das condições operacionais, inclusive para regiões mais críticas do reator como as regiões da janela.

Os resultados mostram também que a temperatura do ponto quente atinge valores mais elevados quando comparados aos valores obtidos na simulação do reator monotubular do Capítulo 3, isso ocorre devido a utilização de uma maior temperatura de alimentação da mistura reagente, bem como do fluido refrigerante. Além disso, no caso dos reatores multitubulares são consideradas as interações indiretas existentes entre os tubos do feixe, devido ao transporte de calor, o que contribui para o aumento da temperatura.

Configuração Co-corrente:

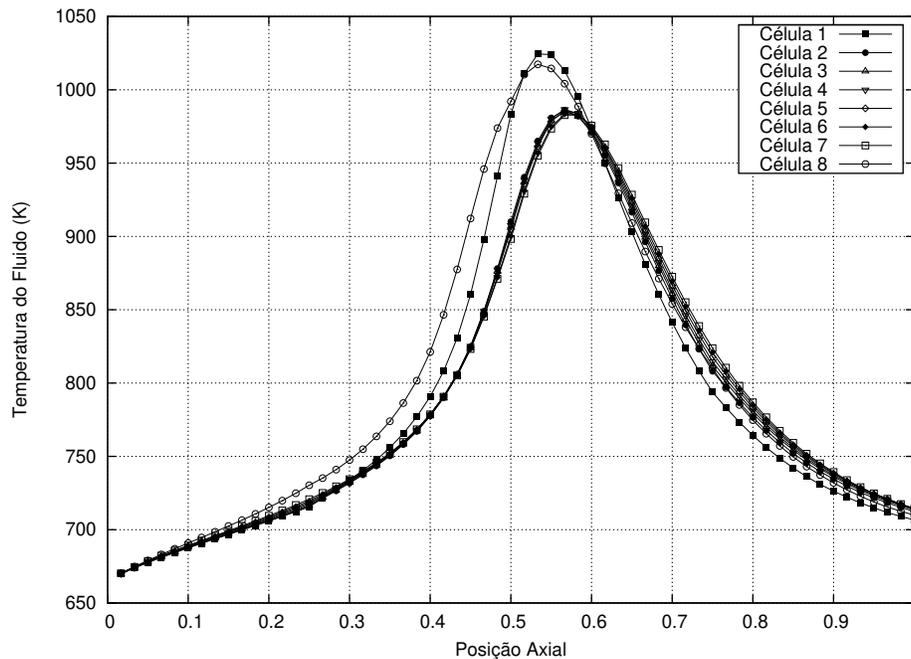


Figura 4.13 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).

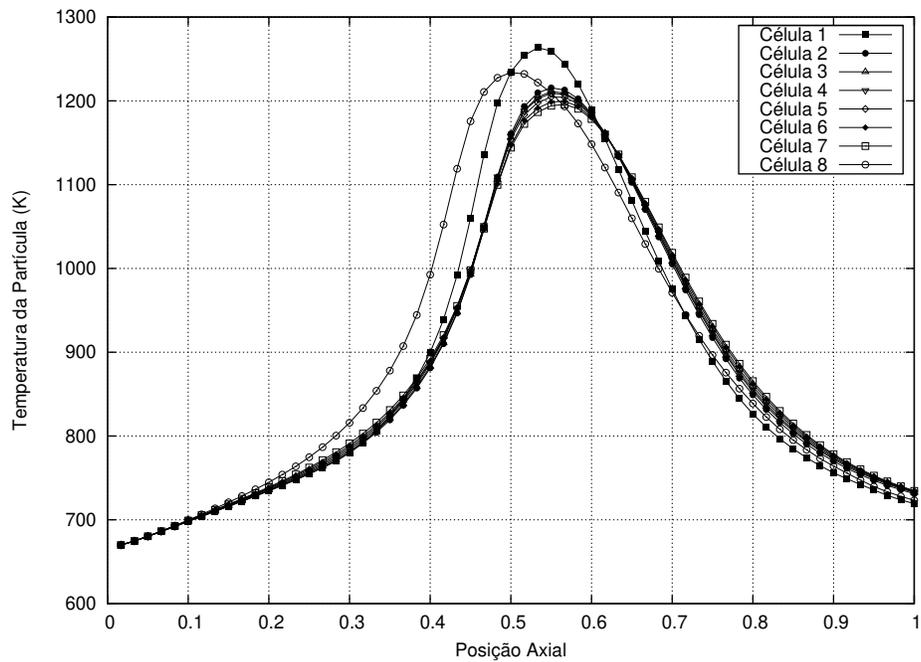


Figura 4.14 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).

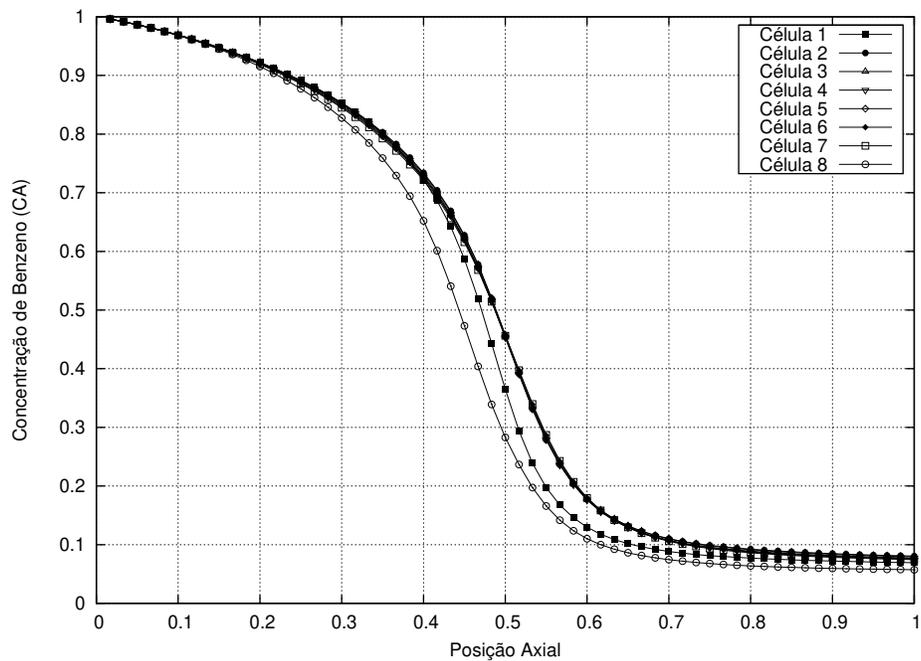


Figura 4.15 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).

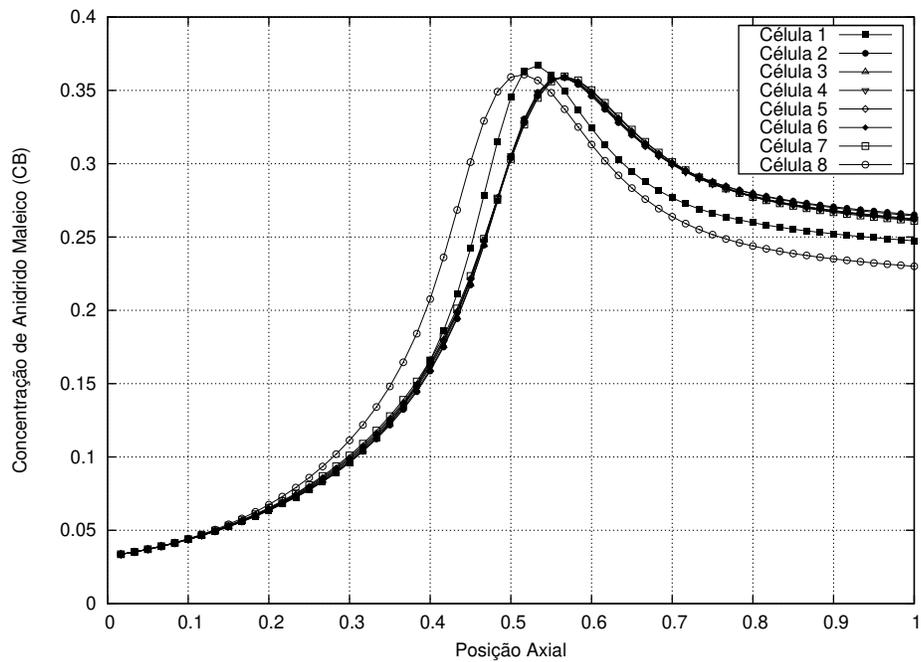


Figura 4.16 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).

Configuração Alternativa 1:

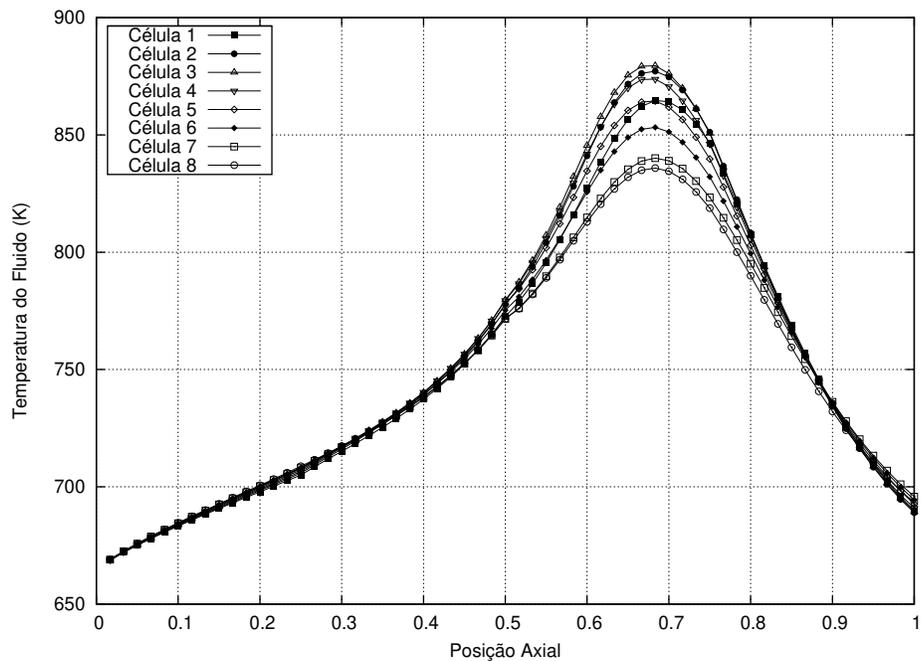


Figura 4.17 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).

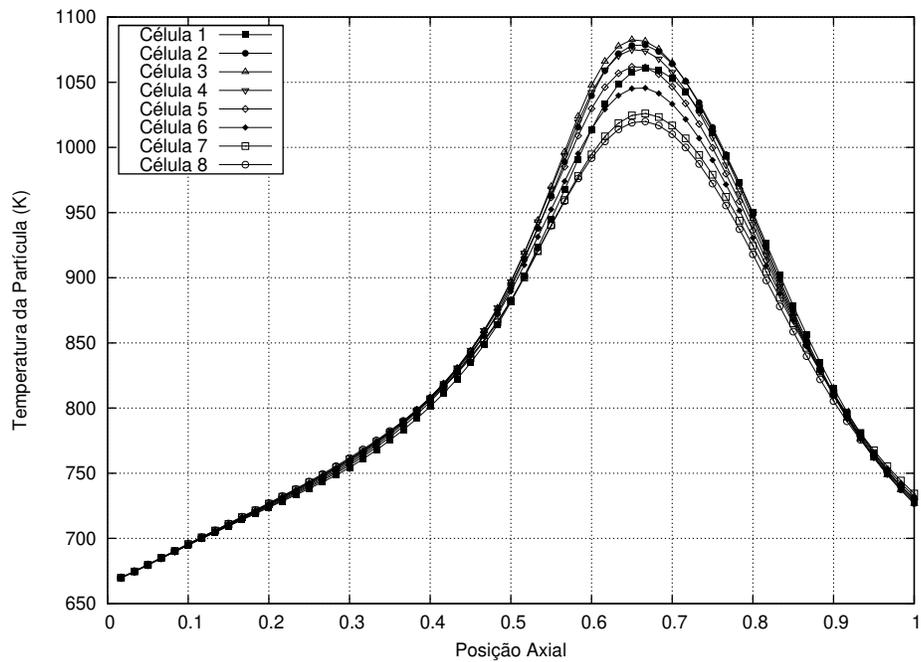


Figura 4.18 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).

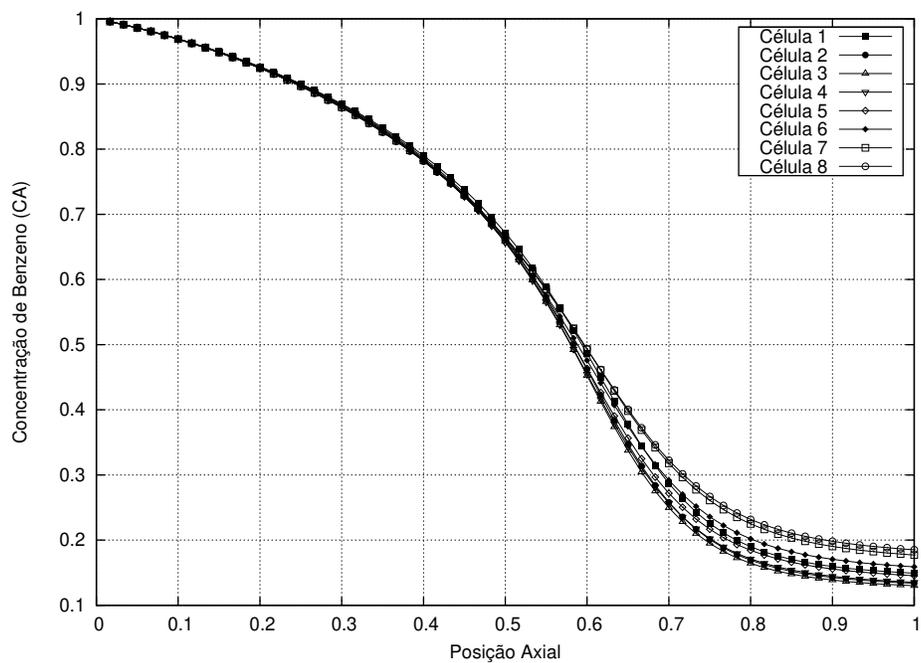


Figura 4.19 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).

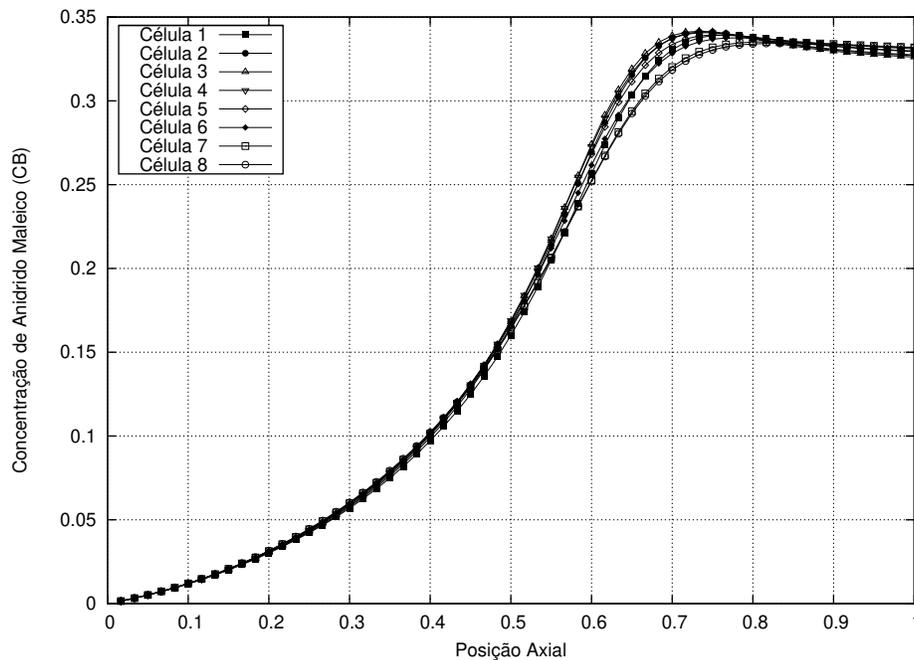


Figura 4.20 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).

As Figuras 4.21 a 4.36 ilustram o comportamento do perfil da temperatura do fluido para diferentes aberturas da janela. É altamente recomendado que se utilize somente aberturas de janela entre 20 % a 35 %, de forma a evitar uma queda de pressão excessiva. Para as simulações realizadas neste trabalho foram utilizadas aberturas entre 15 % (Figuras 4.21 a 4.28) a 25 % (Figuras 4.29 a 4.36) do diâmetro interno. Regiões de janelas menores (20 % de abertura) reduzem as áreas de escoamento paralelo, mas aumentam a queda de pressão para o fluxo paralelo, forçando o fluido refrigerante a escoar em fluxo cruzado. Reduzir a abertura da janela a valores inferiores a 20 % para aumentar o coeficiente de transferência de calor no lado do casco ou aumentar a abertura acima de 35 % para reduzir a queda de pressão no lado do casco normalmente levam projetos mecânicos ineficientes. A abertura da janela de 15 % (Figuras 4.21 a 4.28) reduziu a temperatura do ponto quente, gerando porém um aumento da perda de carga no lado do casco, para as duas configurações. Com o uso da abertura de janela de 25 % para ambas as configurações foi possível observar um aumento na temperatura do ponto quente para os tubos localizados nas regiões da janela (células 1 e 8), devido ao aumento da área de escoamento paralelo, onde o coeficiente de transferência de calor é menor. Porém, foi na configuração co-corrente que esta alteração foi mais expressiva, aumentando a conversão de benzeno a anidrido maleico nessas regiões (Figuras 4.31 e 4.32).

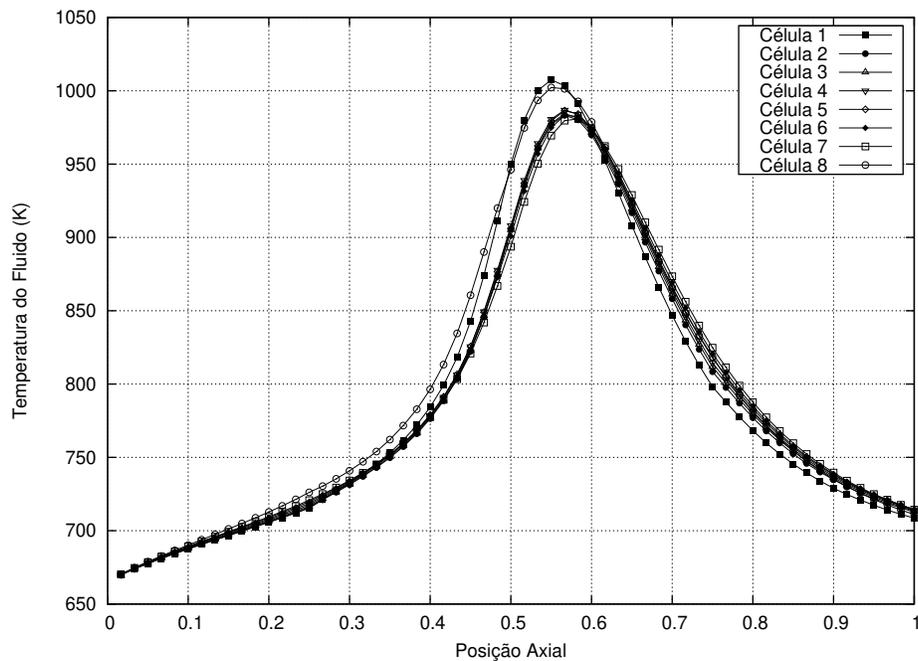
Configuração Co-corrente com Abertura da Janela de 15 %:

Figura 4.21 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Co-corrente).

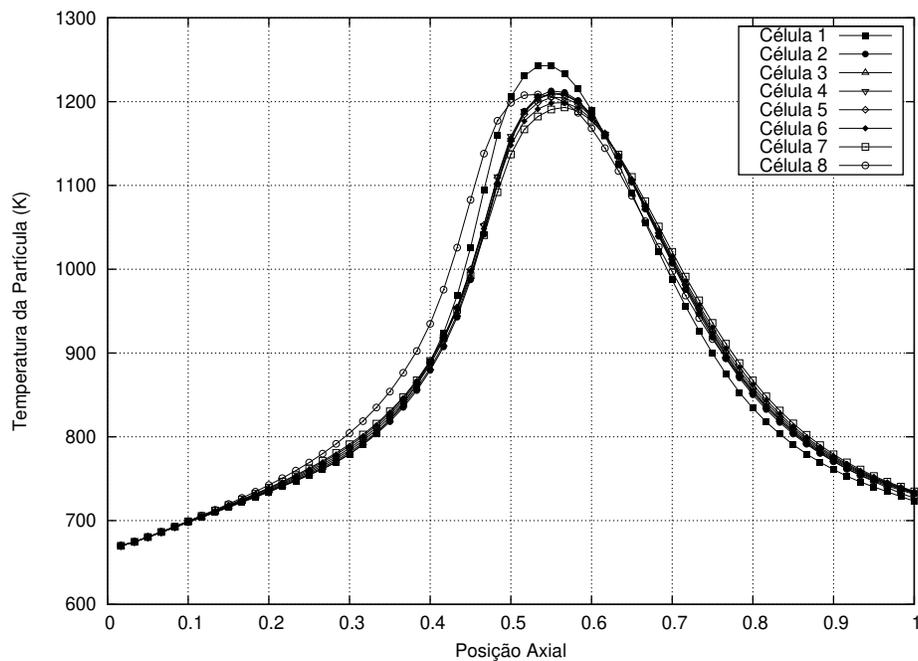


Figura 4.22 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Co-corrente).

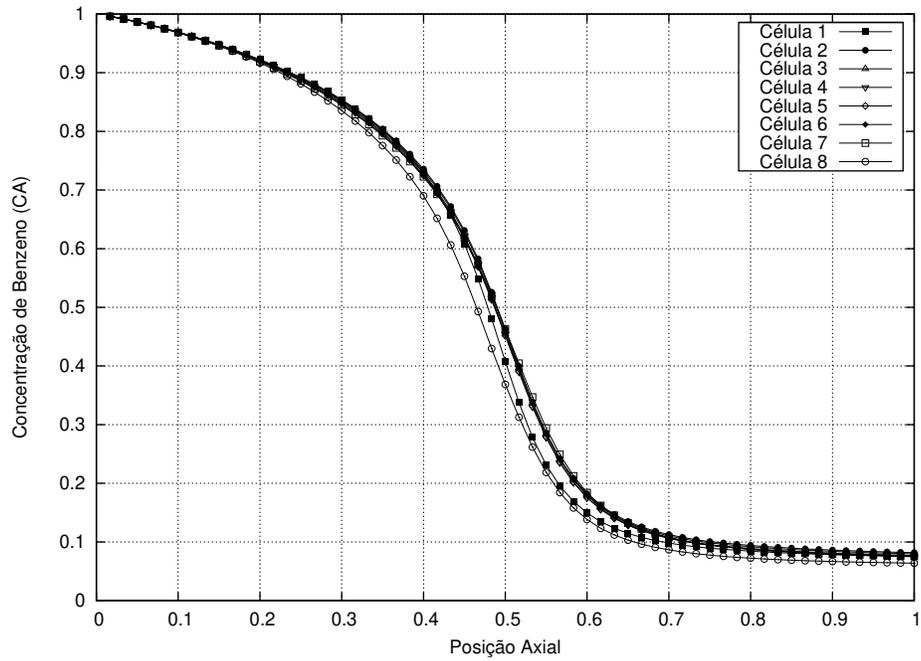


Figura 4.23 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Co-corrente).

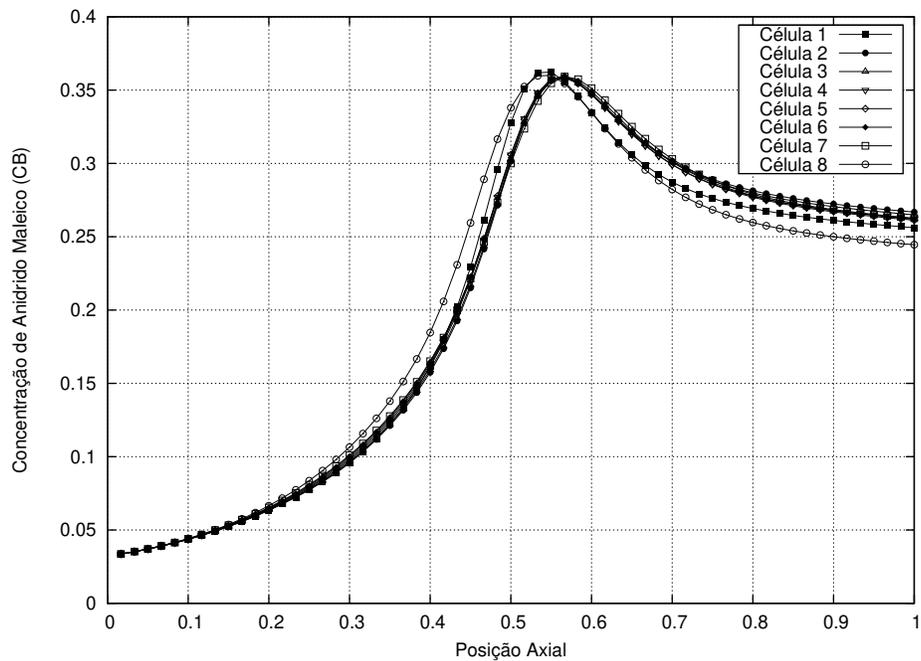


Figura 4.24 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Co-corrente).

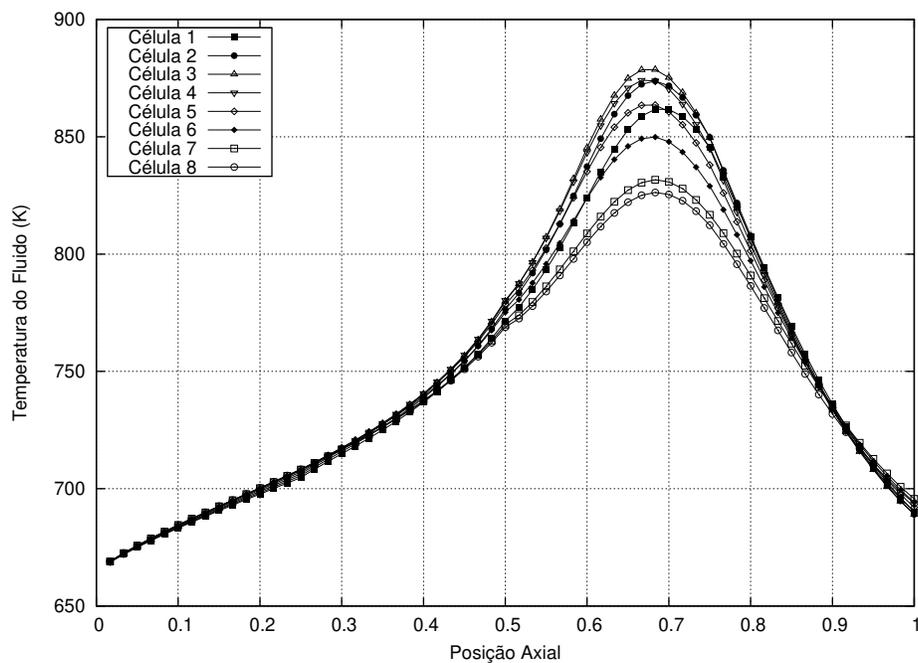
Configuração Alternativa 1 com Abertura da Janela de 15 %:

Figura 4.25 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Alternativa 1).

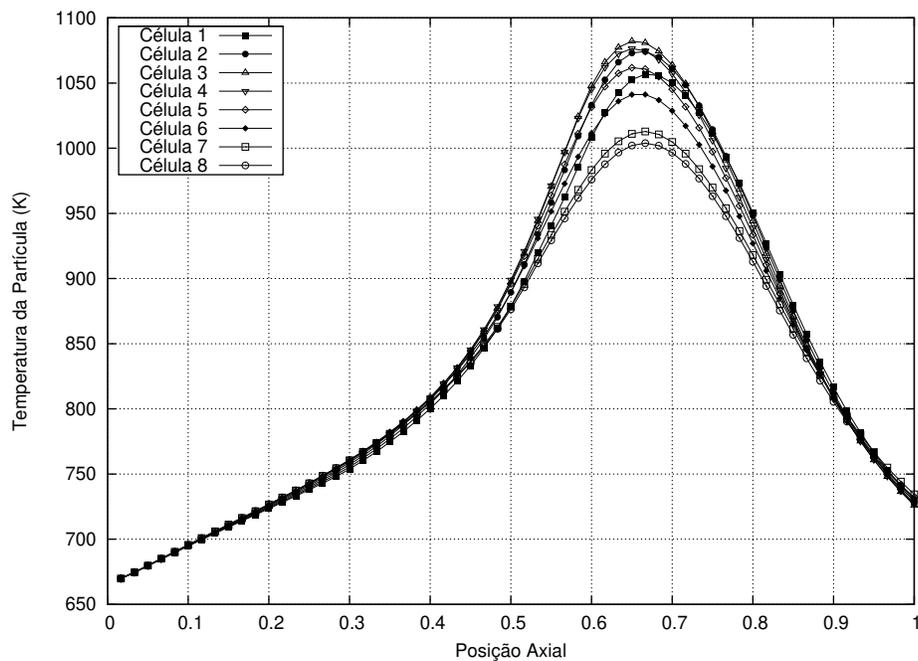


Figura 4.26 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Alternativa 1).

