

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DO
ETANOL A ACETALDEIDO**

ABRIL, 1992

CAMPINAS - S.P. - BRASIL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA
AREA DE CONCENTRAÇÃO - DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUIMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL A
ACETALDEIDO**

Este exemplar corresponde à redação final da tese de
Mestrado defendida pelo Eng. Aimar Domingues, aprovada
pela Comissão Julgadora em 09/junho/1992



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (orientador)

junho/ 1992
Campinas - SP - Brasil

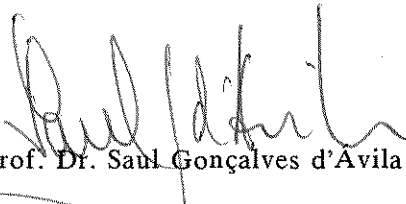
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA
AREA DE CONCENTRAÇÃO - DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUIMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL A
ACETALDEIDO**

AUTOR : AIMAR DOMINGUES

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

Aprovada por:



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Avila



Dr. Ronald Krauss



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (orientador)

junho/ 1992
Campinas - SP - Brasil

925350

**À minha querida esposa, Lucia,
e à minha filha, Melissa.**

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Devo meus agradecimentos:

A Deus, a Quem não poderia deixar de atribuir os desvios inesperados, as linhas tortas, os "insights" esclarecedores, e a energia que só a Sua vontade oferece.

À minha esposa e à minha filha, de quem estive durante este ano e meio menos próximo do que desejei, mas que disso souberam tão bem compreender as razões. À Lucia, especialmente, por tanta ajuda todo o tempo.

À Rhodia S.A., na pessoa do Eng. Dilermando Ferreira Lopes Filho, profissional de cuja iniciativa e persistência frutificaram as decisões e condições tão favoráveis, que me têm conduzido até a conclusão deste trabalho. Ao Eng. Annibal Antunes pelo seu apoio decisivo. A todos aqueles que direta ou indiretamente agiram nesta Empresa em favor do sucesso desta empreitada.

Ao Mestre Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, Mestre em conferir auto-confiança, Mestre em calcular riscos, Mestre na difícil arte de projetar o aprendiz contra suas limitações, afastando-as.

APRESENTAÇÃO DO AUTOR

O autor deste trabalho é brasileiro, casado, e pai da Melissa. É Engenheiro Mecânico formado pela Faculdade de Engenharia Industrial na turma de dezembro de 1980. Atuou desde sua formatura na Gerência Geral de Engenharia do Grupo Rhodia, como engenheiro de tubulações, engenheiro de processos, e engenheiro de cálculo científico. Expatriado em agosto de 1983, atuou na Rhône-Poulenc Ingénierie, Centre Regional de Paris, por 4 anos, como engenheiro de processos. A expatriação interrompeu sua carreira no magistério, iniciada em 1981, na Faculdade de Engenharia Industrial, Departamento de Engenharia Mecânica II, onde foi por dois anos professor de Mecânica dos Fluidos.

RESUMO

Um novo catalisador de alto desempenho é proposto para a oxidação do etanol a acetaldeído. Os dados experimentais disponíveis são analisados por intermédio de dois mecanismos reacionais distintos. Após a escolha do mecanismo do tipo Temkin a equação da taxa de reação simples que será empregada nas simulações é determinada. Em seguida é desenvolvido um modelo contínuo bidimensional estacionário para o leito catalítico no interior de um tubo, considerando transferência de calor e massa por dispersão radial e convecção axial. São reunidos todos os elementos necessários à modelagem detalhada do leito, tais como as correlações para cálculo de propriedades físicas de substância pura e os respectivos métodos interpolativos para cálculo das propriedades de mistura, as correlações para estimativa dos parâmetros de transferência de calor e massa, de queda de pressão, e porosidade do leito de partículas esféricas.

O modelo resultante é manipulado para a aplicação dos métodos numéricos empregados. Uma adimensionalização das variáveis precede a discretização das equações diferenciais parciais pelo método da colocação ortogonal. Descreve-se a aplicação do método das linhas, uma composição de Colocação ortogonal na radial com integração explícita do tipo Runge-Kutta de quarta ordem na axial. Desenvolve-se um método para cálculo de propriedades médias radiais por quadratura de Gauss-Jacobi.

Dois programas de computador para simulação de dois tipos de reator foram desenvolvidos e seus resultados são explorados. Primeiramente um reator unitubular é estudado quanto à sua sensibilidade a um conjunto de parâmetros de operação e projeto, e uma matriz de ganhos estáticos relativos é calculada, e aplicada à predição de inputs a partir de outputs desejados. O outro programa de computador é empregado para a simulação de um reator multitubular de câmaras estanques do lado casco, que constitui um projeto inovador cujas vantagens são apresentadas.

ABSTRACT

A new high performance catalyst is proposed to oxidize ethanol to acetaldehyde. The available experimental data are analysed using two different reactional mechanisms. After choosing a Temkin type mechanism, the single reaction rate equation to be used in the simulations is determined. Then, a continuous bidimensional steady-state model for the catalytic bed inside a tube is developed, considering heat and mass transfer by radial dispersion and axial convection. All the elements necessary to the detailed catalytic bed modelling are put together, including the correlations to calculate the pure-component physical properties and the respective mixture-property interpolative calculation methods, the correlations to estimate heat and mass transfer parameters, pressure drop, and the void fraction in packed beds of spheres.

The final model is prepared to the application of the employed numerical methods. An adimensionalization of the variables precedes the discretization of the partial differential equations by an orthogonal collocation method. The application of the method of lines, a combination of an orthogonal collocation method in the radial dimension and an axial integration by an explicit 4th order Runge-Kutta method, is described. Then, a Gauss-Jacobi quadrature based method for the radial mean physical properties calculations is developed.

Two computer programs were developed and exploited. First, an unitubular reactor is studied in terms of its sensibility to a set of operation and design parameters, and a static-relative-gain-array is determined and applied to the input prediction from a set of required outputs. Then, another computer program is used for the simulation of a multitubular shell-side sealed-chambers reactor, which is an innovative design. Its advantages are presented.

MODELAGEM E SIMULACAO DO PROCESSO DE OXIDACAO DO ETANOL A ACETALDEIDO

NOTACAO	1
CAPITULO I - Introdução	6
I-1 Contexto	7
I-2 Objetivos	7
I-3 Organização deste documento	8
CAPITULO II - Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura	9
II-1 Introdução	10
II-2 O Processo de Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeido	10
II-3 Modelagem de Dados Aplicada à Cinética de Reações Químicas	11
II-3-1 Escopo	11
II-3-2 Mecanismos Reacionais	11
II-3-3 Análise de Dados por Minimização dos Erros	12
II-4 Reator de Leito Fixo	13
II-4-1 Vantagens	14
II-4-2 Desvantagens	14
II-4-3 Capacidade	15
II-4-4 Progressos Esperados	15
II-4-5 A sofisticação dos modelos	15
II-4-6 As tendências	16
II-5 Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional Estacionário "Plug-Flow" com Dispersão Radial	17
II-5-1 Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional	17
II-5-2 Modelo em Regime Estacionário	19
II-5-3 Modelo "Plug-Flow"	19
II-5-4 Dispersão Radial de Calor e Massa	20
II-5-5 Dispersão Axial de Calor e Massa	22
II-5-6 Variação Radial da Porosidade, Velocidade e Condutividade Efetiva	23
II-5-7 Critérios para a Escolha do Modelo do Reator	24
II-5-8 "Runaway" e Sensitividade Paramétrica	25
II-5-9 Multiplicidade de Regimes Permanentes	26

II-6 Propriedades Físicas de substâncias Puras e Misturas	26
II-6-1 Viscosidade	27
II-6-2 Condutividade Térmica	28
II-6-3 Capacidade Calorífica da Mistura Gasosa	28
II-7 Modelagem de Reatores Multitubulares	28
II-8 Solução Numérica de Equações Diferenciais Parciais	29
II-9 Conclusões	31
CAPITULO III - Modelagem da Reação	32
III-1 Introdução	33
III-2 Catalisador Fe-Mo	33
III-2-1 Dados do Catalisador	33
III-2-2 Dados do Leito Catalítico Usado nos Experimentos	33
III-3 Dados experimentais	34
III-3-1 Reator Experimental	34
III-3-2 Ativação do Catalisador	34
III-3-3 Acompanhamento da Conversão e Reprodutibilidade	34
III-3-4 Testes de Atividade	34
III-3-5 Transferência de Massa Interfases	34
III-3-6 Transferência de Calor Interfases	35
III-3-7 Mistura Reagente	35
III-3-8 Seletividade do Catalisador	35
III-3-9 Tabulação dos Dados Experimentais	36
III-4 Mecanismos Reacionais	40
III-4-1 Mecanismo "Dente"	40
III-4-2 Mecanismo "Temkin"	41
III-5 Modelagem dos Dados Experimentais	45
III-5-1 Métodos Numéricos Empregados	45
III-5-2 Modelagem pelo Mecanismo "Dente"	47
III-5-3 Modelagem pelo Mecanismo "Temkin"	53
III-5-4 Modelagem Definitiva dos Dados: Resultados dos Ajustes	63
III-6 Limites Operacionais do Reator, Ligados à Modelagem da Reação	63
III-6-1 Dimensões, Forma e Origem das Partículas de Catalisador	63
III-6-2 Limite Superior de Temperatura	63
III-7 Conclusões	64

CAPITULO IV - Modelagem do Leito Catalítico (lado interno dos tubos) e Aplicação dos Métodos Numéricos	65
IV-1 Introdução	66
IV-2 Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional Estacionário "Plug-Flow" com Dispersão Radial	66
IV-2-1 Equações de Balanço e Condições de Contorno	66
IV-2-2 Porosidade do Leito	70
IV-2-3 Propriedades Físicas de Substâncias Puras e Misturas	71
IV-2-4 Difusividade Efetiva Radial	76
IV-2-5 Condutividade Térmica Efetiva Radial	76
IV-2-6 Coeficiente de Convecção na Parede Interna	79
IV-2-7 Temperatura de Parede	81
IV-2-8 Coeficiente Global de Transferência de Calor / Calor Transferido ao Refrigerante	81
IV-2-9 Queda de Pressão no Leito	82
IV-3 Método Numérico de Solução (Método das Linhas)	83
IV-3-1 Adimensionalização do Sistema de Equações Diferenciais Parciais (SEDP)	83
IV-3-2 Conversão Fracional do Etanol Vs. Concentração Adimensionalizada	86
IV-3-3 Discretização do SEDP por Colocação Ortogonal (CO)	88
IV-3-4 Método de Integração do Sistema de Equações Diferenciais Parciais Ordinárias (SEDO)	89
IV-3-5 Método de Integração Numérica (Quadratura) para Cálculo de Médias Radiais	91
IV-4 Conclusões	93
CAPITULO V - Reator Resfriado com Fluxo Paralelo Co-Corrente de Refrigerante	94
V-1 Introdução	95
V-2 Extensão do Reator Monotubular ao Multitubular de Fluxo Paralelo	95
V-3 Modelagem do Lado Externo ao Tubo (lado refrigerante)	98
V-3-1 Coeficiente de Filme Externo	101
V-3-2 Balanço Térmico Inter-Sistemas	102
V-4 Desempenho do Programa	103
V-5 Análise do Comportamento do Modelo	104
V-5-1 Dimensionamento, Dados de Projeto e Condições de Operação	104
V-5-2 Sensibilidade às Variações das Propriedades Físicas e Parâmetros de Operação e Projeto	121
V-V-2-1 Primeiro Estudo de Sensibilidade	122
V-V-2-2 Segundo Estudo de Sensibilidade	134
V-5-3 Análise Inicial de Ganhos Relativos Estáticos	144
V-6 Conclusões	150

CAPITULO VI - Reator Multitubular Resfriado com Fluxo Cruzado de Refrigerante: Projeto de Um Reator para a Oxidação do Etanol a Acetaldeido	152
VI-1 Introdução	153
VI-2 Limitação dos Modelos Unitubulares de Resfriamento Paralelo	153
VI-3 Projeto Proposto para Reator Multitubular de Câmaras Estanques	154
VI-4 Modelagem do Lado Externo aos Tubos - Células de Mistura de Refrigerante	154
IV-4-1 Células de mistura: Caracterização Geométrica	155
IV-4-2 Coeficiente de Convecção Externo aos Tubos	160
IV-4-3 Balanço Térmico Inter-Sistemas	160
VI-5 Desempenho do Programa	162
VI-6 Desempenho do Modelo	162
VI-6-1 Variáveis de Operação e Projeto - Caso 1	162
VI-6-2 Possibilidades para Otimização de Performance	179
VI-6-3 Uma Situação de Alta Produção/Conversão	180
VI-6-4 Comparação com o Reator de Resfriamento Paralelo	194
VI-7 Conclusões	194
CAPITULO VII - Conclusões e Sugestões	195
VII-1 Conclusões	196
VII-2 Sugestões para trabalhos Futuros	197
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	198
APENDICES	205

ÍNDICE DAS FIGURAS

Número	Título	Página
III-1	(W/F) vs. Conversão de Etanol - Mecanismo "Dente" T = 240°C - m=1 e n=0,5	51
III-2	(W/F) vs. Conversão de Etanol - Mecanismo "Dente" T = 180°C - m=1 e n=0.5	52
III-3	(W/F) vs. Conversão de Etanol - Mecanismo "Temkin" T = 180°C - Ajuste Temkin Definitivo	59
III-4	(W/F) vs. Conversão de Etanol - Mecanismo "Temkin" T = 200°C - Ajuste Temkin Definitivo	60
III-5	(W/F) vs. Conversão de Etanol - Mecanismo "Temkin" T = 225°C - Ajuste Temkin Definitivo	61
III-6	(W/F) vs. Conversão de Etanol - Mecanismo "Temkin" T = 240°C - Ajuste Temkin Definitivo	62
IV-1	Elemento de Volume no Leito Catalítico	69
IV-2	Porosidade do Leito de Partículas Esféricas, cf. Haugey & Beveridge (1969)	70
IV-3	\varnothing_1 e \varnothing_2 vs. $\log(\lambda_p/\lambda_g)$ cf. Froment & Bischoff (1990)	78
IV-4	Fator de Correção de Jakob f^*	80
V-1	Fluxograma Simplificado do Programa PSEUDO.FOR	96
V-2	O Processo, e o Modelo Escolhido	97

índice de figuras, cont.

Número	Título	Página
V-3	Desenho Esquemático do Reator Multitubular de Resfriamento Paralelo	99
V-4	Desenho Esquemático do Reator Monotubular	100
V-5	Secção Transversal do Reator Monotubular	100
V-6	Comparação do Desempenho do Programa Pseudo.For em Várias Plataformas	105
V-7	Perfis Axiais de Temperatura. Caso-Base	111
V-8	Perfis Axiais de Concentração. Caso-Base	112
V-9	Perfil Axial de Velocidade. Caso-Base	113
V-10	Evolução da Temperatura do Refrigerante. Caso-Base	114
V-11	Queda de Pressão ao Longo do Reator. Caso-Base	115
V-12	Perfis de Temperatura Radiais a Várias Profundidades do Leito. Caso-Base	116
V-13	Perfil Radial de Temperatura no "Hot-Spot". Caso-Base	117
V-14	Condutividade Térmica Efetiva Radial ao Longo do Reator. Caso-Base	118
V-15	Coefficientes de Convecção (Interno e Externo). Caso-Base	118
V-16	Coefficiente Global de Transferência de Calor U. Caso-Base	119
V-17	Viscosidade do Gás Reagente. Caso-Base	120

índice de figuras, cont.

Número	Título	Página
V-18	Viscosidade do Refrigerante. Caso-Base	120
V-19	Temperatura Máxima vs. Posição do "Hot-Spot" Primeiro Estudo de Sensibilidade	128
V-20	Influência da Queda de Pressão no Perfil Axial de Temperatura. Primeiro Estudo de Sensibilidade	129
V-21	Efeito das Propriedades Físicas Constantes. Primeiro Estudo de Sensibilidade	133
V-22	Temperatura de Alimentação vs. Posição do "Hot-Spot" Segundo Estudo de Sensibilidade	142
V-23	Conversão vs. Posição do "Hot-Spot". Segundo Estudo de Sensibilidade	143
VI-1	Esquema do Reator Multitubular de Câmaras Estanques com a Carcaça Dividida em Níveis	156
VI-2	Câmaras, Níveis e Células	157
VI-3	Geometria das Células de Mistura - Definição dos Níveis	157
VI-4	Geometria das Células de Mistura - Cálculo das Cordas da Carcaça	158
VI-5	Banco de Tubos "Staggered", Arranjo Triangular	161
VI-6	Perfis Axiais de Temperatura. Caso 1	168
VI-7	Perfis Axiais de Concentração. Caso 1	169
VI-8	Perfil de Pressão em cada Nível. Caso 1	170

índice de figuras, cont.

Número	Título	Página
VI-9	Concentração Adimensional de Etanol à Saída do Reator. Caso 1	171
VI-10	Temperatura à Saída de Cada Nível. Caso 1	172
VI-11	Pressão à Saída de Cada Nível. Caso 1	173
VI-12	Conversão Fracional de Etanol à Saída de Cada Nível. Caso 1	174
VI-13	Coefficiente de Convecção Interno aos Tubos. Caso 1	175
VI-14	Condutividade Térmica Efetiva Radial. Caso 1	176
VI-15	Coefficiente de Convecção Externo aos Tubos. Caso 1	177
VI-16	Coefficiente Global de Transferência de Calor. Caso 1	178
VI-17	Perfis Axiais de Concentração. Caso 2	186
VI-18	Perfis Axiais de Temperatura. Caso 2	187
VI-19	Perfil de Pressão em Cada Nível. Caso 2	188
VI-20	Concentração Adimensional de Etanol à Saída do Reator. Caso 2	189
VI-21	Temperatura à Saída de Cada Nível. Caso 2	190
VI-22	Pressão à Saída de Cada Nível. Caso 2	191
VI-23	Conversão Fracional de Etanol à Saída de Cada Nível. Caso 2	192

Índice de figuras, cont.

Número	Título	Página
VI-24	Coeficiente de Convecção Externo aos Tubos. Caso 2	193

ÍNDICE DAS TABELAS

Número	Título	Página
III-1	Dados Experimentais para temperaturas de 180°C (Maciel Filho 1985)	36
III-2	Dados Experimentais para temperaturas de 200°C (Maciel Filho 1985)	37
III-3	Dados Experimentais para temperaturas de 225°C (Maciel Filho 1985)	38
III-4	Dados Experimentais para temperaturas de 240°C (Maciel Filho 1985)	39
III-5	Mecanismo de Reação Tipo Temkin para a Oxidação de Etanol a Acetaldeído com Catalisador Fe-Mo (Maciel Filho 1985)	44
III-6	Erros Após Ajuste Individual (Minimização dos Erros Absolutos) das Tabelas de Dados Experimentais Mecanismo Dente - Comparação de Três Casos	49
III-7	Mecanismo Dente - Resultados dos Ajustes: Erros Relativos Obtidos Entre os Tempos de Contato W/F Calculados e os Valores Experimentais Levantados a 240°C	50
III-8	Constantes de Arrhenius Obtidas por Maciel Filho (1985) e as Somatórias Correspondentes dos Quadrados dos Erros, Relativos e Absolutos	53
III-9	Constantes de Arrhenius Obtidas na Primeira Fase do Ajuste Definitivo, e as Somatórias Correspondentes dos Quadrados dos Erros	54

índice das tabelas, cont.

Número	Título	Página
III-10	Constantes de Arrhenius Obtidas no Ajuste Definitivo, e as Somatórias Correspondentes dos Quadrados dos Erros	55
III-11	Valores Definitivos dos Fatores de Frequência e das Energias de Ativação - Mecanismo Temkin	56
III-12	Reduções dos Erros Quadráticos - Mecanismo Temkin	57
III-13	Reduções dos Erros - Mecanismo Temkin	57
III-14	Comparação "CHI-Quadrado" dos Ajustes	58
IV-1	Coeficientes das Dependências de Temperatura das Propriedades Físicas de Substâncias Puras	73
IV-2	Entalpias de Formação das Espécies do Gás	74
V-1	Dados de Projeto e Operação - Programa PSEUDO.FOR	106
V-2	Resultados do Programa PSEUDO.FOR - Simulação do Reator Pseudo-Homogêneo bidimensional	107
V-3	Variáveis Modificadas em Cada Caso Estudado	122
V-4a	Primeiro Estudo de Sensibilidade, Casos 1 a 4	123
V-4b	Primeiro Estudo de Sensibilidade, Casos 5 a 8	124
V-4c	Primeiro Estudo de Sensibilidade, Casos 9 a 12	125
V-5a	Segundo Estudo de Sensibilidade, Casos 1 a 4	135

Índice das tabelas, cont.

Número	Título	Página
V-5b	Segundo Estudo de Sensibilidade, Casos 5 a 8	136
V-5c	Segundo Estudo de Sensibilidade, Casos 9 a 12	137
V-6	Quatro Casos de Predição de Inputs pelo Método das Matrizes de Ganhos Estáticos Relativos	149
VI-1	Larguras das Células de Cada Nível em Termos Adimensionais	155
VI-2	Regressão de uma Relação entre Diâmetro do Casco e Número de Tubos	159
VI-3	Dados do Programa MULTI.FOR para o Caso 1	163
VI-4	Relatório dos Resultados Globais - Caso 1	164
VI-5	Dados do Programa MULTI.FOR para o Caso 2	181
VI-6	Relatório dos Resultados Globais - Caso 2	182
VI-7	Comparação do Desempenho dos Reatores com Resfriamento por Fluxo Paralelo e Cruzado	194

NOTAÇÃO

A	área de escoamento do refrigerante	m^2
A_l	área de transferência de calor do lado leito	m^2
A_R	área de transferência de calor do lado refrigerante	m^2
A_{ml}	área de transferência de calor média logarítmica	m^2
a_j	fator de frequência	$Nl/(\text{min} \cdot g \cdot \text{atm})$
b_i	energia de ativação	$\text{atm} \cdot m^3/\text{kmol}$
B_i	"iésimo" agrupamento de grandezas	-
C	concentração do etanol (reagente limite)	kmol/m^3
C_o	concentração do etanol na alimentação	kmol/m^3
C_{p_g}	calor específico mássico do gás	$\text{kcal}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
$C_{p_m_g}$	calor específico molar do gás	$\text{kcal}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
$C_{p_m_i}$	calor específico molar da substância i	$\text{kcal}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
C_{p_R}	calor específico do refrigerante	$\text{kcal}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
D_c	diâmetro interno do casco	m
D_e	diâmetro externo dos tubos do reator	m
D_{er}	difusividade efetiva radial	m^2/h
DH_R	entalpia de reação	kcal/kmol
DH_R^{298}	entalpia de reação padrão a 298K	kcal/kmol
D_p	diâmetro da partícula de catalisador	m
D_t	diâmetro interno dos tubos do reator	m
e	espessura dos tubos do reator	m
F	vazão total molar de gás	kmol/h
f^*	fator de correção de Jakob para N_{Nut}	
F_o	vazão total molar de gás na alimentação	kmol/h

$G=C/C_0$	concentração adimensionalizada do etanol	
G_M	velocidade mássica do gás	kg/(h·m ²)
G_{MRmax}	velocidade mássica máxima do refrigerante	kg/(h·m ²)
k_i	"iésimo" coeficiente da taxa de reação	Nl/(min·g·atm)
L	comprimento do leito	m
L_i	comprimento do leito na célula i	m
m_g	vazão em massa de gás reagente	kg/h
M_i	peso molecular da espécie i	
m_R	vazão em massa de refrigerante	kg/h
N_{Bi}	número de Biot térmico para o leito	
N_{Nu}	número de Nusselt para o lado do gás reagente	
N_{NuR}	número de Nusselt para o lado do refrigerante	
N_{Nup}	número de Nusselt referido à partícula de catalisador	
N_{Nut}	número de Nusselt referido ao diâmetro interno do tubo	
N_{Pr}	número de Prantl	
N_{PrG}	número de Prantl para o gás reagente	
N_{PrR}	número de Prantl para o refrigerante	
N_{Pem}	número de Peclet mássico	
N_{Pemr}	número de Peclet mássico radial	
N_{Re}	número de Reynolds para o lado do gás (tubo)	
N_{Rep}	número de Reynolds referido à partícula	
N_{Ret}	número de Reynolds referido ao diâmetro interno do tubo	
N_{Rec}	número de Reynolds do lado do refrigerante (casco)	
NT	número total de pontos de colocação ortogonal	
N_t	número de tubos	
n_i	vazão molar da substância i	kmol/h
p	emissividade térmica do sólido	
P	pressão total do gás reagente	atm abs

P_0	pressão total do gás na alimentação	atm abs
P_i	pressão parcial da substância i no gás	atm abs
Q	taxa de transferência de calor	kcal/h
q	fluxo de calor	kcal/(h·m ²)
R	constante universal dos gases = 0.082057	atm·m ³ /(kmol·K)
r	coordenada radial	m
R_0	relação molar ar-etanol na alimentação	
R_c	raio interno do casco	m
R_t	raio interno dos tubos	m
r_w	taxa de reação referida à massa de catalisador	kmol/(h·kg _{cat.})
T	temperatura do gás	°C
T_0	temperatura de alimentação do gás	°C
T_{abs}	temperatura absoluta do gás	K
T_M	temperatura do gás média radial	°C
T_R	temperatura do refrigerante	°C
T_{R0}	temperatura de entrada do refrigerante	°C
T_{REF}	temperatura de referência	°C
T_W	temperatura da parede do tubo	°C
T_{NT}	temperatura no ponto de coloc. mais próximo à parede	°C
U	coeficiente global de transferência calor	kcal/(h·m ² ·K)
u	coordenada radial adimensional quadrática	
u_i	raiz i do polinômio ortogonal	
u_s	velocidade do gás no tubo vazio	m/h
V	volume total de catalisador no reator	m ³
V_g	volume de gás	m ³
x	coordenada radial adimensionalizada	
X	conversão fracional do etanol	
X_0	conversão fracional inicial do etanol	

y_i	fração molar da substância i	
y_{i0}	fração molar da substância i na alimentação	
z	coordenada axial	m
z_{ad}	coordenada axial adimensionalizada	
W	massa de catalisador	kg

Letras Gregas

α_i	coeficiente de filme interno efetivo	kcal/(h·m ² ·K)
α_{RV}	coeficiente de radiação entre vazios	kJ/(m ² ·s·K)
α_{Rp}	coeficiente de radiação entre partículas	kJ/(m ² ·s·K)
α_{wi}	coeficiente de filme na parede interna	kcal/(h·m ² ·K)
α_{we}	coeficiente de filme na parede externa	kcal/(h·m ² ·K)
β	fator de forma das partículas	
ϵ	porosidade do leito	
ξ	avanço da reação	
ρ_B	massa específica do leito catalítico	kg/m ³
ρ_p	massa específica da partícula de catalisador	kg/m ³
ρ_g	massa específica do gás reagente	kg/m ³
ρ_R	massa específica do refrigerante	kg/m ³
λ_{er}	condutividade térmica efetiva radial	kcal/(h·m·K)
λ_{ero}	condut. térmica efetiva radial estática	kcal/(h·m·K)
λ_{ert}	condut. térmica efetiva radial dinâmica	kcal/(h·m·K)
λ_g	condut. térmica do gás reagente	kcal/(h·m·K)
λ_i	condut. térmica da substância i	kcal/(h·m·K)

λ_p	condut. térmica partícula de catalisador	kcal/(h·m·K)
λ_R	condut. térmica do refrigerante	kcal/(h·m·K)
λ_t	condut. térmica do material do tubo	kcal/(h·m·K)
μ_g	viscosidade dinâmica do gás reagente	kg/(m·h)
μ_i	viscosidade dinâmica da substância i	kg/(m·h)
μ_R	viscosidade dinâmica do refrigerante	kg/(m·h)
ν_i	coeficiente estequiométrico da substância i	
$\theta_g = T/T_0$	temperatura adimensionalizada do gás	
$\theta_R = T_R/T_0$	temperatura adimensionalizada do refrigerante	
$\theta_w = T_w/T_0$	temperatura adimensionalizada da parede do tubo	

Índices

ad	adimensionalizado
B	"bulk"
c	casco
e	externo
er	efetivo radial
g	gás
ml	média logarítmica
o	alimentação
p	partícula de catalisador
r	radial
R	refrigerante
t	interno aos tubos, tubo
W,w	massa de catalisador, parede

Capítulo I - Introdução

Capítulo I - Introdução

I-1 Contexto

A Rhodia S.A. sentiu a necessidade de incrementar a formação de engenheiros no assunto Modelagem de Reatores Químicos. A Universidade Estadual de Campinas respondeu a esta necessidade acolhendo um engenheiro da Rhodia S.A. como aluno regular de pós-graduação, visando obter os créditos necessários à elaboração do trabalho que aqui se apresenta. O mestrando é engenheiro de processos sênior na Gerência Geral de Engenharia do Grupo Rhodia, Direção Científica e Tecnológica, deslocado parcialmente de suas atividades normais na empresa durante um período de dezoito meses a contar de agosto/1990, para obter formação sistemática no Departamento de Processos Químicos (DPQ) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas, sob a orientação do Prof. Dr. Rubens Maciel Filho.

O processo de oxidação de etanol a acetaldeído se encontra atualmente em situação de inferioridade do ponto de vista econômico em relação a processos de obtenção de acetaldeído por via petroquímica, e esta inferioridade está ligada ao baixo preço atual do petróleo (descontada a inflação do dólar o barril de petróleo tem preço hoje nos mesmos patamares do início dos anos 70). Os catalisadores até agora empregados nas oxidações de etanol a acetaldeído ainda são caros: seu desempenho e preço certamente constituem componente substancial do alto custo relativo do acetaldeído obtido a partir do etanol. Um novo catalisador (Fe-Mo), obtido como fruto de alguns anos do trabalho de pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas, é empregado nesta tese. Este catalisador tem desempenho muito superior ao do melhor catalisador empregado atualmente na indústria. Contribui para reduzir o custo da obtenção do acetaldeído por meio da oxidação do etanol, e se constitui em alternativa interessante, sobretudo em caso de alteração do contexto mundial da comercialização do petróleo.

Os reatores de leito fixo tem importância reconhecida na Indústria Química, tanto pelo volume de produtos neles gerados quanto pelo montante econômico destes produtos. Anidrido maleico, ácido sulfúrico e anidrido ftálico são exemplos de substâncias sintetizadas em reatores de leito fixo. Do ponto de vista dos fenômenos físico-químicos que intervêm no seu interior, os reatores de leito fixo são equipamentos de grande complexidade, despertando o interesse de pesquisadores em todas as grandes universidades. O processo aqui estudado se serve de reatores deste tipo. O resfriamento destes equipamentos é um dos pontos cruciais no projeto quando as reações são exotérmicas. Por isso será estudada neste trabalho uma maneira inovadora de refrigerar um reator multitubular.

I-2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram fixados em função das necessidades de formação apontadas pela empresa patrocinadora e da oferta de temas da Universidade. O objetivo principal foi compreender e aplicar a marcha metodológica necessária à abordagem da Modelagem de Reatores Químicos, desenvolvendo e aplicando técnicas matemáticas e software que permitissem tratar dados cinéticos e modelar detalhadamente o leito catalítico. A particularização necessária de assunto tão vasto nos levou a estudar um processo que, além de já ser apontado como promissor no próprio DPQ/FEQ, e

de já ter sido ali estudado em seus aspectos mais fundamentais, também é interessante para a empresa patrocinadora, que dispõe de uma unidade de produção de acetaldeído via oxidação catalítica de etanol.

Como objetivo adicional se quis reunir informações suficientes para determinar se o reator industrial para produção de acetaldeído sobre catalisador Fe-Mo é um aparelho viável do ponto de vista econômico. Este catalisador ainda não foi aplicado industrialmente para esta reação. Daí vem uma das principais contribuições deste trabalho.

O equipamento deveria ser estudado através de uma modelagem seguida de simulação, a qual deveria permitir observar o efeito da refrigeração do gás reagente em condições industriais. A simulação deveria ainda proporcionar a certeza do respeito aos limites de validade dos dados experimentais previamente levantados por Maciel Filho (1985). Para que um equipamento ou processo seja viável do ponto de vista econômico há que se garantir concomitantemente sua segurança de operação, já que as implicações das falhas incorrendo em acidentes sempre são de ordem econômica. Assim nos impusemos um projeto de reator que ao mesmo tempo nos proporcionasse máximo controle da reação e máximo aproveitamento do catalisador (resultando em mínimo volume).

I-3 Organização deste Documento

A maior parte das considerações teóricas que nortearam e justificaram a escolha do modelo adotado foi inserida no capítulo II - Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura. Os diversos assuntos lá estão separados em ítems. Toda a informação referente à reação química foi reunida num único capítulo (cap. III).

Dois reatores são simulados neste trabalho: o primeiro é unitubular resfriado em duplo tubo, e pode ser estendido, em certas condições, a um reator multitubular de resfriamento co-corrente paralelo. O segundo reator é multitubular, resfriado em corrente cruzada de refrigerante. O Capítulo IV - Modelagem do Leito Catalítico e Aplicação dos Métodos Numéricos - reúne tudo o que se refere à modelagem da parte interna dos tubos e é por isso aplicável a ambos os reatores. As particularidades de cada equipamento são tratadas em seus respectivos capítulos (capítulo V para o reator unitubular, e capítulo VI para o reator multitubular).

Cada capítulo é precedido por uma introdução. Ao término de cada capítulo são sumarizadas as conclusões a ele pertinentes. No capítulo VII incluímos as conclusões mais gerais e arrolamos algumas sugestões para trabalhos futuros. Todas as referências bibliográficas estão reunidas no final do documento. Os programas de computador citados estão à disposição dos interessados na Unicamp/FEQ/DPQ/LOPCA.