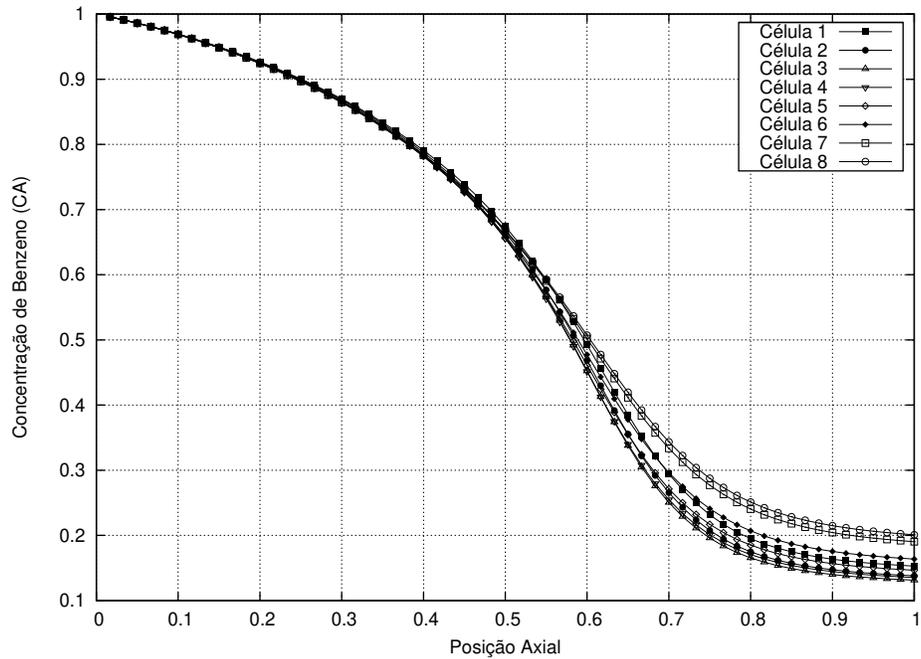


Figura 4.27 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Alternativa 1).

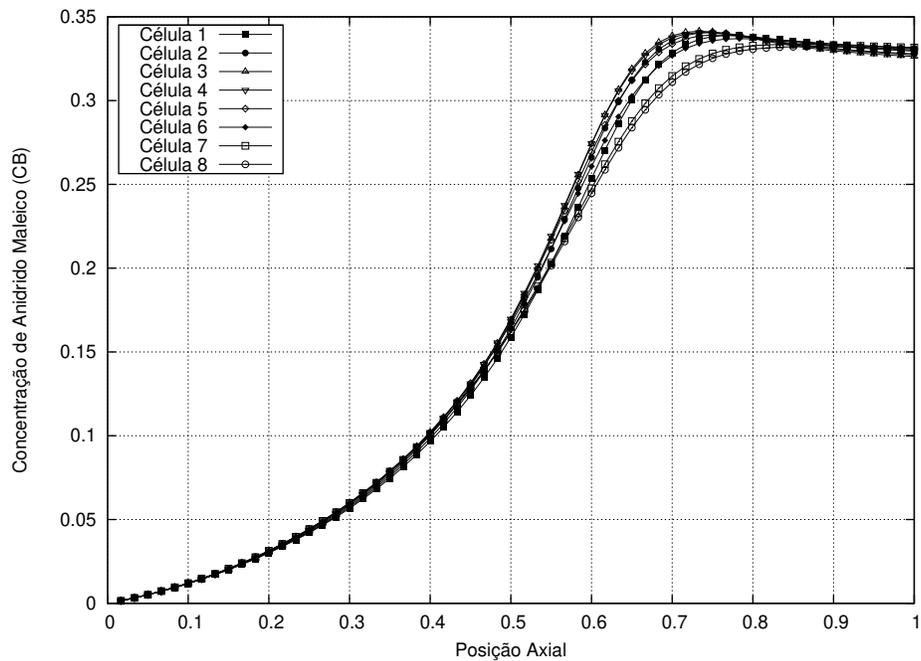


Figura 4.28 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 15 % (Configuração Alternativa 1).

Configuração Co-corrente com Abertura da Janela de 25 %:

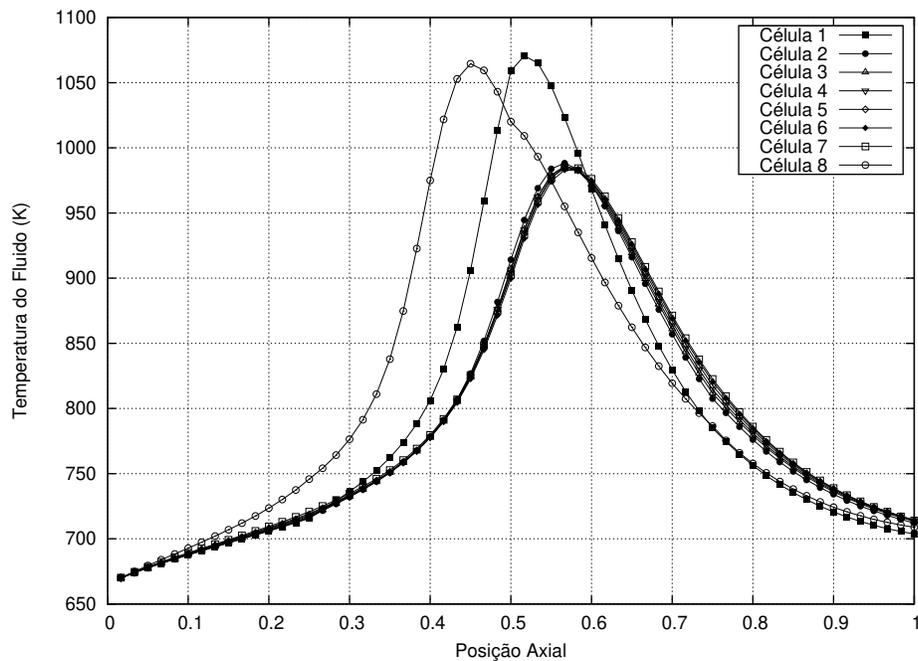


Figura 4.29 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Co-corrente).

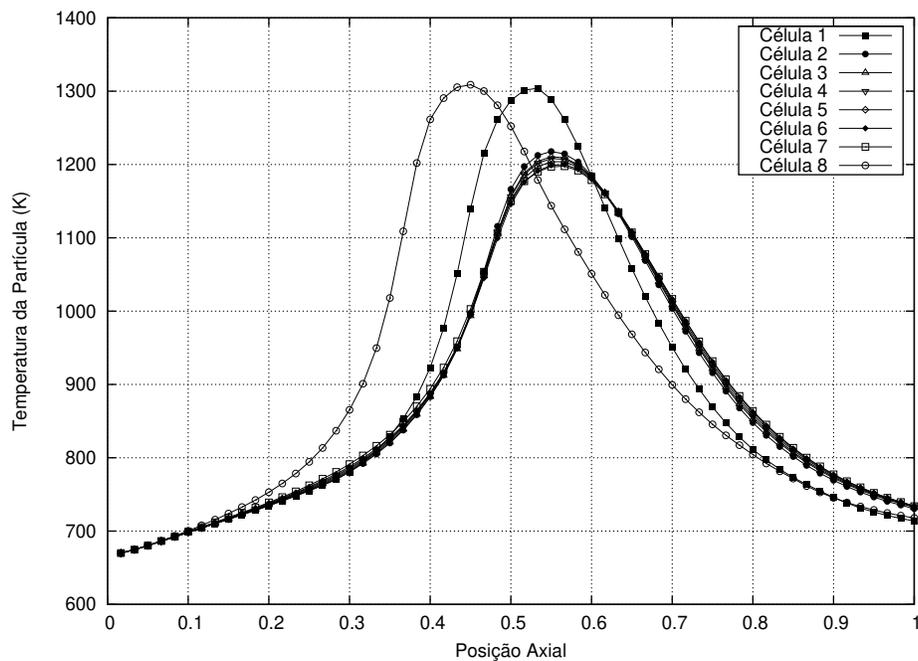


Figura 4.30 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Co-corrente).

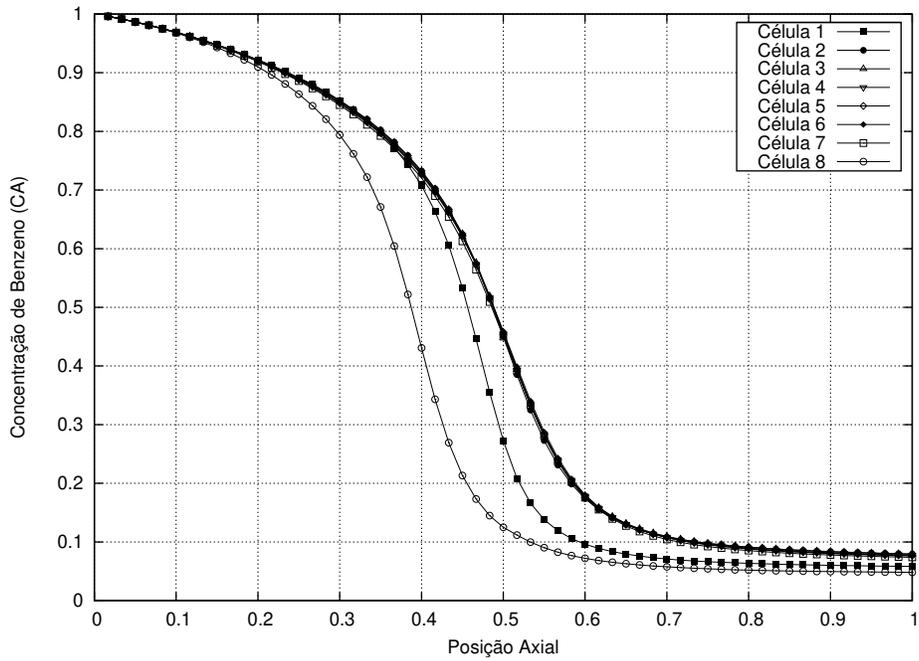


Figura 4.31 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Co-corrente).

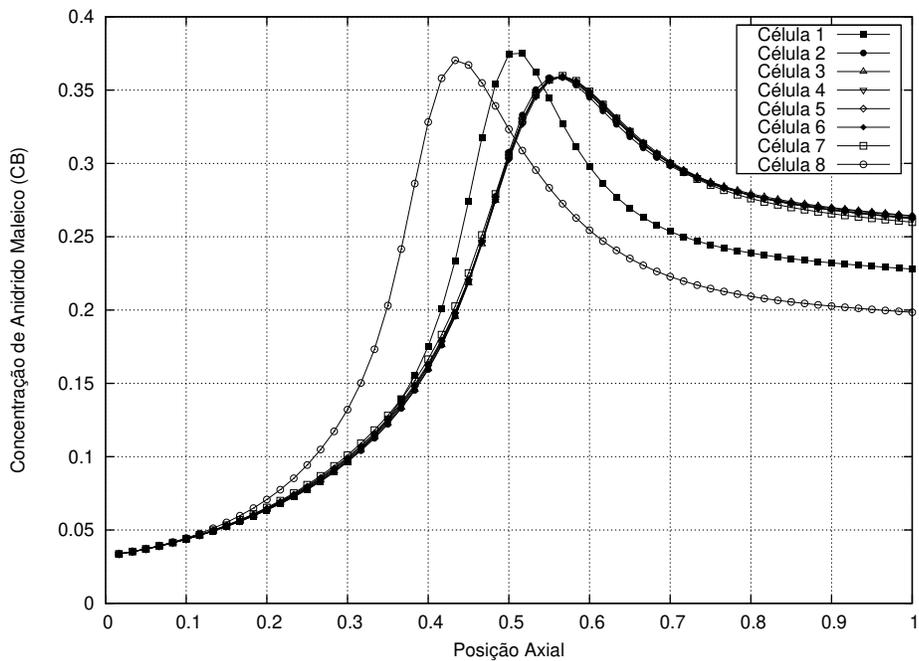


Figura 4.32 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Co-corrente).

Configuração Alternativa 1 com Abertura da Janela de 25 %:

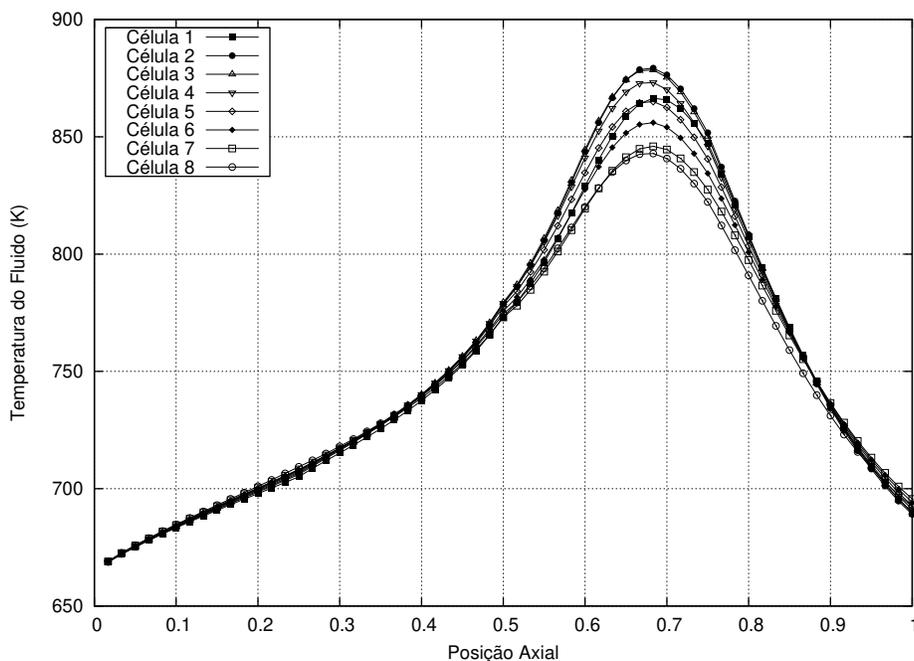


Figura 4.33 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Alternativa 1).

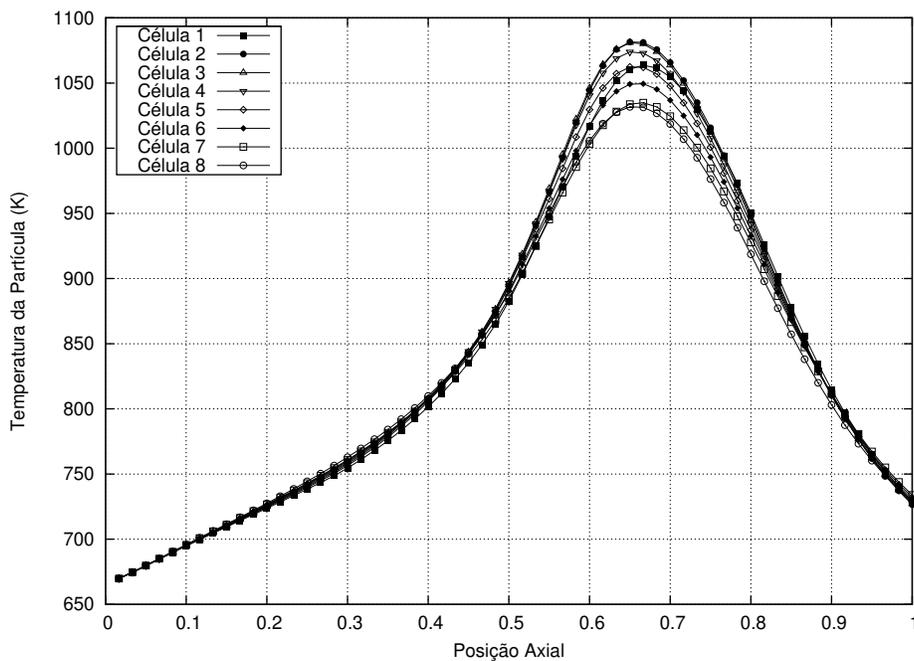


Figura 4.34 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Alternativa 1).

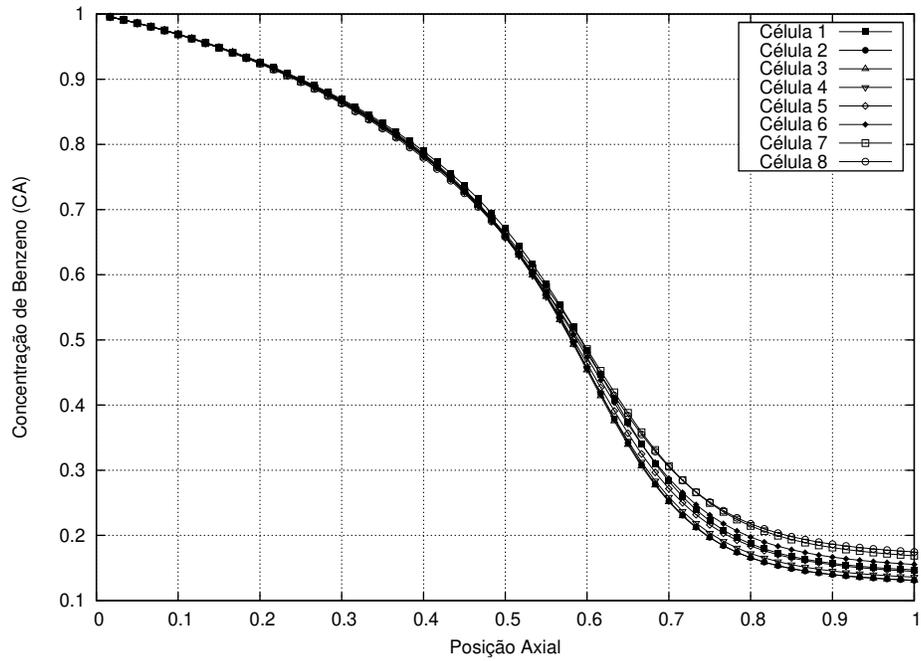


Figura 4.35 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Alternativa 1).

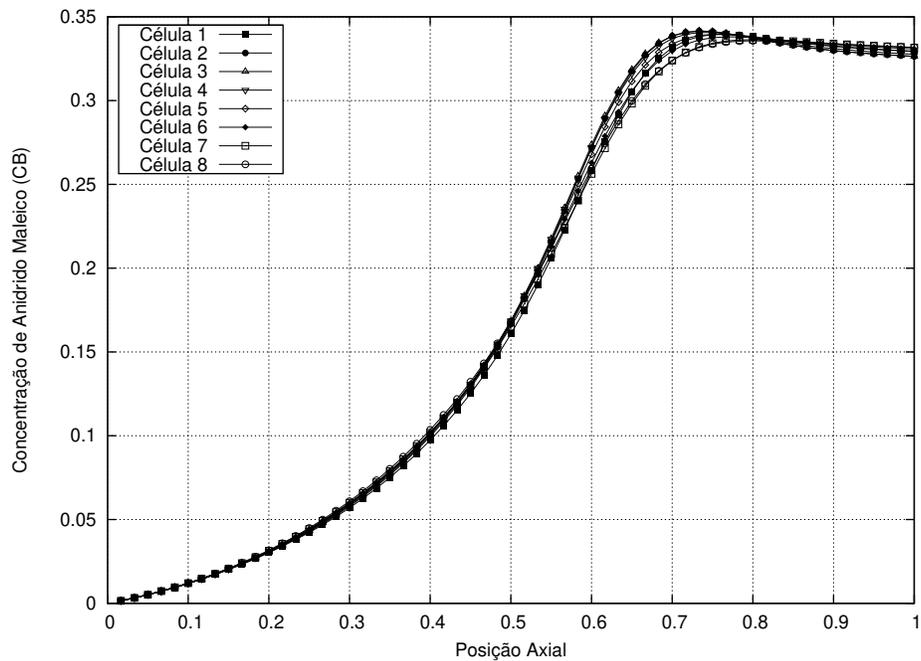


Figura 4.36 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com Abertura da Janela de 25 % (Configuração Alternativa 1).

Outro parâmetro importante dentro do projeto de reatores multitubulares é distância entre centro de dois tubos adjacentes ou *pitch*. O *pitch* mínimo recomendado é igual a $1,25 \times D_{et}$ (diâmetro externo do tubo), para as simulações foram considerados *pitches* de 0,03975 m ($1,25 \times D_{et}$), 0,04293 m ($1,35 \times D_{et}$) e 0,04611 m ($1,45 \times D_{et}$).

Para a configuração co-corrente (Figuras 4.37 a 4.40), a utilização de um *pitch* de 0,03975 m ($1,25 \times D_{et}$), aumentou o número de tubos para 12076 e conseqüentemente a geração de calor, levando assim, a valores mais altos para as temperaturas do ponto quente, além de reduzir o fluxo do fluido refrigerante em regiões extremas do casco. Para a configuração alternativa 1 (Figuras 4.41 a 4.44), não houve diferenças significativas apesar do aumento de tubos (12076).

O aumento do *pitch* para 0,04611 m, teve maior influência sobre o comportamento da configuração alternativa 1 (Figuras 4.49 a 4.52), com um acréscimo considerável na temperatura do ponto quente, e nenhuma modificação significativa em relação a configuração co-corrente (Figuras 4.45 a 4.48).

Configuração Co-corrente com *Pitch* mínimo de 0,03975 m:

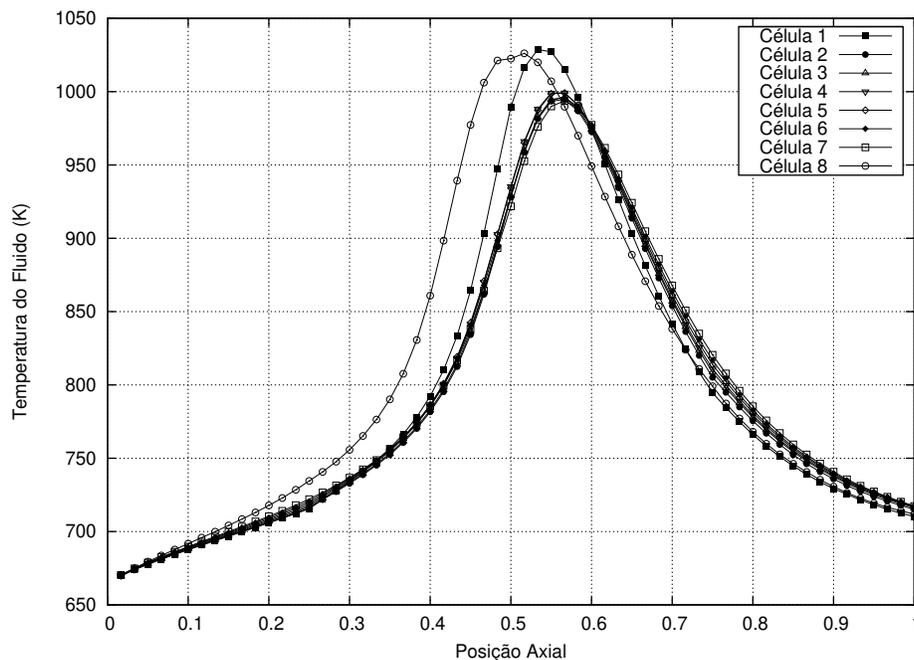


Figura 4.37 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Mínimo (Configuração Co-corrente).

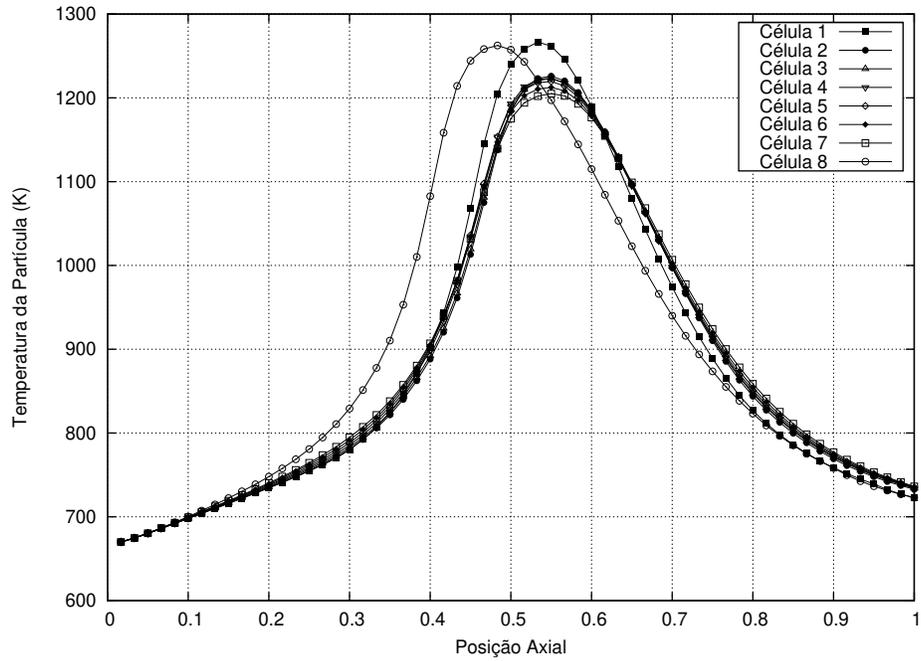


Figura 4.38 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Mínimo (Configuração Co-corrente).

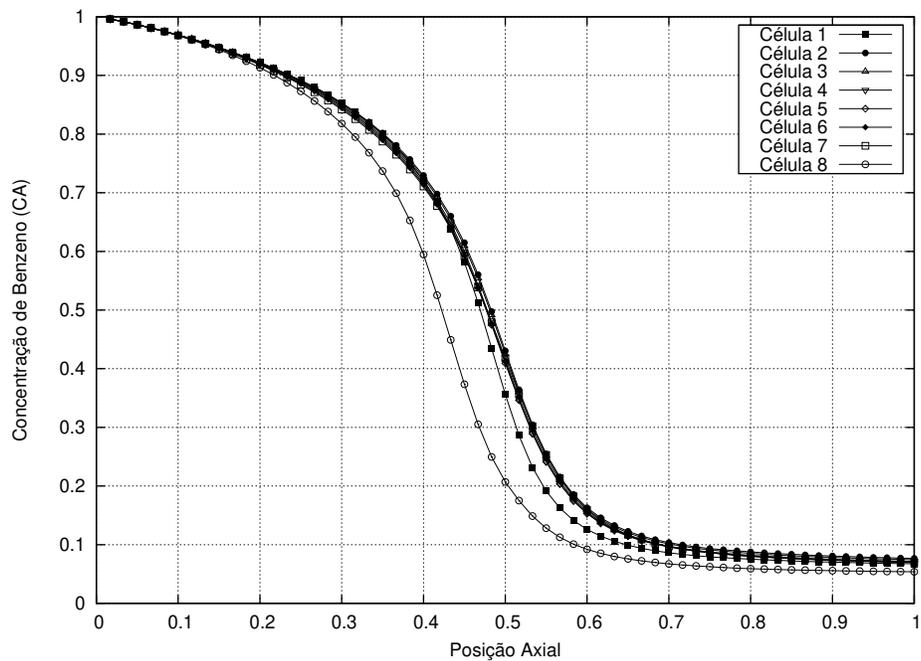


Figura 4.39 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular para com *Pitch* Mínimo (Configuração Co-corrente).

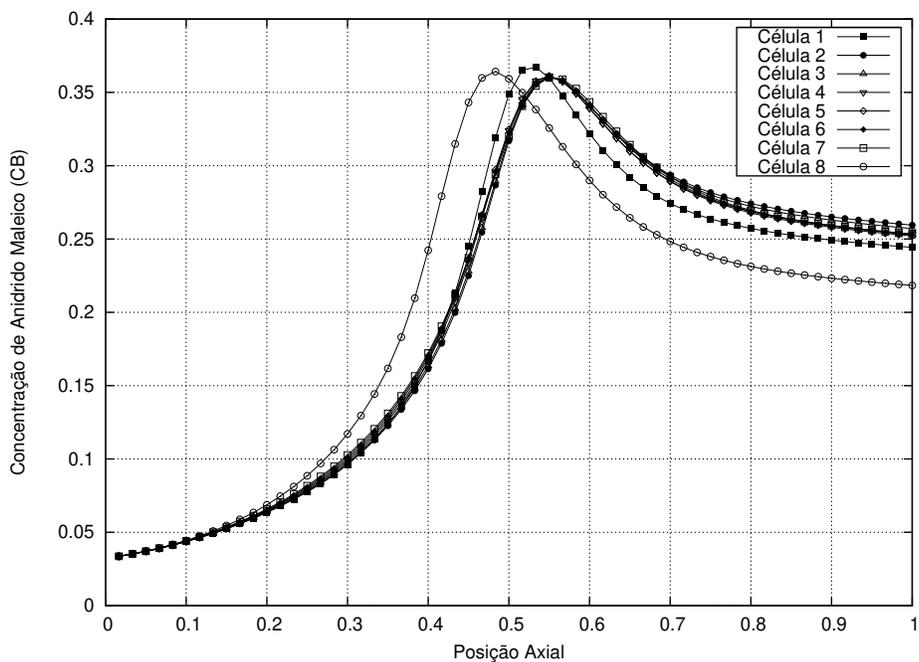


Figura 4.40 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Mínimo (Configuração Co-corrente).