Capítulo II - Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura

Capítulo II - Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura

II-1 Introdução

Neste capítulo discutem-se aspectos relacionados com o processo de obtenção do acetaldeído por oxidação do etanol sobre catalisador Fe-Mo, além de situar-se este trabalho dentro do estado da arte na modelagem dos reatores de leito fixo. Sumarizam-se alguns aspectos da modelagem de dados aplicada à cinética da reação. Justifica-se a escolha do modelo pseudo-homogêneo bidimensional "plug-flow" estacionário com dispersão radial para este processo de obtenção de acetaldeído. Finalmente é apresentada uma breve discussão sobre os métodos numéricos empregados para integrar as equações do modelo.

Particularidades como a consideração da dispersão axial, ou dos perfis de porosidade do leito, de velocidade e de condutividade efetiva radial são apresentadas com o intuito de situar este trabalho em relação aos trabalhos de outros autores, e apontar as possíveis dificuldades na formulação de modelos detalhados.

II-2 O Processo de Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeído

Moura (1984) se debruçou sobre a oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. Em seu trabalho dá conta de que a oxidação catalítica do etanol tem sido estudada desde o século XIX, tendo havido, durante a segunda guerra, um impulso que tornou o acetaldeído um produto intermediário importante principalmente para a produção de acetona via ácido acético. Somente a partir da década de trinta, no entanto, o uso de modelagem para estudo de sistemas com reação se tornou rotineiro, com o desenvolvimento da Engenharia Química. O cobre e a prata e suas ligas foram os principais catalisadores utilizados desde então. Telas de prata e de suas ligas se tornaram comuns nas indústrias, sem uma justificativa explicitada para o abandono de outros catalisadores promissores, inclusive o cobre. Moura sugere que esta pode ser a razão pela qual poucos pesquisadores investigaram desde então aplicações do cobre e de outros catalisadores na oxidação do etanol, "o que resultou num quadro de pobreza da literatura relativo a dados de boa qualidade".

Maciel Filho (1985), à procura de novos catalisadores para obtenção oxidativa do acetaldeído, serviu-se das mesmas instalações experimentais de Moura (1984) adaptadas para levantar dados cinéticos da oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre Fe-Mo oxidados. Verificou sua estabilidade, atividade e seletividade. Trabalhou em temperaturas relativamente baixas (180-240°C) obtendo altas conversões e seletividade virtualmente total. A prata, cara e importada, exige temperaturas de 500-570°C. O próprio cobre oxidado exige 330-400°C. Ambos os catalisadores apresentam rendimentos inferiores a 95% em acetaldeído. A maior conversão atingida por passagem no reator quando se usa a prata não ultrapassa 75%.

A viabilidade técnico-econômica deste processo ficou parcialmente demonstrada no trabalho de Maciel Filho (1985), através de modelagem unidimensional empregando uma equação da taxa de reação levantada a partir dos seus dados experimentais. A interpretação destes dados foi feita adotando-se o mecanismo de reação do tipo Temkin (conceito de rotas de reação) e expressão da taxa com quatro parâmetros a determinar.

O catalisador comercial de Fe-Mo (Perstorp do Brasil Ind. e Com. Ltda) se mostra muito interessante. Isto nos motivou a dar continuidade aos estudos já engajados sobre este assunto, com o duplo objetivo de contribuir para aprofundar os conhecimentos acerca do potencial técnico deste processo e o de contribuir na clarificação da marcha metodológica necessária para abordar um processo inovador dentro dos métodos da Engenharia das Reações Químicas.

II-3 Modelagem de Dados Aplicada à Cinética de Reações

II-3-1 Escopo do problema

Maciel Filho (1985) levantou experimentalmente os dados cinéticos para a reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador Fe-Mo. Verificou que dentro de certos limites de temperatura a reação poderia ser considerada como uma "reação heterogênea de estequiometria única, irreversível, exotérmica, regulada principalmente por fatores químicos". Para tratar os dados levantados havia que se propor um mecanismo reacional, e em seguida calcular valores para as constantes de Arrhenius através de um método de regressão múltipla não linear adequado. Maciel Filho (1985) adotou o método de Temkin para propor o mecanismo reacional (mais detalhes neste trabalho, capítulo III) e se serviu de uma metodologia de tratamento de dados baseada no método de Newton-Raphson multidimensional. Retomamos os seus dados de conversão contra tempo de residência e seu ajuste, com o intuito de confrontar os seus resultados aos resultados obtidos através de outro modelo reacional mais simples, e também desejando esgotar as possibilidades de ajuste de seu modelo reacional (Temkin) àqueles dados. Empregamos um novo algoritmo de ajuste multiparâmetros não linear, que é apresentado no capítulo III.

II-3-2 Mecanismos Reacionais

Kittrell (1970) alerta para o fato de que o uso de modelos complexos para as taxas de reação tem o potencial de propiciar a proliferação de constantes sem significado físico. A maneira de evitá-lo é tentar incluir no modelo tanta teoria quanto for possível e confirmar toda extrapolação substancial por experimento. Moura (1984) e Maciel Filho (1985) se preocuparam em propor um mecanismo do tipo Temkin para as suas respectivas reações de oxidação, respondendo desta maneira a estas preocupações.

Neste trabalho retomamos apenas a análise de dados experimentais levantados por Maciel Filho (1985), apoiando-nos inteiramente nos mecanismos por ele propostos.

Dente, Poppi e Pasquon (1964) estudaram a cinética da reação de oxidação do metanol a formaldeído, propondo um mecanismo que chama a atenção por sua simplicidade (2 parâmetros a determinar). Partindo das mesmas hipóteses propusemos um mecanismo similar ao destes autores, e

comparamos os resultados através dele obtidos aos que se extrai do mecanismo proposto por Maciel Filho (1985). Mais detalhes sobre estes mecanismos serão mostrados no capítulo III.

II-3-3 Análise de dados por minimização dos erros (mínimos quadrados)

Associando-se uma função de mérito ("figure-of-merit-function" Press et al., 1986) com coeficientes a determinar, aos dados experimentais levantados, deseja-se saber qual o conjunto de parâmetros a determinar que maximiza ou minimiza tal função. No nosso problema a função de mérito será sempre a somatória de erros entre valores medidos e calculados, ao quadrado (método dos mínimos quadrados). Os dados experimentais foram agrupados por Maciel Filho (1985) em quatro tabelas de resultados obtidos para quatro temperaturas mantidas constantes, respectivamente. Como restrição adicional à regressão dos parâmetros, teremos a imposição de que estas constantes obedeçam à lei de Arrhenius.

Froment (1975) menciona a possibilidade de minimização da função objetiva (ou de mérito) exprimindo nela as constantes cinéticas já em termos de fatores de frequências e energias de ativação, mas alerta para o risco de insucesso na minimização devido à introdução das não linearidades adicionais inerentes às leis exponenciais de Arrhenius.

Em geral as funções a minimizar na análise de dados cinéticos não são unimodais (ou seja, não tem um só ponto de mínimo). Press et al. (1986) afirmam a respeito da minimização de uma função que "virtualmente nada é conhecido a respeito da identificação de extremos globais em geral". E continuam: "não existe o algoritmo perfeito de otimização". Sugerem que se tente mais de um método. Métodos que necessitam da avaliação das derivadas da função que se minimiza são em geral mais velozes do que aqueles que se servem apenas da função, porém isso não significa forçosamente que seu desempenho não possa ser suplantado por um método sem avaliação das derivadas, dada a economia de esforço computacional conseguida por estes últimos.

Nesta tese dois métodos são considerados: Um deles se baseia no clássico Newton-Raphson multidimensional, que se serve das derivadas parciais (derivadas primeiras e segundas) da função (calculadas numericamente no nosso caso), e o não menos clássico método de Powell (cf. Press et al., 1986), que não exige o cálculo destas derivadas.

O fato da reação ser de estequiometria única reduz muito a dificuldade inerente ao problema. Mas o caráter não linear da equação da taxa (em relação às constantes a determinar) faz com que sempre haja a possibilidade de encontrarmos dificuldades na determinação do mínimo global, durante os ajustes. Isto no entanto não é limitação para que seja obtido um bom ajuste dos dados experimentais, e uma sensível melhoria dos ajustes em relação àqueles obtidos no trabalho de Maciel Filho (1985) foi conseguida (vide capítulo III).

O Método Integral para análise cinética (Froment, 1975) é bastante adequado para a interpretação de dados cinéticos. A expressão do tempo de residência W/F em função da conversão fracional do etanol X e da relação ar-etanol R_0 da alimentação é determinada por integração analítica da expressão da taxa $r_w(X, R_0)$. Minimizou-se a função soma dos erros quadráticos entre os valores de W/F experimentais e os W/F calculados (W/F escolhido como variável dependente). Esta escolha é comentada por Froment (1975), que se baseia no fato de que W/F é medido com mais precisão do que a conversão X , a verdadeira variável dependente. Quiroga et al. (1977) qualificam este

procedimento de "teoricamente incorreto" porém sem apresentar as razões de tal incorreção (remetem o leitor a outro autor). Froment (1975) não ignora que sua metodologia pode ser alvo de crítica. Neste trabalho mantivemos voluntariamente o procedimento adotado por Maciel Filho (1985), que reconduz por sua vez aquele usado por Froment.

Quanto à existência de métodos mais ou menos adequados do que os aqui utilizados não podemos nos furtar de remeter o leitor à literatura, uma vez que a análise de dados cinéticos tem neste trabalho um papel coadjuvante, e que os métodos empregados satisfizeram plenamente aos nossos intentos.

Lobo & Lobo (1991) testificam a eficiência dos algoritmos baseados no método de Powell de direções conjugadas. Citam suas vantagens como sendo a robustez quanto à estimativa de parâmetros de inicialização e a não necessidade de derivadas da função.

Press et al. (1986) relacionam os melhores algoritmos para minimização multidimensional sem-restrições ("unconstrained minimization") com ou sem necessidade do cômputo das derivadas da função, com mais ou menos ocupação de memória, partindo do método de Nelder and Mead ("downhill simplex method"), passando pelo método de Powell ("direction-set methods ou métodos de direções conjugadas"), e chegando aos métodos de Fletcher-Reeves ("métodos de gradiente conjugado"), de Davidon-Fletcher-Powell, ou DFP, e de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, ou BFGS (ambos da família dos métodos "quasi-Newton" ou de "métrica variável").

Froment (1975) (cujas preocupações são mais próximas das nossas do que as de Press et al.), classifica os métodos de minimização multidimensional não-linear em três grupos: os Métodos de Função, os métodos de Gradiente e os métodos do tipo Newton.

Cita o método de Newton-Raphson como sendo extremamente rápido quando a função de mérito é quadrática. Menciona neste caso a desvantagem de se ter que avaliar derivadas primeiras e segundas da função que se deseja ajustar. Entre os "steepest descent methods" (métodos de descida mais íngreme), cita como sendo os melhores o método de Hooke-Jeeves, o de Rosembrock, o método de Powell e o método de Nelder-Mead. Na categoria dos métodos de Gradiente, Froment cita Flechter-Powell e Fletcher-Reeves. Para o caso especial frequentemente encontrado na análise cinética no qual a função de mérito S^2 é uma soma de quadrados de funções não lineares, métodos especiais foram criados e são citados por Froment como sendo mais eficientes do que os melhores métodos de Gradiente (Gauss-Newton, Levemberg-Marquardt e Powell).

II-4 Reator de Leito Fixo

Desde a descoberta e a aplicação dos catalisadores sólidos aos processos químicos no começo deste século, a indústria química se diversificou e cresceu de forma espetacular. Isto se deu através do desenvolvimento de novos processos e do rejuvenescimento de processos existentes, muitos deles baseados no uso de catalisadores sólidos. A maior parte destes processos catalíticos envolvendo reagentes gasosos emprega reatores de leito fixo (Froment & Bischoff, 1990). Importantes excessões, para as quais a operação em leito fluidizado é preferida - seja para regenerar continuamente o catalisador seja para melhorar a remoção de calor - são o "cracking" catalítico do "gas-oil", as sínteses da acrilonitrila e do dicloreto de etileno, e a oxidação do naftaleno a anidrido ftálico (Froment & Hofmann, 1987).

Na forma mais básica, um reator de leito fixo consiste em um tubo cilíndrico preenchido de forma compacta e imóvel por partículas de catalisador. O reagente em fase gasosa escoava através deste meio poroso. Este reator deve ser encarado como o cavalo-de-batalha da indústria química, devido ao número de reatores deste tipo nela empregados, e ao valor econômico dos materiais por eles produzidos (Hill, 1977).

Reatores de leito fixo podem ser extrapolados ("scale-up") de várias maneiras. A teoria da similaridade é de pouco uso nesta matéria. É prática geral proceder da escala de laboratório à escala comercial gradualmente, envolvendo ao menos duas escalas intermediárias: a unidade piloto e a unidade de demonstração. Mesmo com grandes pilotos não se pode esperar obter exatamente o mesmo comportamento do reator comercial, e assim algumas vezes ainda mais "insight" é necessário. Atualmente é inconcebível extrapolar reatores sem ao menos um certo grau de modelagem. O modelo pode ser fundamental e baseado em informações separadas dos vários aspectos do processo, "amarradas e fundidas" num conjunto de equações simulando o reator, ou pode ser semi-empírico, baseando-se assim em experimentação piloto para ajuste dos chamados "parâmetros efetivos do modelo" (Froment & Hofmann, 1987)

II-4-1 Vantagens

O reator de leito fixo tem muitas vantagens únicas e valorizáveis em relação a outros tipos de configuração. Simplicidade, com conseqüente baixo custo de construção, de operação e manutenção, pouca necessidade de equipamentos auxiliares, graças justamente à fixação das partículas no leito, o que não exige unidades custosas de separação a jusante, e larga flexibilidade de operação figuram entre estas vantagens. Para reações ocorrendo em condições de temperaturas extremamente altas ou altas pressões e empregando catalisadores sólidos, as considerações econômicas usualmente impõem que o processo somente se torne rentável quando um reator de leito fixo for empregado (Hill, 1977).

II-4-2 Desvantagens

As dificuldades usualmente relacionadas com o emprego de reatores de leito fixo referem-se principalmente à transferência de calor. Isto se deve ao fato de que a taxa de liberação de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme. A maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator (um problema de projeto, como mostrado por Maciel Filho, 1989). Em reações exotérmicas a taxa de reação pode ser relativamente maior à entrada do reator devido à maior concentração dos reagentes. Em reatores não adiabáticos com reações exotérmicas, a temperatura no eixo do leito pode ser muito diferente da que ocorre na parede, o que tende a aumentar a taxa de reação local e reforçar cada vez mais esta diferença até o esgotamento local dos reagentes.

Artifícios para superar estas dificuldades são conhecidos. Um deles é o emprego de reatores multitubulares (McGreavy & Maciel Filho, 1988b), apenas uma das formas de modificar apropriadamente a condição física do leito. O uso de diluentes inertes na alimentação, assim como a diluição do catalisador com material sólido inerte, permite reduzir os efeitos térmicos da reação. O controle da temperatura do refrigerante externo e a divisão

do leito em secções independentes permitem controlar finamente a temperatura interna do reator, como pretendemos mostrar neste trabalho.

II-4-3 Capacidade

Os reatores de leito fixo dos dias de hoje são em grande parte reatores de grande capacidade. Houve um aumento espetacular da capacidade destes reatores nas últimas décadas, aumento que evidentemente refletiu um crescimento de demanda do mercado, mas que indubitavelmente traduziu o progresso nas áreas tecnológica e fundamental. O arrefecimento do incremento de capacidade observado nos anos 80 se deveu muito mais à saturação dos mercados e à construção de novas unidades de produção nos países em desenvolvimento, do que a limitações da capacidade de análise destes equipamentos, devidas a aspectos tecnológicos ou fundamentais (Froment & Bischoff, 1990). Atualmente se incrementa o uso deste tipo de reator também para unidades de pequeno porte.

II-4-4 Progressos esperados

Froment & Bischoff (1990) mencionam os progressos que se pode esperar dos reatores de leito fixo para os próximos anos:

- O desenvolvimento de novos catalisadores e a modificação dos existentes. (O catalisador Fe-Mo empregado por Maciel Filho (1985) para oxidação de etanol a acetaldeído, é uma novidade em relação aos processos industrializados atualmente, o que motiva seu emprego neste trabalho)
- Avanços nos dados fundamentais, nos dados físico-químicos, nos parâmetros de transporte no leito fixo (principalmente para transferência de calor).
- Conscientização das grandes empresas para a importância dos dados cinéticos confiáveis como base para projeto confiável dos reatores. Os estudos cinéticos tem se beneficiado com a sistematização dos métodos de projeto de experimentos, e com métodos cada vez mais poderosos para a análise de dados.
- Uso de modelos de reatores de leito fixo como base para o projeto destes (associado ao crescimento das possibilidades dos computadores e ao seu preço decrescente). A modelagem dos reatores tem se beneficiado com o progresso dos métodos numéricos e com o aperfeiçoamento dos modelos matemáticos decorrente deste progresso.

II-4-5 A sofisticação dos modelos

O desenvolvimento nos últimos anos da Engenharia das Reações Químicas como disciplina reconhecida, e as possibilidades crescentes dos computadores, tem conduzido as empresas à exploração extensiva do projeto e do desempenho dos reatores tanto no regime permanente quanto no transiente.