Configuração Alternativa 1 com *Pitch* mínimo de 0,03975 m:

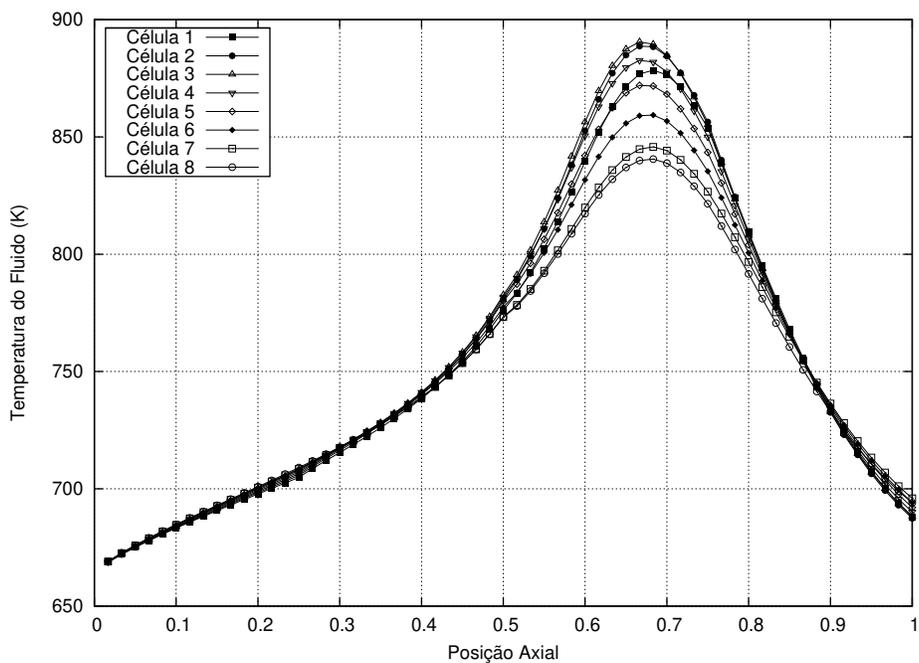


Figura 4.41 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Mínimo (Configuração Alternativa 1).

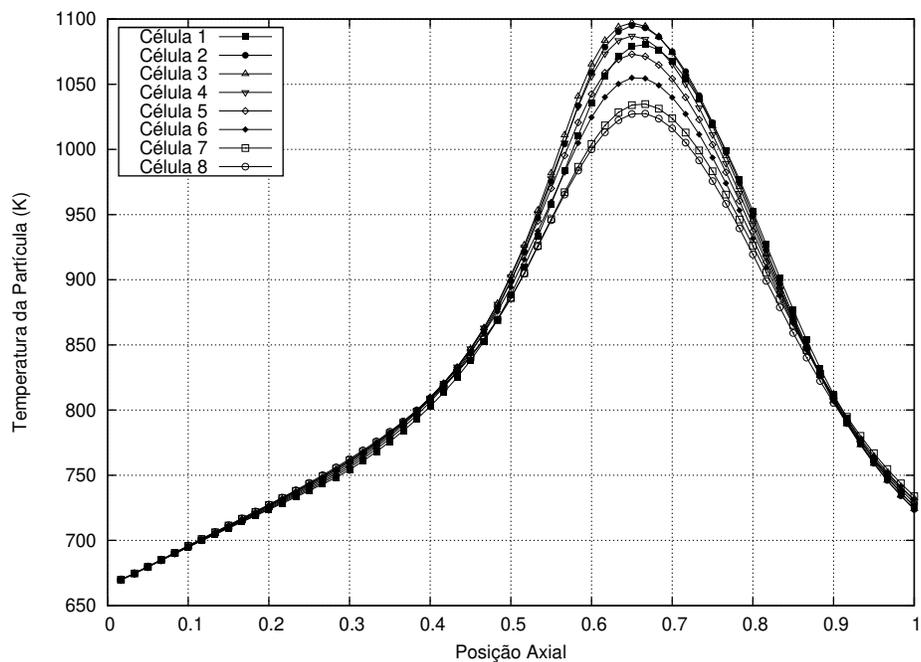


Figura 4.42 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Mínimo (Configuração Alternativa 1).

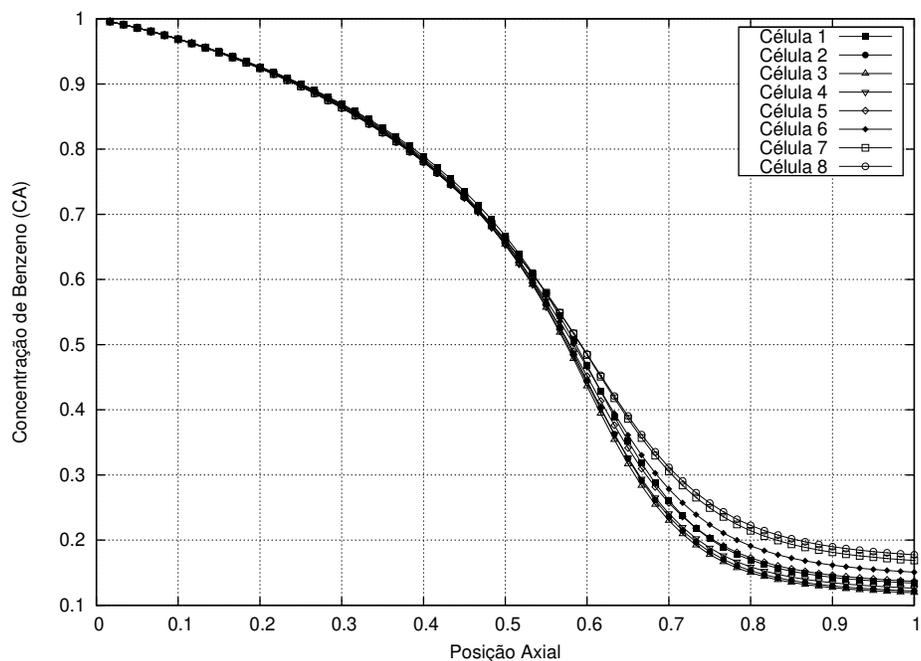


Figura 4.43 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Mínimo (Configuração Alternativa 1).

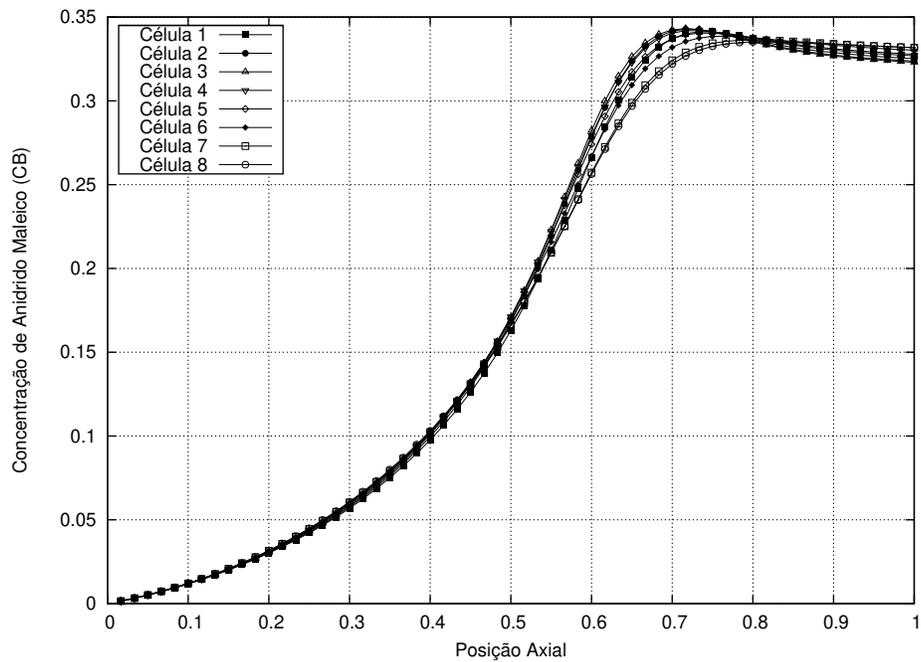


Figura 4.44 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Mínimo (Configuração Alternativa 1).

Configuração Co-corrente com *Pitch* máximo 0,04611 m:

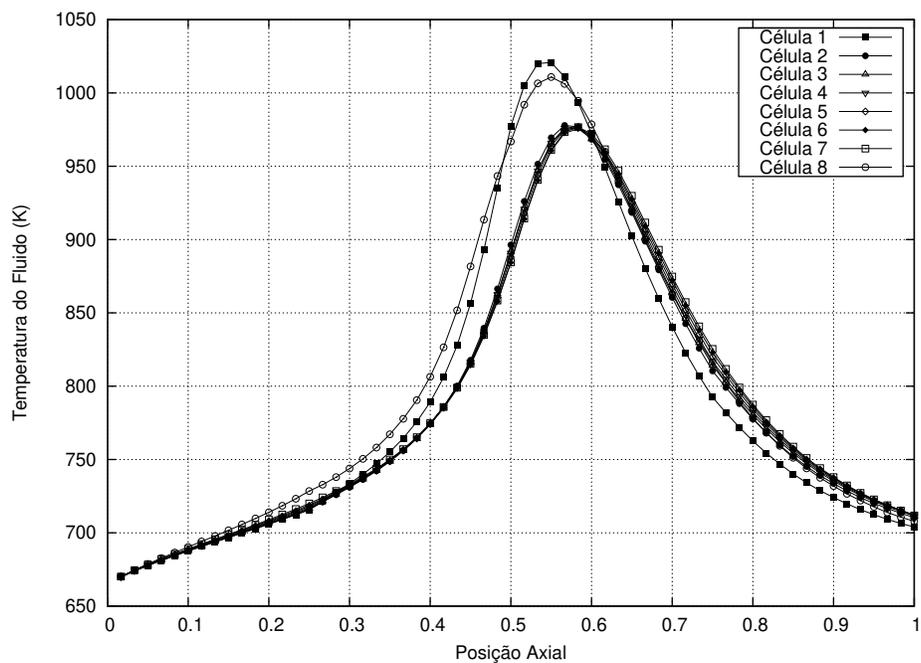


Figura 4.45 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Máximo (Configuração Co-corrente).

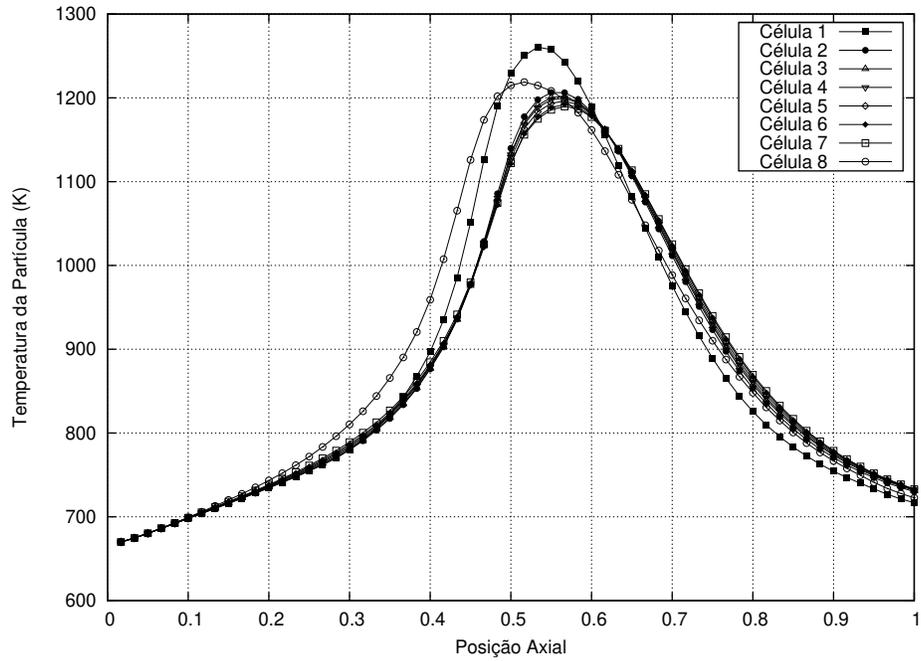


Figura 4.46 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Máximo (Configuração Co-corrente).

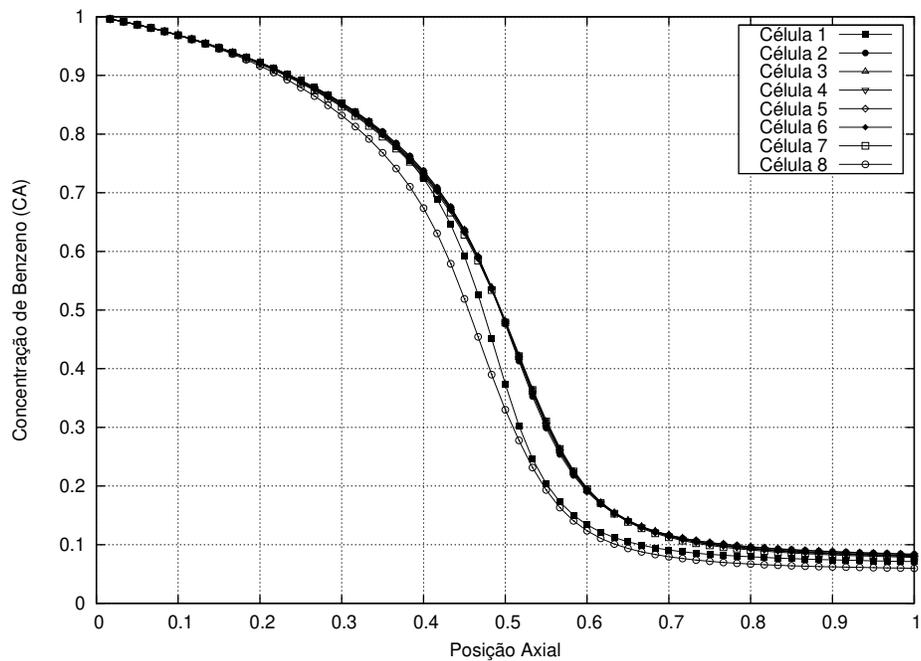


Figura 4.47 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Máximo (Configuração Co-corrente).

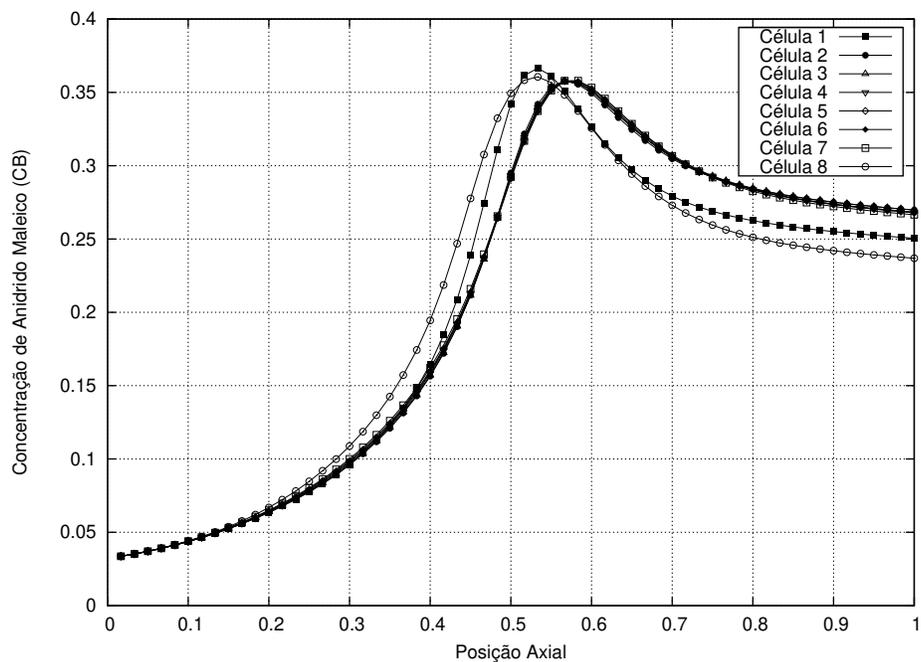


Figura 4.48 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Máximo (Configuração Co-corrente).

Configuração Alternativa 1 com *Pitch* máximo 0,04611 m:

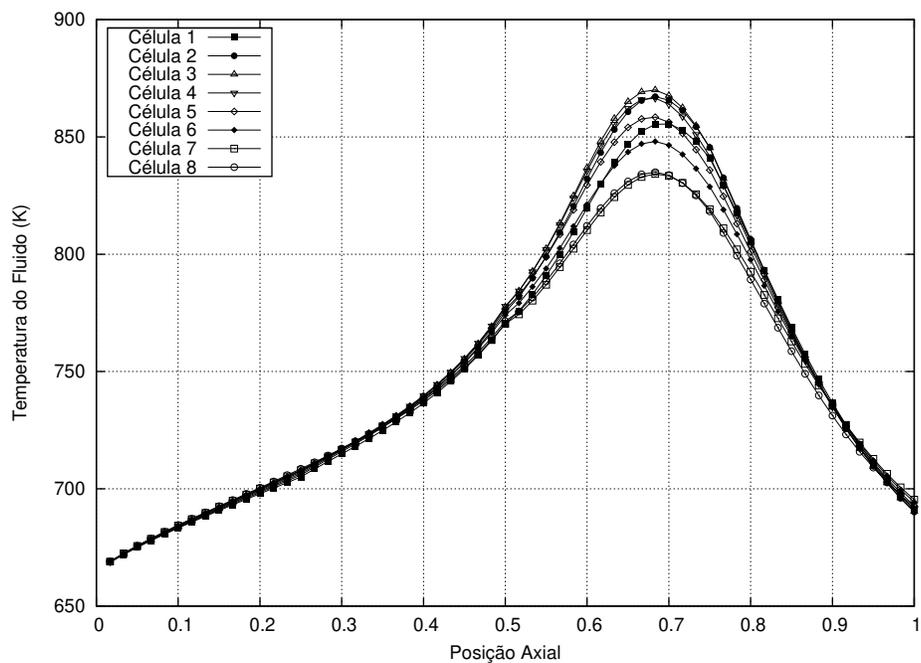


Figura 4.49 — Perfil Axial da Temperatura da Mistura Reagente em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Máximo (Configuração Alternativa 1).

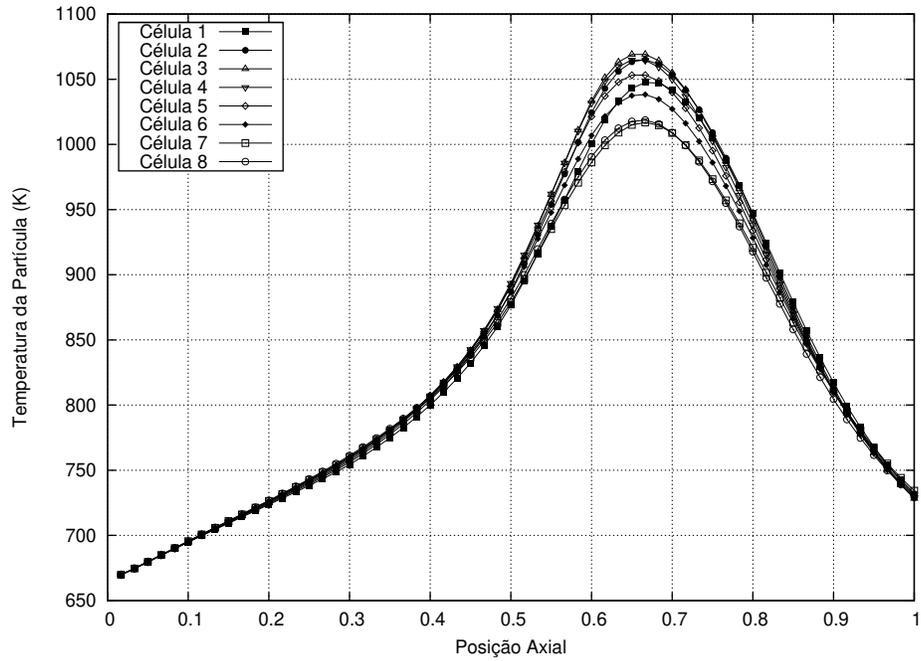


Figura 4.50 — Perfil Axial da Temperatura da Partícula de Catalisador em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Máximo (Configuração Alternativa 1).

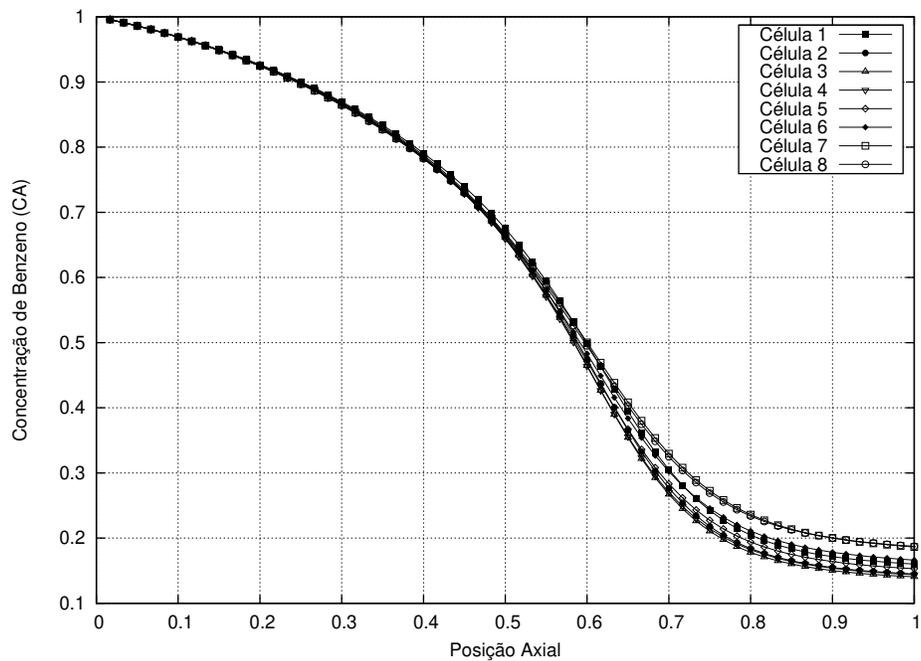


Figura 4.51 — Perfil Axial da Concentração de Benzeno em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Máximo (Configuração Alternativa 1).

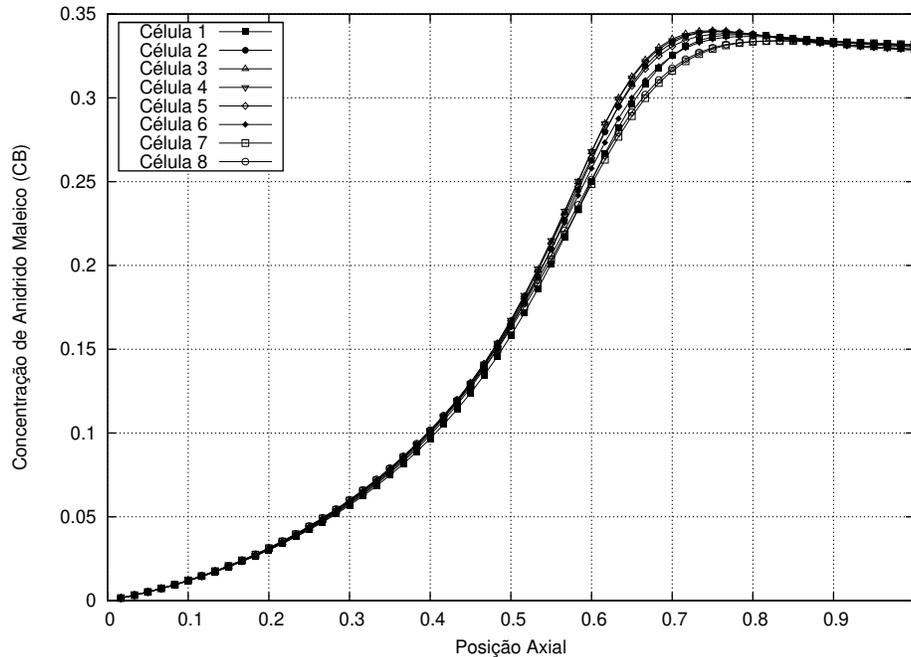


Figura 4.52 — Perfil Axial da Concentração de Anidrido Maleico em Diferentes Regiões de um Reator Multitubular com *Pitch* Máximo (Configuração Alternativa 1).

O desempenho do reator pode ser expresso convenientemente em termos de diagramas CA-CB e TF-CB (Figuras 4.53 a 4.56). O Ponto A (Figura 4.53) indica a região de máxima conversão dos reagentes no produto desejado, assim o deslocamento em direção ao ponto B significa uma redução na produção do produto desejado. Depois do ponto de inflexão, a curva se torna paralela ao eixo da concentração de anidrido maleico (CB), o que sugere que o anidrido maleico está sendo consumido mais do que os reagentes. Como a região C é aproximada, menos reagentes são consumidos para a mesma conversão ao produto desejado.

Uma perspectiva diferente é dada pela curva TF-CB. A parte superior da curva TF-CB na Figura 4.54, mostra como a temperatura do fluido se desenvolve em termos da conversão dentro dos tubos. A temperatura aumenta com a conversão em direção ao ponto D. O caminho que é percorrido portanto depende das configurações de refrigeração. Se a remoção de calor não é adequada ou se processa de forma incorreta, a temperatura continua a aumentar, por exemplo, ao longo do caminho DE causando a oxidação do produto desejado. Por outro lado, é possível reter o progresso da reação através da diminuição da temperatura (ao longo da trajetória DF) com a mínima perda de produto desejado. Essa aproximação é a mais próxima possível da trajetória desejada, que deveria ser ao longo de DG. De fato, isso não é possível, assim DF é a solução prática ideal para esse tipo de sistema.

Configuração Co-corrente:

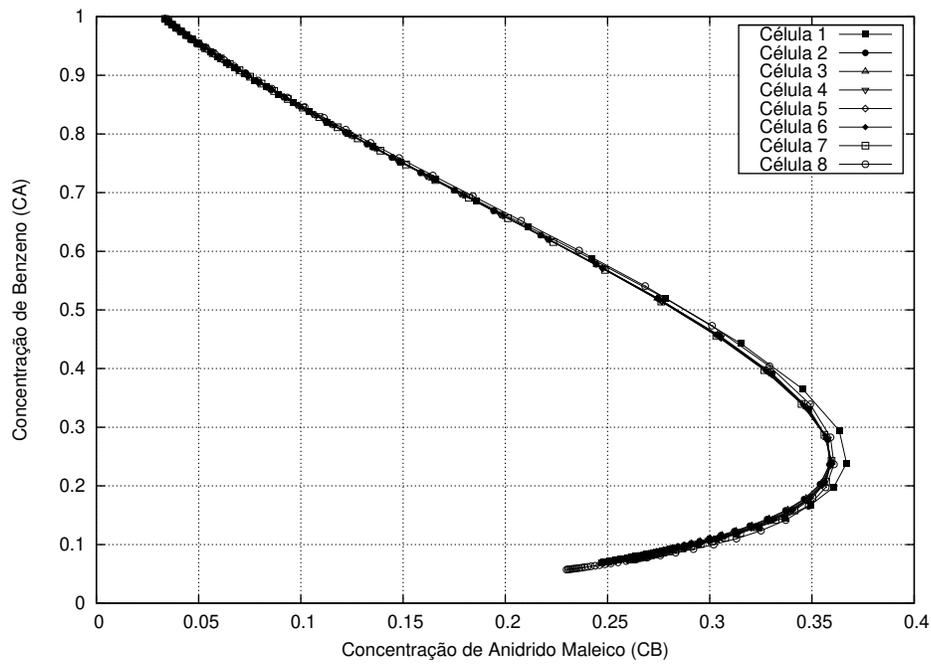


Figura 4.53 — Diagrama CA-CB para o Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).

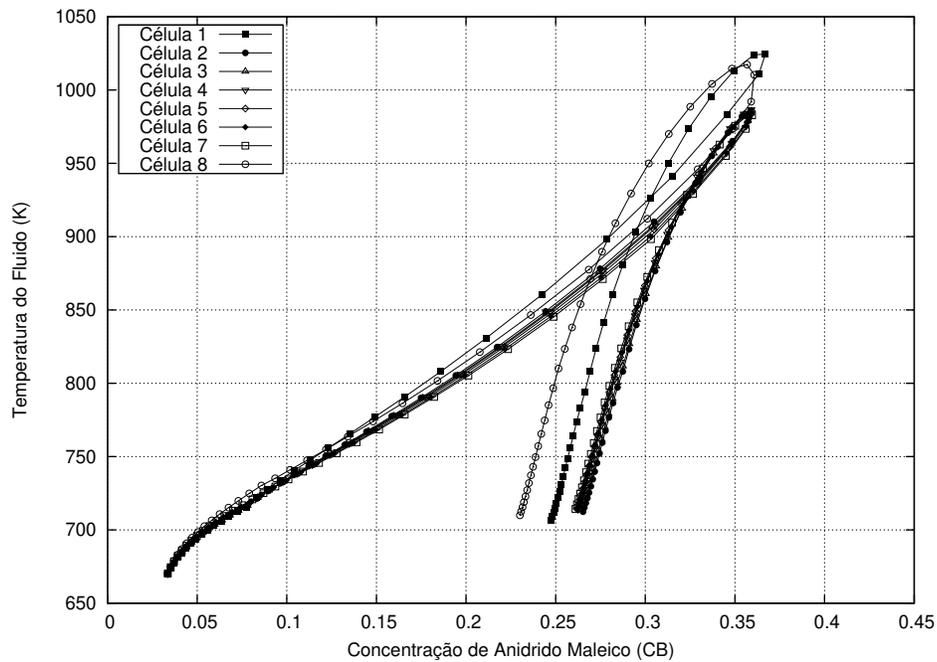


Figura 4.54 — Diagrama TF-CB para o Reator Multitubular (Configuração Co-corrente).