Grupos de análise e projeto de reatores tem se confrontado continuamente com a escolha do grau de sofisticação dos modelos. A questão é: que grau de sofisticação é necessário e pode ser justificado?

O grau requerido de sofisticação dos modelos depende em primeiro lugar do processo, ou seja, do esquema reacional e da sua sensibilidade às perturbações nas condições de operação. Em igual importância está o grau de precisão com que se conhecem os dados cinéticos e os parâmetros de transporte. Finalmente há que se considerar o benefício econômico potencial em jogo. Na indústria, a satisfação da sociedade e o resultado econômico decorrente devem, ao nosso ver, prevalecer sobre a pura curiosidade intelectual, sem no entanto sufocá-la.

II-4-6 As tendências

Podemos esperar para o futuro o uso crescente de reatores de leito fixo na indústria, com redução drástica das etapas de pilotagem, e com crescente segurança de projeto e de operação, sobretudo devido a:

- o incremento do conhecimento dos dados fundamentais que se tem assistido nos últimos anos,
- o aumento da preditividade na obtenção dos parâmetros de transporte de massa e de calor que se tem verificado através do grande número de trabalhos publicados,
- a melhoria na sistematização da coleta de dados experimentais,
- a robustez, desempenho e adequação crescentes dos métodos de análise de dados e métodos de resolução numérica de sistemas de equações diferenciais,
- a facilidade de acesso aos computadores de alto desempenho cujo preço continua a cair tão vertiginosamente quanto cresce sua velocidade.

Redução do custo físico dos reatores, integração destes com o processo à jusante e montante, resultando em economia tanto de despesas fixas como das despesas proporcionais, segurança de operação, qualidade dos produtos assegurada pelo bom desempenho do sistema de controle destes equipamentos, segurança operacional, tudo isto constitui o que há de mais vital na indústria química, sobretudo no atual contexto de industrialização competitiva exigida pelos anos 90, e particularmente no Brasil. Os reatores de leito fixo bem modelados, e, através destes modelos, bem estudados, bem construídos, bem integrados à planta química e bem operados, podem contribuir decisivamente para o sucesso de um empreendimento industrial.

Froment & Hofmann (1987) enfatizam que as principais deficiências na modelagem dos processos catalíticos com reatores de leito fixo se originam de cinéticas químicas incompletas ou imprecisas, o que é insuficientemente reconhecido pelos engenheiros químicos. Assim, uma resposta eficaz à necessidade crescente de bem modelar é a exigência de qualidade nos estudos cinéticos, condição "sine-qua-non" para o sucesso dos estudos subsequentes.

II-5 Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional Estacionário "Plug-Flow" com Dispersão Radial

Abordaremos neste ítem o modelo que será objeto de nosso trabalho. Discutiremos as vantagens, desvantagens e limitações deste e de outros modelos de reatores de leito fixo, considerando unicamente os reatores de leito fixo com escoamento axial, e com o leito catalítico colocado do lado interno de tubos cilíndricos.

Os modelos contínuos que lidam com equações diferenciais constituem uma das abordagens possíveis para o problema da reação química num leito catalítico. Existe uma abordagem diferente que considera o leito como consistindo de uma rede de células (pequenos reatores agitados ou pistão). No regime permanente um par de equações algébricas deve ser resolvido por célula. Este tipo de modelo foi proposto por Deans & Lapidus (1960).

Schnitzlein & Hofmann (1987) apresentam um destes modelos demonstrando seus predicados através da modelagem comparada de uma oxidação de metanol sobre catalisador Fe-Mo. Küfner & Hofmann (1990) propõem um modelo deste tipo, implementando nele perfís de velocidade e porosidade, e procuram evidenciar suas vantagens em relação a modelos contínuos, sem provar que estes modelos contínuos foram montados tendo em conta as mesmas preocupações com a variação radial da porosidade e velocidade. Froment & Bischoff (1990) citam estudos que comparam as duas diferentes abordagens. Lembram que os modelos discretos (células de mistura) foram desenvolvidos por conveniência matemática. Froment & Hofmann (1987), numa conciliação, declaram que a disputa entre os que advogam modelos contínuos e os que defendem os modelos de células é principalmente uma disputa de interesse acadêmico, exceção feita às condições muito severas de reação. Diplomáticamente não afirmam nada a respeito de que escolha fazer nestes casos. A abordagem por células não será tratada em mais detalhes neste trabalho.

II-5-1 Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional

Himmelblau & Bischoff (1968) classificam os modelos matemáticos segundo a profundidade da descrição físico-química dos fenômenos. Segundo esta classificação, o modelo pseudo-homogêneo bidimensional é um "modelo de múltiplos gradientes" (gradientes de temperatura e concentração tanto na radial quanto na axial). As formas das equações matemáticas para este modo de descrição são sugeridas por e correspondem às equações de transporte microscópico, porém servindo-se de coeficientes modificados (os parâmetros efetivos). Modelos determinísticos contínuos de dispersão como este modelo pseudo-homogêneo bidimensional também são classificados por estes autores como "modelos de parâmetros distribuídos", em oposição aos modelos ditos "de parâmetros agregados" ("lumped parameter models").

- **Modelo Pseudo-Homogêneo** - Froment popularizou o termo "modelo pseudo-homogêneo" (segundo Hill, 1977), designando com ele o modelo no qual as partículas de catalisador e o fluido reagente são tratados como um único meio contínuo. Assume-se que o fluido dentro de um elemento de volume associado a uma partícula de catalisador pode ser caracterizado por uma certa temperatura, pressão e composição, e estas grandezas variam continuamente com a posição dentro do reator (Hill, 1977).

Este tratamento exige o emprego de parâmetros agregados ("lumped parameters") de transporte de massa e de calor no leito catalítico, os chamados parâmetros "efetivos" (condutividade efetiva e difusividade efetiva). No caso do modelo pseudo-homogêneo bidimensional os parâmetros ainda agregam vários fenômenos, menos porém do que no modelo unidimensional, que também conta com menos parâmetros. Os modelos pseudo-homogêneos não levam em conta explicitamente a presença do catalisador, ao contrário dos modelos heterogêneos, nos quais se separam as equações de conservação de energia e massa para o fluido e o catalisador. Froment & Bischoff (1990) citam os modelos pseudo-homogêneos unidimensionais como sendo os mais usados nos estudos feitos até agora, e os heterogêneos bidimensionais como sendo os modelos mais gerais em uso atualmente

- **Modelos Unidimensionais** - Os modelos unidimensionais procuram levar em conta de forma muito simplificada a transferência de calor na direção radial (assumindo que toda a resistência à transferência de calor na direção radial se concentra nas proximidades da parede interna do tubo e pode ser descrita por um coeficiente de convecção). Além disso os modelos unidimensionais não estão capacitados a tratar a transferência de massa na direção radial. Predizem assim temperaturas e concentrações uniformes em cada seção transversal do leito catalítico. São classificados por Himmelblau e Bischoff como "modelos de máximo gradiente", ou seja, modelos nos quais se reduziram as variações de todas as grandezas às variações que ocorrem na direção que se acredita responder pelo comportamento do equipamento. Esta é uma simplificação grosseira demais quando estão envolvidas reações com efeito térmico pronunciado, quando existe sensibilidade do desempenho do catalisador com a temperatura (intervalo entre reativações ou substituições), ou quando se procura maximizar produção e seletividade prevendo operação do reator em condições extremas que minimizem custos (Maciel & Domingues, 1992). Modelos pseudo-homogêneos unidimensionais foram usados na maior parte dos trabalhos de projeto de reatores até agora, muitas vezes por terem sido considerados suficientemente representativos, porém mais frequentemente por serem mais convenientes para o uso (Froment & Bischoff, 1990).

Himmelblau & Bischoff (1968) descrevem assim o modelo de máximo gradiente (onde se inclui o modelo pseudo-homogêneo unidimensional):

"Num certo sentido este modelo pode ser considerado como sendo só um modelo de múltiplos gradientes simplificado, no qual os termos de dispersão são deletados e apenas uma derivada espacial é retida em cada equação de conservação. (...) Muito frequentemente o engenheiro não deseja tratar um processo com o detalhe interno de um modelo de múltiplos gradientes. Então simplificações adicionais são feitas, conduzindo a equações com as quais é fácil lidar, e que podem ser satisfatórias para vários propósitos".

Cabe ao engenheiro projetista adequar o modelo aos seus propósitos, e não adequar seus propósitos ao modelo. O importante na modelagem é conhecer os vários modelos e métodos de resolução correspondentes, extraindo deste conhecimento a liberdade de escolha que levará à máxima eficácia.

- **Modelos Pseudo-Homogêneos e modelos Heterogêneos** - Quanto aos modelos heterogêneos, Froment & Bischoff (1990) afirmam que pode ser necessário, para reações muito rápidas com importantes efeitos térmicos, distinguir entre as condições de temperatura e composição no fluido e na superfície das partículas do catalisador, e até mesmo das condições dentro da partícula. Já mostramos que modelos unidimensionais não satisfazem aos propósitos deste trabalho. Por isso comentaremos apenas os modelos heterogêneos bidimensionais.

Froment & Bischoff (1990) comentam o trabalho de McGreavy & Cresswell (1969), no qual foi implicitamente assumido que a transferência radial de calor ocorre apenas através da fase fluida. Dada a sensibilidade dos modelos à condutividade efetiva radial, este modelo não poderia ser considerado senão uma aproximação grosseira (sic). Estes comentários estão mais detalhados no trabalho de De Wasch & Froment (1971). Pereira Duarte, Barreto & Lemcoff (1984) também se referem a modelos que desprezam a transferência de calor na fase sólida como sendo "conceitualmente errados". Outros autores fazem uso de modelos híbridos nos quais apesar de abordar separadamente fluido e sólido se empregam parâmetros de transferência de calor radial agregados, típicos de modelos pseudo-homogêneos.

A sugestão de Froment & Bischoff é que se use equações para o sólido que não se limitem a uma partícula mas que considerem toda a secção transversal do leito sólido. Além disso se deveria distinguir entre condutividade térmica efetiva radial para o sólido e para o fluido, o que introduz mais um parâmetro a ser avaliado (ou mais dois ?), não menos agregador de fenômenos complexos do que os usuais.

A informação mais elucidativa a respeito destes modelos pode ser obtida por comparação dos perfis de temperatura obtidos por modelos pseudo-homogêneos e por modelos heterogêneos, estacionários, como mostrado por Froment & Bischoff, 1990. Para o caso apresentado por eles, praticamente não há diferença entre os resultados obtidos desde que o modelo seja bidimensional. Quanto ao modelo de McGreavy & Cresswell (1969), os resultados advindos da eliminação da transferência de calor radial por meio sólido leva a um perfil axial de temperatura com "hot-spot" muito mais elevado.

Pereira Duarte, Barreto e Lemcoff (1984) compararam o modelo pseudo-homogêneo a modelos heterogêneos, estacionários bidimensionais. Mostraram que o primeiro é consistente e pode ser usado sempre o balanço entre geração interna de calor e seu transporte radial seja favorável à diminuição dos gradientes interfaciais. Mostrou que para pequenos diâmetros de partículas os erros introduzidos por este modelo são baixos. Tudo isto vai de encontro ao que mostraram De Wasch & Froment (1971) e Froment & Bischoff (1990), como já discutimos logo acima.

Estes resultados aliados à maior dificuldade em se encontrar parâmetros confiáveis para se construir um bom modelo heterogêneo, sem falar da menor complexidade numérica dos algoritmos de solução do modelo pseudo-homogêneo, fazem com que a escolha deste modelo se torne natural. (vide abaixo critérios para a escolha do modelo)

II-5-2 Modelo em Regime Estacionário

É o modelo do regime permanente. Para os propósitos deste trabalho (dimensionamento de reatores contínuos, estudo de ganhos estáticos relativos, projeto de reator multitubular de câmaras estanques) é o modelo estacionário que deve ser utilizado.

II-5-3 Modelo "Plug-Flow"

O termo "plug-flow" está designando aqui o escoamento com perfil de velocidades retangular (escoamento uniforme). Não se consideram num modelo deste tipo as variações de velocidade na direção radial, variações que seriam advindas da variação radial da fração de vazios do leito

catalítico, e da própria presença da parede do tubo. Observe-se que um modelo pode ser ao mesmo tempo bidimensional (e de múltiplos gradientes) quanto ao transporte de massa e energia, e unidimensional (e de máximo gradiente) quanto ao transporte de momento (McGreavy & Maciel Filho, 1988a ; Maciel Filho, 1989). Este é o caso do modelo que desenvolveremos neste trabalho. Vide abaixo discussão sobre esta escolha.

II-5-4 Dispersão Radial de Calor e Massa

Entende-se por "modelo de dispersão radial de calor e massa" o modelo no qual transferências de calor e massa só se dão na direção radial, por mecanismos mistos de difusão molecular, transporte convectivo, mistura turbulenta, desvios devido a choques contra as partículas de catalisador, e radiação (no caso do calor).

Cada um dos aspectos que definem o modelo que escolhemos neste trabalho serão em seguida abordados com mais detalhe.

- **Dispersão radial de calor** - Froment & Bischoff (1990) preconizam para a transferência radial de calor a decomposição da resistência total do leito em duas: uma resistência nas proximidades da parede do reator, representada por um coeficiente de película na parede interna do tubo, e uma resistência constante na radial, representada pela condutividade térmica efetiva radial. Afirmam também que a primeira resistência é maior do que a segunda, o que se deve a variações radiais da densidade e porosidade do leito e da velocidade do fluxo. Preconizam esta abordagem principalmente para os casos onde se deseja conhecer acuradamente as temperaturas locais. Esta foi a abordagem escolhida para modelar neste trabalho a transferência de calor radial no leito catalítico.

- **Coefficiente de convecção na parede interna dos tubos** - Muitos autores dão conta de uma grande dispersão de resultados da resistência por convecção nas vizinhanças da parede (Touzani et al., 1987 ; Paterson & Carberry, 1983 ; Dixon & Cresswell, 1979 ; Li & Finlayson, 1977 ; De Wasch & Froment, 1972) apontando várias causas para esta dispersão. Estas causas vão desde o excesso de particularização do material das partículas (só vidro, ou só cerâmica p.ex.) empregado nas experiências e, em consequência, restrição do domínio de validade da correlação obtida, até falhas metodológicas como cálculo gráfico de derivadas segundas da temperatura a partir de medições desta e medições de temperatura restritas à saída do leito.

Touzani et al. (1987) lidam com um caso onde a principal resistência à transferência de calor radial se encontra próxima à parede. Assim sendo, tendo constatado que os resultados são muito mais sensíveis, no seu caso, ao coeficiente de filme do que à condutividade efetiva radial, decidem obter uma correlação para o cálculo do primeiro, na qual o número de Nusselt é linear com o produto de Reynolds e Prandtl. Reconhecem que este procedimento leva a um modelo cujos resultados dificilmente podem ser extrapolados para outras condições operacionais.

Paterson & Carberry (1983) propõem uma correlação entre Nusselt, Reynolds, Prandtl, e a razão entre os diâmetros do tubo e da partícula. Esta correlação fornece valores do coeficiente de convecção na parede do tubo da ordem de dez vezes maiores do que os valores usualmente encontrados (por exemplo os valores encontrados a partir das correlações de Li & Finlayson, 1977). Vide apêndices 2 e 3 no final deste trabalho.

Paterson & Carberry afirmam que os modelos pseudo-homogêneos sem dispersão axial predizem "hot-spots" (pontos onde a temperatura é máxima no reator) cujas temperaturas são maiores do que as observadas (e talvez venham daí os valores tão mais altos do coeficiente de convecção por eles calculados). Eles se ressentem da falta de publicações dando conta de predições "a priori" bem sucedidas, obtidas pelo emprego de tais modelos em reatores não adiabáticos não isotérmicos. Paterson & Carberry, (1983) afirmam ainda que os modelos "convencionais" (ou seja, que não consideraram a dispersão axial) são frequentemente feitos para ajustar dados observados, não podendo predizê-los "a priori": o processo de ajuste usualmente envolveria um aumento nos valores tanto da condutividade efetiva radial quanto do coeficiente de convecção interno ao tubo. Froment & Bischoff (1990) dizem a esse respeito que não há justificativa para um ajuste arbitrário de parâmetros baseado em testes experimentais do modelo do reator, ajuste que poderia levar a inconsistências e violações do respaldo físico-químico destes parâmetros. Froment e Bischoff contrariam assim a afirmação precedente de Paterson e Carberry.

Vários destes autores atribuem todas estas discrepâncias à negligência da dispersão axial de calor, salvo para reatores industriais onde a relação comprimento/diâmetro das partículas e o número de Reynolds são altos. Assim sendo, desde que o comprimento do reator seja suficientemente grande (reatores industriais), as afirmações acima perdem muito do seu impacto.