Configuração Alternativa 1:

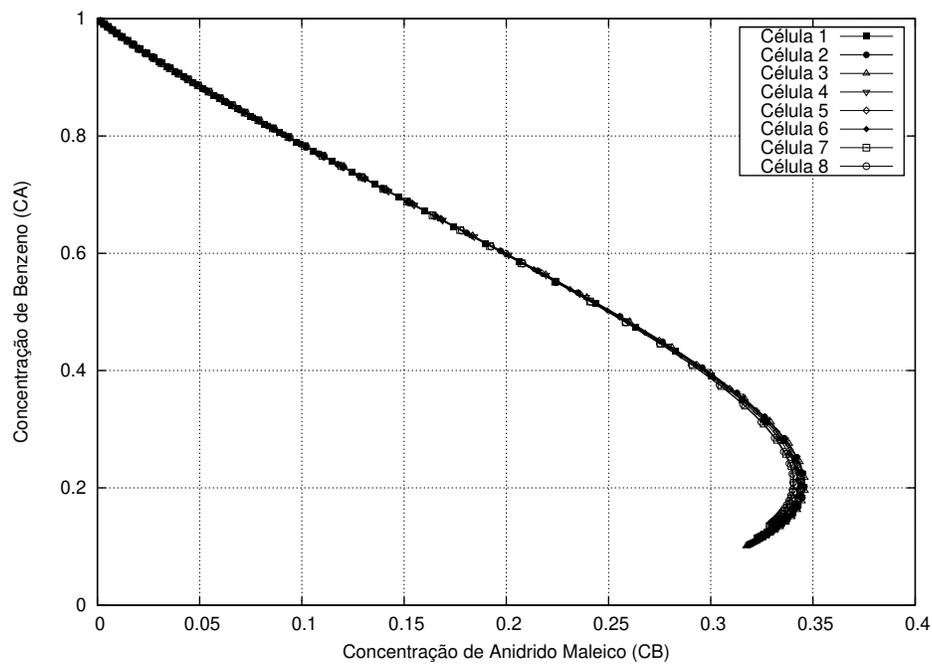


Figura 4.55 — Diagrama CA-CB para o Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).

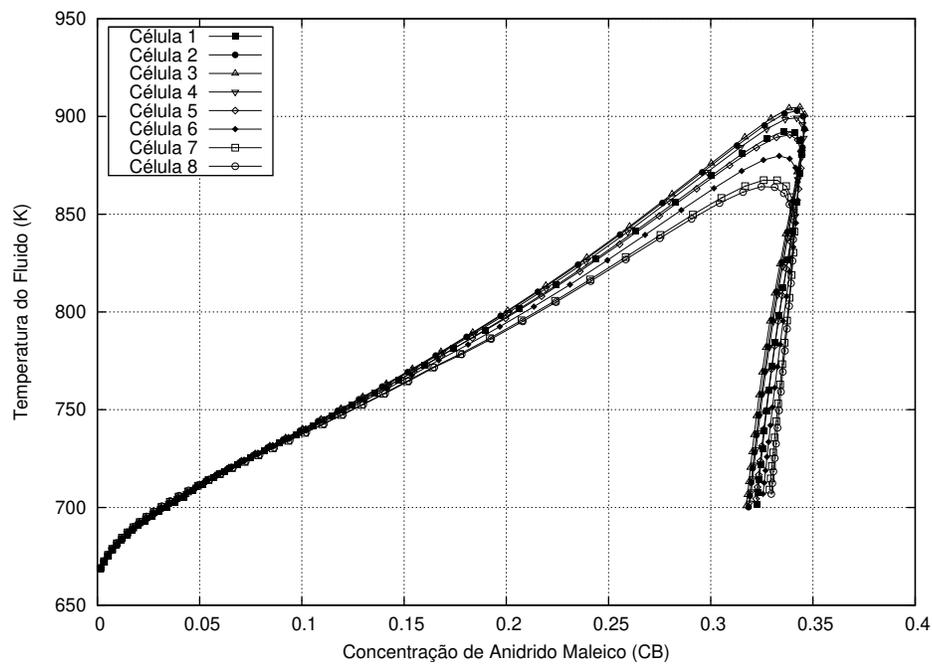


Figura 4.56 — Diagrama TF-CB para o Reator Multitubular (Configuração Alternativa 1).

Os diagramas CA-CB e TF-CB (Figuras 4.55 e 4.56) para a configuração alternativa 1, mostram que essa configuração apresenta uma maior faixa de operação, permitindo que a reação se desenvolva com o aumento da temperatura, sem que haja o consumo do produto desejado, como ocorre para a configuração co-corrente a partir do ponto D.

4.9 Conclusões

A observação detalhada dos modelos usados para trocadores de calor casco-tubo forneceu uma valiosa informação para o projeto de reatores catalíticos de leito fixo multitubulares. A necessidade de se considerar as interações efetivas existentes entre os tubos resultantes da circulação do fluido refrigerante através do feixe de tubos demonstrou ser crucial para o bom desempenho do reator. Essa circulação é função da configuração mecânica dos tubos e das chicanas, o que determina a distribuição do fluido refrigerante e as condições de operação, como por exemplo, a geração de calor no lado do tubo. Portanto, dependendo de sua localização na direção radial os tubos apresentam diferentes perfis de temperatura e concentração. Outro ponto a ser destacado, foi que a utilização de um modelo para o lado do casco que descrevesse as várias correntes de escoamento permitiu observar que o fluxo paralelo que ocorre na região da janela, bem como nos orifícios existentes nas chicanas, causam a redução do fluxo em escoamento cruzado afetando diretamente à eficiência térmica do reator.

Através da análise dos parâmetros mecânicos e de projeto de reatores multitubulares, foi possível destacar as áreas mais críticas de escoamento, em especial as áreas localizadas nas regiões das janelas, que oferecem uma menor eficiência térmica, possibilitando uma avaliação segura da influência dos parâmetros mecânicos no desempenho do reator.

Mais uma vez, como apresentado no Capítulo 3, a configuração alternativa 1 mostrou ser mais eficiente, apresentando um comportamento mais uniforme, além de uma maior flexibilidade operacional permitindo um controle mais efetivo da temperatura na saída do reator. Outra vantagem da utilização da configuração alternativa é que ela aproveita as vantagens de ambas as configurações convencionais (co e contra-corrente), ou seja, o uso da configuração de refrigeração em co-corrente na entrada do reator previne o excesso da reação, enquanto que a parte com refrigeração em contra-corrente na saída do reator promove um posterior desenvolvimento da reação em uma região onde ela já estaria estagnada devido à menor concentração de reagentes.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi apresentar uma contribuição para as áreas de modelagem e simulação de reatores catalíticos de leito fixo monotubulares e multitubulares. Um detalhado estudo dos efeitos das condições operacionais do fluido refrigerante sobre o comportamento do reator utilizando diferentes configurações de refrigeração foi realizado, uma vez que uma das maiores dificuldades encontrada no projeto de reatores catalíticos de leito fixo refere-se ao calor gerado pelas reações químicas que ocorrem no interior do reator. Em reações altamente exotérmicas, o aumento repentino da temperatura no leito catalítico pode comprometer a segurança do reator bem como causar uma rápida deterioração do catalisador, além de ocasionar a queda de seletividade do produto desejado.

Como caso de estudo foi utilizado a reação de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V_2O_5 , por se tratar de uma reação altamente exotérmica e extremamente sensível à mudanças nas variáveis de operação do reator. Para tanto foram desenvolvidos *softwares* escritos em FORTRAN 90 capazes de permitir ao usuário o estudo de diversas configurações de refrigeração e diferentes condições de operação e de projeto, tanto para o reator monotubular quanto multitubular, sendo ainda compatíveis com outras reações industriais, tornando assim os procedimentos e a metodologia desenvolvidos de uso geral.

A principais conclusões sobre o conteúdo dos assuntos abordados nesta tese foram apresentadas ao final de cada capítulo. A seguir são apresentadas as conclusões gerais sobre o trabalho.

De uma forma geral, a utilização de configurações alternativas de refrigeração aumenta a flexibilidade operacional e possibilita um controle mais efetivo da temperatura do reator. Um maior destaque deve ser dado a configuração alternativa 1, a qual apresentou melhor desempenho em todas as análises realizadas tanto para reatores monotubulares quanto multitubulares, inclusive para outras cinéticas de reação como mostrado no Apêndice B.

No caso dos reatores multitubulares, o arranjo mecânico dos tubos bem como o posicionamento e o tipo das chicanas utilizadas dentro do casco impõem uma configuração complexa de escoamento para o fluido refrigerante e influenciam de forma direta a transferência de calor entre o fluido refrigerante e os tubos. Como conseqüência podem surgir diferenças significativas nas condições de operação dos tubos individuais, dependendo da sua posição no feixe.

As interações efetivas existentes entre os tubos resultantes da circulação do fluido refrigerante através do feixe de tubos demonstrou ser crucial para o bom desempenho do reator, devendo portanto ser considerada. Logo, as condições de operação de um reator monotubular não são suficientemente representativas para um feixe inteiro com milhares de tubos.

O modelo de células desenvolvido para o reator catalítico de leito fixo multitubular utilizado neste trabalho permitiu destacar as áreas mais críticas de escoamento, principalmente as áreas localizadas nas regiões das janelas, possibilitando uma avaliação segura da influência dos parâmetros mecânicos no desempenho do reator.

5.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

- Realizar o estudo dinâmico do reator catalítico de leito fixo monotubular para as configurações alternativas de refrigeração apresentada neste trabalho, permitindo assim observar o deslocamento do ponto quente em relação ao tempo. Estudo esse essencial para a definição de estratégias de controle.
- Desenvolver o modelo dinâmico do reator catalítico de leito fixo multitubular, incluindo as interações térmicas entre os tubos e o efeito hidrodinâmico do fluido refrigerante sob condições transientes de operação.
- Desenvolver estratégias de controle para o reator catalítico de leito fixo multitubular.
- Incorporação de novas cinéticas de reação ao modelo do reator catalítico de leito fixo

multitubular e também a consideração das variações dos parâmetros físicos-químicos e coeficientes de transferências no lado do tubo, além da perda de carga no interior dos tubos do reator.

- Incorporar modelos híbridos, com relação aos termos cinéticos e modelos de ajuste de parâmetros ao reator catalítico de leito fixo multitubular, que possibilitarão o uso de dados experimentais/industriais disponíveis.
- Implementação de interfaces gráficas (GUI - *Graphical User Interface*) para os *softwares* desenvolvidos, facilitando sua utilização pelo usuário e também a incorporação de outros modelos, como por exemplo, modelos que considerem a dispersão axial, para possibilitar sua avaliação pelos usuários.

Referências Bibliográficas

- ADAMSKA-RUTKOWSKA, D., CYBULSKI, A., STANKIEWICZ, A. e LESZCZYNSKI, Z. Heat carrier flow in intertubular space of multitubular reactors. 8th Int. Cong. Chem. Eng. - CHISA'84, Praga, 1984.
- AKELLA, L. M. e LEE, H. H. A design approach based on phase plane analysis: Counter-current reactor/heat exchanger with parametric sensitivity. *AIChE Journal*, v. 29(1), 87–94, 1983.
- ANASTASOV, A. I. A study of the influence of the operating parameters on the temperature of the hot-spot in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 86, 287–297, 2002.
- AZEREDO, M. C. R. *Desenvolvimento de um Software para Estudo do Comportamento Dinâmico de Reatores de Leito Fixo*. Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1996.
- BAPTISTA, C. M. S. G., SOUZA, J. G. V. F. e CASTRO, J. A. A. M. Modelling multitubular catalytic reactors: The influence of shell-side flow. *Chemical Engineering Science*, v. 47(9-11), 2565–2570, 1992.
- BELL, K. J. Exchanger design based on the delaware research program. *Petro-Chem. Eng.*, v. 32, C26–C40, 1960.
- BIELAŃSKI, A. e NAJBAR, M. $V_2O_5 - MoO_3$ catalysts for benzene oxidation. *Applied Catalysis A: General*, v. 157(1-2), 223–261, 1997.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E. e LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de Transporte*. 2^a ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2004.
- BORIO, D. O., GATICA, J. E. e PORRAS, J. A. Wall cooled fixed bed reactors: Parametric sensitivity as a design criterion. *AIChE Journal*, v. 35(2), 287–292, 1989.
- BUTHERWORTH, D. A model for heat transfer during three dimensional flow in tube bundles. Report AERE-R - 8822, UKAEA, UKAEA, Harwell, 1977.

- BUTHERWORTH, D. The development of a model for three dimensional flow in tube bundle. *Int. J. Heat and Mass Trans.*, v. 21, 253–256, 1978.
- CARBERRY, J. J. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. 1^a ed., McGraw Hill, Nova York, 1976.
- CAREY, G. F. e FINLAYSON, B. A. Orthogonal collocation on finite elements. *Chem. Eng. Sci.*, v. 30, 587–596, 1975.
- DE LASA, H. I. Application of the pseudoadiabatic operation to catalytic fixed bed reactors. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 61, 710–718, 1983.
- DIXON, A. G. Thermal resistance models of packed beds: Effective heat transfer parameters. *AIChE Journal*, v. 31(5), 826–834, 1985.
- DOMINGUES, A. *Modelagem e Simulação de Processo de Oxidação do Etanol a Acetaldeído*. Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1992.
- DORAISWAMY, L. K. e SHARMA, M. N. *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions*, v. 1. 1^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1984.
- ELNASHAIE, S. S. E. H. e ELSHISHINI, S. S. *Modeling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors*, v. 7 de *Topics in Chemical Engineering*. 1^a ed., Gordon and Breach Science Publishers, London, U. K., 1993.
- FEYO DE AZEVEDO, S., ROMERO-OGAWA, M. A. e WARDLE, A. P. Modeling of tubular fixed bed catalytic reactors: A brief review. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 68(A6), 483–502, 1990.
- FINLAYSON, B. A. Packed bed reactor analysis by orthogonal collocation. *Chem. Eng. Sci.*, v. 26(7), 1081–1091, 1971.
- FINLAYSON, B. A. *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. 1^a ed., Academic Press, New York, 1972.
- FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3^a ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002.
- FROMENT, G. F. Chemical reaction engineering. *Adv. in Chem. Series*, (109), 1972.
- FROMENT, G. F. e BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.

- GARCIA, C. *Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos*. 2ª ed., Edusp - Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- GARDINI, L., SERVIDA, A., MORBIDELLI, M. e CARRÁ, S. Use of orthogonal collocation on finite elements with moving boundaries for fixed bed catalytic reactor simulation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 9(1), 1–17, 1985.
- GNIELINSKI, V. e GADDIS, E. S. Calculation of mean heat transfer coefficients on the shell-side of shell and tube heat exchangers with segmental baffles. *Inter. Chem. Eng.*, v. 19(3), 391–400, 1979.
- GRANT, I. D. R. Flow and pressure drop with single-phase and two-phase flow on the shell-side of segmentally baffled shell-and-tube heat exchangers. Report 590, NEL - National Engineering Laboratory, East Kilbride, Glasgow, 1973.
- GUIRARDELLO, R. *Diagramas de Fases de Temperaturas e Otimização de Reatores Catalíticos-Trocadores de Calor por Simulação Numérica*. Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1988.
- GUPTA, J. P. *Working with Heat Exchangers: Question and Answers*. 2ª ed., Hemisphere Publishing, New York, 1990.
- HEWITT, G. F., SHIRES, G. L. e BOTT, T. R. *Process Heat Transfer*. 1ª ed., CRC Press, New York, 1994.
- HILL, C. G. J. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
- HIMMELBLAU, D. M. e BISCHOFF, K. B. *Process Analysis and Simulation*. 1ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1968.
- HOSTEN, L. H. e FROMENT, G. Parametric sensitivity in co-currently cooled tubular reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 41, 1073–1080, 1986.
- JUTAN, A., TREMBLAY, J. P., MACGREGOR, J. F. e WRIGHT, J. D. Multivariable computer control of a butane hydrogenolysis reactor. part i: State space reactor modeling. *AIChE Journal*, v. 23(5), 732 – 742, 1977.
- KHANNA, R. e SEINFELD, J. H. Mathematical modeling of packed bed reactors: Numerical solutions and control model development. *Advances in Chemical Engineering*, (16), 227–235, 1987.

- KONDO, K. e NAKASHIO, F. Fixed-bed catalytic reactor simulation for exothermic complex reaction. *International Chemical Engineering*, v. 18(4), 647–653, 1978.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. 3^a ed., Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2000.
- LUSS, D. Temperature fronts and patterns in catalytic systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (36), 2931–2944, 1997.
- LUSS, J. J. e MEDELLIN, P. Steady state multiplicity and stability in countercurrently cooled reactor. In *Proceedings of 5th ESCRE/2nd ISCRE*, v. B4, 47–56, 5th ESCRE/2nd ISCRE, Elsevier Publishing, Amsterdam, 1972.
- MACIEL FILHO, R. *Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Óxido de Ferro-Molibdênio*. Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1985.
- MACIEL FILHO, R. *Modeling and Control of Multitubular Reactors*. Tese de Doutorado, University of Leeds, Leeds, 1989.
- MACIEL FILHO, R. e DOMINGUES, A. A multitubular reactor for obtention of acetaldehyde by oxidation of ethyl alcohol. *Chemical Engineering Science*, v. 47(9-11), 2571–2576, 1992.
- MCGREAVY, C. Stability considerations in the design of reactor systems. In *Recent Advances in the Engineering Analysis of Chemically Reacting Systems*, 1^a ed., cap. 8, 112–141, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- MCGREAVY, C. e DUNBOBBIN, B. R. Operational flexibility considerations in the design of multitubular reactors. In *Proceedings of 5th ISCRE*, v. 65 de *ACS Symp.*, 214–224, Houston, 1978.
- MCGREAVY, C. e NAIM, H. Reduced dynamic model of a fixed bed reactor. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 55, 326–332, 1977.
- MORAIS, E. R. *Modelagem e Simulação de Reatores Catalíticos de Leito Fixo: Avaliação de Diferentes Configurações para o Fluido Refrigerante*. Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 2004.
- MUKHERJEE, R. Effectively design shell-and-tube heat exchangers. *Chemical Engineering Progress*, 1998.

- PALEN, J. W. e TABOREK, J. Solution of shell-side flow pressure drop and heat transfer by stream analysis method. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, v. 65(92), 53–63, 1969.
- PARKER, R. O. e MOK, Y. I. Shell-side pressure loss in baffled systems. *Brit. Chem. Eng.*, v. 13(3), 366–368, 1968.
- PATANKAR, S. V. e SPALDING, D. B. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows. *Int. J. Heat and Mass Trans.*, v. 15, 1787–1806, 1972.
- RAVELLA, A. e DE LASA, H. I. Cooling exothermic catalytic fixed bed reactors: Co-current versus counter-current operation in a methanol conversion reactor. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 65, 1021–1026, 1987.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. e POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. 4^a ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- RICE, R. G. e DO, D. D. *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. 1^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.
- SAUNDERS, E. A. D. *Heat Exchangers: Selection, Design & Construction*. 1^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
- SHA, W. T., YANG, C. I., KAO, T. T. e CHO, S. M. Multi-dimensional numerical modeling of heat exchangers. *J. Heat Trans.*, v. 104(3), 417–425, 1982.
- SLIPCEVIC, B. Shell-side pressure drop in shell and tube heat exchangers with disk and ring baffles. *Sulzer Tech. Rev.*, v. 1, –30, 1978.
- SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. 3^a ed., McGraw Hill, Nova York, 1981.
- SORIA LOPEZ, A., DE LASA, H. I. e PORRAS, A. J. Parametric sensitivity of a fixed bed catalytic reactor: Cooling fluid flow influence. *Chem. Eng. Sci.*, v. 36, 285–291, 1981.
- STANKIEWICZ, A. Advances in modeling and design of multitubular fixed-bed reactors. part i: Description of interaction between reactants and coolant. *Chem. Eng. Technol.*, (12), 113–130, 1989a.
- STANKIEWICZ, A. Advances in modeling and design of multitubular fixed-bed reactors. part ii: A mathematical model of the cocurrent multitubular reactor system. *Chem. Eng. Technol.*, (12), 170–175, 1989b.

- TABOREK, J. Shell-and-tube heat exchanger. In *Heat Exchanger Design Handbook*, v. 3, cap. 3, Hemisphere Publishing Corp., Washington, D. C., 1983.
- TEMKIN, M. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions. *Advances in Catalysis*, v. 28, 1979.
- TINKER, T. Shell-side characteristics of shell-and-tube heat exchangers. part i, ii and iii: General discussion of heat transfer. *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 89–116, 1951.
- TINKER, T. Shell-side characteristics of shell-and-tube heat exchangers: A simplified rating system for commercial heat exchangers. *Trans. A. M. S. E.*, v. 80(1), 36–52, 1958.
- TRAMBOUZE, P. Countercurrent two-phase flow fixed bed catalytic reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 45(8), 2269–2275, 1990.
- TRAMBOUZE, P., VAN LANDEGHEM, H. e WAUQUIER, J. P. *Chemical Reactors: Design/Engineering/Operation*. 2^a ed., Gulf Publishing Company, Houston, 1988.
- TRESMONDI, A. *Determinação de Parâmetros em Processos Reativos Industriais*. Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1995.
- VAN WELSENAERE, R. J. e FROMENT, G. F. Parametric sensitivity and runaway in fixed bed catalytic reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 25, 1503–1516, 1970.
- VARMA, A. Packed bed reactors: An overview. *ACS Symposium Series*, (168), 279–286, 1981.
- VASCO DE TOLEDO, E. C. *Modelagem, Simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo*. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1999.
- VILLADSEN, J. V. e MICHELSEN, M. L. *Solution of Differential Equations Models by Polynomial Approximations*. 1^a ed., Prentice-Hall, New Jersey, 1978.
- VILLADSEN, J. V. e STEWART, W. E. Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. *Chem. Eng. Sci.*, v. 22, 1483–1501, 1967.
- WAKAO, N. e KAGUEI, S. *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*, v. 1 de *Topics in Chemical Engineering*. 1^a ed., Gordon and Breach Science Publishers, London, U. K., 1982.
- WEISMAN, J. Heat transfer to water flowing parallel to tube bundles. *Nuclear Sci. and Eng.*, v. 6(1), 78–79, 1959.

- WESTERINK, E. J. e WESTERTERP, K. R. Safe design of cooled tubular reactors for exothermic multiple reactions: Multiple-reaction networks. *Chemical Engineering Science*, v. 43(5), 1051–1069, 1988.
- WHITAKER, S. Forced convection heat transfer correlations for flow in pipes, past flat plates, single cylinders, single spheres and for flow in packed beds and tube bundles. *AIChE Journal*, v. 18(2), 361–371, 1972.
- WOHLFAHRT, K. e EMIG, G. Compare maleic anhydride routes. *Hydrocarbon Processing*, v. 60(6), 83–90, 1980.
- ZALESKI, T. Mathematical modelling of crossflow heat exchangers. *Chem. Eng. Sci.*, v. 42(7), 1517–1526, 1987.
- ZIJL, W. e DEBRUIJN, H. Continuum equations for the predictions of shell-side flow and temperature patterns in heat exchangers. *Int. J. Heat and Mass Trans.*, v. 25(3), 411–424, 1983.

Apêndice A

Modelos Cinéticos

A.1 Introdução

A seguir são apresentadas as equações das taxas de reação para as reações de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V_2O_5 e de oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxido de Ferro-Molibdênio.

A.2 Reação de Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico

Nesta seção são apresentadas duas taxas cinéticas para a reação de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V_2O_5 . A primeira reação considera a formação do subproduto benzoquinona (D) como mostrado na Figura A.1.1 (KONDO e NAKASHIO, 1978; WOHLFAHRT e EMIG, 1980), e a segunda reação, dada por WESTERINK e WESTERTERP (1988), assume o esquema triangular clássico da reação (Figura A.1.2).

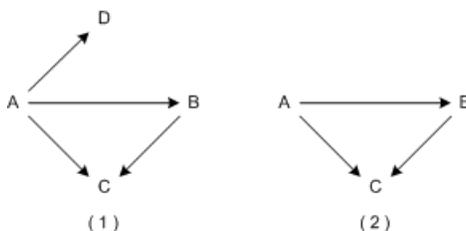
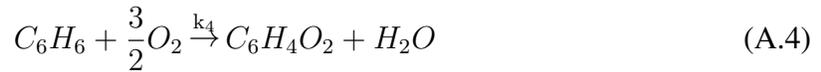
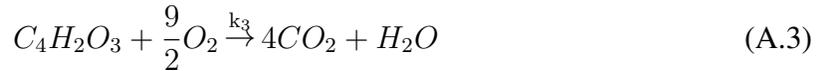
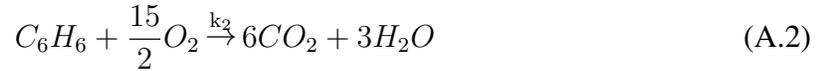
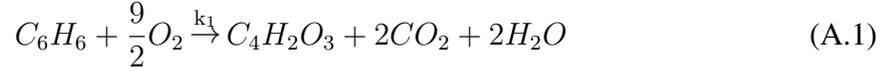


Figura A.1 — Esquemas Reacionais da Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico.

Onde A e B são benzeno e anidrido maleico, respectivamente, enquanto C representa

os produtos de combustão (CO , CO_2 , H_2O) e D a benzoquinona.

O sistema de reações em série e em paralelo apresentado por KONDO e NAKASHIO (1978) e WOHLFAHRT e EMIG (1980) é apresentado a seguir:



Utilizando-se o ar como fonte de oxigênio e considerando-se a seguinte composição:

- Oxigênio (O_2) \rightarrow 21%
- Nitrogênio (N_2) \rightarrow 79%

Na alimentação do reator não existe a presença de anidrido maleico, dióxido de carbono, água ou de benzoquinona, logo $C_{AM,0} = C_{CO_2,0} = C_{H_2O,0} = C_{QN,0} = 0$, assim, a conversão em relação ao benzeno (reagente limitante) é dada por (WESTERINK e WESTERTERP, 1988):

$$\frac{F_{B,0} - F_B}{F_{B,0}} = \frac{F_{AM}}{F_{B,0}} + \frac{F_{CO_2}}{F_{B,0}} + \frac{F_{H_2O}}{F_{B,0}} + \frac{F_{QN}}{F_{B,0}} = X_B = X_1 + X_2 + X_3 + X_4 \quad (A.5)$$

Os fluxos molares dos componentes da reação são calculados por:

$$F_B = F_{B,0} (1 - X_1 - X_2 - X_4) \quad (A.6)$$

$$F_O = 0,21F_{Ar,0} - \left[F_{B,0} \left(\frac{9}{2}X_1 + \frac{15}{2}X_2 + \frac{9}{2}X_3 + \frac{3}{2}X_4 \right) \right] \quad (A.7)$$

$$F_N = 0,79F_{Ar,0} \quad (A.8)$$

$$F_{AM} = F_{B,0} (X_1 - X_3) \quad (\text{A.9})$$

$$F_{CO_2} = F_{B,0} (2X_1 + 6X_2 + 4X_3) \quad (\text{A.10})$$

$$F_{H_2O} = F_{B,0} (2X_1 + 3X_2 + X_3 + X_4) \quad (\text{A.11})$$

$$F_{QN} = F_{B,0}(X_4) \quad (\text{A.12})$$

Portanto:

$$F_T = F_{B,0} + F_{Ar,0} + F_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 - \frac{1}{2}X_3 - \frac{1}{2}X_4 \right) \Rightarrow F_T = \sum_{i=1}^7 F_i \quad (\text{A.13})$$

Definindo-se:

$$R_{Ar/B} = \frac{F_{Ar,0}}{F_{B,0}} \quad (\text{A.14})$$

tem-se:

$$F_T = \frac{F_{B,0}}{F_{B,0}} + \frac{F_{Ar,0}}{F_{B,0}} + \frac{F_{B,0}}{F_{B,0}} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 - \frac{1}{2}X_3 - \frac{1}{2}X_4 \right) \quad (\text{A.15})$$

$$F_T = 1 + R_{Ar,B} + \frac{1}{2}(-X_1 + X_2 - X_3 - X_4) \quad (\text{A.16})$$

Utilizando a relação:

$$y_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (\text{A.17})$$

Obtém-se:

- Para o Benzeno:

$$y_B = \frac{F_{B,0}(1 - X_1 - X_2 - X_4)}{F_{B,0} + F_{Ar,0} + F_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 - \frac{1}{2}X_3 - \frac{1}{2}X_4 \right)} \quad (\text{A.18})$$

Dividindo o numerador e denominador por $F_{B,0}$, obtém-se:

$$y_B = \frac{(1 - X_1 - X_2 - X_4)}{1 + R_{Ar/B} + \frac{1}{2}(-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \quad (\text{A.19})$$

• Para o Oxigênio:

$$y_O = \frac{0,21R_{Ar/B} - 1 \left(\frac{9}{2}X_1 + \frac{15}{2}X_2 + \frac{9}{2}X_3 + \frac{3}{2}X_4 \right)}{1 + R_{Ar/B} + \frac{1}{2}(-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \quad (\text{A.20})$$

• Para o Nitrogênio:

$$y_{N_2} = \frac{0,79R_{Ar/B}}{1 + R_{Ar/B} + \frac{1}{2}(-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \quad (\text{A.21})$$

• Para o Anidrido Maleico:

$$y_{AM} = \frac{(X_1 - X_3)}{1 + R_{Ar/B} + \frac{1}{2}(-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \quad (\text{A.22})$$

• Para o Dióxido de Carbono:

$$y_{CO_2} = \frac{(2X_1 + 6X_2 + 4X_3)}{1 + R_{Ar/B} + \frac{1}{2}(-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \quad (\text{A.23})$$

• Para a Água:

$$y_{H_2O} = \frac{(2X_1 + 3X_2 + X_3 + X_4)}{1 + R_{Ar/B} + \frac{1}{2}(-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \quad (\text{A.24})$$

• Para a Benzoquinona:

$$y_{QN} = \frac{(X_4)}{1 + R_{Ar/B} + \frac{1}{2}(-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \quad (\text{A.25})$$

As equações das taxas de reação são dadas por:

$$r_1 = k_1 C_B C_O^{a1} = k_1 C_B \quad (\text{A.26})$$

$$r_2 = k_2 C_B C_O^{a2} = k_2 C_B \quad (\text{A.27})$$

$$r_3 = k_2 C_{AM} C_O^{a3} = k_3 C_{AM} \quad (\text{A.28})$$

$$r_4 = k_4 C_B C_O^{a4} = k_4 C_B \quad (\text{A.29})$$

Admite-se que todas as reações são de 1° ordem devido ao grande excesso de ar e conseqüentemente de oxigênio. Desta forma, a concentração de oxigênio pode ser considerada constante. Para se obter a taxa de reação em função da conversão, com correção

da temperatura e pressão, utiliza-se a relação abaixo para a concentração, aplicada à reações múltiplas (FOGLER, 2002):

$$C_j = C_{T,0} \left(\frac{F_j}{F_T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.30})$$

Aplicando a relação acima para C_B e C_{AM} , respectivamente, obtém-se:

$$C_B = C_{T,0} \left[\frac{F_{B,0} (1 - X_1 - X_2 - X_4)}{F_{T,0} + F_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 - \frac{1}{2}X_3 - \frac{1}{2}X_4 \right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.31})$$

Dividindo o numerador e denominador por $F_{T,0}$:

$$C_B = C_{T,0} \left(\frac{F_{B,0}}{F_{T,0}} \right) \left[\frac{(1 - X_1 - X_2 - X_4)}{1 + \left(\frac{F_{B,0}}{F_{T,0}} \right) \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 - \frac{1}{2}X_3 - \frac{1}{2}X_4 \right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.32})$$

Lembrando que:

$$y_{B,0} = \frac{F_{B,0}}{F_{T,0}} \quad \text{e} \quad C_{B,0} = y_{B,0} C_{T,0}$$

Então:

$$C_B = \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2 - X_4)}{1 + \frac{y_{B,0}}{2} (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.33})$$

Assim, a equação da taxa para a 1^o reação é dada por:

$$r_1 = k_1 C_B = k_1 \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2 - X_4)}{1 + \frac{y_{B,0}}{2} (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.34})$$

Da mesma forma para a 2^o e 4^o reação:

$$r_2 = k_2 C_B = k_2 \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2 - X_4)}{1 + \frac{y_{B,0}}{2} (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.35})$$

$$r_4 = k_4 C_B = k_4 \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2 - X_4)}{1 + \frac{y_{B,0}}{2} (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.36})$$

Para C_{AM} :

$$C_{AM} = C_{T,0} \left[\frac{F_{B,0} (X_1 - X_3)}{F_{T,0} + F_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 - \frac{1}{2}X_3 - \frac{1}{2}X_4\right)} \right] \left(\frac{P}{P_0}\right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g}\right) \quad (\text{A.37})$$

$$C_{AM} = C_{T,0} \left(\frac{F_{B,0}}{F_{T,0}}\right) \left[\frac{(X_1 - X_3)}{1 + \left(\frac{F_{B,0}}{F_{T,0}}\right) \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 - \frac{1}{2}X_3 - \frac{1}{2}X_4\right)} \right] \left(\frac{P}{P_0}\right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g}\right) \quad (\text{A.38})$$

$$C_{AM} = \left[\frac{C_{B,0} (X_1 - X_3)}{1 + \frac{y_{B,0}}{2} (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0}\right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g}\right) \quad (\text{A.39})$$

Como nos casos anteriores, a equação da taxa para a 3^o reação é dada por:

$$r_3 = k_3 C_{AM} = k_3 \left[\frac{C_{B,0} (X_1 - X_3)}{1 + \frac{y_{B,0}}{2} (-X_1 + X_2 - X_3 - X_4)} \right] \left(\frac{P}{P_0}\right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g}\right) \quad (\text{A.40})$$

Onde:

- $C_{B,0}$ Concentração inicial de benzeno, (kmol.m^{-3})
- k_i Constantes cinéticas da equação de Arrhenius, ($\text{m}^3.\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- P Pressão do reator, (atm)
- P_0 Pressão na entrada do reator, (atm)
- r_i Taxa de reação por unidade de massa de catalisador em cada uma das etapas da reação, ($\text{kmol.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- T_g Temperatura do gás reagente, (K)
- T_{g0} Temperatura de alimentação do gás reagente, (K)
- X_1 Conversão de benzeno na primeira etapa da reação
- X_2 Conversão de benzeno na segunda etapa da reação
- X_3 Conversão de anidrido maleico na terceira etapa da reação
- X_4 Conversão de benzeno na quarta etapa da reação
- $y_{B,0}$ Fração molar inicial de benzeno

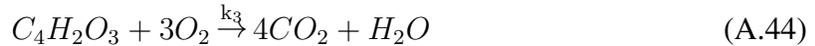
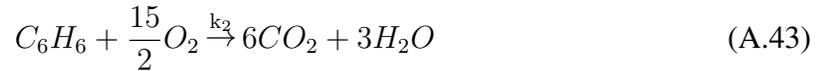
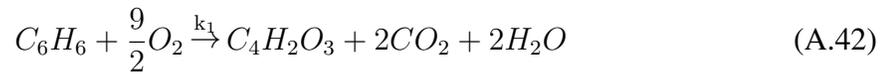
Com relação aos parâmetros cinéticos da lei de Arrhenius das equações das taxas de reação, fatores de frequência e energias de ativação, estes são apresentados na Tabela A.1, a seguir (WOHLFAHRT e EMIG, 1980):

Tabela A.1 — Parâmetros Cinéticos das Taxas de Reação da Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico

Parâmetros	k_{0_i}	Ea_i/R_{univ}
$k_1(\text{m}^3.\text{kgcat}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$4,280 \times 10^3$	$-1,2660 \times 10^4$
$k_2(\text{m}^3.\text{kgcat}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$7,010 \times 10^4$	$-1,5031 \times 10^4$
$k_3(\text{m}^3.\text{kgcat}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$2,590 \times 10^1$	$-1,0794 \times 10^4$
$k_4(\text{m}^3.\text{kgcat}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$1,710 \times 10^3$	$-1,3670 \times 10^4$

$$k_i = k_{0_i} \exp\left(\frac{Ea_i}{R_{univ} \times T}\right), \quad T = [K] \quad (\text{A.41})$$

De forma análoga ao esquema apresentado por KONDO e NAKASHIO (1978) e WOHLFAHRT e EMIG (1980), o sistema de reações em série e em paralelo para a segunda reação considerada (WESTERINK e WESTERTERP, 1988) é apresentado a seguir:



Utilizando-se o ar como fonte de oxigênio e considerando-se a seguinte composição:

- Oxigênio (O_2) → 21%
- Nitrogênio (N_2) → 79%

Na alimentação do reator não existe a presença de anidrido maleico, dióxido de carbono e água, logo $C_{AM,0} = C_{CO_2,0} = C_{H_2O,0} = 0$, assim a conversão em relação ao benzeno (reagente limitante) é dada por (WESTERINK e WESTERTERP, 1988):

$$\frac{F_{B,0} - F_B}{F_{B,0}} = \frac{F_{AM}}{F_{B,0}} + \frac{F_{CO_2}}{F_{B,0}} + \frac{F_{H_2O}}{F_{B,0}} = X_B = X_1 + X_2 + X_3 \quad (\text{A.45})$$

Os fluxos molares dos componentes da reação são calculados por:

$$F_B = F_{B,0}(1 - X_1 - X_2) \quad (\text{A.46})$$

$$F_O = 0,21F_{Ar,0} - \left[F_{B,0} \left(\frac{9}{2}X_1 + \frac{15}{2}X_2 + 3X_3 \right) \right] \quad (\text{A.47})$$

$$F_N = 0,79F_{Ar,0} \quad (\text{A.48})$$

$$F_{AM} = F_{B,0} (X_1 - X_3) \quad (\text{A.49})$$

$$F_{CO_2} = F_{B,0} (2X_1 + 6X_2 + 4X_3) \quad (\text{A.50})$$

$$F_{H_2O} = F_{B,0} (2X_1 + 3X_2 + X_3) \quad (\text{A.51})$$

Portanto:

$$F_T = F_{B,0} + F_{Ar,0} + F_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3 \right) \Rightarrow F_T = \sum_{i=1}^6 F_i \quad (\text{A.52})$$

Definindo-se:

$$R_{Ar/B} = \frac{F_{Ar,0}}{F_{B,0}} \quad (\text{A.53})$$

tem-se:

$$F_T = \frac{F_{B,0}}{F_{B,0}} + \frac{F_{Ar,0}}{F_{B,0}} + \frac{F_{B,0}}{F_{B,0}} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3 \right) \quad (\text{A.54})$$

$$F_T = 1 + R_{Ar,B} + 1 \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3 \right) \quad (\text{A.55})$$

Utilizando a relação:

$$y_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (\text{A.56})$$

Obtém-se:

- Para o Benzeno:

$$y_B = \frac{F_{B,0}(1 - X_1 - X_2)}{F_{B,0} + F_{Ar,0} + F_{B,0}\left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \quad (\text{A.57})$$

Dividindo o numerador e denominador por $F_{B,0}$, obtém-se:

$$y_B = \frac{(1 - X_1 - X_2)}{1 + R_{Ar/B} + 1\left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \quad (\text{A.58})$$

- Para o Oxigênio:

$$y_O = \frac{0,21R_{Ar/B} - 1\left(\frac{9}{2}X_1 + \frac{15}{2}X_2 + 3X_3\right)}{1 + R_{Ar/B} + 1\left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \quad (\text{A.59})$$

- Para o Nitrogênio:

$$y_{N_2} = \frac{0,79R_{Ar/B}}{1 + R_{Ar/B} + 1\left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \quad (\text{A.60})$$

- Para o Anidrido Maleico:

$$y_{AM} = \frac{(X_1 - X_3)}{1 + R_{Ar/B} + 1\left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \quad (\text{A.61})$$

- Para o Dióxido de Carbono:

$$y_{CO_2} = \frac{(2X_1 + 6X_2 + 4X_3)}{1 + R_{Ar/B} + 1\left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \quad (\text{A.62})$$

- Para a Água:

$$y_{H_2O} = \frac{(2X_1 + 3X_2 + X_3)}{1 + R_{Ar/B} + 1\left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \quad (\text{A.63})$$

As equações das taxas de reação são dadas por:

$$r_1 = k_1 C_B C_O^{a1} = k_1 C_B \quad (\text{A.64})$$

$$r_2 = k_2 C_B C_O^{a2} = k_2 C_B \quad (\text{A.65})$$

$$r_3 = k_3 C_{AM} C_O^{a3} = k_3 C_{AM} \quad (\text{A.66})$$

Admite-se que todas as reações são de 1° ordem devido ao grande excesso de ar e conseqüentemente de oxigênio. Desta forma, a concentração de oxigênio pode ser considerada constante. Para se obter a taxa de reação em função da conversão, com correção

da temperatura e pressão, utiliza-se a relação abaixo para a concentração, aplicada à reações múltiplas (FOGLER, 2002):

$$C_j = C_{T,0} \left(\frac{F_j}{F_T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.67})$$

Aplicando a relação acima para C_B e C_{AM} , respectivamente, obtém-se:

$$C_B = C_{T,0} \left[\frac{F_{B,0} (1 - X_1 - X_2)}{F_{T,0} + F_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3 \right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.68})$$

Dividindo o numerador e denominador por $F_{T,0}$:

$$C_B = C_{T,0} \left(\frac{F_{B,0}}{F_{T,0}} \right) \left[\frac{(1 - X_1 - X_2)}{1 + \left(\frac{F_{B,0}}{F_{T,0}} \right) \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3 \right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.69})$$

Lembrando que:

$$y_{B,0} = \frac{F_{B,0}}{F_{T,0}} \quad \text{e} \quad C_{B,0} = y_{B,0} C_{T,0}$$

Então:

$$C_B = \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2)}{1 + y_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3 \right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.70})$$

Assim, a equação da taxa para a 1ª reação é dada por:

$$r_1 = k_1 C_B = k_1 \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2)}{1 + y_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3 \right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.71})$$

Da mesma forma para a 2ª reação:

$$r_2 = k_2 C_B = k_2 \left[\frac{C_{B,0} (1 - X_1 - X_2)}{1 + y_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3 \right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.72})$$

Para C_{AM} :

$$C_{AM} = C_{T,0} \left[\frac{F_{B,0} (X_1 - X_3)}{F_{T,0} + F_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.73})$$

$$C_{AM} = C_{T,0} \left(\frac{F_{B,0}}{F_{T,0}} \right) \left[\frac{(X_1 - X_3)}{1 + \left(\frac{F_{B,0}}{F_{T,0}} \right) \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.74})$$

$$C_{AM} = \left[\frac{C_{B,0} (X_1 - X_3)}{1 + y_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.75})$$

Como nos casos anteriores, a equação da taxa para a 3^o reação é dada por:

$$r_3 = k_3 C_{AM} = k_3 \left[\frac{C_{B,0} (X_1 - X_3)}{1 + y_{B,0} \left(-\frac{1}{2}X_1 + \frac{1}{2}X_2 + X_3\right)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_{g0}}{T_g} \right) \quad (\text{A.76})$$

Onde:

- $C_{B,0}$ Concentração inicial de benzeno, (kmol.m^{-3})
- k_i Constantes cinéticas da equação de Arrhenius, ($\text{m}^3.\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- P Pressão do reator, (atm)
- P_0 Pressão na entrada do reator, (atm)
- r_i Taxa de reação por unidade de massa de catalisador em cada uma das etapas da reação, ($\text{kmol.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- T_g Temperatura do gás reagente, (K)
- T_{g0} Temperatura de alimentação do gás reagente, (K)
- X_1 Conversão de benzeno na primeira etapa da reação
- X_2 Conversão de benzeno na segunda etapa da reação
- X_3 Conversão de anidrido maleico na terceira etapa da reação
- $y_{B,0}$ Fração molar inicial de benzeno

Com relação aos parâmetros cinéticos da lei de Arrhenius das equações das taxas de reação, fatores de frequência e energias de ativação, estes são apresentados na Tabela A.2, a seguir (WESTERINK e WESTERTERP, 1988):

Tabela A.2 — Parâmetros Cinéticos das Taxas de Reação da Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico

Parâmetros	k_{0_i}	Ea_i/R_{univ}
$k_1(\text{m}^3.\text{kgcat}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$4,280 \times 10^3$	$-1,2660 \times 10^4$
$k_2(\text{m}^3.\text{kgcat}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$7,010 \times 10^4$	$-1,5031 \times 10^4$
$k_3(\text{m}^3.\text{kgcat}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$2,590 \times 10^1$	$-1,0794 \times 10^4$

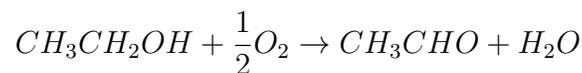
$$k_i = k_{0_i} \exp\left(\frac{Ea_i}{R_{univ} \times T}\right), \quad T = [K] \quad (\text{A.77})$$

A.3 Reação de Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído

O catalisador de óxido de Fe-Mo utilizado no processo de obtenção do acetaldeído, via oxidação do etanol, opera dentro de uma faixa de temperatura inferior a 300 °C, com rendimento em acetaldeído superior a 95 % e conversão total dos reagentes, apresentando níveis muito superiores aos processos em que o acetaldeído é obtido atualmente.

MACIEL FILHO (1985) utilizou um modelo do tipo TEMKIN (1979) para a adsorção e reação química na superfície do catalisador e as equações das taxas para os compostos que participam dessas reações na interpretação dos dados cinéticos que foram coletados obedecendo aos critérios de um modelo de reator *plug flow* (PFR), operando de modo integral e praticamente isotérmico, permitindo ajuste pelo método dos mínimos quadrados. No método Temkin as etapas não precisam estar em equilíbrio químico, mas em regime permanente, e utiliza-se o conceito de rotas.

A reação global para a oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo é dada por:



Utilizando-se o ar como fonte de oxigênio e considerando-se a seguinte composição:

- Oxigênio (O_2) \rightarrow 21%
- Nitrogênio (N_2) \rightarrow 79%

A conversão com relação ao etanol (reagente limitante) é:

$$X = \frac{n_{ET,0} - n_{ET}}{n_{ET,0}} \quad (\text{A.78})$$

Os fluxos molares dos componentes da reação em um ponto do reator onde a conversão de etanol é X são calculados por:

$$F_{N_2} = 0,79F_{AR,0} \quad (\text{A.79})$$

$$F_{O_2} = 0,21F_{AR,0} - \left(\frac{F_{ET,0}}{2} X \right) \quad (\text{A.80})$$

$$F_{H_2O} = F_{ET,0} X \quad (\text{A.81})$$

$$F_{ET} = F_{ET,0} - F_{ET,0} X \quad (\text{A.82})$$

$$F_{AC} = F_{ET,0} X \quad (\text{A.83})$$

Portanto:

$$\sum_{i=1}^5 F_i = F_{ET,0} + F_{AR,0} + \frac{F_{ET,0}}{2} X \quad (\text{A.84})$$

Definindo-se:

$$R = \frac{F_{AR,0}}{F_{ET,0}} \quad (\text{A.85})$$

Obtém-se:

$$\sum_{i=1}^5 F_i = 1 + R + 0,5X \quad (\text{A.86})$$

Utilizando as relações:

$$y_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (\text{A.87})$$

$$P_i = y_i P \quad (\text{A.88})$$

Obtém-se:

$$P_{N_2} = \frac{0,79RP}{R + 1 + 0,5X} \quad (\text{A.89})$$

$$P_{O_2} = \frac{(0,21R - 0,5X)P}{R + 1 + 0,5X} \quad (\text{A.90})$$

$$P_{H_2O} = \frac{XP}{R + 1 + 0,5X} \quad (\text{A.91})$$

$$P_{ET} = \frac{(1 - X)P}{R + 1 + 0,5X} \quad (\text{A.92})$$

$$P_{AC} = \frac{XP}{R + 1 + 0,5X} \quad (\text{A.93})$$

A equação da taxa obtida por MACIEL FILHO (1985) é dada por:

$$r_w = \frac{(R + 1)2k_1k_2P_{O_2}P_{ET}}{k_3k_1P_{ET}P_{AC} + k_1P_{ET} + 2k_2P_{O_2} + k_3k_4P_{AC}P_{H_2O}} \quad (\text{A.94})$$

Onde:

P	Pressão do reator	atm
P_{AC}	Pressão parcial do acetaldeído	atm
P_{CO_2}	Pressão parcial do gás carbônico	atm
P_{ET}	Pressão parcial do etanol	atm
P_{H_2O}	Pressão parcial da água	atm
P_{N_2}	Pressão parcial do nitrogênio	atm
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio	atm
R	Relação molar na alimentação de ar/etanol	

r_w	Taxa de reação por unidade de massa de catalisador para a reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo, (Nl.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)
X	Conversão do etanol

Com relação aos parâmetros cinéticos da lei de Arrhenius da equação A.94, fatores de frequência e energias de ativação, estes são apresentados na Tabela A.3 a seguir, conforme os ajustes obtidos por DOMINGUES (1992):

Tabela A.3 — Parâmetros Cinéticos da Taxa de Reação Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído

Parâmetros	k_{0i}	Ea_i
k_1 (Nl.min ⁻¹ .gcat ⁻¹ .atm ⁻¹)	$1,702 \times 10^7$	-8734
k_2 (Nl.min ⁻¹ .gcat ⁻¹ .atm ⁻¹)	$1,061 \times 10^9$	-11641
k_3 (atm ⁻¹)	$6,099 \times 10^{-5}$	-5080
k_4 (Nl.min ⁻¹ .gcat ⁻¹ .atm ⁻¹)	$1,796 \times 10^{12}$	-12567

$$k_i = k_{0i} \exp\left(\frac{Ea_i}{1,987 \times T}\right), \quad T = [K] \quad (\text{A.95})$$

Os resultados obtidos na simulação em estado estacionário para a taxa de reação desenvolvida por KONDO e NAKASHIO (1978) e WOHLFAHRT e EMIG (1980) são apresentadas no Capítulo 3, enquanto que os resultados obtidos para as taxas de reação de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V₂O₅ desenvolvida por WESTERINK e WESTERTERP (1988) e de oxidação de etanol a acetaldeído desenvolvido por MACIEL FILHO (1985) são apresentados no Apêndice B.

Apêndice B

Simulação Estacionária para diferentes Modelos Cinéticos

Neste apêndice é estudado o comportamento estacionário do reator catalítico de leito fixo monotubular para as reações de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V_2O_5 e de oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxido de Ferro-Molibdênio, através dos modelos cinéticos desenvolvidos por WESTERINK e WESTERTERP (1988) e MACIEL FILHO (1985), respectivamente. As equações para as taxas de reação foram apresentadas no Apêndice A. Este estudo visa avaliar o comportamento do reator frente a utilização de diferentes taxas cinéticas para diferentes configurações de refrigeração, com o objetivo de se atingir um alto desempenho do reator, mostrando ainda sua compatibilidade com outras reações industriais, o que tornam os procedimentos e a metodologia desenvolvidos de uso geral.

B.1 Modelos Matemáticos

A seguir são apresentadas as equações dos modelos matemáticos de reatores catalíticos de leito fixo desenvolvidos para as reações de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V_2O_5 e de oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxido de Ferro-Molibdênio. Da mesma forma que no Capítulo 3, os modelos pseudo-homogêneos desenvolvidos se baseiam nos trabalhos de JUTAN *et al.* (1977); MACIEL FILHO (1989); VASCO DE TOLEDO (1999) e MORAIS (2004), os quais incorporam as capacidades térmicas do fluido e do sólido, $(\rho C_p)_g$ e $(\rho C_p)_s$ respectivamente, em seu equacionamento, considerando assim de forma implícita a presença do sólido.

As equações adimensionalizadas dos modelos do reator catalítico de leito fixo monotubular utilizando as equações das taxas de reação desenvolvidas por WESTERINK e WESTERTERP (1988) e MACIEL FILHO (1985) são:

Oxidação Parcial do Benzeno a Anidrido Maleico:

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \frac{\mathcal{D}_{ef}}{R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial X_i}{\partial r} \right) - \frac{u_s}{L} \frac{\partial X_i}{\partial z} + \frac{v_0 \rho_B}{\varepsilon F_{B,0}} r_i, \quad i = 1, \dots, 3 \quad (\text{B.1})$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{C_m R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) - \frac{\varepsilon \rho_g C_{p_g} u_s}{C_m L} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{\rho_B}{C_m} \sum_{i=1}^3 -\Delta H_{R_i} r_i, \quad i = 1, \dots, 3 \quad (\text{B.2})$$

onde: $C_m = \varepsilon(\rho C_p)_g + (1 - \varepsilon)(\rho C_p)_p$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{G}{\rho_g L} \left(\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G^2 L}{\rho_g d_p g c} f^* \right) \quad (\text{B.3})$$

onde:

$$f^* = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \frac{150(1 - \varepsilon)}{\left(\frac{d_p G}{\mu_g} \right)} + 1,75$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial(\rho_g u_s)}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.4})$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} = -\frac{u_r}{L} \frac{\partial T_r}{\partial z} + \frac{4U}{d_t \rho_r C_{p_r}} (T_w - T_r) \quad (\text{B.5})$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração contra-corrente):

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} = \frac{u_r}{L} \frac{\partial T_r}{\partial z} + \frac{4U}{d_t \rho_r C_{p_r}} (T_w - T_r) \quad (\text{B.6})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 : \quad \frac{\partial X}{\partial r} = \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (\text{B.7})$$

$$r = 1 : \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial r} = Bi_h(T_r - T_w) \quad (\text{para todo } z) \quad (\text{B.8})$$

$$z = 0 : \quad X = 0, \quad T_g = \frac{T_{g0}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_0}{P_{ref}}, \quad T_r = \frac{T_{r0}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (\text{B.9})$$

onde:

Bi_h	Número de Biot térmico
Cp_g	Calor específico do gás reagente, (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Cp_p	Calor específico da partícula de catalisador, (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Cp_r	Calor específico do fluido refrigerante, (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
\mathcal{D}_{ef}	Difusividade efetiva radial, (m ² .h ⁻¹)
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador, (m)
d_t	Diâmetro interno do tubo do reator, (m)
f^*	Fator de atrito da equação de Ergun (FROMENT e BISCHOFF, 1990)
$F_{B,0}$	Vazão molar inicial de benzeno, (kmol.h ⁻¹)
G	Velocidade mássica do gás reagente, (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
gc	Constante de conversão de unidades, (kcal.kg _{cat} ⁻¹ .K ⁻¹)
L	Comprimento do reator, (m)
P	Pressão do reator, (atm)
P_0	Pressão na entrada do reator, (atm)
P_{ref}	Pressão de referência, (atm)
r	Comprimento radial do reator adimensionalizado (r'/R_t)
r_i	Taxa de reação por unidade de massa de catalisador em cada uma das etapas da reação, (kmol.kg _{cat} ⁻¹ .s ⁻¹)
R_t	Raio interno do tubo, (m)
T_g	Temperatura de gás reagente, (K)
T_{g0}	Temperatura de alimentação do gás reagente, (K)
T_r	Temperatura do fluido refrigerante, (K)
T_{r0}	Temperatura de alimentação do fluido refrigerante, (K)

T_{ref}	Temperatura de referência, (K)
T_w	Temperatura da parede do tubo, (K)
U	Coefficiente global de transferência de calor, ($\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
u_r	Velocidade superficial do fluido refrigerante, (m.h^{-1})
u_s	Velocidade superficial do gás reagente, (m.h^{-1})
v_0	Vazão volumétrica inicial do gás reagente, ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)
X_i	Conversão em cada etapa de reação da oxidação parcial do benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V_2O_5 em relação a quantidade de benzeno alimentado
z	Comprimento axial do reator adimensionalizado (z'/L)
ΔH_R	Entalpia de reação, (kcal.kmol^{-1})
ε	Porosidade
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial, ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente, ($\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
ρ_B	Massa específica aparente do leito, ($\text{kg}_{\text{cat}}.\text{m}^{-3}$)
ρ_g	Massa específica do gás reagente, (kg.m^{-3})
ρ_p	Massa específica da partícula de catalisador, (kg.m^{-3})
ρ_r	Massa específica do fluido refrigerante, (kg.m^{-3})

B.2 Simulação em Estado Estacionário

Seguindo o mesmo procedimento utilizado nas simulações realizadas no Capítulo 3 para a reação de oxidação parcial de benzeno a anidrido maleico sobre catalisador de V_2O_5 , que utiliza o modelo cinético desenvolvido por KONDO e NAKASHIO (1978) e WOHLFAHRT e EMIG (1980), as simulações em regime estacionário para as demais taxas de reação visam o estudo da sensibilidade do reator frente a utilização de diferentes configurações de refrigeração e também da influência que o fluido refrigerante exerce sobre o comportamento do reator.

Oxidação Parcial do Benzeno a Anidrido Maleico:

Pela observação das Figuras B.1 a B.17, em regime estacionário, apresentadas a seguir, este sistema apresenta as mesmas características qualitativas obtidas para a taxa de reação do Capítulo 3 (modelo cinético desenvolvido por KONDO e NAKASHIO (1978) e WOHLFAHRT e EMIG (1980)), portanto as mesmas conclusões são válidas para esta situação, é importante ressaltar que neste modelo cinético não ocorre a formação da benzoquinona como subproduto.

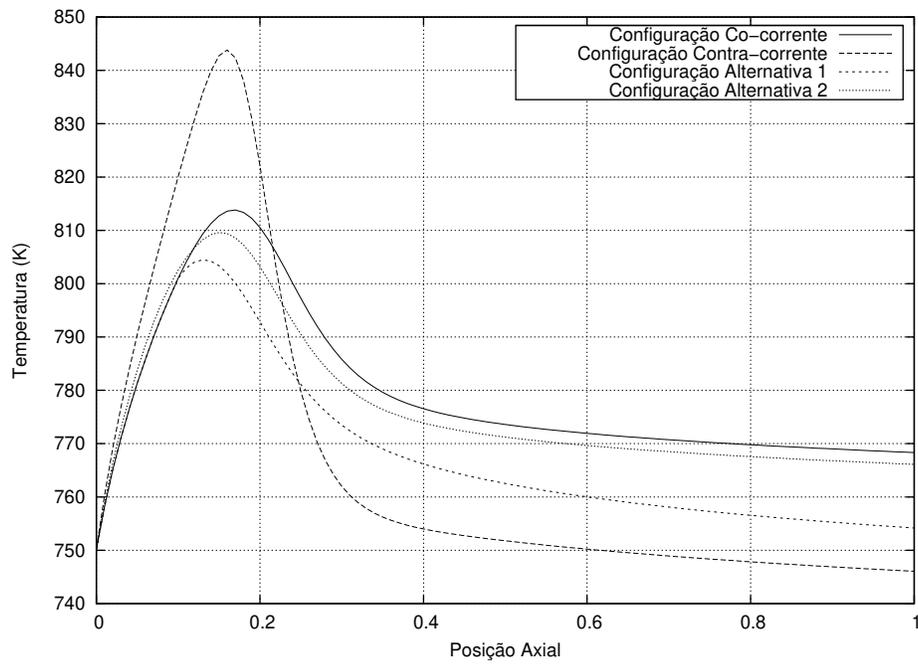


Figura B.1 — Perfil Axial da Temperatura Média Radial.