Li & Finlayson (1977) fizeram um ótimo trabalho de crítica da origem dos dados experimentais disponíveis na literatura até 1977, separando aqueles dados que não garantiam ausência de efeitos de entrada. Identificaram falhas metodológicas até mesmo em trabalhos consagrados como o de De Wasch & Froment (1972) onde as medições de temperatura foram feitas somente à saída do leito. Raciocinaram com os grandes reatores industriais, onde os valores dos parâmetros de transferência de calor a serem utilizados em cálculos devem ser aqueles valores assintóticos para os quais tendem estes parâmetros quando o comprimento é suficiente. Para números de Reynolds usuais (por volta de 100) obtiveram correlações confiáveis entre Nusselt e Reynolds, tanto para partículas esféricas como para partículas cilíndricas.

Os valores do coeficiente de convecção interno que se obtém das correlações de Li & Finlayson (1977) se mostraram, para o nosso caso, muito próximos dos valores obtidos a partir de Yagi & Wakao (1959) e Yagi & Kunii (1960), onde Nusselt também é função apenas de Reynolds. Demonstra-se assim que o frescor do estudo não é necessariamente indicação de aumento da precisão atingida.

- **Coefficiente de condutividade térmica efetiva radial** - Este assunto é certamente bem menos polêmico do que o precedente. Talvez o artigo mais citado nesse campo seja o de De Wasch & Froment (1972), onde se retomam os resultados de Yagi & Kunii (1957) e Kunii & Smith (1960) e se conclui que as correlações deste parâmetro são lineares com o número de Reynolds referido ao diâmetro das partículas. Esta relação linear mostra a existência de uma contribuição estática ($N_{Rep} = 0$) e uma dinâmica ($N_{Rep} > 0$). Alguns (Li e Finlayson, 1977) o criticam por ter medido temperaturas somente à saída do reator.

Balakrishnan & Pei (1979) em sua revisão crítica do assunto citam o modelo de Yagi & Kunii (1957), observando que prediz bem a baixos números de Reynolds (o que significa que ele faz boa predição da contribuição estática), e o situam entre os modelos que consideram aditivamente os diversos fenômenos que ocorrem simultaneamente no leito. Este modelo devido a Yagi e Kunii é o resultado quase acabado de uma sucessão de aperfeiçoamentos iniciados nos

anos 30. Em comparação com dados experimentais, este modelo, sempre segundo Balakrishnan e Pei, subestima a condutividade efetiva do leito.

Finalmente, Froment & Bischoff (1990) compilam os resultados de Yagi & Kunii (1957 e 1960), de Kunii & Smith (1960), e de De Wasch & Froment (1972). Obtêm assim um modelo completo para a determinação deste parâmetro. Este foi o modelo adotado neste trabalho, apesar de que novidades tem aparecido na literatura (Dixon & Cresswell, 1979; Dixon, 1985; e sobre parâmetros para regime transiente, Dixon & Cresswell, 1986). Estas novidades são propostas de novas formas de tratar o problema, e ainda não se geraram correlações confiáveis.

- **Dispersão radial de massa** - Himmelblau & Bischoff (1968), Hill (1977), Smith (1981) e Froment & Bischoff (1990) têm algo em comum no que se refere ao tratamento da dispersão mássica efetiva radial em leitos de partículas: todos escrevem muito pouco sobre ela.

Hill (1977) chama a atenção para o fato de que para altos números de Reynolds os efeitos da difusão molecular são desprezíveis, sendo a difusividade efetiva radial proporcional ao produto da velocidade de escoamento pelo diâmetro da partícula, e portanto facilmente calculável. Acima de um número de Reynolds de 40 (referido à partícula) o número de Peclet mássico radial (produto da velocidade superficial, diâmetro da partícula de catalisador e do inverso da difusividade efetiva radial) vale aproximadamente 10. Hill remete o leitor para o livro de Smith (1981), onde se mostram os valores medidos do número de Peclet radial em função do número de Reynolds.

Froment & Bischoff (1990) são igualmente lacônicos a respeito. Afirmando que "para efeitos práticos o número de Peclet mássico radial se encontra entre 8 e 10.

Na verdade estas informações sobre a difusividade mássica efetiva radial são suficientes para tratar os reatores de leito fixo, muito menos sensíveis a este parâmetro do que à condutividade térmica efetiva radial.

II-5-5 Dispersão axial de calor e massa

Villiermaux (1980) em sua classificação dos modelos de reatores catalíticos de leito fixo só menciona a dispersão axial quando descreve o modelo unidimensional. O modelo pseudo-homogêneo bidimensional por ele descrito só considera a dispersão radial de calor e massa, o mesmo se dando com o modelo heterogêneo bidimensional.

Froment & Bischoff (1990) enquanto desenvolvem seu modelo pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial afirmam que "tem sido demonstrado várias vezes que, para as velocidades empregadas na prática industrial, o efeito da dispersão axial de calor e massa na conversão é desprezível quando a profundidade do leito excede aproximadamente 50 diâmetros da partícula de catalisador" (o que ocorre em todos os casos estudados neste trabalho).

Outros critérios mais sofisticados aparecem na literatura. Porém Froment & Bischoff (1990) detectaram o interesse da consideração da dispersão axial como sendo o fato de que através dela se obtém, das equações básicas do modelo, uma particularidade inteiramente inusitada, a possibilidade da multiplicidade de regimes permanentes. No entanto concluem, a respeito da dispersão axial, afirmando: "O comprimento de reatores industriais de leito fixo elimina a necessidade de modelos

que incluem difusão axial, e também elimina os riscos envolvidos com múltiplos regimes permanentes, exceto talvez para reatores muito rasos" (baixa relação L/D_p). Segundo estes autores há muitos outros efeitos mais importantes do que mistura axial, que se tem que levar em conta. Esta certamente não é a opinião de Paterson & Carberry (1983) a este respeito. Estes últimos conferem grande importância à dispersão axial e parecem muito mais interessados em pequenos reatores.

Hill (1977) diz, a respeito da dispersão mássica axial, que "a extensão na qual ela deve ser levada em conta depende da relação entre o comprimento do reator e o diâmetro das partículas. Se a relação é de 100 ou mais, como é o caso em reatores industriais, o efeito da dispersão longitudinal é desprezível em relação ao transporte de massa por movimentação axial. Apenas em reatores muito rasos com altas conversões e baixas velocidades este efeito pode ser significativo. Em tais casos, no entanto, os modelos de dispersão dos reatores não seriam realistas, e os efeitos do escoamento preferencial e das não-uniformidades de distribuição de fluxo seriam significativos.

II-5-6 Variação radial da porosidade, velocidade, e condutividade efetiva

Küfner & Hofmann (1990), Delmas & Froment (1988), McGreavy, Foumeny & Javed (1986), Paterson & Carberry (1983), Lerou & Froment (1977), Marivoet et al. (1974), entre outros autores, preocuparam-se com a variação radial de grandezas tão usualmente consideradas invariantes.

McGreavy, Foumeny & Javed (1986) propuseram a modelagem do leito dividido em duas zonas: uma zona anular e uma zona cilíndrica central coaxial, cada região afetada de sua fração de vazios, e conseqüentemente de sua velocidade.

Lerou & Froment (1977) testaram dois perfís de velocidade, um deles derivado da equação de Ergun para a queda de pressão em função da porosidade, o outro arbitrariamente imposto inversamente proporcional à porosidade. Usaram perfís radiais de porosidade do leito que dão conta dos efeitos de parede sobre o ordenamento das partículas. Concluíram que a obtenção de perfís axiais de temperatura se deu melhor (em relação a perfís experimentais) com perfís radiais de velocidade inversamente proporcionais à porosidade, hipótese que desafia a intuição. Porém estes autores só se permitiram tais conclusões mencionando que havia interesse em se desenvolver um "background" teórico para tal perfil, admitindo implicitamente que sua hipótese para o perfil de velocidades carecia de suporte teórico. Vale mencionar que o perfil de velocidades por eles derivado da equação de Ergun contraria o fato de que a velocidade na parede do tubo é nula.

Marivoet et al. (1974) mediram perfís de velocidade em leitos cilíndricos de partículas esféricas com relação $D_t/D_p = 10$, valor usualmente empregado, inclusive nas simulações efetuadas neste trabalho. Estes perfís mostram um máximo da velocidade nas proximidades da parede.

Delmas & Froment (1988) se debruçaram sobre esta questão, dando um pouco mais de embasamento teórico à determinação do perfil de velocidades, derivada por um método de equalização da pressão na radial. A queda de pressão é calculada pela equação de Ergun modificada por McDonald et al. (1979). No trabalho deles se vê um perfil de velocidade calculado que tem uma forma muito parecida com o perfil de porosidade, exceto nas vizinhanças da parede do reator, onde a velocidade se anula, obedecendo a uma das condições de contorno imposta. Além do perfil de velocidade empregam uma condutividade térmica efetiva radial cuja contribuição estática é calculada ponto a ponto em função da porosidade. Eliminam a necessidade de empregar um

coeficiente de filme como parâmetro adicional, o que é incluído nos modelos clássicos para levar em conta os desvios da hipótese de plug-flow. No seu trabalho toda a incerteza é concentrada nas hipóteses a respeito de como os parâmetros de transporte efetivos (difusividade, e contribuição dinâmica da condutividade térmica) se comportam em relação à velocidade e porosidade. Testam-se três modelos para esta variação. Concluem que a seleção do melhor modelo requer ainda mais compreensão da hidrodinâmica dos leitos fixos. Assim sendo reforçam a hipótese adotada neste trabalho, de que atualmente o modelo clássico ("plug-flow" com condutividade térmica efetiva radial e difusividade efetiva radial constantes com o raio, e coeficiente de filme para a resistência nas proximidades da parede) ainda pode oferecer muito.

Küfner & Hofmann (1990) desenvolveram métodos para medir perfis radiais de porosidade e velocidade. Ajustaram as velocidades medidas por uma expressão que não respeita nem o princípio de aderência à parede, nem a condição de simetria no eixo do tubo, o que não depõe a favor do rigor imposto. Compararam modelos de reatores com dados experimentais. Nesta comparação mostraram que seu modelo pseudo-homogêneo prediz "hot-spots" mais altos do que os observados, o que vem de encontro ao que afirmaram Paterson & Carberry (1983). Pretenderam que seu modelo discreto contendo estes perfis de velocidade e porosidade seria o único a descrever realisticamente o reator real. Antes porém de negar a preditividade dos modelos contínuos de dispersão seria preciso ter procurado incrementar o realismo destes modelos, usando os perfis radiais de velocidade e porosidade, o que não parece ter sido tentado por estes autores, mas vem sendo tentado por tantos outros, como já mencionamos aqui.

Uma maior sofisticação do modelo no sentido apontado por todos estes autores ainda não parece estar pronta a compensar o incremento em dificuldade numérica de resolução com uma maior preditividade. É claro que estar atento para os desenvolvimentos nesta direção pode ser uma atitude louvável, além de produtiva. Enquanto isso é conveniente trabalhar com o modelo "plug-flow" com velocidade e parâmetros de transporte constantes na radial, embora variantes na longitudinal.

II-5-7 Critérios para a escolha do modelo do Reator

- **Bidimensional** - Finlayson (1971) sugere que o modelo unidimensional pode ser usado sem falsear os resultados sempre que o número de Biot térmico (N_{Bi}) for inferior a 1 :

$$N_{Bi} = \text{coef. tr. calor parede} * \text{Raio do leito} / \text{cond. efet. radial}$$

Nos casos tratados neste trabalho sempre ocorreram números de Biot superiores a 1,5.

No entanto, a escolha do modelo bidimensional foi imposta pelo fato de termos em mãos uma reação simples do tipo $A+B \rightarrow C+D$, válida somente até uma certa temperatura limite, além da qual reações indesejáveis começam a produzir CO , CO_2 e formol (Maciel Filho, 1985). Assim, a metodologia de projeto foi limitar a conversão do etanol em proveito da seletividade, já pensando em uma unidade industrial com um mínimo de instalações à jusante do reator. Por isso é importante trabalhar com uma limitação de temperatura restrita. Não é suficiente conhecer a evolução da temperatura média radial ao longo do reator e seus efeitos na conversão global, mas é necessário conhecer seus valores pontuais, e garantir não ultrapassar seu limite em nenhum ponto do reator. Ao mesmo tempo é desejável manter esta temperatura o mais alta possível para obter a máxima conversão. O modelo unidimensional, portanto, não é suficiente.

- **Pseudo-homogêneo** - Villermaux (1980) descreve um critério para a escolha entre os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo, baseado no módulo de Thiele e no número de Biot mássico. Este critério é de difícil aplicação prática por exigir o conhecimento de parâmetros efetivos referidos à partícula de catalisador. A opção pelo modelo pseudo-homogêneo, sem alterar significativamente as dimensões da partícula de catalisador (em relação às dimensões das partículas usadas na experimentação para levantamento de dados cinéticos) foi a estratégia adotada. Além disso os estudos foram feitos estritamente dentro dos limites de temperatura nos quais a equação global da taxa foi determinada. Esta equação da taxa contém assim toda a informação necessária, uma vez que durante a experimentação feita por Maciel Filho (1985) não havia interferência do número de Reynolds na conversão, nem efeito observável da modificação do tamanho das partículas sobre a conversão.

Além disso tudo, do explanado mais acima acerca dos modelos heterogêneos bidimensionais estacionários pode-se concluir que pouco ou nenhum benefício seria obtido com a adoção deste tipo de abordagem além de algumas equações a mais para manipular. No entanto haveria que se encontrar correlações que nos fornecessem valores confiáveis de parâmetros ainda mais complexos do que aqueles presentes no modelo pseudo-homogêneo.

- **Dispersão radial** - Das considerações de Froment & Bischoff (1990) já citadas sobre a dispersão axial, eliminamos do modelo do leito usado neste trabalho todos os termos de transferência de calor e massa na direção axial, já que os reatores simulados tem dimensões da escala industrial. Para alguns autores esta hipótese de ausência de dispersão axial pode ser responsável pela predição de hot-spots mais quentes do que os que se observaria (Paterson & Carberry, 1983). Mesmo estes autores fazem, no entanto, ressalvas quanto às dimensões e velocidades encontradas nos reatores industriais, eximindo os modelos voltados a estes últimos da consideração daqueles fenômenos. Para encerrar podemos lembrar que se os "hot-spots" preditos forem mais altos do que os observados estaremos projetando o reator no sentido da segurança, o que sempre poderá ser qualificado de boa prática...

- **Estacionário** - Não é do interesse deste trabalho estudar o comportamento dinâmico do reator, que muito provavelmente exigiria uma modelagem para a partícula de catalisador (modelo heterogêneo). Assim sendo esta não seria a razão pela qual escolheríamos modelo heterogêneo. O estudo dinâmico necessita do modelo heterogêneo, único apto a prever as respostas inversas que ocorrem quando a capacidade de acúmulo de energia do gás e do sólido são muito diferentes.

- **"Plug-Flow"** - Mostrou-se acima que as maneiras de se levar em conta os efeitos da não uniformidade radial da fração de vazios do leito no perfil de velocidades acarretam na modificação dos parâmetros de transferência de calor e massa. Além disso os autores ainda clamam pelo aprofundamento do embasamento teórico que os permita encontrar como variam radialmente os parâmetros efetivos. Soma-se a isto tudo que nada desabona os modelos bidimensionais "plug-flow".

II-5-8 "Runaway" e sensibilidade paramétrica

Sensibilidade paramétrica e critérios de "Runaway" são estudados teoricamente na literatura com frequência. Para certas condições de operação o comportamento de reatores químicos se torna muito sensível a pequenas variações das condições de alimentação. O interesse destes estudos está relacionado justamente com a preocupação de segurança na operação destes equipamentos.

Em escala industrial será necessário obter informações sobre estas condições extremas preferencialmente "a priori", isto é, via modelagem, dados os riscos envolvidos e as consequências possíveis. Assim sendo, a questão que se coloca é: podem os modelos de reatores predizer suficientemente bem as condições de operação de alta sensibilidade paramétrica ?

Bauman & Varma (1990) demonstram como um modelo de reator de leito fixo pode predizer bem as regiões de sensibilidade paramétrica confrontando resultados experimentais e resultados calculados por um modelo heterogêneo estacionário "plug-flow" não-isotérmico não-adiabático. Não mencionam restrições ao uso de modelos pseudo-homogêneos para este fim, mas atribuem as diferenças entre predição e experimento aos parâmetros de dispersão de calor e massa.

Nesta tese este assunto não é explorado. No entanto incluiu-se no Capítulo V um tópico a respeito dos ganhos estáticos relativos que se pode extrair dos modelos desenvolvidos, mais preocupados em apontar uma aplicação do modelo ao desbaste das questões preliminares sobre o controle do reator do que em estudar a sensibilidade paramétrica propriamente dita. Não está descartada no entanto a possibilidade do uso deste modelo para determinação de regiões de sensibilidade paramétrica.

A título de informação, remeteremos o leitor interessado aos outros artigos sobre este assunto que nos pareceram interessantes, como: Balakotaiah (1989); Morbidelli & Varma (1989-1988-1987-1986-1982); Sklivaniotis, Castro & McGreavy (1988) ; Hosten & Froment (1986) ; Lopez, Lasa & Porras (1981) ; Hlaváček & Rompay (1981) ; McGreavy & Adderley (1973) ; Welsenaere & Froment (1970).