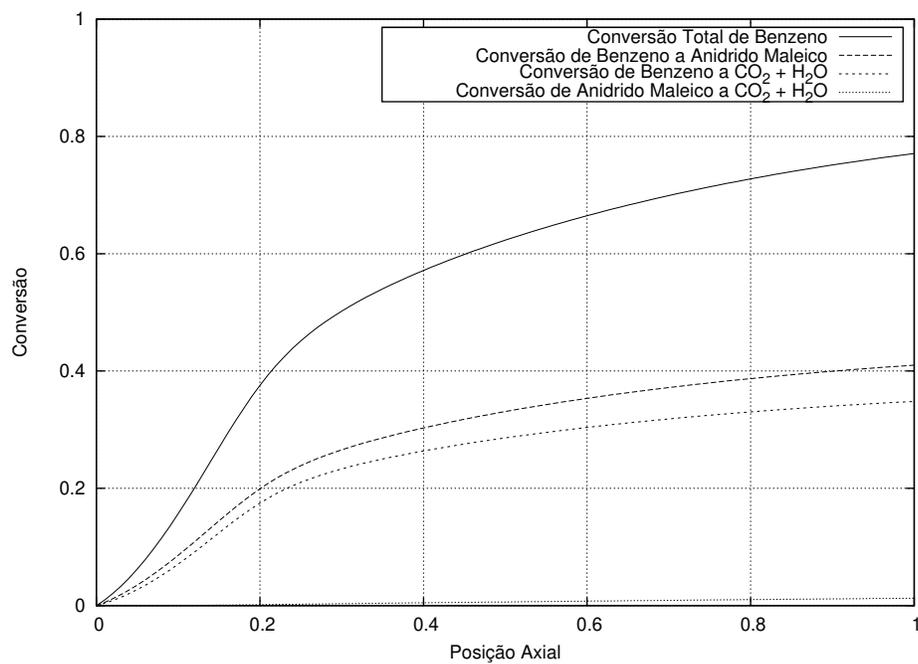


Figura B.2 — Perfil Axial das Conversões (Configuração Co-corrente).

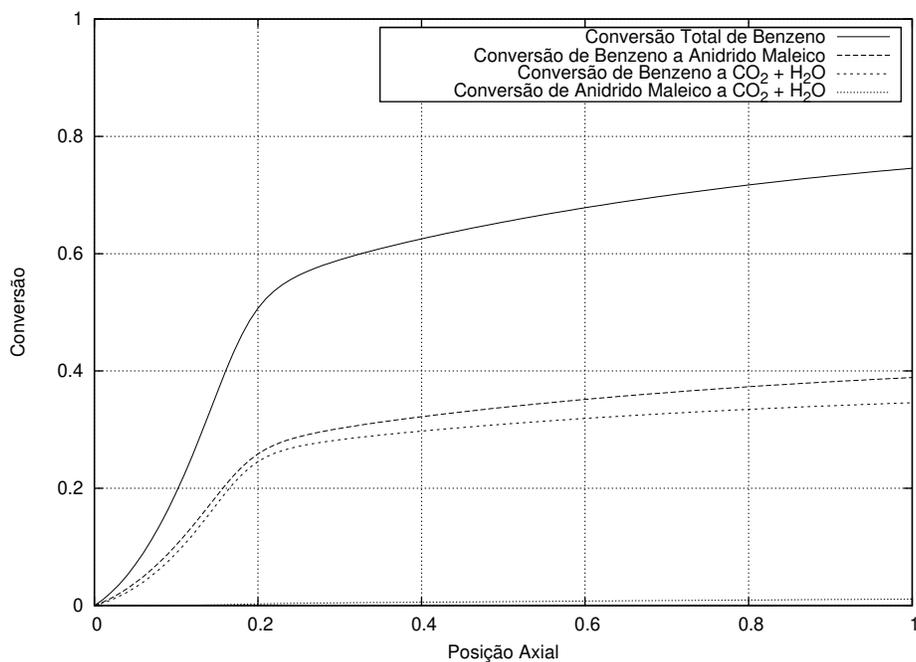


Figura B.3 — Perfil Axial das Conversões (Configuração Contra-corrente).

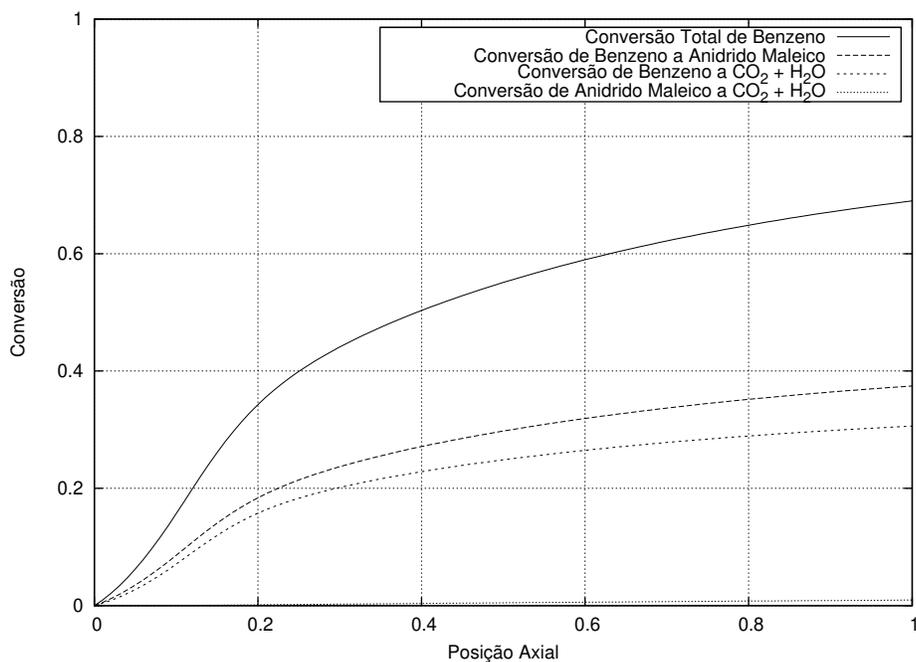


Figura B.4 — Perfil Axial das Conversões (Configuração Alternativa 1).

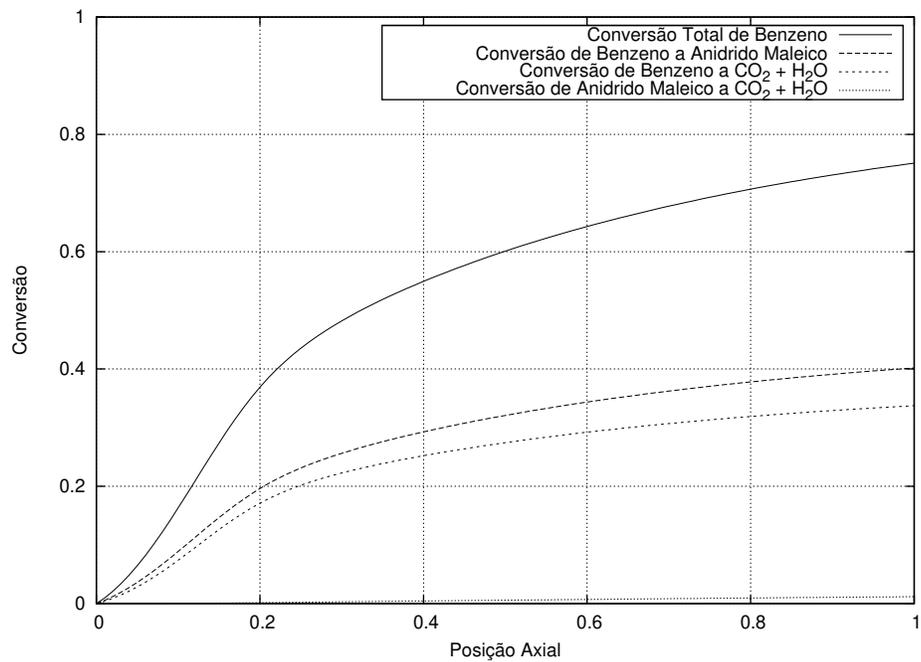


Figura B.5 — Perfil Axial das Conversões (Configuração Alternativa 2).

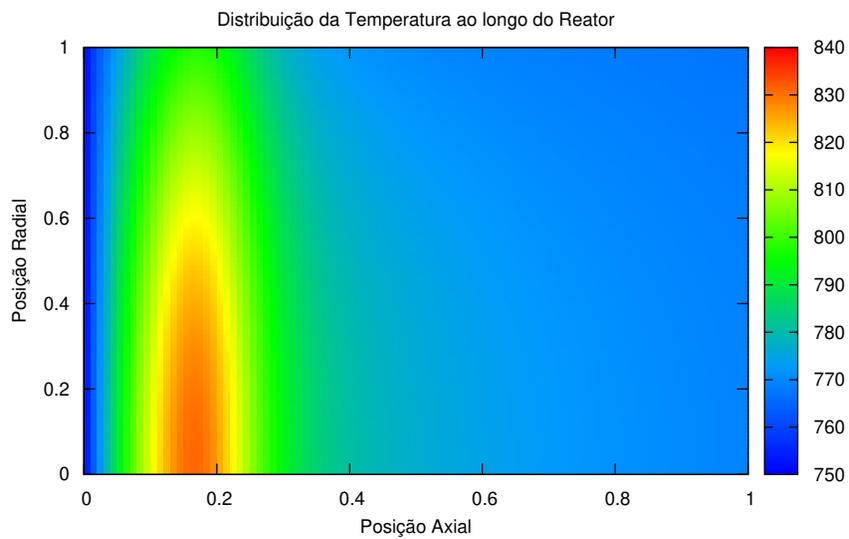


Figura B.6 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Co-corrente).

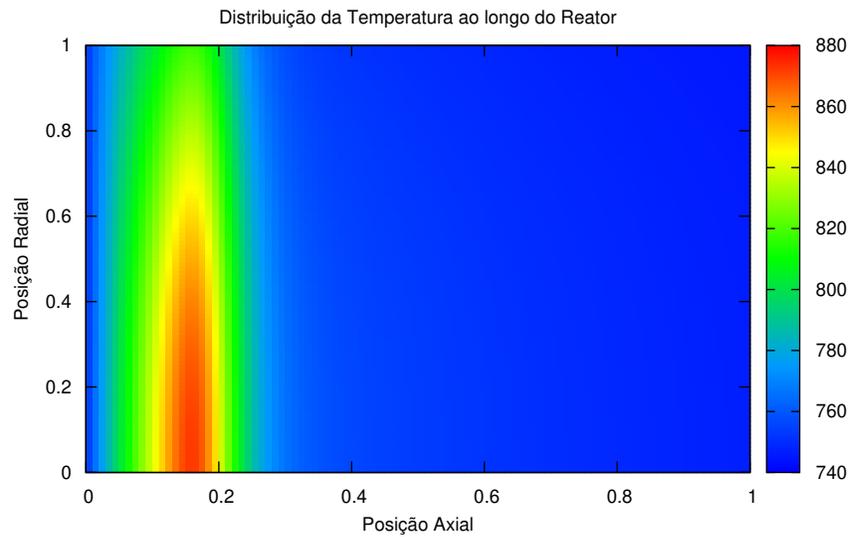


Figura B.7 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Contra-corrente).

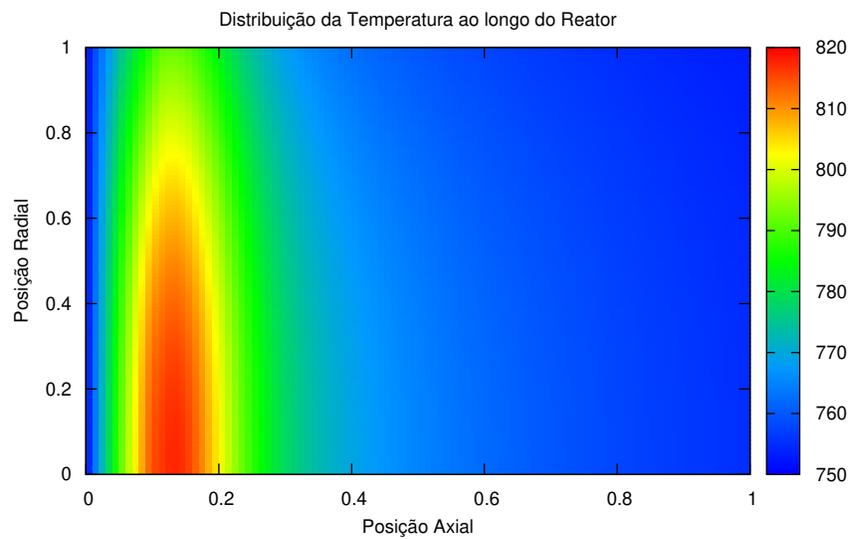


Figura B.8 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 1).

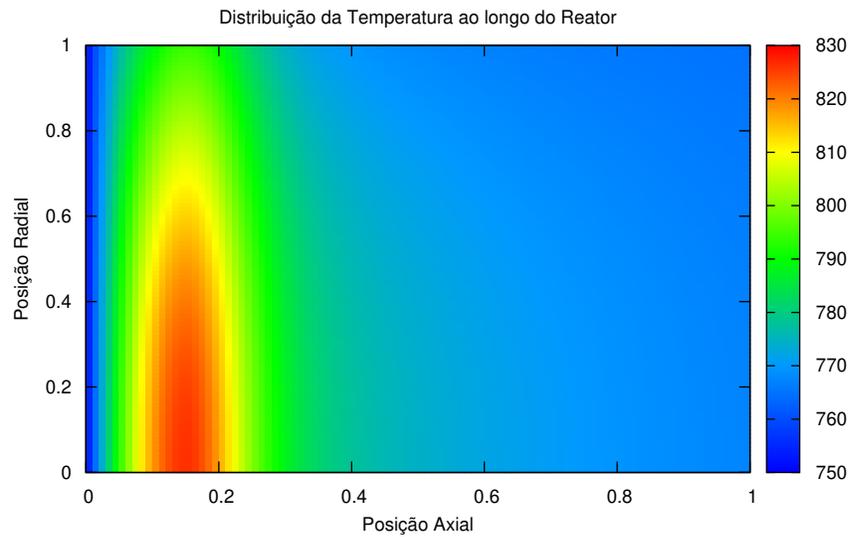


Figura B.9 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 2).

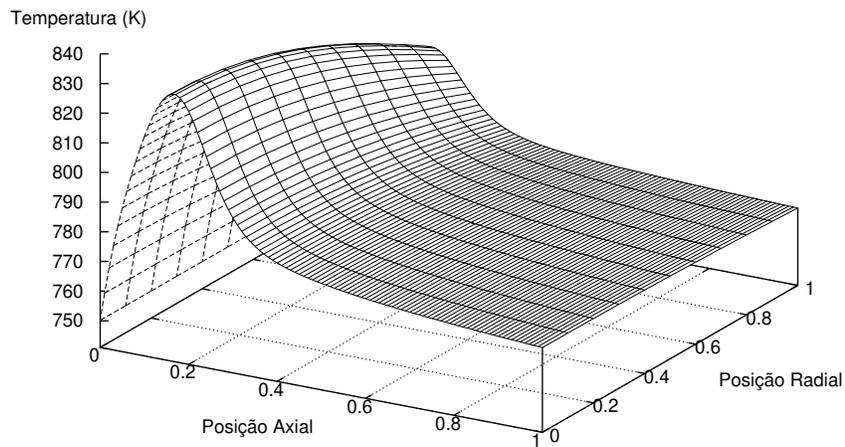


Figura B.10 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).

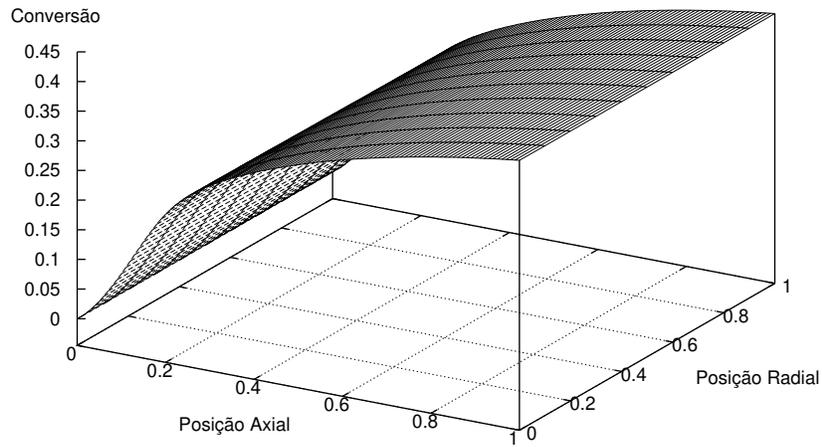


Figura B.11 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).

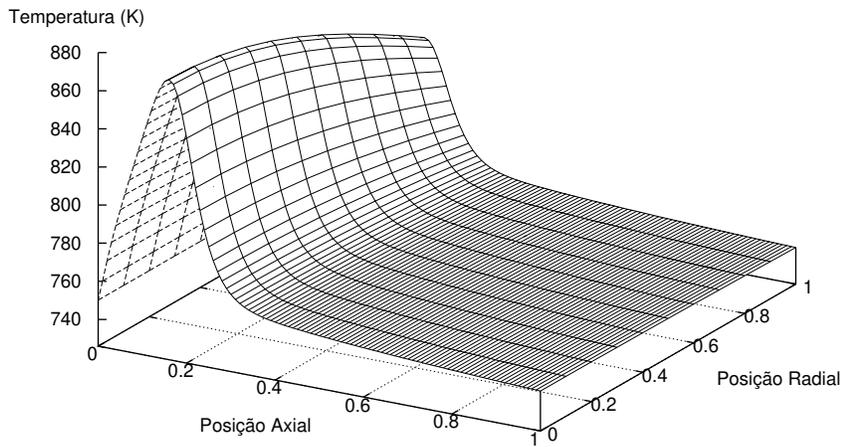


Figura B.12 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).

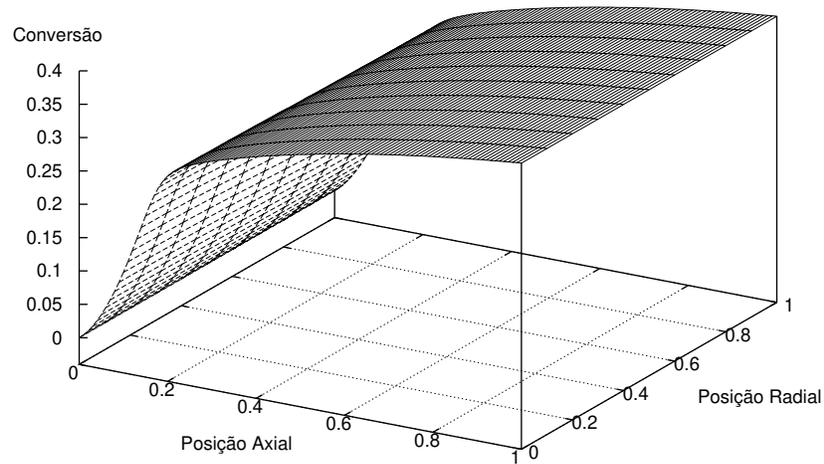


Figura B.13 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).

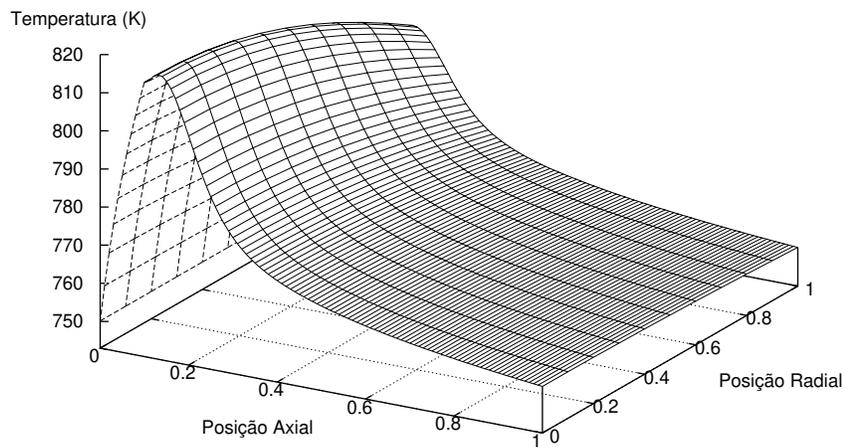


Figura B.14 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).

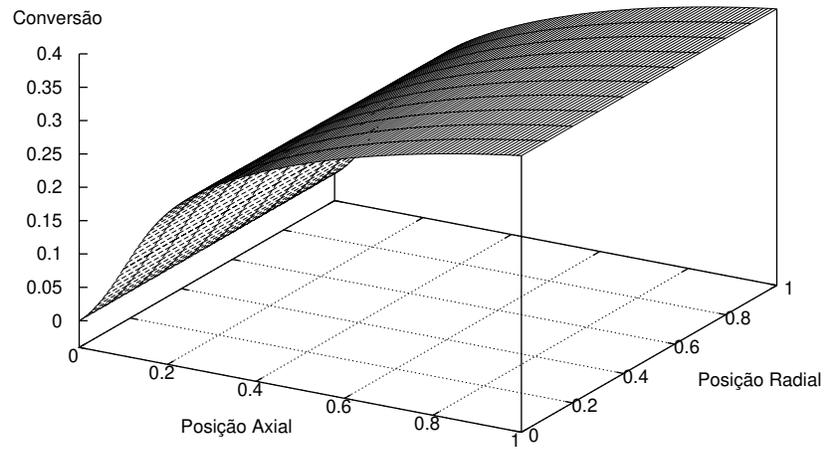


Figura B.15 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).

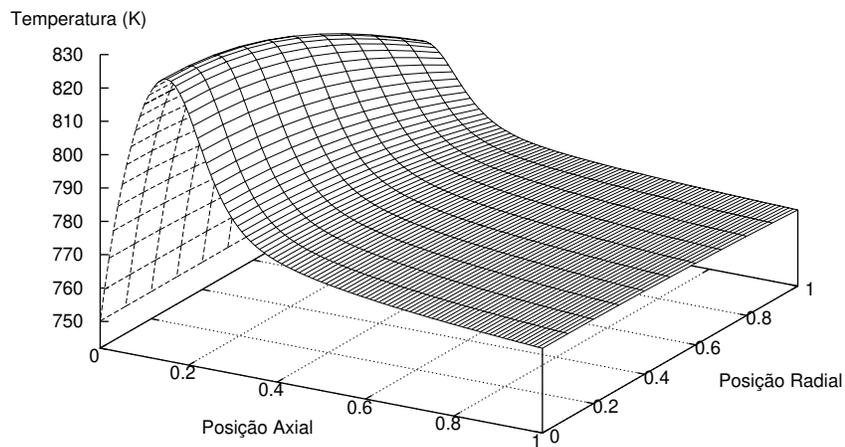


Figura B.16 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).

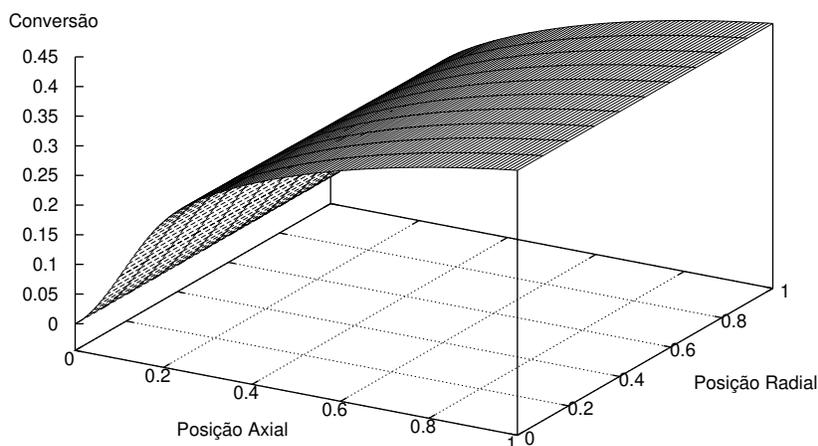


Figura B.17 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).

Oxidação do Etanol a Acetaldeído:

A seguir é apresentada a simulação estacionária do reator catalítico de leito fixo monotubular para o modelo cinético desenvolvido por MACIEL FILHO (1985), como no caso anterior, os resultados mostram características qualitativas semelhantes (Figuras B.18 a B.31). Nesta reação não ocorre a formação de subprodutos, somente acetaldeído e água, conforme apresentado no Apêndice A. Além disso, esta reação se desenvolve a uma temperatura bem mais baixa do que a do caso anterior, porém as mesmas conclusões são válidas para este sistema, confirmando mais uma vez que os procedimentos e a metodologia desenvolvidos são de uso geral.

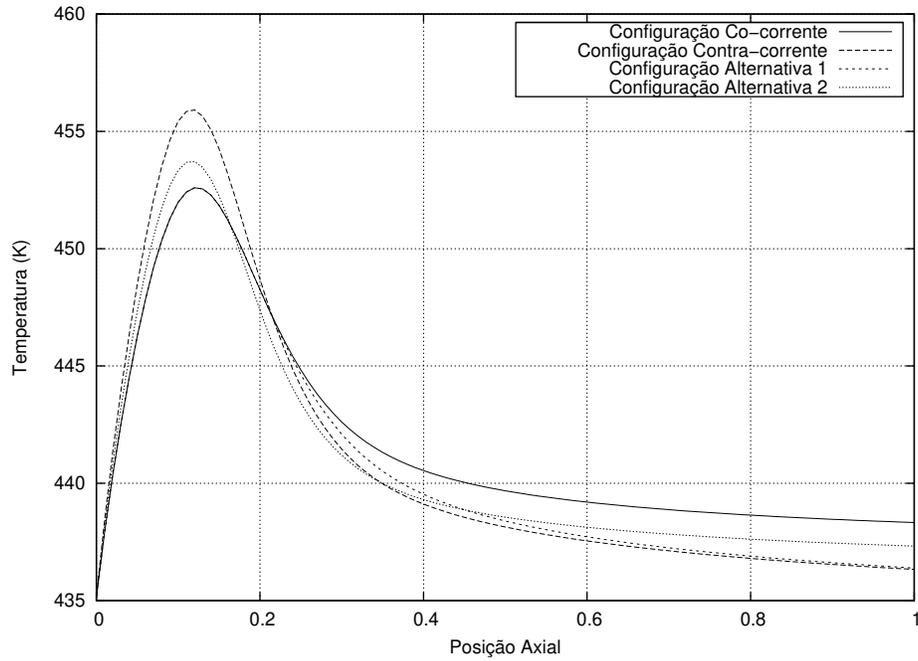


Figura B.18 — Perfil Axial da Temperatura Média Radial.

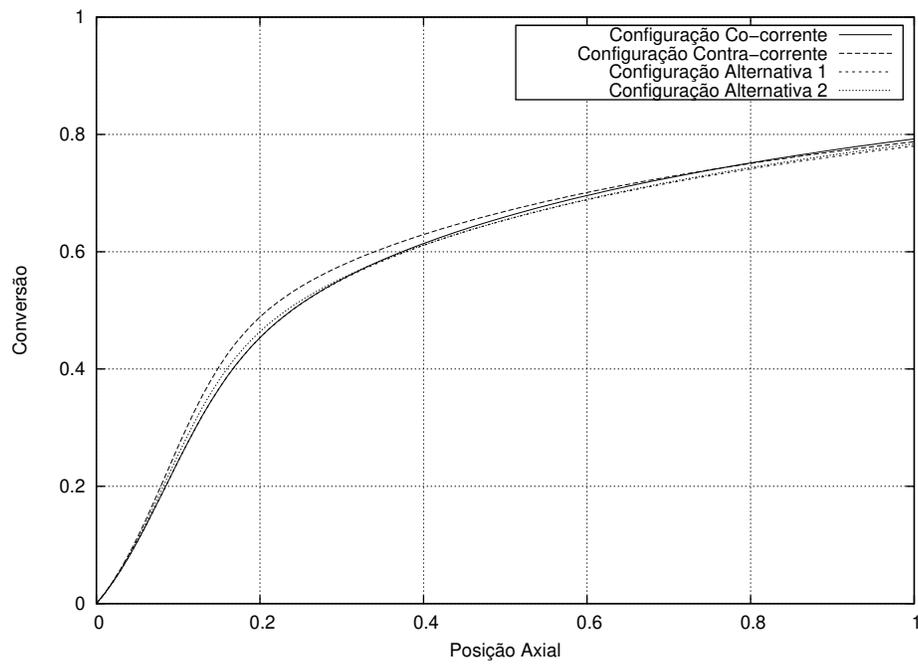


Figura B.19 — Perfil Axial das Conversões.

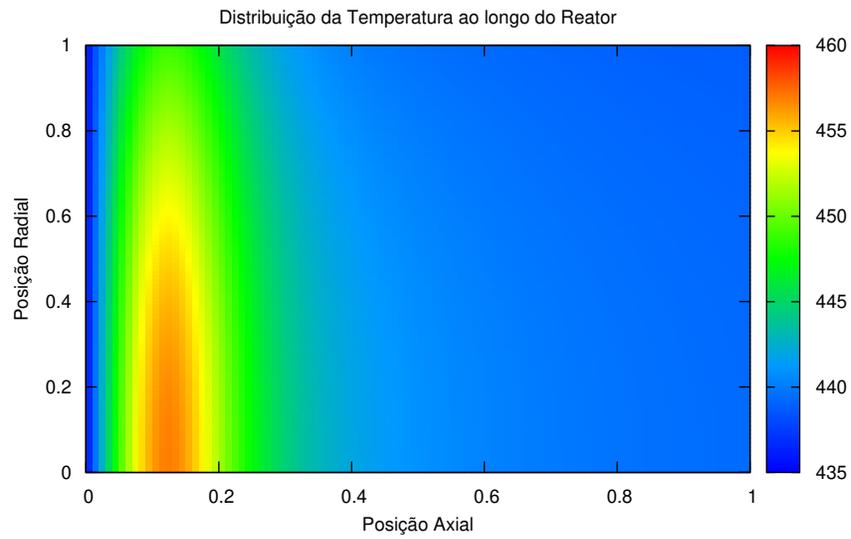


Figura B.20 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Co-corrente).