II-5-9 Multiplicidade de regimes permanentes

O modelo pseudo-homogêneo sem considerar a dispersão axial não está habilitado a apontar regimes múltiplos (Paterson & Carberry, 1983). Apenas no caso do modelo aplicado ao reator multitubular seria possível prever multiplicidade de regimes permanentes através da implementação de um cálculo do fluxo individual do gás reagente pelos tubos, com pressão de jusante equalizada. Assim a conversão em cada tubo poderia resultar diferente se ligeiras variações fossem impostas, por exemplo à porosidade de um tubo a outro, o que poderia resultar em evoluções axiais diferentes das temperaturas em cada tubo, e com isso diferentes vazões. A própria interação existente entre os tubos por intermédio do refrigerante poderia resultar em diferentes resultados segundo a estratégia de resolução do modelo, nesse caso. Este comportamento traduz no entanto mais uma instabilidade do reator do que a multiplicidade de regimes permanentes propriamente dita.

Hlaváček & Rompay (1981) discutem os problemas de multiplicidade, estabilidade, e sensibilidade em reatores químicos, chamando a atenção para o fato de que a dispersão axial é um fator chave para a compreensão das relações que existem entre multiplicidade e sensibilidade paramétrica.

II-6 Propriedades físicas de substâncias puras e misturas

Tem sido prática comum na literatura não considerar a variação das propriedades físicas ao longo do comprimento do reator. McGreavy e Maciel Filho (1988a) mostraram que esta simplificação pode levar a diferenças significantes nas predições. (vide também os trabalhos de Domingues, 1991f, e de Maciel Filho e Domingues, 1991)

Optou-se neste trabalho pela obtenção das propriedades do gás por via das correlações de temperatura das substâncias puras constantes dos bancos de dados consagrados internacionalmente, e posterior cômputo da propriedade de mistura, ao invés de nos contentarmos com estimativas mais ou menos grosseiras baseadas em considerações moleculares. É claro que no caso considerado isto foi possível por estarmos lidando com substâncias relativamente corriqueiras, figurantes de quase toda compilação respeitável de dados.

A forma encontrada para eliminar qualquer suspeita de imprecisão do modelo advindas da escolha das fontes de propriedades físicas de substâncias puras e de regras de mistura foi recorrer ao banco de dados AICHE-DIPPR para as primeiras, e à reputada obra de Reid, Prausnitz & Poling (1987) para as segundas.

O acesso ao AICHE-DIPPR se deu por intermédio da instalação deste banco de dados no software de simulação de processos ASPEN PLUS, licença Rhodia, de onde foram extraídas as propriedades físicas de transporte do nitrogênio, oxigênio, etanol, acetaldeído e água, em estado gasoso (vide capítulo IV). O calor específico de gás ideal destas substâncias veio de um outro banco de dados associado ao mesmo software, o ASPENPCD DATABANK, por conveniência do formalismo matemático da dependência de temperatura.

II-6-1 Viscosidade

A viscosidade intervem tanto na transferência de massa e energia como na transferência de momento. Basta lembrar do número de Reynolds e suas aparições em todos estes domínios. Dados os efeitos cruzados de todos estes fenômenos e o impacto da viscosidade em cada um deles, esta propriedade física assume uma importância maior na modelagem do reator.

- **Viscosidade de mistura** - Reid, Prausnitz & Poling (1987) apresentam o método de Wilke para cálculo da viscosidade de mistura gasosa a baixa pressão como sendo uma simplificação das expressões teóricas da rigorosa cinética de Chapman-Enskog, negligenciando efeitos de segunda ordem. Este método é um método interpolativo, ou seja, os valores das viscosidades dos componentes puros devem estar disponíveis. Muitos pesquisadores testaram este método para misturas não polares, obtendo muito bons resultados. Para sistemas contendo hidrogênio o método apresenta resultados menos bons. Felizmente este não é o caso deste trabalho. A aproximação de Wilke se mostrou precisa mesmo para algumas misturas polares. A principal reserva ao método parece encontrar-se nos casos em que os pesos moleculares das espécies diferem muito. Este também não é o caso aqui.

- **Efeito da pressão na viscosidade** - Próximo ao ponto crítico e a temperaturas reduzidas de 1 a 2 a altas pressões, a viscosidade de um gás é fortemente função da pressão. Trabalhamos a pressões da ordem da atmosférica, e com temperaturas da ordem de 200°C, o que conduz a temperaturas reduzidas de menos do que 1 para a água e os dois orgânicos, e mais de 3 para o N₂ e O₂, tomando-os separadamente. De qualquer forma são formadas misturas onde as substâncias orgânicas se encontram bastante diluídas em ar, e com pressões da ordem da atmosférica, além de bastante longe do ponto crítico. O efeito da pressão sobre a viscosidade é desprezível no nosso problema.

II-6-2 Condutividade térmica

Reid, Prausnitz & Poling (1987) descrevem também o método de Wassiljewa para cálculo da condutividade térmica de misturas gasosas, parecido na forma com o método de Wilke das viscosidades. Trata-se de uma relação empírica proposta no início deste século, que quando acoplada à modificação de Mason e Saxena (de 1959, apresentada na mesma obra) se torna suficiente para os propósitos deste trabalho. Para o cálculo (também interpolativo) das condutividades térmicas da mistura gasosa será necessário dispor, além das condutividades térmicas dos componentes da mistura, das viscosidades dos mesmos.

II-6-3 Calor específico da mistura gasosa

O gás foi considerado para efeitos termodinâmicos como sendo ideal. Assim, o calor específico da mistura será obtido pela média dos calores específicos das espécies, ponderados por suas frações molares na mistura gasosa.

II-7 Modelagem de Reatores Multitubulares

Trambouze (1979) descreve em poucas palavras a maneira de se dimensionar reatores multitubulares de leito fixo. "Este tipo de reator é concebido a partir de resultados experimentais obtidos em piloto com um único tubo. A extrapolação é então conduzida multiplicando simplesmente os tubos dispostos em paralelo".

Como se pode imediatamente concluir, pouca, ou talvez nenhuma atenção tem sido dada pelos projetistas de reatores multitubulares para a questão da refrigeração do reator e os seus efeitos. As simulações do reator multitubular mostram imediatamente quão importante é a condução do resfriamento do reator, quão dramáticos são os efeitos das variações das condições do refrigerante, como é crucial o impacto da mudança do resfriamento paralelo de um tubo único em unidade piloto para o escoamento cruzado ou misto do reator multitubular, ou como os tubos interagem entre si através do refrigerante gerando grande dispersão de comportamento.

A opinião que se deixa nesta tese, em uma frase: o procedimento descrito por Trambouze certamente exige do engenheiro projetista que ele conte com boa dose de sorte, ou então que proceda a super-dimensionamentos custosos e tomadas de posição obtusamente "seguras" na concepção da unidade industrial, atitudes que se tornam cada vez menos compatíveis com a industrialização competitiva de novos processos, mesmo em países em desenvolvimento, que, como o Brasil, se expõem progressivamente à competição internacional.

Maciel Filho (1989) mostra a influência do refrigerante e dos modos de fluxo do lado externo aos tubos de um reator multitubular sobre o comportamento deste reator. Tanto no comportamento estacionário como no comportamento dinâmico, os efeitos advindos do arranjo em feixe dos tubos do reator estão longe de poderem ser desprezados. Os diferentes tubos do feixe interagem uns com os outros via refrigerante. Entre estes efeitos estão a dispersão da conversão atingida em cada tubo, e a dispersão dos valores máximos da temperatura que são atingidos ao longo de cada tubo. Estes aspectos devem ser contemplados no projeto e na definição da política operacional destes reatores.

II-8 Solução Numérica de Equações Diferenciais Parciais

Os modelos de múltiplos gradientes bidimensionais tratados com uma abordagem determinística contínua conduzem forçosamente a equações diferenciais parciais. Além disso, os fenômenos de transferência de calor, massa e momento geram equações diferenciais de segunda ordem. Quando o assunto é Engenharia das Reações Químicas, é praticamente certo que teremos além disso que lidar com equações não lineares.

Uma questão que pode vir à mente de um engenheiro refletido é a seguinte: Porque equações diferenciais são comumente usadas na construção de modelos para análise de processos na engenharia química?

Himmelblau & Bischoff (1968) respondem a esta questão com muita elegância, o que é comum neles. Acreditamos que esta resposta merece ser resumida aqui, por se encaixar muito bem no escopo deste trabalho. Passo a citar trechos desta referência:

"Equações que formam as fundações de um modelo matemático são usualmente equações diferenciais, especialmente se elas são baseadas em princípios físico-químicos bem conhecidos. Porque nós temos que ter estas equações diferenciais nos modelos de nossos processos? Já que o nosso objetivo final é desenvolver alguma relação algébrica, transcendental ou gráfica entre "input" e "output", porque não partir diretamente de expressões algébricas ?

A resposta a esta questão depende do objetivo da análise. Se nós temos um processo em operação e desejamos descrevê-lo matematicamente para algum propósito, uma equação algébrica empírica pode ser ajustada aos dados de operação através de métodos estatísticos. (metodologia de pesquisa experimental aplicada a unidades industriais em operação, N.A.).

O modelo empírico é fundamentalmente restrito ao processo em operação, e limitado ao intervalo das variáveis para o qual os dados foram levantados e são disponíveis. Extrapolações e "scale-up" baseados em modelos deste tipo são perigosos.

Seguindo ainda mais esta linha de raciocínio, que tipo de modelo algébrico ou transcendental deve ser ajustado aos dados? Deveria ele ser um polinômio? De que grau? Devemos incluir um termo exponencial? Onde?

Podemos ver que o uso de equações diferenciais provê uma maneira de fixar definitivamente a forma das relações "input-output" juntamente com o número de parâmetros a serem incluídos dentro delas. Não pretendemos que a equação diferencial por si só represente a verdade básica do processo, mas ela se parece mais com o processo do que uma aproximação por qualquer equação arbitrariamente selecionada.

Finalmente, quando estamos lidando com um novo problema, muito frequentemente os únicos fatos que conhecemos a respeito da situação são as leis físico-químicas diferenciais, e as condições de contorno que devem ser aplicadas. Usualmente nós não podemos tentar intuitivamente encontrar a forma que uma expressão integrada terá num certo subsistema, mas pela manipulação apropriada das equações diferenciais e condições de contorno, nós podemos esperar encontrar uma expressão matemática adequada para o subsistema." (fim de citação)

É preciso estar sempre atento às diferenças fundamentais de abordagem que envolvem estes dois problemas da engenharia química: a melhoria de processos existentes cheios de lacunas no domínio de seus aspectos fundamentais, onde abordagens empíricas e estatísticas podem ser bastante úteis, e a concepção de novos processos ou a melhoria de processos onde há certo domínio dos fundamentos físico-químicos, onde a análise físico-química é de importância fundamental.

Os modelos de múltiplos gradientes evidentemente recaem em equações diferenciais parciais. No caso dos reatores químicos reais de leito fixo, onde intervêm fenômenos complexos de transporte de energia e massa em duas dimensões e reações químicas, estas equações raramente tem solução analítica. Sem pretender esgotar aqui o vasto assunto da resolução numérica deste tipo de equação, trataremos rapidamente do método escolhido para integrar numericamente o sistema de equações diferenciais parciais não lineares. Os detalhes de sua aplicação podem ser vistos neste trabalho, no capítulo IV.

As equações diferenciais do modelo do leito (neste trabalho) são do tipo quase-linear, no sentido em que são lineares na derivada de maior ordem, e parabólicas, como se pode constatar da classificação mostrada por Kreyszig (1988) para equações a duas variáveis independentes. Este autor cita genericamente como método para a solução numérica de equações diferenciais parciais quase lineares a duas variáveis independentes, os métodos de diferenças finitas. As equações parabólicas e as hiperbólicas exigem mais cuidados do que as elípticas por terem, além das condições iniciais, as condições de fronteira, e a resolução numérica destas equações está sujeita a instabilidades, precisando ser levada a cabo por métodos adequados.

O método de Crank-Nicholson de diferenças finitas é citado por Kreyszig como sendo adequado para estas equações parabólicas, assegurando convergência e estabilidade. Froment & Bischoff (1990) lançam mão deste método muitas vezes para simular seus reatores de leito fixo, da mesma forma que outros autores (De Wasch & Froment, 1971 ; Lerou & Froment, 1977 ; Delmas & Froment, 1988).

Mais recentemente tem aparecido na literatura muitos trabalhos que fazem a resolução de modelos diferenciais pelo método da colocação ortogonal. Este método foi desenvolvido por Villadsen & Stewart (1967) e suas aplicações absolutamente não se restringem aos modelos de reatores. Finlayson (1971) mostrou que o método da colocação ortogonal é mais rápido e mais preciso do que os métodos de diferenças finitas, na solução das equações governando um reator de leito fixo com gradientes radiais de temperatura e concentração.

O método da Colocação Ortogonal (C.O.) é um dos métodos de uma classe de métodos de aproximação conhecida como Método dos Resíduos Ponderados que inclui a Integral de Galerkin e os polinômios de Jacobi (vide capítulo IV para mais detalhes). Neste trabalho estaremos aplicando este método em uma formalização voltada a aplicações desenvolvida por Villadsen & Michelsen (1978). Em conjunto com métodos de integração de sistemas de equações diferenciais ordinárias (do tipo Runge-Kutta, por exemplo) permite resolver comodamente os problemas bidimensionais estacionários.

Mesmo antigos adeptos dos métodos de diferenças finitas se curvam diante da eficácia do método da C.O. quando aplicado aos problemas com reatores químicos. Froment & Bischoff (1990) citam

no seu livro um trabalho de comparação de performance onde a C.O. foi aproximadamente 30 % mais rápida do que dois métodos de diferenças finitas testados. Finlayson (1971), aplicando o método para um reator "plug-flow" bidimensional (como o deste trabalho) concluiu que este método é de duas a dez vezes mais rápido do que o método de diferenças finitas que empregou. Velocidade por si só não abonaria a C.O., mas sua facilidade de implementação num programa de computador e sua robustez e confiabilidade podem depor a seu favor com mais significância.

II-9 Conclusões

A literatura é farta em trabalhos voltados à modelagem de reatores e reações. Quisemos fazer um apanhado dos métodos numéricos recomendados para a modelagem das reações. Relembramos em seguida a importância dos reatores de leito fixo na Indústria Química moderna. Mostramos que o modelo escolhido para simular os reatores de oxidação do etanol a acetaldeído, mesmo que não incorpore todas os dispositivos que a literatura cita, é adequado para os nossos propósitos. Citamos vários destes dispositivos, que vão desde os perfís radiais de porosidade até os modelos heterogêneos. Descrevemos a abordagem da questão das propriedades físicas de substâncias puras e de misturas para uso no modelo do reator, conferindo a elas a sua devida importância. Recorremos a Himmelblau & Bischoff (1968) para situar a questão da solução das equações do modelo dentro de um contexto mais amplo da análise de processos e apresentamos o método numérico por nós empregado como sendo mais eficiente do que os métodos predecessores. Resta mostrar que uso pode ser feito do conjunto de ferramentas até aqui apresentadas.

Capítulo III - Modelagem da Reação

Capítulo III - Modelagem da reação

III-1 Introdução

Neste capítulo são descritas as características do catalisador, algumas informações sobre a coleta de dados experimentais (obtidos por Maciel Filho, 1985), os mecanismos propostos para esta reação, e o ajuste que se obteve para cada mecanismo. Maiores detalhes sobre a montagem experimental empregada e sobre a metodologia experimental utilizada poderão ser encontrados em Maciel Filho (1985).

III-2 Catalisador Fe-Mo

O catalisador constituído de óxido de ferro e óxido de molibdênio é conhecido como Catalisador de Fe-Mo, pois o principal componente ativo é o molibdato férrico ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$). O catalisador utilizado neste trabalho foi fornecido pela Perstorp do Brasil Indústria e Comércio Ltda. É comercialmente denominado de Catalisador de Oxidação a base de Ferro-Molibdênio. É normalmente utilizado para a obtenção de formaldeído pela oxidação do metanol, reação bem estudada desde os anos 30. Dente, Poppi & Pasquon (1964) fizeram estudos com este catalisador preparado segundo Adkins & Peterson (1931), e propuseram um mecanismo de reação que representou bem os dados coletados. O catalisador não sofreu dano estrutural ou perda de atividade até 300°C, dado que é de extrema importância para aplicações industriais.

D'Ávila, Moura, & Gabellini (1984) reivindicaram patente para a utilização do catalisador de Fe-Mo na obtenção de acetaldeído por oxidação de etanol, e Maciel Filho (1985) realizou extensivos estudos quantitativos.