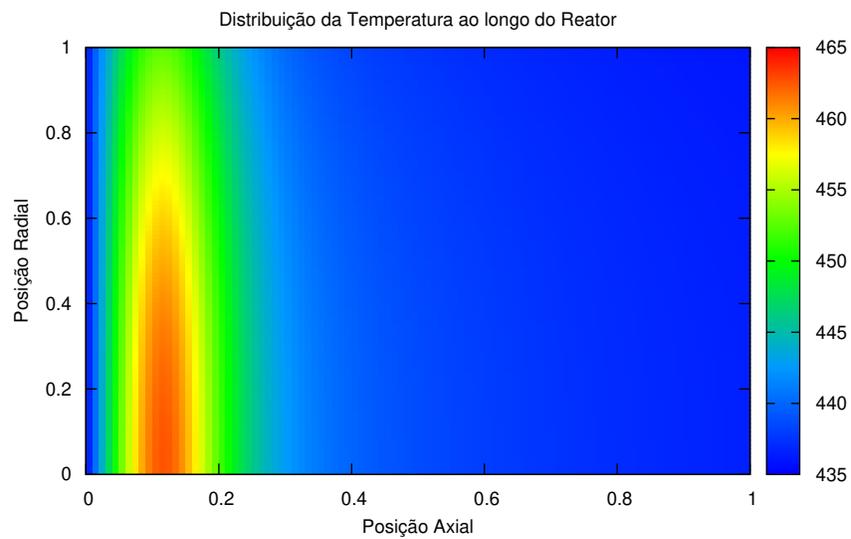


Figura B.21 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Contra-corrente).

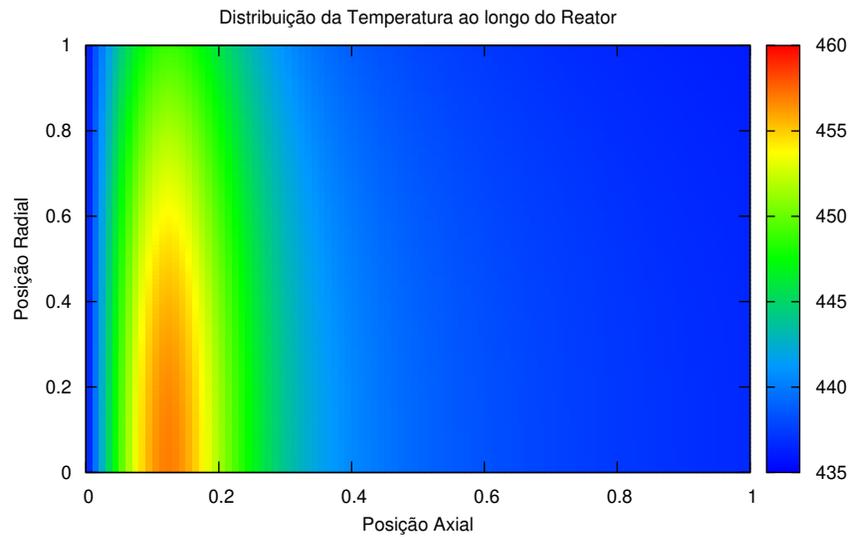


Figura B.22 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 1).

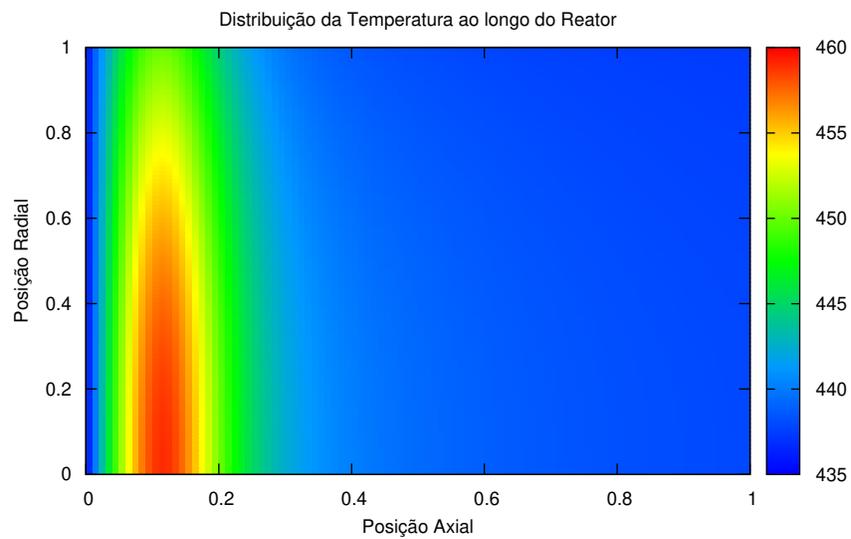


Figura B.23 — Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 2).

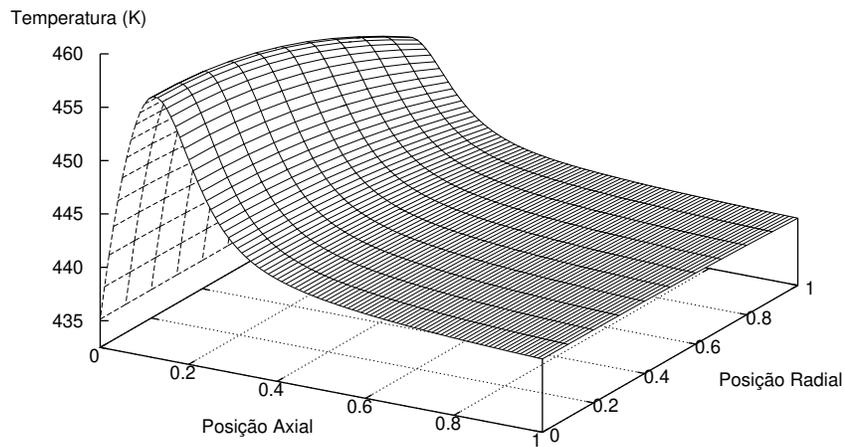


Figura B.24 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).

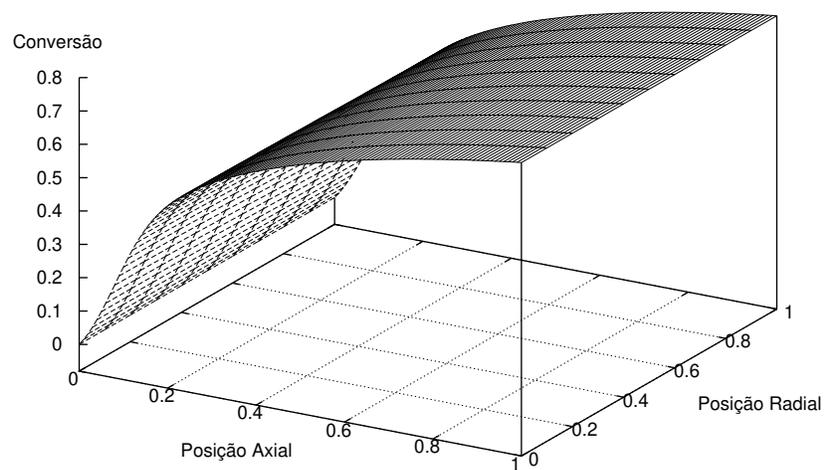


Figura B.25 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).

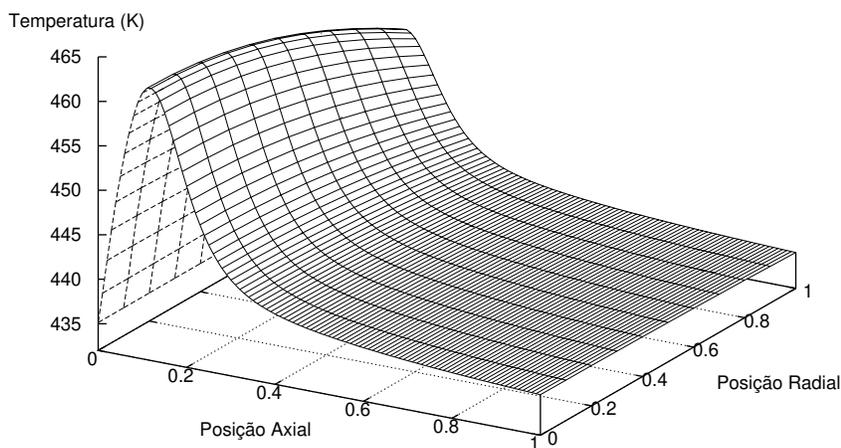


Figura B.26 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).

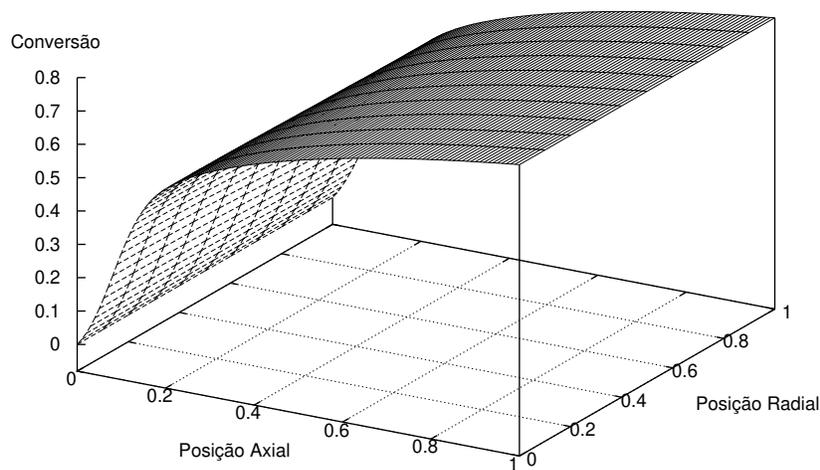


Figura B.27 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).

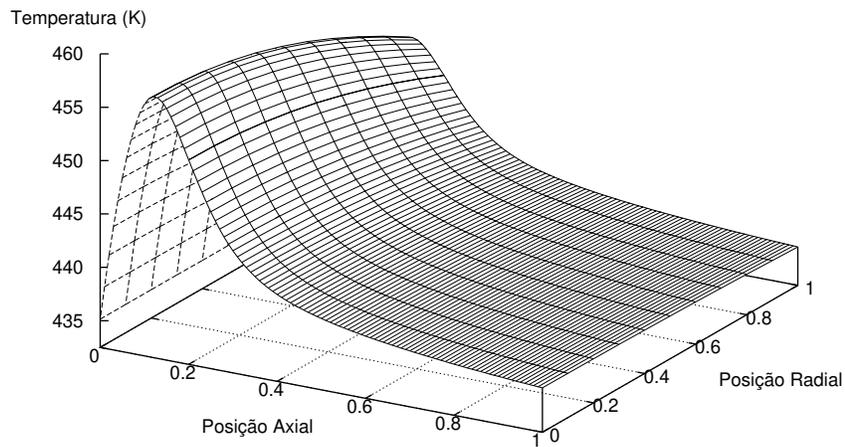


Figura B.28 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).

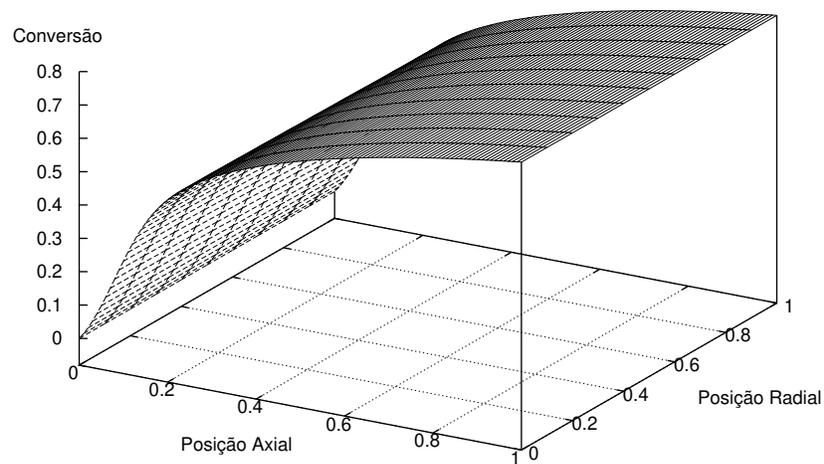


Figura B.29 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).

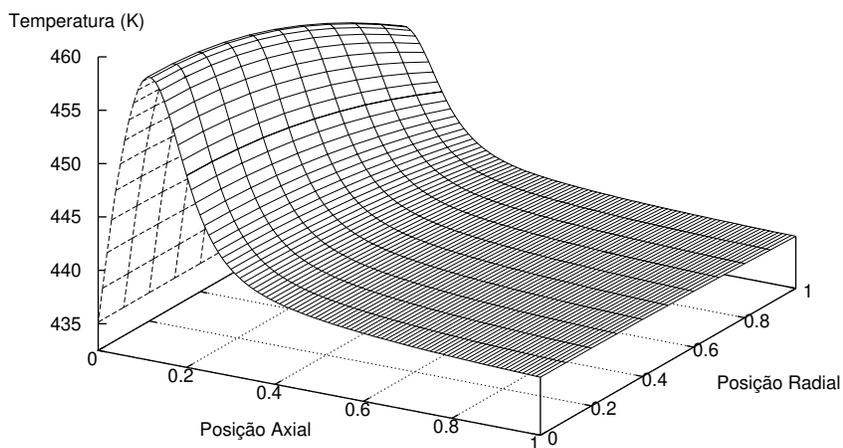


Figura B.30 — Distribuição espacial da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).

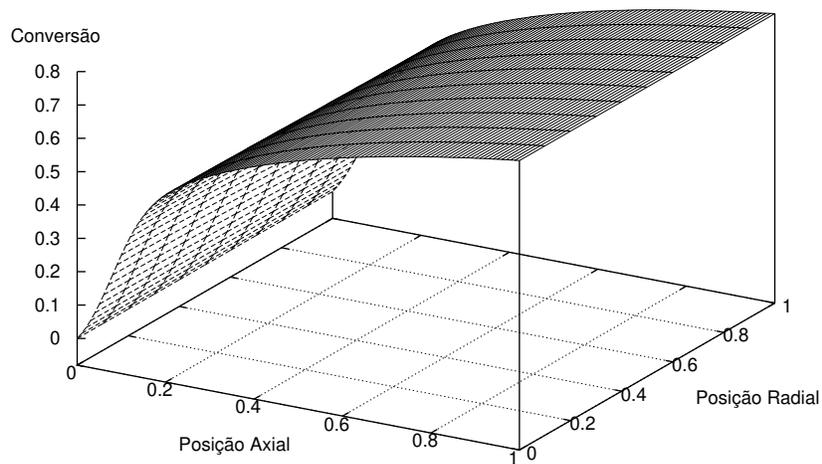


Figura B.31 — Distribuição espacial da Conversão de Benzeno a Anidrido Maleico ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).

Apêndice C

Método da Colocação Ortogonal

A seguir apresenta-se o desenvolvimento matemático da aplicação do método da colocação ortogonal para um modelo genérico de um reator catalítico de leito fixo monotubular seguindo o procedimento apresentado por VILLADSEN e MICHELSEN (1978) para os casos de regime estacionário e dinâmico.

C.1 Modelo Dinâmico Pseudo-Homogêneo Genérico para um Reator Catalítico de Leito Fixo Monotubular

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \alpha_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X}{\partial r} \right] + \beta_1 \frac{\partial X}{\partial z} + \gamma_1 r_w \quad (\text{C.1})$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \beta_2 \frac{\partial T}{\partial z} + \gamma_2 r_w \quad (\text{C.2})$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \beta_3 \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \gamma_3 f^* \right] \quad (\text{C.3})$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (\text{C.4})$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante:

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \beta_4 \frac{\partial T_R}{\partial z} + \gamma_4 (T(1, z, t) - T_R) \quad (\text{C.5})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (\text{C.6})$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = B_{ih}(T_R - T_{(1,z,t)}) \quad (\text{para todo } z) \quad (\text{C.7})$$

$$z = 0 : \quad X = 0, \quad T = \frac{T_{g0}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_0}{P_{ref}}, \quad T_r = \frac{T_{r0}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (\text{C.8})$$

Onde $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ são os parâmetros do modelo dinâmico e as demais variáveis e parâmetros seguem a nomenclatura já citada no Capítulo 3.

Fazendo a seguinte mudança de variável, para evitar problemas de indeterminação no centro do reator:

$$u = r^2 \quad (\text{C.9})$$

Realizando as alterações equações do modelo ficam:

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 4\alpha_1 \left[\frac{\partial X}{\partial u} + u \frac{\partial^2 X}{\partial u^2} \right] + \beta_1 \frac{\partial X}{\partial z} + \gamma_1 r_w \quad (\text{C.10})$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 4\alpha_2 \left[\frac{\partial T}{\partial u} + u \frac{\partial^2 T}{\partial u^2} \right] + \beta_2 \frac{\partial T}{\partial z} + \gamma_2 r_w \quad (\text{C.11})$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \beta_3 \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \gamma_3 f^* \right] \quad (\text{C.12})$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (\text{C.13})$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante:

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \beta_4 \frac{\partial T_R}{\partial z} + \gamma_4 (T(1, z, t) - T_R) \quad (\text{C.14})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$u = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial u} = \frac{\partial T}{\partial u} = \text{finito} \quad (\text{simetria}) \quad (\text{C.15})$$

$$u = 1 \quad \frac{\partial X}{\partial u} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial u} = \frac{B_{ih}}{2} (T_R - T_{(1,z,t)}) \quad (\text{para todo } z) \quad (\text{C.16})$$

$$z = 0 : \quad X = 0, \quad T = \frac{T_{g0}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_0}{P_{ref}}, \quad T_r = \frac{T_{r0}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } u) \quad (\text{C.17})$$

C.1.1 Colocação Ortogonal Dupla

A seguir é apresentado a discretização simultânea das coordenadas radial e axial do modelo dinâmico do reator, através da aplicação da colocação ortogonal dupla. Com a discretização, o sistema de equações diferenciais parciais (EDPs) se transforma então num sistema de equação diferenciais ordinárias (EDOs). O qual pode ser integrado para se obter os perfis das variáveis dependentes nos pontos de colocação radial e axial gerados pelo método da colocação. Portanto, as equações que descrevem o comportamento dinâmico do reator nos pontos de colocação ficam da seguinte forma:

- Balanço de Massa:

$$\frac{dX_{i,j}}{dt} = 4\alpha_1 \sum_{k=1}^{ntr} [AR_{i,k} + u_i BR_{i,k}] X_{k,j} + \beta_1 \sum_{k=0}^{nz} AZ_{j,k} X_{i,k} + \gamma_1 r_w(X_{i,j}, T_{i,j}) \quad (\text{C.18})$$

$$X_{ntr,j} = \frac{-\sum_{k=1}^{nr} AR_{ntr,k} X_{k,j}}{AR_{ntr,ntr}} \quad (\text{C.19})$$

$$X_{i,0} = 0 \quad (\text{C.20})$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{dT_{i,j}}{dt} = 4\alpha_2 \sum_{k=1}^{ntr} [AR_{i,k} + u_i BR_{i,k}] T_{k,j} + \beta_2 \sum_{k=0}^{nz} AZ_{j,k} T_{i,k} + \gamma_2 R_W(X_{i,j}, T_{i,j}) \quad (C.21)$$

$$T_{ntr,j} = \frac{0.5B_{ih}T_R - \sum_{k=1}^{nr} AR_{ntr,k}T_{k,j}}{AR_{ntr,ntr} + 0.5B_{ih}} \quad (C.22)$$

$$T_{i,0} = \frac{T_{g0}}{T_{ref}} \quad (C.23)$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{dP_j}{dt} = \beta_3 \left[\sum_{k=0}^{nz} AZ_{j,k} P_k + \gamma_3 f^* \right] \quad (C.24)$$

$$P_0 = \frac{P_o}{P_{ref}} \quad (C.25)$$

- Equação da Continuidade:

$$(\rho_g V_g)_j = (\rho_g V_g)_{j-1} = G \quad (C.26)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante:

$$\frac{dT_{Rj}}{dt} = \beta_4 \sum_{k=0}^{nz} AZ_{j,k} T_{Rk} + \gamma_4 (T(1, z, t) - T_{Rj}) \quad (C.27)$$

$$T_{R0} = \frac{T_{ro}}{T_{ref}} \quad (C.28)$$

Onde:

$i = 1, \dots, nr$

$j = 1, \dots, nz$

nr

Número internos de pontos de colocação na direção radial

ntr

Número total de pontos (internos + parede) de colocação na direção radial

nz	Número internos de pontos de colocação na direção axial
i	Índice do ponto de colocação na variável radial
j	Índice do ponto de colocação na variável axial
AR, AZ	Matrizes para a derivada primeira do método da colocação ortogonal para direção radial e axial, respectivamente
BR, BZ	Matrizes para a derivada segunda do método da colocação ortogonal para direção radial e axial, respectivamente

O sistema de EDOs resultante pode ser então integrado com relação ao tempo utilizando os *softwares* de domínio público LSODAR ou DASSL, para se obter o comportamento dinâmico do reator.

C.2 Modelo Estacionário Pseudo-Homogêneo Genérico para um Reator Catalítico de Leito Fixo Monotubular:

Com relação ao regime estacionário, o modelo do reator tem a seguinte forma:

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X}{\partial z} = \alpha est_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X}{\partial r} \right] + \beta est_1 r_w \quad (C.29)$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \alpha est_2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \beta est_2 r_w \quad (C.30)$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \gamma est f^* \quad (C.31)$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (C.32)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante:

$$\frac{\partial T_R}{\partial z} = \beta est_4 (T(1, z, t) - T_R) \quad (C.33)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (\text{C.34})$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = B_{ih}(T_R - T_{(1,z,t)}) \quad (\text{para todo } z) \quad (\text{C.35})$$

$$z = 0 : \quad X = 0, \quad T = \frac{T_{g0}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_0}{P_{ref}}, \quad T_r = \frac{T_{r0}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (\text{C.36})$$

Onde αest_i , βest_i , γest_i são os parâmetros do modelo estacionário e as demais variáveis e parâmetros seguem a nomenclatura já citada no Capítulo 3.

Fazendo novamente a mudança de variável, para evitar problemas de indeterminação no centro do reator:

$$u = r^2 \quad (\text{C.37})$$

Substituindo no modelo, tem-se:

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X}{\partial z} = 4\alpha est_1 \left[\frac{\partial X}{\partial u} + u \frac{\partial^2 X}{\partial u^2} \right] + \beta est_1 r_w \quad (\text{C.38})$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 4\alpha est_2 \left[\frac{\partial T}{\partial u} + u \frac{\partial^2 T}{\partial u^2} \right] + \beta est_2 r_w \quad (\text{C.39})$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \gamma est f^* \quad (\text{C.40})$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (\text{C.41})$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante:

$$\frac{\partial T_R}{\partial z} = \beta est_4 (T(1, z, t) - T_R) \quad (\text{C.42})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$u = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial u} = \frac{\partial T}{\partial u} = \text{finito} \quad (\text{simetria}) \quad (\text{C.43})$$

$$u = 1 \quad \frac{\partial X}{\partial u} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial u} = \frac{B_{ih}}{2}(T_R - T_{(1,z,t)}) \quad (\text{para todo } z) \quad (\text{C.44})$$

$$z = 0 : \quad X = 0, \quad T = \frac{T_{g0}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_0}{P_{ref}}, \quad T_r = \frac{T_{r0}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } u) \quad (\text{C.45})$$

C.2.1 Colocação Ortogonal Simples

Aplicando-se o método da colocação ortogonal simples, e discretizando a coordenada radial do reator, o sistema de EDPs se transforma num sistema de EDOs. Integrando o sistema obtém-se os perfis estacionários das variáveis dependentes nos pontos de colocação radial gerados pelo método da colocação ao longo do comprimento axial. Portanto, o sistema de EDOs que descreve o comportamento estacionário do reator nos pontos de colocação radial pode ser escrito da seguinte forma:

- Balanço de Massa:

$$\frac{dX_i}{dz} = 4\alpha est_1 \sum_{k=1}^{ntr} [AR_{i,k} + u_i BR_{i,k}] X_k + \beta est_1 r_w(X_i, T_i) \quad (\text{C.46})$$

$$X_{ntr} = \frac{-\sum_{k=1}^{nr} AR_{ntr,k} X_k}{AR_{ntr,ntr}} \quad (\text{C.47})$$

$$X_0 = 0 \quad (\text{C.48})$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 4\alpha est_2 \left[\frac{\partial T}{\partial u} + u \frac{\partial^2 T}{\partial u^2} \right] + \beta est_2 r_w \quad (\text{C.49})$$

$$T_{ntr} = \frac{0.5B_{ih}T_R - \sum_{k=1}^{nr} AR_{ntr,k}T_k}{AR_{ntr,ntr} + 0.5B_{ih}} \quad (C.50)$$

$$T_0 = \frac{T_{g0}}{T_{ref}} \quad (C.51)$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \gamma est f^* \quad (C.52)$$

$$P_0 = \frac{P_o}{P_{ref}} \quad (C.53)$$

- Equação da Continuidade:

$$(\rho_g V_g)_j = (\rho_g V_g)_{j-1} = G \quad (C.54)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante:

$$\frac{\partial T_R}{\partial z} = \beta est_4 (T(1, z, t) - T_R) \quad (C.55)$$

$$T_{R0} = \frac{T_{ro}}{T_{ref}} \quad (C.56)$$

Os índices e símbolos seguem a mesma nomenclatura apresentada anteriormente.

Da mesma forma que para o modelo dinâmico, o sistema de EDOs resultante pode ser então integrado utilizando os *softwares* de domínio público LSODAR ou DASSL, para se obter o comportamento estacionário do reator.

Apêndice D

Propriedades Operacionais e de Projeto do Reator

É muito comum na literatura não considerar a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de calor e massa ao longo do comprimento do reator, a qual pode levar à diferenças significantes nas predições do comportamento estacionário e dinâmico do reator (MACIEL FILHO, 1989). As fontes da literatura para obter as correlações dos coeficientes de transferência de calor e massa, as propriedades das substâncias puras e de mistura, dos catalisadores e do fluido refrigerante foram obtidas de MACIEL FILHO (1985); FROMENT e BISCHOFF (1990); REID *et al.* (1987); DOMINGUES (1992); TRESMONDI (1995); AZEREDO (1996) e VASCO DE TOLEDO (1999).

D.1 Reator Catalítico de Leito Fixo Monotubular

D.1.1 Propriedade Radial Média para uma determinada Posição Axial

Para uma grandeza qualquer, por exemplo, T definida e contínua numa superfície S , pode-se fazer um cálculo da temperatura média, T_{med} , em S pela integração (DOMINGUES, 1992):

$$T_{med} = \frac{1}{S} \int_0^S T ds \quad (D.1)$$

Para uma superfície circular e $T = T(r)$, ou seja, a grandeza T é só função do raio, têm-se:

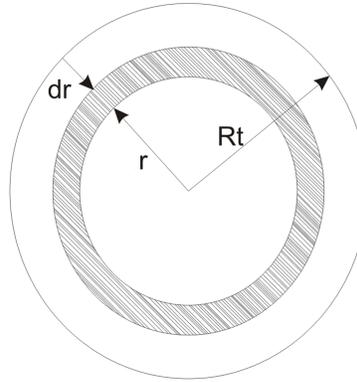


Figura D.1 — Seção Transversal do Reator.

Seção Transversal:

$$S = \pi R_t^2 \quad (\text{D.2})$$

Elemento de Área:

$$dS = 2\pi r dr \quad (\text{D.3})$$

$$T_{med} = \frac{1}{\pi R_t^2} \int_0^{R_t} T 2\pi r dr \quad (\text{D.4})$$

Usando uma variável adimensional para o raio, $x = r/R_t$, resulta:

$$T_{med} = \frac{1}{R_t^2} \int_0^1 T 2(xR_t) d(xR_t) \quad (\text{D.5})$$

Finalmente:

$$T_{med} = \int_0^1 T d(x^2) \quad (\text{D.6})$$

Na aplicação do método da colocação ortogonal trabalhou-se com o sistema de equações diferenciais adimensionalizadas, e empregou-se uma variável radial adimensionalizada quadrática, definida por:

$$u = x^2 = \frac{r^2}{R_t^2} \quad (\text{D.7})$$

Com isso, o cálculo da grandeza média T_{med} fica:

$$T_{med} = \int_0^1 T du \quad (D.8)$$

A qual pode ser determinada utilizando os programas de quadratura apresentados por VILLADSEN e MICHELSEN (1978). Portanto, qualquer variável radial média para uma determinada posição axial do reator catalítico de leito fixo pode ser calculado por:

$$[\]_{med} = \int_0^1 [\] du \quad (D.9)$$

Onde [] representa uma variável qualquer.