III-2-1 Dados do Catalisador

Os compostos ativos deste catalisador são MoO_3 e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. O catalisador foi quebrado com um tamanho médio de 1mm (análise granulométrica). Outras características do catalisador são (cf. Maciel Filho, 1985):

Forma: irregular, esfericidade 0,54

Volume total de poros: 0.547 cm^3/g

Área superficial pelo método de B.E.T. : 21.6 m^2/g

III-2-2 Dados do Leito Catalítico Usado nos Experimentos

O leito catalítico foi composto de partículas de catalisador (14,64 % em massa) e de partículas de aço inoxidável (85,36 % em massa), usado como diluente. O leito fixo experimental foi formado por 3,4143 g desta mistura. O comprimento do leito foi de 2,23 cm com empacotamento normal. Sua montagem foi feita fixando-se as partículas entre duas placas circulares de aço inoxidável perfuradas e ajustáveis, usando-se o poço do termopar como guia para o posicionamento destas placas. A massa específica aparente do leito foi de 2314 kg/m^3 , obtida experimentalmente.

III-3 Dados Experimentais

A seguir são apresentados alguns pontos importantes a respeito do levantamento dos dados experimentais de Maciel Filho (1985), além dos dados cinéticos experimentais propriamente ditos.

III-3-1 Reator Experimental

Utilizou-se um reator tubular integral com leito fixo de catalisador de Fe-Mo para coleta de dados cinéticos em condições isotérmicas na pressão atmosférica. Nos testes preliminares verificou-se produção de dióxido de carbono; entretanto a coleta de dados cinéticos foi feita obedecendo a uma programação que evitou o aparecimento de reações secundárias e minimizou os efeitos de transferência de massa.

Durante a coleta de dados explorou-se a faixa de temperaturas entre 180 e 240°C com tempo de contato W/F_0 entre 2 e 11 ($g_{cat} \cdot min / Nl_{mist}$) e relação molar ar/etanol alimentar entre 3 e 21,6. A grandeza W/F_0 será chamada neste trabalho de Tempo de Contato, ou Tempo de Residência. Alguns a chamam, talvez mais apropriadamente, de fator tempo.

III-3-2 Ativação do Catalisador

Feita em leito catalítico montado no próprio reator, a 300°C, inicialmente (etapa de oxidação) passando-se ar sintético (30 ml/min por 15 horas), nitrogênio (100 ml/min por 15 minutos), em seguida hidrogênio (etapa de redução, 100 ml/min por 2 horas), e finalmente ar sintético (nova etapa de oxidação (30 ml/min por 22 horas).

III-3-3 Acompanhamento da Conversão e Reprodutibilidade

Durante a coleta de dados cinéticos considerou-se a reação em regime permanente quando os valores da conversão apresentavam desvios em torno de 1% sem tendências crescentes ou decrescentes.

A média aritmética de três conversões designava o valor da conversão para esta corrida. Após coleta de um conjunto de dados alguns pontos escolhidos aleatoriamente foram repetidos para confirmação dos valores da conversão.

III-3-4 Testes da Atividade

Foram realizados testes para a verificação da atividade do catalisador, quanto às variações da relação molar ar/etanol de alimentação e da temperatura. Algumas corridas foram feitas com altas diluições do etanol na alimentação e baixas temperaturas, e foram repetidas depois que o catalisador foi utilizado com altas temperaturas e baixas diluições, para verificar que não houve alteração na atividade do catalisador.

III-3-5 Transferência de Massa Interfases

Foram realizados testes com o comprimento do leito dobrado, mantendo-se o tempo de contato (W/F_0) constante. Pretendeu-se verificar quais as condições de operação que permitiam eliminar o efeito da transferência de massa interfase e efetuar a coleta de dados sob controle da reação química.

A transferência de massa interfases pode ser superada pela escolha do tamanho das partículas e das condições de operação. As condições mais desfavoráveis para a coleta de dados no regime cinético são as que possuem menor vazão total e altas temperaturas. Nestas situações, foram realizados testes com o comprimento do leito catalítico aumentado, repetindo-se os valores da conversão obtidos com o leito original.

III-3-6 Transferência de Calor Interfases

Para que a isothermicidade do leito possa ser obtida há necessidade de transferir o calor gerado pela reação da forma mais eficiente possível.

A transferência de calor da parede do reator para o banho termostático não foi a etapa determinante de transferência de calor devido à boa condutividade térmica do aço inoxidável da parede, boas propriedades de transferência de calor do fluido térmico e vigorosa agitação.

A transferência de calor do leito catalítico para a parede do reator é função das propriedades físicas dos gases, da velocidade de escoamento destes, da geometria das partículas e da relação entre o diâmetro do tubo e das partículas.

A diluição do leito catalítico foi um fator importante para a diminuição da geração do calor por unidade de volume, evitando a operação em condições térmicas inaceitáveis para a coleta de dados cinéticos isotérmicos. O coeficiente de transferência de calor é maximizado quando a relação D_t/D_p está em torno de 6,7.

O acompanhamento da temperatura no leito foi feito em todas as corridas experimentais, e a diferença de temperaturas entre início e final do leito foi sempre menor do que 2% da temperatura de trabalho do reator

III-3-7 Mistura Reagente

A mistura reagente foi formada por ar sintético fornecido pela Oxigênio do Brasil em cilindros com $5,5 \text{ m}^3$ de ar a 120 kgf/cm^2 e etanol fornecido pela Merk, com 98,4 % molar de etanol e 1,6 % molar de água.

III-3-8 Seletividade do Catalisador

A programação obedecida visava evitar reações laterais, tais como combustão do etanol ou do acetaldeído, e oxidação do etanol a formaldeído.

Operando-se a 250°C com relação molar ar/etanol na alimentação $R_0=9$, detectou-se a formação de CO_2 . Nas condições em que foram obtidos os dados experimentais, o catalisador Fe-Mo favoreceu apenas a reação de oxidação do etanol a acetaldeído.

Não foi observada produção significativa de acetaldeído pela reação de desidrogenação do etanol sobre o catalisador. Estas informações são úteis para a definição das condições de operação de reatores industriais, além de influenciar o projeto destes reatores.

III-3-9 Tabulação dos Dados Experimentais (Maciel Filho 1985)

Os dados experimentais coletados são apresentados nas tabelas III-1 a III-4, para cada temperatura com a massa de catalisador e diluente utilizada na montagem do leito catalítico. Cada tabela mostra os valores da conversão fracional de etanol a acetaldeído X, do tempo de contato W/F_0 e da relação ar/etanol R_0 . A pressão de 0,94 atm (desvio 0,01 atm) foi calculada como média das pressões medidas. O erro relativo da determinação de W/F_0 experimental pode ser estimado em torno de 10% (Maciel Filho, 1985). Nas tabelas de dados abaixo as unidades de W/F_0 são $[\text{g}(\text{catal.}) \cdot \text{min} / \text{Nl}_{\text{gás}}]$.

Tabela III-1

Temperatura 180°C Massa de catal. 0,5000 g Massa de diluente 2,9143 g Pressão 0,940 atm		
R_0	W/F_0	X (%)
3,30	2,32	1,88
	4,11	3,00
	6,21	4,65
	8,00	5,31
6,1	2,12	3,05
	4,00	5,53
	6,19	8,34
	8,02	9,43
	11,07	15,40
8,9	2,00	3,57
	4,11	6,89
	5,95	9,15
	7,60	12,10
	10,83	15,98
21,6	2,00	7,10
	4,01	11,71
	5,99	18,35
	8,01	23,01
	11,01	29,75

Tabela III-1 - Dados experimentais para temperatura de 180 °C (Maciel Filho; 1985)

Tabela III-2

Temperatura 200°C Massa de catal. 0,5000 g Massa de diluente 2,9143 g Pressão 0,940 atm		
R_0	W/F ₀	X (%)
3,1	1,95	4,93
	3,72	7,98
	6,22	13,01
	8,13	15,15
	11,01	18,41
6,1	2,02	6,43
	3,85	13,84
	6,00	19,32
	7,96	23,52
	11,08	29,71
8,9	2,00	10,39
	4,01	18,47
	5,60	23,43
	8,03	29,29
	10,84	33,88
21,6	2,01	16,40
	4,02	31,15
	6,00	40,72
	8,01	46,76
	11,02	56,29

Tabela III-2 - Dados experimentais para temperatura de 200 °C (Maciel Filho, 1985)

Tabela III-3

Temperatura 225°C Massa de catal. 0,5000 g Massa de diluente 2,9143 g Pressão 0,940 atm		
R_0	W/F_0	X (%)
3,2	2,01	11,77
	4,16	21,97
	6,14	25,95
	8,08	31,69
	11,25	37,25
6,1	2,01	18,59
	3,78	30,57
	6,04	39,78
	8,08	46,97
	10,64	52,74
8,8	2,02	21,09
	4,01	40,34
	5,80	47,92
	7,92	54,82
	10,97	61,72
21,6	1,99	34,75
	4,01	61,68
	6,02	72,11
	8,01	78,74
	10,99	86,27

Tabela III-3 - Dados experimentais para temperatura de 225 °C
(Maciel Filho, 1985)

Tabela III-4

Temperatura 240°C Massa de catal. 0,5000 g Massa de diluente 2,9143 g Pressão 0,940 atm		
R_0	W/F_0	X (%)
3,2	1,98	18,49
	4,06	31,09
	6,74	38,90
	8,2	43,66
	11,11	48,20
6,1	2,01	30,73
	3,84	44,64
	6,01	53,56
	7,95	57,66
	10,70	62,78
9,0	2,0	36,48
	4,08	53,33
	5,99	64,51
	8,02	72,42
	11,03	79,69
21,6	2,02	61,06
	4,03	78,19
	5,99	89,11
	8,01	93,26
	11,04	96,23

Tabela III-4 - Dados experimentais para temperatura de 240 °C (Maciel Filho, 1985)

III-4 Mecanismos Reacionais

Dois mecanismos diferentes serão descritos e aplicados neste trabalho:

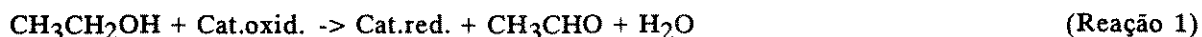
O primeiro deles será tratado aqui por "Mecanismo Dente", por se inspirar no mecanismo que Dente, Poppi & Pasquon (1964) propuseram para a cinética de oxidação do metanol a formaldeído com catalisador à base de óxido de Fe e Mo. Pretende-se aqui testar esse mecanismo quanto à capacidade de ajustar os dados experimentais apresentados.

O segundo mecanismo, que chamaremos de "Mecanismo Temkin", foi o que Maciel Filho usou com sucesso para ajustar os dados. Retomar-se-á este mecanismo com o objetivo de verificar se possíveis melhorias no ajuste podem ser obtidas.

III-4-1 Mecanismo Dente

Este mecanismo se baseia nas seguintes etapas:

1- oxidação do etanol por parte do catalisador oxidado



2- reoxidação do catalisador



Supõe-se que as velocidades das reações 1 e 2 podem ser representadas respectivamente pelas duas seguintes equações:

$$r_1 = k_1 \cdot (P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}})^m \cdot [\text{Cat.oxid.}]$$

$$r_2 = k_2 \cdot (P_{\text{O}_2})^n \cdot [\text{Cat.red.}]$$

onde P_i é a pressão parcial da espécie i no gás, e k_i são constantes de Arrhenius. Tendo em conta que, para uma dada quantidade de catalisador:

$$[\text{Cat.oxid.}] + [\text{Cat.red.}] = C = \text{constante}$$

em condições de regime permanente se obtém:

$$\frac{d[\text{Cat.oxid.}]}{dt} = \frac{d[\text{Cat.red.}]}{dt} = 0$$

Das relações acima, e fazendo $1/(Ck_1) = a$ e $1/(Ck_2) = b$, a expressão da taxa global do processo pode ser facilmente extraída e fica:

$$r_w = \frac{(P_{\text{O}_2})^n \cdot (P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}})^m}{a \cdot (P_{\text{O}_2})^n + b \cdot (P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}})^m}$$

Observe-se que "a" e "b" não são constantes de Arrhenius, mas são proporcionais aos seus inversos. Invertendo a taxa, obteremos a expressão linear nos coeficientes "a" e "b" abaixo:

$$1/r_w = \frac{a \cdot (P_{O_2})^n + b \cdot (P_{CH_3CH_2OH})^m}{(P_{O_2})^n \cdot (P_{CH_3CH_2OH})^m}$$

ou mais simplesmente:

$$1/r_w = \frac{a}{(P_{ET})^m} + \frac{b}{(P_{O_2})^n}$$

onde:

$$P_{ET} = (1-X) \cdot P / \text{gama} \quad \text{pr. parc. etanol} \quad (\text{ata})$$

$$P_{O_2} = (0,21R_0 - 0,5 \cdot X) \cdot P / \text{gama} \quad \text{pr. parc. oxigênio} \quad "$$

$$\text{gama} = 1 + 0,5x + R_0$$

$$R_0 = (n_{O_2} + n_{N_2}) / n_{ET_0} \quad \text{rel. molar ar-etanol na alim.}$$

As hipóteses embutidas na dedução das expressões acima são:

$$y_{AC_0} = y_{AG_0} = 0 \quad (\text{nenhuma água ou acetaldeído na alimentação})$$

Os dados experimentais obtidos através de um reator tubular integral serão analisados pelo método integral, que faz uso dos dados de conversão e do valor do tempo de contato (W/F_0). Para ajustar os dados experimentais de Maciel Filho teremos que calcular então:

$$W/F_0 = \int_0^X \frac{1}{r_w} \cdot \frac{dX}{(R_0+1)} \quad \text{III-2}$$

Deste cálculo obteremos, para uma dada temperatura e uma conversão X, o valor do tempo de contato (W/F_0) que será comparado ao tempo de contato experimental $(W/F_0)_{exp}$

III-4-2 Mecanismo Temkin

Bem mais elaborado, este mecanismo foi proposto por Maciel Filho (1985). Considera a reação catalítica heterogênea em sua complexidade, incluindo reações intermediárias e reações de quimisorção entre gases e a superfície do catalisador.

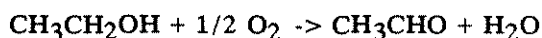
O método de Temkin (1979) utiliza para o estabelecimento do mecanismo, e conseqüentemente da equação da taxa, a condição de regime permanente e a definição de rota de reação complexa. A condição de regime permanente impõe que a concentração de todas as espécies na superfície do catalisador não varie com o tempo.

Com o propósito de realizar a análise cinética de uma reação complexa, as reações elementares são agrupadas em etapas. Uma etapa compreende um par de reações elementares mutuamente reversíveis, ou uma única reação elementar irreversível. Tais etapas são chamadas de "etapas simples". As reações químicas das etapas podem conter não somente reagentes e produtos, mas também espécies intermediárias.

As equações químicas globais são combinações lineares das equações químicas das etapas. Os coeficientes destas equações químicas globais devem ser tais que a equação química global não apresente espécies intermediárias.

As rotas que não conduzem a nenhuma transformação química são chamadas de "rotas vazias" e a equação química global a elas associadas é escrita $0 = 0$.

A análise cromatográfica dos produtos de reação indicaram a ocorrência da seguinte transformação química:



Os testes não indicaram presença significativa de CO_2 indicando que a reação de combustão do etanol ou acetaldeído não precisa ser considerada. O acetaldeído pode apresentar tendência a se polimerizar, formando álcool vinílico, sua forma enólica. No entanto nenhuma substância além do etanol, ar, acetaldeído e água foi detectada em quantidade mensurável na faixa de temperaturas estudada. A seletividade de virtualmente 100% foi confirmada pelo balanço material.

O mecanismo do tipo Temkin é apresentado abaixo, na tabela III-5.

A reação de oxidação é descrita pela equação química global em duas rotas. A rota N^1 representa a equação química de oxidação de etanol a acetaldeído. A rota N^2 é uma rota vazia. O mecanismo possui cinco etapas. Admite-se que as etapas 1,2,e 4 são lentas e irreversíveis em relação à etapa 2', considerada muito rápida. A etapa 3 é uma etapa de equilíbrio.

O mecanismo supõe a adsorção do oxigênio molecular sem dissociação em um único sítio ativo Z do catalisador. Admite-se que moléculas de etanol da fase vapor chocam-se com moléculas de oxigênio adsorvidas, formando acetaldeído, água e oxigênio atômico adsorvido, como é mostrado na etapa 1.

Considera-se que a ocupação de sítios ativos com oxigênio atômico é acompanhada de reação rápida entre átomos adsorvidos, regenerando um sítio ativo e formando oxigênio molecular adsorvido no outro (etapa 2'). Devido à rapidez desta reação a fração de sítios ativos cobertos por oxigênio atômico é desprezível.

A etapa 3 do mecanismo admite que parte do acetaldeído formado é adsorvido ficando em equilíbrio com o acetaldeído da fase gasosa. A obtenção do etanol a partir da reação do acetaldeído adsorvido com a água na fase gasosa é mostrada na etapa 4. Esta reação não é termodinamicamente favorável, pois a variação da energia de Gibbs é positiva.

Moura (1984), no estudo da oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado, propôs um mecanismo semelhante, porém com duas etapas a mais, prevendo a formação de CO_2 .