D.1.2 Peso Molecular da Mistura

O peso molecular da mistura é dado por REID *et al.* (1987):

$$PM_g = \sum_{i=1}^n y_{med,i} PM_i \quad (D.10)$$

Onde:

PM_g Peso molecular radial médio do gás reagente, (kg.kmol⁻¹)

PM_i Peso molecular da substância i , (kg.kmol⁻¹)

$y_{med,i}$ Fração molar radial média da substância i

D.1.3 Viscosidade da Mistura

Para o cálculo da viscosidade de mistura utilizou-se o método interpolativo de Wilke (REID *et al.*, 1987):

$$\mu_g = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (D.11)$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} (PM_j PM_i)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{PM_i}{PM_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (D.12)$$

$$\phi_{ji} = \phi_{ij} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \left(\frac{PM_i}{PM_j} \right) \quad (D.13)$$

$$\mu_i = f(T) \quad (\text{D.14})$$

Onde:

PM_i	Peso molecular da substância i , (kg.kmol ⁻¹)
PM_j	Peso molecular da substância j , (kg.kmol ⁻¹)
y_i	Fração molar da substância i
y_j	Fração molar da substância j
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente, (kg.m ⁻¹ .h ⁻¹)
μ_i	Viscosidade dinâmica da substância i , (kg.m ⁻¹ .h ⁻¹)
μ_j	Viscosidade dinâmica da substância j , (kg.m ⁻¹ .h ⁻¹)

D.1.4 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 (REID *et al.*, 1987):

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{n}}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (\text{D.15})$$

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} (PM_j PM_i)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{PM_i}{PM_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (\text{D.16})$$

$$A_{ji} = A_{ij} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \left(\frac{PM_i}{PM_j} \right) \quad (\text{D.17})$$

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

Onde:

PM_i	Peso molecular da substância i , (kg.kmol ⁻¹)
PM_j	Peso molecular da substância j , (kg.kmol ⁻¹)
y_i	Fração molar da substância i
y_j	Fração molar da substância j
λ_g	Condutividade térmica do gás reagente, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)

λ_i	Condutividade térmica da substância i , ($\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
μ_i	Viscosidade dinâmica da substância i , ($\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
μ_j	Viscosidade dinâmica da substância j , ($\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

D.1.5 Calor Específico da Mistura

O calor específico molar da mistura é dado por REID *et al.* (1987):

$$Cp_g = \sum_{i=1}^n y_i Cp_i \quad (\text{D.19})$$

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

Onde:

Cp_g Calor específico molar do gás reagente, ($\text{kcal.kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

Cp_i Calor específico molar da substância i , ($\text{kcal.kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

y_i Fração molar da substância i

D.1.6 Entalpia de Reação

A entalpia de reação padrão é dada por REID *et al.* (1987):

$$\Delta H_R^{298.15K} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{form,i} \quad (\text{D.21})$$

A correção de ΔH_R com a temperatura é feita através dos calores específicos molares, de acordo com:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^{298.15K} + \sum_{i=1}^5 \nu_i \int_{298.15K}^T Cp_i dT \quad (\text{D.22})$$

O gás tendo sido considerado ideal, a entalpia de reação não varia com a pressão.

Onde:

Cp_i	Calor específico molar da substância i , (kcal.kmol ⁻¹ K ⁻¹)
ΔH_R	Entalpia de reação, (kcal.kmol ⁻¹)
$\Delta H_R^{298.15K}$	Entalpia de reação padrão a 298 K, (kcal.kmol ⁻¹)
$\Delta H_{form,i}$	Entalpia de formação da espécie i , (kcal.kmol ⁻¹)
ν_i	Coefficiente estequiométrico da substância i , (kcal.kmol ⁻¹ K ⁻¹)

D.1.7 Densidade da Mistura

Utilizando a hipótese de gás ideal (REID *et al.*, 1987):

$$P_{med}V_g = n_{tot}R_{un}T_{med} = \frac{m_{tot}}{PM_g}R_{un}T_{med} \quad (D.23)$$

Portanto:

$$\rho_g = \frac{m_{tot}}{V_g} = \frac{P_{med}PM_g}{R_{un}T_{med}} \quad (D.24)$$

Onde:

m_{tot}	Massa total do gás reagente, (kg)
n_{tot}	Número total de moles do gás reagente, (kmol)
PM_g	Peso molecular médio do gás reagente, (kg.kmol ⁻¹)
P_{med}	Pressão radial média total do gás reagente, (atm)
R_{un}	Constante universal dos gases, (atm.m ³ .kmol ⁻¹ .K ⁻¹)
T_{med}	Temperatura radial média do gás reagente, (K)
V_g	Volume de gás, (m ³)
ρ_g	Massa específica do gás reagente, (kg.m ⁻³)

D.1.8 Difusividade Efetiva Radial

Nos processos catalíticos, há fatores que dificultam a análise da transferência de massa em termos de difusividade efetiva. FROMENT e BISCHOFF (1990) recomendam que o valor do número de Peclet mássico radial, Pe_{MR} , esteja entre 8 e 10. Fixou-se o valor 9 e usou-se a correlação com a relação de dp/dt como segue:

$$Pe_{MR} = 9.0 \left[1 + 19.4 \left(\frac{d_p}{d_t} \right)^2 \right] \quad (D.25)$$

como:

$$Pe_{MR} = \frac{Gd_p}{\rho_g \mathcal{D}_{ef}} \quad (D.26)$$

assim:

$$\mathcal{D}_{ef} = \frac{Gd_p}{\rho_g 9.0 \left[1 + 19.4 \left(\frac{d_p}{d_t} \right)^2 \right]} \quad (D.27)$$

Onde:

\mathcal{D}_{ef}	Difusividade efetiva radial, (m ² .h ⁻¹)
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador, (m)
d_t	Diâmetro interno do tubo do reator, (m)
G	Velocidade mássica do gás reagente, (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
Pe_{MR}	Número de Peclet mássico radial
ρ_g	Massa específica do gás reagente, (kg.m ⁻³)

D.1.9 Condutividade Efetiva Radial

A transferência de energia no leito fixo de partículas de catalisadores não é um processo trivial porque envolve muitos mecanismos além de uma estrutura geométrica complexa. Portanto, é conveniente usar a condutividade térmica efetiva, λ_{ef} , que engloba todas as contribuições para o transporte de energia exceto convecção por *plug-flow*.

FROMENT e BISCHOFF (1990) propuseram o uso de duas contribuições, estática e dinâmica, para o cálculo da condutividade térmica efetiva radial da seguinte forma:

$$\lambda_{ef} = \lambda_{ef}^{est} + \lambda_{ef}^{din} \quad (D.28)$$

A contribuição estática resulta de mecanismos de transporte de calor por irradiação e condução. Mecanismos estes que ocorrem na ausência de fluxo.

O termo estático é calculado da seguinte maneira:

$$\frac{\lambda_{ef}^{est}}{\lambda_g} = \varepsilon \left(1 + \beta \frac{d_p \alpha_{RV}}{\lambda_g} \right) + \frac{\beta (1 - \varepsilon)}{\frac{1}{\frac{\phi}{\lambda_g} + \frac{\alpha_{RS} d_p}{\lambda_g}} + \gamma \frac{\lambda_g}{\lambda_p}} \quad (D.29)$$

$$\alpha_{RV} = \frac{0.227 \times 10^{-3}}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \frac{1-e}{e}} \left(\frac{T + 273.15}{100} \right)^3 \quad (D.30)$$

$$\alpha_{RS} = 0.227 \times 10^{-3} \frac{e}{2 - e} \left(\frac{T + 273.15}{100} \right)^3 \quad (D.31)$$

$$\gamma = \frac{2}{3} \quad (D.32)$$

Onde:

d_p	Diâmetro da partícula de catalisador, (m)
e	Emissividade térmica do sólido
α_{RV}	Coefficiente de radiação entre vazios, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
α_{RS}	Coefficiente de radiação entre partículas, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
β	Coefficiente que depende da geometria da partícula e da densidade do leito, compreendido entre 0.9 e 1.0
ε	Porosidade
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)
$\lambda_{ef}^{est}, \lambda_{ef}^{din}$	Condutividade térmica efetiva radial estática e dinâmica, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)
λ_g, λ_p	Condutividade térmica do gás reagente e da partícula de catalisador, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)
ϕ	Depende da densidade do leito (FROMENT e BISCHOFF, 1990)

A contribuição dinâmica surge exclusivamente do transporte no fluido e é a manifestação de transporte energético que corresponde ao transporte de massa por mistura descrito pela difusividade efetiva radial. Quando a analogia entre transferência de massa e calor é completa, a relação abaixo pode ser escrita:

$$\lambda_{ef}^{din} = \lambda_g \psi Pr_g Re_g \quad (D.33)$$

$$\psi = \frac{0.14}{1 + 46 \left(\frac{d_p}{d_t} \right)^2} \quad (D.34)$$

$$Re_g = \frac{Gd_p}{\mu_g} \quad (D.35)$$

$$Pr_g = \frac{Cp_g\mu_g}{\lambda_g} \quad (D.36)$$

Onde:

Cp_g	Calor específico do gás reagente, (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador, (m)
d_t	Diâmetro interno do tubo do reator, (m)
G	Velocidade mássica do gás reagente, (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
Pr_g	Número de Prandtl do gás reagente
Re_g	Número de Reynolds do gás reagente
λ_{ef}^{din}	Condutividade térmica efetiva radial dinâmica, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)
λ_g	Condutividade térmica do gás reagente, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente, (kg.m ⁻¹ .h ⁻¹)

D.1.10 Coeficiente de Convecção na Parede Interna

Com relação ao coeficiente de convecção interno fez-se uso das correlações utilizadas por DOMINGUES (1992):

Para $0.003 < \frac{d_p}{d_t} < 0.03$ com $H = \frac{d_p}{d_t}$:

$$\frac{\alpha_{w_{int}} d_t}{\lambda_g} = f^* d_t^{0.17} \left(\frac{d_t G}{\mu_g} \right)^{0.83} Pr_g \quad (D.37)$$

$$f^* = 0.116439 + 24.74203H - 1452.025H^2 + 24074H^3 - 0.00013H^{-1} \quad (D.38)$$

Para $\frac{d_p}{d_t} \geq 0.03$:

$$Nu_p = 0.03455Re_p + 5.80664 \quad (D.39)$$

$$Nu_p = \frac{\alpha_{w_{int}} d_p}{\lambda_g} \quad (D.40)$$

$$Re_p = \frac{d_p G}{\mu_g} \quad (D.41)$$

Onde:

Cp_g	Calor específico do gás reagente, (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador, (m)
d_t	Diâmetro interno do tubo do reator, (m)
G	Velocidade mássica do gás reagente, (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
$\alpha_{w_{int}}$	Coefficiente de filme na parede interna, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
λ_g	Condutividade térmica do gás reagente, (kg.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente, (kg.m ⁻¹ .h ⁻¹)

D.1.11 Temperatura de Parede

No cálculo do coeficiente de filme externo serão desprezados os efeitos das diferenças de viscosidades do fluido refrigerante entre a temperatura de parede e a temperatura do seio do fluido, com isso tem-se um cálculo direto da temperatura de parede. Sejam os fluxos de calor através da parede dos tubos do reator:

$$q_{int} = \frac{Q}{A_{int}} = -\lambda_{ef} \frac{dT}{dr} \quad (D.42)$$

$$q_{int} = \frac{Q}{A_{int}} = \alpha_{w_{int}}(T - T_w) \quad (D.43)$$

$$q_{ext} = \frac{Q}{A_{ext}} = \alpha_{w_{ext}}(T_w - T_R) \quad (D.44)$$

Assim,

$$\alpha_{w_{int}}(T - T_w)d_t = \alpha_{w_{ext}}(T_w - T_R)(d_t + 2e_t) \quad (D.45)$$

resultando:

$$T_w = \frac{\left[\frac{\alpha_{w_{int}} T + \alpha_{w_{ext}} T_R (d_t + 2e_t)}{d_t} \right]}{\left[\frac{\alpha_{w_{int}} + \alpha_{w_{ext}} (d_t + 2e_t)}{d_t} \right]} \quad (D.46)$$

Onde:

A_{ext}	Área de transferência de calor do lado do fluido refrigerante, (m ²)
A_{int}	Área de transferência de calor do lado do leito, (m ²)
d_t	Diâmetro interno do tubo do reator, (m)
e_t	Espessura da parede do tubo do reator, (m)
q_{int}, q_{ext}	Fluxo de calor interno e externo, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹)
Q	Taxa de transferência de calor, (kcal.h ⁻¹)
T_w	Temperatura na parede do tubo, (K)
$\alpha_{w_{ext}}$	Coefficiente de filme na parede externa, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
$\alpha_{w_{int}}$	Coefficiente de filme na parede interna, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)

D.1.12 Coeficiente Global de Transferência de Calor

O coeficiente global de transferência de calor (U) é definido por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{e_t}{\lambda_t} \frac{A_{int}}{A_{medl}} + \frac{1}{\alpha_{w_{ext}}} \frac{A_{int}}{A_{ext}} \quad (D.47)$$

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_{w_{int}}} + \frac{d_t}{8\lambda_{er}} \quad (D.48)$$

$$\alpha_{w_{ext}} = \frac{Nu_r \lambda_r}{dc_{eq}} \quad (D.49)$$

$$Nu_r = 0,036(Re_c)^{0,8}(Pr_r)^{0,33} \left(\frac{L}{dc_{eq}} \right) \quad (D.50)$$

$$Pr_r = \frac{Cp_r \mu_r}{\lambda_r} \quad (D.51)$$

$$Re_c = \frac{4\rho_r u_r dc_{eq}}{\pi [dc^2 - (d_t + 2e_t)^2] \mu_r} \quad (D.52)$$

$$A_{medl} = \frac{(A_{int} - A_{ext})}{\ln \left(\frac{A_{int}}{A_{ext}} \right)} \quad (D.53)$$

$$A_{ext} = \pi(d_t + 2e_t)L \quad (D.54)$$

$$A_{int} = \pi d_t L \quad (D.55)$$

Onde:

$\alpha_{w_{ext}}$	Coeficiente de filme na parede externa, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
$\alpha_{w_{int}}$	Coeficiente de filme na parede interna, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)
λ_r	Condutividade térmica do fluido refrigerante, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)
λ_t	Condutividade térmica do material do tubo, (kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹)
ρ_r	Massa específica do fluido refrigerante, (kg.m ⁻³)
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente, (kg.m ⁻¹ .h ⁻¹)
A_{ext}	Área de transferência de calor do lado do fluido refrigerante, (m ²)
A_{int}	Área de transferência de calor do lado do leito, (m ²)
A_{medl}	Área média logarítmica de transferência de calor
Cp_r	Calor específico do fluido refrigerante, (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
dc	Diâmetro da carcaça, (m)
dc_{eq}	Diâmetro equivalente da carcaça, (m)
d_t	Diâmetro interno do tubo do reator, (m)
e_t	Espessura do tubo do reator, (m)
L	Comprimento do reator, (m)
Nu_r	Número de Nusselt
Pr_r	Número de Prandtl
Re_c	Número de Reynolds do fluido refrigerante
U	Coeficiente global de transferência de calor, (kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹)
u_r	Velocidade do fluido refrigerante, (m.h ⁻¹)

D.2 Reator Catalítico de Leito Fixo Multitubular

Nesta seção são apresentadas as correlações para os coeficientes de transferência de calor e os fatores de atrito para o lado do casco e as propriedades físico-químicas do gás reagente utilizadas no cálculo do modelo interno aos tubos.

D.2.1 Correlações para o Coeficiente de Transferência de Calor

Os coeficientes de transferência de calor são divididos com relação ao escoamento do fluido refrigerante, sendo utilizadas correlações específicas para a região de fluxo cruzado ao feixe de tubos e para o fluxo paralelo (região da janela).

D.2.1.1 Coeficiente de Transferência de Calor para o Fluxo Cruzado

O coeficiente de transferência de calor para o fluxo cruzado em um feixe de tubos é dado por (GNIELINSKI e GADDIS, 1979):

Para $10^3 < Re_{ec} < 10^6$:

$$\left. \frac{h_{ec}^{tr} d}{\lambda_r} \right|_{bank} = f_A \left. \frac{h_{ec}^{tr} d}{\lambda_r} \right|_{row\ of\ tubes} \quad (D.56)$$

Para $0.7 < Pr_{ec} < 700$:

$$\left. \frac{h_{ec}^{tr} d}{\lambda_r} \right|_{row\ of\ tubes} = 0.3 + \sqrt{N_{C,lam}^2 + N_{C,turb}^2} \quad (D.57)$$

Onde:

$$N_{C,lam} = 0.664 \sqrt{Re_{ec}} (\sqrt{Pr_{ec}})^{\frac{1}{3}} \quad (D.58)$$

$$N_{C,turb} = \frac{0.037 Re_{ec} Pr_{ec}}{1 + 2.443 Re_{ec}^{-0.1} (Pr_{ec}^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (D.59)$$

$$f_A = 1 + \frac{0.7}{\Psi^{1.5}} \frac{\left(\frac{a}{b} - 3\right)}{\left(\frac{b}{a} + 0.7^2\right)} \quad (D.60)$$

com $\Psi = 1 - \frac{\pi}{4a}$ se $b > 1$ ou $\Psi = 1 - \frac{\pi}{4ab}$ se $b < 1$.

Onde a é a distância transversal relativa entre os tubos e b a distância longitudinal relativa entre os tubos.

Os números de Reynolds e Prandtl para o fluxo cruzado são dados por:

$$Re_{ec} = \frac{u_{max} d_t \rho_r}{\mu_r} \quad (D.61)$$

$$Pr_{ec} = \frac{C_p \mu_r}{\lambda_r} \quad (D.62)$$

D.2.1.2 Coeficiente de Transferência de Calor para a Região da Janela

O coeficiente de transferência de calor para a região da janela é dado por (WEISMAN, 1959):

Para $2.5 \times 10^4 < Re_{ep} < 10^6$:

$$\frac{h_{ec}^{tr} D_{HP}}{\lambda_c} = C Re_{ep}^{0.8} Pr_{ec}^{\frac{1}{3}} \quad (D.63)$$

Onde:

$$Re_{ep} = \frac{u_{ep} d_{el} \rho_r}{\mu_r} \quad (D.64)$$

Para o arranjo de tubos em forma de triângulo equilátero:

$$C = 0.026 \left(\frac{t}{d_t} \right) - 0.06, \quad \text{for } 1.1 < \frac{t_{up}}{d_t} < 1.5 \quad (D.65)$$

Para o arranjo quadrado:

$$C = 0.042 \left(\frac{t_{up}}{d_t} \right) - 0.024, \quad \text{for } 1.1 < \frac{t}{d_t} < 1.3 \quad (D.66)$$

Onde D_{HP} é diâmetro hidráulico e u_{ep} é velocidade do fluido refrigerante na região da janela.

D.2.2 Coeficientes de Atrito

Os coeficientes de atrito também são divididos de acordo com fluxo de escoamento do fluido refrigerante. São consideradas também correlações específicas para o fluxo do fluido refrigerante através dos orifícios existentes entre a chicana e os tubos.

D.2.2.1 Coeficientes de Atrito e Queda de Pressão para a Região da Janela

O fator de atrito e a queda de pressão na região da janela é dada por (SLIPCEVIC, 1978; PARKER e MOK, 1968):

$$f_{win} = 286Re_{ep}^{-0.845} + 2.2 \quad (D.67)$$

Com o número de Reynolds sendo calculado usando o diâmetro hidráulico e:

$$\Delta P_{win} = \frac{\rho_r}{2} f_{win} u_{ep}^2 \quad (D.68)$$

D.2.2.2 Coeficientes de Atrito e Queda de Pressão para o Fluxo Cruzado

A queda de pressão para o fluxo cruzado é dada por:

$$\Delta P_{ec} = f_{ec} NT \frac{\rho_r}{2} u_{ec}^2 \quad (D.69)$$

Onde NT é número de tubos no feixe e f_{ec} o coeficiente de atrito no escoamento cruzado. Os coeficientes de atrito para o fluxo laminar e turbulento para o fluxo cruzado através de um feixe de tubos são dados por GNIELINSKI e GADDIS (1979).

D.2.2.3 Fluxo através dos Orifícios das Chicanas

$$\Delta P_{po} = \frac{f_{po} \rho_r u_{po}}{2} \quad (D.70)$$

Com o coeficiente de atrito, f_{po} , dado por (ADAMSKA-RUTKOWSKA *et al.*, 1984):

$$f_{po} = 635.2 \left(1 + \frac{0.0426}{d_o} \right) Re_{po}^{-1} + 0.963(1 - f_r) \quad (D.71)$$

Para $Re_{po} < 2000$ com:

$$f_r = \frac{(d_o^2 - d_t^2)\pi}{(2\sqrt{3}t_{up}^2 - \pi d_t^2)} \quad (D.72)$$

e $f_{po} = 9.58Re_{po}^{-0.239}$ onde $Re_{po} > 2000$.

Re_{po} é o número de Reynolds baseado em $d = d_o - d_t$ e $u = u_{ep}$.

D.2.3 Correlações e Propriedades Físico-químicas da Mistura Reagente

As seguintes equações foram utilizadas para avaliar as propriedades físico-químicas do gás reagente:

D.2.3.1 Densidade do Gás Reagente

Uma vez que o processo considerado é realizado a baixa pressão, a lei do gás ideal pode ser aplicada, e a densidade do gás pode então ser usada na forma:

$$\rho_g = \frac{P PM_g}{R_{un} T_g} \quad (D.73)$$

Onde:

P	Pressão total, (atm)
PM_g	Peso molecular radial médio do gás reagente, (kg.kmol ⁻¹)
R_{un}	Constante universal dos gases, (atm.m ³ .kmol ⁻¹ .K ⁻¹)
T_g	Temperatura do gás reagente, (K)
λ_g	Massa específica do gás reagente, (kg.m ⁻³)

D.2.3.2 Viscosidade do Gás Reagente

Para as condições sobre as quais é esperado que o reator seja operado, a viscosidade do gás reagente pode ser calculado por (REID *et al.*, 1987):

$$\mu_g = \frac{26.69(P M_g T_g)^{\frac{1}{2}}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (D.74)$$

Onde:

σ	Diâmetro equivalente da esfera, (°A)
Ω_v	Integral de colisão
PM_g	Peso molecular radial médio do gás reagente, (kg.kmol ⁻¹)
T_g	Temperatura do gás reagente, (K)
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente, (kg.m ⁻¹ .h ⁻¹)

A integral de colisão é uma função fortemente relacionada com a temperatura e pode ser calculada usando a equação de Neufeld (REID *et al.*, 1987):

$$\Omega_v = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(D T^*)} + \frac{E}{\exp(F T^*)} \quad (\text{D.75})$$

Onde $T^* = \frac{k T_g}{\varepsilon}$, k e ε são constantes características do gás. Para o caso do Ar, os valores numéricos são (REID *et al.*, 1987):

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

D.2.3.3 Condutividade Térmica do Gás Reagente

A equação modificada de Eucken pode ser usada (REID *et al.*, 1987):

$$\lambda_g = \left(3.52 + 1.32 \frac{Cp_{gp}}{\gamma} \right) \frac{\mu_g}{PM_g} \quad (\text{D.76})$$

com:

$$\lambda_g = \frac{Cp_{gp}}{Cp_{gv}} \quad (\text{D.77})$$

Onde:

Cp_{gp}	Capacidade térmica a pressão constante, (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Cp_{gv}	Capacidade térmica a volume constante, (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
PM_g	Peso molecular radial médio do gás reagente, (kg.kmol ⁻¹)
T_g	Temperatura do gás reagente, (K)
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente, (kg.m ⁻¹ .h ⁻¹)

D.2.3.4 Capacidade Térmica do Gás Reagente

As mudanças da capacidade térmica do gás reagente a pressão constante (C_p) para os diferentes estados do reator pode ser avaliada através do polinômio (REID *et al.*, 1987):

$$Cp_g = CPVAPA + (CPVAPB)T_g + (CPVAPC)T_g^2 + (CPVAPD)T_g^3 \quad (\text{D.78})$$

Para o oxigênio:

$$\begin{aligned} CPVAPA &= 6.713 & CPVAPB &= 0.879 \times 10^{-6} \\ CPVAPC &= 4.170 \times 10^{-6} & CPVAPD &= -2.544 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

Para o nitrogênio:

$$\begin{aligned} CPVAPA &= 7.440 & CPVAPB &= 0.324 \times 10^{-2} \\ CPVAPC &= 6.400 \times 10^{-6} & CPVAPD &= -2.790 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

D.2.3.5 Difusividade Mássica do Gás Reagente

A difusividade mássica (D_{AB}) do componente **B** em **A** pode ser calculada pela equação de Chapman-Enskog (BIRD *et al.*, 2004) derivada da teoria cinética:

$$D_{AB} = \frac{0.0018583 \left(T_g^3 \left(\frac{1}{PM_A} + \frac{1}{PM_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}}}{P \sigma_{AB} \Omega_{AB}} \quad (D.79)$$

Com $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$ e $\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{\frac{1}{2}}$

Onde Ω_{AB} é função de $\frac{T_g}{\varepsilon_{AB}}$ e da temperatura do gás, sendo ajustado pelo polinômio de Chebyshev de quarta ordem.

D.3 Dados Operacionais e de Projeto do Reator

D.3.1 Reator Catalítico de Leito Fixo Monotubular

Tabela D.1 — Parâmetros Utilizados na Simulação em Estado Estacionário para a Reação de Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico

Dados Operacionais e de Projeto	
Parâmetros de Projeto Mecânico	
Comprimento do Reator, (<i>m</i>)	3,5
Diâmetro Interno do Casco, (<i>m</i>)	0,030
Diâmetro Externo do Tubo, (<i>m</i>)	0,025
Espessura da Parede do Tubo, (<i>m</i>)	0,000889
Propriedades do Fluido Refrigerante	
Densidade do Fluido Refrigerante, (<i>kg.m</i> ⁻³)	1791,0
Calor Específico do Fluido Refrigerante, (<i>kcal.kg</i> ⁻¹ . <i>K</i> ⁻¹)	0,373078

Condutividade Térmica do Fluido Refrigerante, ($kcal.m^{-1}.h^{-1}.K^{-1}$)	0,284607
Viscosidade do Fluido Refrigerante, (cP)	1,9
Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante, (K)	750,15
Velocidade do Fluido Refrigerante:, ($m.h^{-1}$)	100

Propriedades da Mistura Reagente

Concentração Inicial de Benzeno, ($mol.m^{-3}$)	0,000467
Temperatura de Alimentação da Mistura Reagente, (K)	750,15
Fluxo molar de Benzeno na Alimentação, ($kmol.h^{-1}$)	0,002262
Velocidade Mássica dos Gases, ($kg.m^{-2}.h^{-1}$)	7500
Relação Ar/Benzeno na Alimentação	67

Propriedades da Partícula de Catalisador

Diâmetro da Partícula de catalisador, (m)	0,0025
Condutividade Térmica da Partícula de Catalisador, ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	7,0

D.3.2 Reator Catalítico de Leito Fixo Multitubular

Tabela D.2 — Parâmetros Utilizados na Simulação em Estado Estacionário para a Reação de Oxidação Parcial de Benzeno a Anidrido Maleico

Dados Operacionais e de Projeto	
Parâmetros de Projeto Mecânico	
Comprimento do Reator, (m)	3
Diâmetro Interno do Casco, (m)	4,652
Diâmetro Externo do Tubo, (m)	0,03180
Abertura da Janela, (Diâmetro Interno do Casco, %)	20
Bypass, (m)	0,020
Arranjo Geométrico do Feixe de Tubos	Triangular (30°)
<i>Pitch</i> , (m)	0,04293
Número de Chicanas	3
Número de Células na Região de Escoamento Cruzado	4
Número de Células na região da Janela	2
Diâmetro dos Orifícios nas Chicanas, (m)	1,0157
Número de Tubos	10352
Propriedades do Fluido Refrigerante	
Densidade do Fluido Refrigerante, ($kg.m^{-3}$)	1791,0
Calor Específico do Fluido Refrigerante, ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	1562,0
Condutividade Térmica do Fluido Refrigerante, ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,331
Viscosidade do Fluido Refrigerante, ($N.s^{-1}.m^{-2}$)	1.9×10^{-3}
Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante, (K)	670,0

Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante ^a , (K)	670,0
Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante ^b , (K)	670,0
Vazão Volumétrica de Alimentação do Fluido Refrigerante, ($m^3.s^{-1}$)	0.20
Vazão Volumétrica de Alimentação do Fluido Refrigerante ^a , ($m^3.s^{-1}$)	0.20
Vazão Volumétrica de Alimentação do Fluido Refrigerante ^b , ($m^3.s^{-1}$)	0.20
^a Região de Escoamento Co-corrente (Configuração Alternativa 1)	
^b Região de Escoamento Contra-corrente (Configuração Alternativa 1)	

Propriedades da Mistura Reagente

Concentração Inicial de Benzeno, ($mol.m^{-3}$)	0,315
Temperatura de Alimentação da Mistura Reagente, (K)	665,0
Velocidade da Mistura Reagente, ($m.s^{-1}$)	2,0
Viscosidade da Mistura Reagente, ($N.s^{-1}.m^{-2}$)	$3,1 \times 10^{-5}$
Condutividade Térmica da Mistura Reagente, ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,0488
Difusividade Efetiva no Leito Catalítico, ($m^2.s^{-1}$)	$3,2 \times 10^{-4}$

Propriedades da Partícula de Catalisador

Raio da Partícula de catalisador, (m)	0,00144
Capacidade Térmica da Partícula de Catalisador (ρC_p) _p , ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	$9,63 \times 10^5$
Condutividade Térmica da Partícula de Catalisador, ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,211
Difusividade Efetiva da Partícula de Catalisador, ($m^2.s^{-1}$)	$3,66 \times 10^{-7}$

D.4 Definição dos Parâmetros dos Modelos do Reator Multitubular

As relações das áreas de escoamento para os fluxos cruzado e paralelo do fluido refrigerante no lado do casco do reator multitubular, R_{AE_i} , $i = 1...9$, usados na formulação das equações 4.1 a 4.11 são definidas por:

$$R_{AE_1} = \frac{Qc}{a_{ec}(i, j)}$$

$$R_{AE_4} = \frac{a_{ep}(i-1, j)}{a_{ec}(i, j)}$$

$$R_{AE_2} = \frac{a_{ep}(i, j)}{a_{ec}(i, j)}$$

$$R_{AE_5} = \frac{a_{ec}(i, j+1)}{a_{ec}(i, j)}$$

$$R_{AE_3} = \frac{a_{ec}(i, j-1)}{a_{ec}(i, j)}$$

$$R_{AE_6} = \frac{a_{ec}(i, j+1)}{a_{ep}(i, j)}$$

$$R_{AE_7} = \frac{a_{ep}(i-1, j)}{a_{ep}(i, j)}$$

$$R_{AE_9} = \frac{a_{ec}(i-1, j)}{a_{ec}(i, j)}$$

$$R_{AE_8} = \frac{a_{ec}(i, j-1)}{a_{ep}(i, j)}$$

Onde $a_{ec}(i, j)$ e $a_{ep}(i, j)$ são as áreas de escoamento dos fluxos cruzado e paralelo, respectivamente.