A equação da taxa correspondente a estas considerações se encontra deduzida no trabalho de Maciel Filho (1985). Sua expressão final é:

$$r_w = \frac{2k_1k_2P_{O_2}P_{ET}}{k_3k_1P_{ET}P_{AC} + k_1P_{ET} + 2k_2P_{O_2} + k_3k_4P_{AC}P_{AG}}, \text{ Nl/min.g}_{cat} \quad \text{III-3}$$

onde:

$P_{ET} = (1-X) \cdot P/\text{gama}$	pr. parc. etanol	(ata)
$P_{AC} = X \cdot P/\text{gama}$	pr. parc. acetaldeído	"
$P_{AG} = X \cdot P/\text{gama}$	pr. parc. água	"
$P_{O_2} = (0,21R_0 - 0,5 \cdot X) \cdot P/\text{gama}$	pr. parc. oxigênio	"
$P_{N_2} = 0,79R_0P/\text{gama}$	pr. parc. nitrogênio	"
$\text{gama} = 1 + 0,5x + R_0$		
$R_0 = (n_{O_2O} + n_{N_2O})/n_{ET_0}$	rel. molar ar-etanol na alim.	

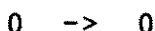
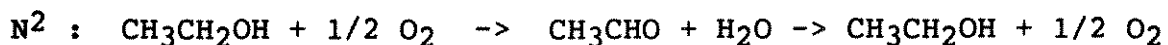
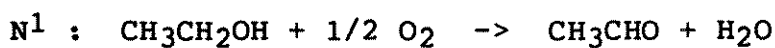
As hipóteses embutidas na dedução das expressões acima para $P_i = P_i(X)$ são $y_{AC_0} = y_{AG_0} = 0$ (nenhuma água ou acetaldeído na alimentação).

Também neste caso a expressão da taxa deverá ser integrada para que se obtenha:

$$W/F_0 = \int_0^X \frac{1}{r_w} \cdot \frac{dX}{(R_0 + 1)}$$

que será usada na análise de dados experimentais.

Tabela III-5

Rotas de reação:Etapas:

	N^1	N^2
1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Z} \cdot \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Z} \cdot \text{O}$	1	1
2) $\text{O}_2 + \text{Z} \xrightarrow{k_2} \text{Z} \cdot \text{O}_2$	1/2	-
2') $2\text{Z} \cdot \text{O} \rightarrow \text{Z} + \text{Z} \cdot \text{O}_2$	1/2	1
3) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Z} \xrightleftharpoons{K_3} \text{Z} \cdot \text{CH}_3\text{CHO}$	-	1
4) $\text{Z} \cdot \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Z} \cdot \text{O}$	-	1

Considerações :

$$[\text{Z} \cdot \text{O}] = 0$$

etapa 2' muito rápida

etapa 3 equilíbrio

Tabela III-5 - Mecanismo de Reação tipo Temkin para a oxidação do etanol a acetaldeído com catalisador Fe-Mo, cf. Maciel Filho (1985)

Da integração do inverso da taxa mostrada acima resulta a expressão do tempo de residência:

$$\begin{aligned}
 W/F_0 = & C_1 \cdot \{-[0,5 \cdot a \cdot \ln(1-X/a) + 0,5 \cdot X + (R_0+1) \cdot \ln(1-X/a)]\} + \\
 & + C_2 \cdot \{-[0,5 \cdot \ln(1-X) + 0,5 \cdot X + (R_0+1) \cdot \ln(1-X)]\} + \\
 & + C_3 \cdot \{[a^2/(a-1)] \cdot \ln(1-X/a) + X - [1/(a-1)] \cdot \ln(1-X)\} + \\
 & + C_4 \cdot \{-[a \cdot \ln(1-X/a) + X]\}
 \end{aligned}$$

III-4

onde:

$$\begin{aligned}
 C_1 = \frac{1}{k_2 \cdot P \cdot (R_0+1)} \quad ; \quad C_2 = \frac{1}{k_1 \cdot P \cdot (R_0+1)} \quad ; \\
 C_3 = \frac{K_3 \cdot k_4}{k_1 \cdot k_2 (R_0+1)} \quad ; \quad C_4 = \frac{K_3}{k_2 (R_0+1)} \quad ; \quad a = 0,42 \cdot R_0
 \end{aligned}$$

Como pode ser visto acima é necessário o ajuste de quatro constantes.

III-5 Modelagem dos dados experimentais

No ítem anterior foram descritos os mecanismos que são candidatos a representar os fenômenos que estão ocorrendo na reação. Agora serão descritos os métodos numéricos empregados na modelagem dos dados experimentais. A intenção é encontrar a expressão mais adequada para modelar os dados experimentais das tabelas III-1 a III-4, com vistas à aplicação desta expressão nos programas de simulação que serão desenvolvidos nos capítulos seguintes.

Duas expressões para a taxa são candidatas: a proveniente do Mecanismo Dente, equação III-1, e a obtida do Mecanismo Temkin, equação III-4.

III-5-1 Métodos Numéricos Empregados

O problema a ser considerado é um ajuste de expressões do tempo de contato W/F_0 em função da conversão X , relação ar-etanol R_0 , e coeficientes k_i :

$$W/F_0 = f(X, R_0, k_1, k_2, \dots, k_M)$$

Em ambos os mecanismos tem-se $M > 1$ (M = número de parâmetros a determinar). Daí decorre

que a regressão que se fará será multidimensional. Além disso, das expressões III-1, III-2, III-3 e III-4 pode-se notar imediatamente que se trata de uma regressão não linear. O método numérico empregado neste trabalho será um método de regressão não-linear, multidimensional.

Para ajustar as expressões de W/F_0 em função dos k_i por um método dos mínimos quadrados basta minimizar uma das funções objetivas:

$$\text{Soma dos Erros Relativos ao quadrado: } S^2 = \sum_1^N \left[\frac{(W/F_0) - (W/F_0)_{\text{exp}}}{(W/F_0)_{\text{exp}}} \right]^2$$

$$\text{Soma dos Erros Absolutos ao quadrado: } S_{\text{abs}}^2 = \sum_1^N \{(W/F_0) - (W/F_0)_{\text{exp}}\}^2$$

Para tanto lançamos mão de dois métodos de natureza diversa:

- **Método de Newton-Raphson - Programa OTSEL.FOR** - O Método de Newton-Raphson multidimensional exige as derivadas parciais da função que se minimiza em relação a cada parâmetro a determinar, inclusive as derivadas segundas e as derivadas segundas cruzadas. Consiste no cálculo simultâneo dos zeros das M (M =número de parâmetros a determinar) equações obtidas das derivações parciais da função de mérito (função objetiva). As derivadas parciais são avaliadas numericamente, não se exigindo portanto que se proceda à derivação analítica da expressão. O método exige também as derivadas segundas da função W/F_0 , que também são calculados numericamente. A matriz Jacobiana obtida destas derivações deve ser invertida para que se atualizem os valores parciais dos k_i . Usou-se internamente ao algoritmo o método denominado "LU Decomposition" (Press et al., 1986) para fazê-lo. Empregou-se como critério de convergência:

$$h^2 = \sum_1^M [(k_i - k_i^{\text{ant}})/k_i]^2 < \text{PRECI}^2 \Rightarrow \text{convergência}$$

onde:

k_i^{ant} são os valores dos parâmetros k_i da iteração precedente.

PRECI é um valor fornecido pelo usuário do programa (usualmente $1E-7$)

Para o caso do método de Newton-Raphson multidimensional, desenvolveu-se e implementou-se um programa que permite fixar uma ou mais constantes a determinar à escolha do usuário, deixando as restantes livres para que o programa proceda à minimização (Programa OTSEL.FOR). Para mais detalhes, vide Domingues (1991c, e 1991d).

- **Método de Powell - Programa POWELL.FOR** - O Método de Powell, método de direções conjugadas, não necessita das avaliações de derivadas da função. Partindo de um ponto no espaço multivariável numa direção dada por um vetor, a função de M variáveis pode ser minimizada ao longo desta direção por um método unidimensional. As direções são variadas em rodízio até que se satisfaça um critério de convergência. Este método faz parte de uma classe de métodos nos quais a

escolha de sucessivas direções não envolve o cálculo do gradiente da função. As direções conjugadas são direções que não interferem umas nas outras. É ao longo destas direções que evolui o método de Powell (Press et al., 1986). Em alguns casos minimizaram-se os erros relativos, e noutros os erros absolutos.

Cada mecanismo proposto tem suas necessidades e particularidades, no que se refere à minimização dos erros. Discute-se abaixo como se comportaram os mecanismos durante os ajustes.

- **Mecanismo Dente** - A integração da equação III-2 foi calculada numericamente no interior do programa OTIMO.FOR. A simplicidade desta equação, com apenas dois coeficientes a determinar, a torna facilmente tratável pelo método de Newton-Raphson multidimensional. Não se assinalou nenhuma dificuldade de ajuste para o Mecanismo Dente. Em todas as passagens os cálculos convergiram velozmente, e os resultados foram independentes da inicialização dos parâmetros.

- **Mecanismo Temkin** - A equação III-4 é uma expressão fortemente não linear. Nem sempre o tratamento de uma das tabelas de dados experimentais por esta expressão (Mecanismo Temkin) conduziu a valores positivos das quatro constantes a determinar. É no entanto uma exigência maior que todos os parâmetros tenham valores positivos, visto que cada um dos parâmetros k_j será determinado 4 vezes, uma para cada tabela de valores experimentais, e em seguida se ajustará $\ln(k_j)$ com o inverso da temperatura absoluta, procurando obter uma reta que demonstre o comportamento exigido pela Lei de Arrhenius. A sensibilidade dos cálculos à inicialização se mostrou excessiva para este mecanismo, de modo que verificou-se que o método de Newton-Raphson pode não ser o mais adequado para este caso. Porém, como boas inicializações dos parâmetros a determinar estavam disponíveis a partir do trabalho de Maciel Filho (1985), usaram-se as possibilidades do programa implementado (OTSEL.FOR) para estabelecer um método de ataque progressivo, que será descrito mais adiante. Desta forma foi possível melhorar sensivelmente o ajuste anteriormente obtido para o mecanismo Temkin.

Testou-se "a posteriori" a eficácia do método de Powell. A análise dos resultados da aplicação deste método mostra que sua robustez é notável. Sempre se convergiu para o resultado, porém isto chegou a necessitar até 100 iterações, o que raramente se produz com o método de Newton-Raphson. Naturalmente o método de Powell também não impediu a obtenção, por algumas vezes, de resultados negativos para alguns dos parâmetros. Este método pareceu bem menos sensível às inicializações das constantes a determinar.

III-5-2 Modelagem pelo Mecanismo Dente

A equação III-1 tem, a rigor, quatro parâmetros a determinar. Os expoentes "m" e "n" não podem todavia assumir qualquer valor. Estão restritos aos valores 1 e 0,5, de modo a representar as reações como sendo elementares. Do exame das etapas descritas acima (Mecanismo Dente, Equações Estequiométricas 1 e 2), poderia ser fixado imediatamente $m=1$ e $n=0,5$, o que não foi feito a priori, no entanto. Retomando a equação III-1:

$$r_w = \frac{(P_{O_2})^n \cdot (P_{CH_3CH_2OH})^m}{a \cdot (P_{O_2})^n + b \cdot (P_{CH_3CH_2OH})^m} \quad \text{III-1}$$

O procedimento adotado foi o de tentar o ajuste de "a" e "b" em três casos diferentes, a saber:

caso A : $m = 1$; $n = 0,5$

caso B : $m = 0,5$; $n = 0,5$

caso C : $m = 1$; $n = 1$

O melhor ajuste obtido foi o do caso C. Porém foram possíveis ajustes com quase a mesma qualidade obtida para o caso A onde $m=1$ e $n=0,5$.

A tabela III-6 abaixo mostra o valor de R^2 obtido na regressão linear de Arrhenius (feita com $\ln(1/a)$ vs. $(T+273,15)^{-1}$) imediatamente após o ajuste de $1/a$ e $1/b$ via eq. III-2 e método dos mínimos quadrados. Antes da regressão linear acima mencionada os valores de "a" e "b" produzem valores calculados de W/F_0 que são comparados com os das tabelas III-1 a III-4 por intermédio da soma dos erros relativos ao quadrado, e também via soma dos erros absolutos ao quadrado. Do exame desta tabela pode-se afirmar que os casos A e C são equivalentes. Em ambos o coeficiente de correlação R^2 se mostrou satisfatório.

Por estar mais de acordo com as reações elementares propostas no mecanismo, reteve-se o caso A como sendo o de melhor ajuste.

No caso A, a dependência entre "a" e "b" com a temperatura fica:

$$\ln(a^{-1}) = 12,77298 - 6,97840 * 1000/(T+273,15)$$

$$\ln(b^{-1}) = 12,40213 - 7,97097 * 1000/(T+273,15)$$

Uma vez obtidas as Leis de Arrhenius para os parâmetros "a" e "b" é preciso verificar que tempos de contato se obtém com estes parâmetros. A tabela III-7 mostra que o ajuste não é satisfatório. Aparentemente a expressão da taxa oriunda do Mecanismo Dente (EQ.III-1) não se presta ao ajuste dos dados experimentais considerados neste trabalho, ao menos nas altas temperaturas e altas conversões. O exame da figura III-1 o mostra claramente. A figura III-2 sugere que o mecanismo Dente poderia ser usado para ajustar dados em intervalos de conversão menores, ou a menores temperaturas.

A conclusão é que o mecanismo Dente não atende às necessidades deste trabalho de um ajuste de boa qualidade.

Tabela III-6

$$\text{Soma dos Erros Relativos ao quadrado: } S^2 = \sum_{1}^N \left[\frac{(W/F_0) - (W/F_0)_{\text{exp}}}{(W/F_0)_{\text{exp}}} \right]^2$$

$$\text{Soma dos Erros Absolutos ao quadrado: } S_{\text{abs}}^2 = \sum_{1}^N \{(W/F_0) - (W/F_0)_{\text{exp}}\}^2$$

	Caso A m=1 n=1/2	Caso B m=1/2 n=1/2	Caso C m=1 n=1
R ² p/ 1/a	0,99510	0,99995	0,99478
R ² p/ 1/b	0,99323	0,99836	0,99328
Tab III-1 180°C S ² S _{abs} ²	0,149 5,95	0,174 6,87	0,136 5,71
Tab III-2 200°C S ² S _{abs} ²	0,554 10,74	0,609 11,28	0,512 10,96
Tab III-3 225°C S ² S _{abs} ²	1,191 21,76	1,429 25,20	1,020 20,73
Tab III-4 240°C S ² S _{abs} ²	2,800 37,48	3,512 43,15	2,381 36,42
TOTAL	4,70 75,93	5,72 86,50	4,09 73,82
	S ² S _{abs} ²	S ² S _{abs} ²	S ² S _{abs} ²

Tabela III-6 - Erros após ajuste individual (minimização dos erros absolutos) das tabelas de dados experim. Mecanismo Dente-Comparação dos três casos :

Caso A --> m=1 n=1/2
 Caso B --> m=1/2 n=1/2
 Caso C --> m=1 n=1

Equação da taxa resultante do mecanismo Dente:

$$r_w = \frac{(P_{O_2})^n \cdot (P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}})^m}{a \cdot (P_{O_2})^n + b \cdot (P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}})^m}$$

Tabela III-7

Resultados finais dos ajustes pelo mecanismo Dente, para a temperatura de 240°C:

Dados experimentais cf. Tab. III-4 (240°C)					
R_0	X	$(W/F_0)_{exp}$	$(W/F_0)_{cal}$	ERRO%	I
3.2	0.1849	1.98	3.1008	56.6	1
3.2	0.3109	4.06	5.4267	33.6	2
3.2	0.3890	6.74	6.9768	3.5	3
3.2	0.4366	8.20	7.9698	-2.8	4
3.2	0.4820	11.11	8.9557	-19.3	5
6.1	0.3073	2.01	3.2698	62.6	6
6.1	0.4464	3.84	4.9547	29.0	7
6.1	0.5356	6.01	6.1364	2.1	8
6.1	0.5756	7.95	6.7001	-15.7	9
6.1	0.6278	10.70	7.4754	-30.1	10
9.0	0.3648	2.00	3.0266	51.3	11
9.0	0.5333	4.08	4.7030	15.2	12
9.0	0.6451	5.99	5.9976	.1	13
9.0	0.7242	8.02	7.0618	-11.9	14
9.0	0.7969	11.03	8.2241	-25.4	15
21.6	0.6106	2.02	3.5815	77.3	16
21.6	0.7819	4.03	5.3328	32.3	17
21.6	0.8911	5.99	7.2106	20.3	18
21.6	0.9326	8.01	8.4289	5.2	19
21.6	0.9623	11.04	9.8557	-10.7	20
SOMA QUADRADOS ERROS RELATIVOS: 2.19005					
SOMA QUADRADOS ERROS ABSOLUTOS: 40.11668					
COEFICIENTES A DETERMINAR "a" e "b" (resultam da regressão Arrhenius)					
a = 2.28453					
b = 22.90321					

Tabela III-7 - Mecanismo Dente - Resultados dos ajustes: Erros relativos obtidos entre os tempos de contato W/F_0 calculados pela expressão III-2 com os coeficientes "a" e "b" acima, e os valores experimentais levantados a 240°C. Os erros resultantes são muito grandes.

FIG.III-1
T = 240 °C

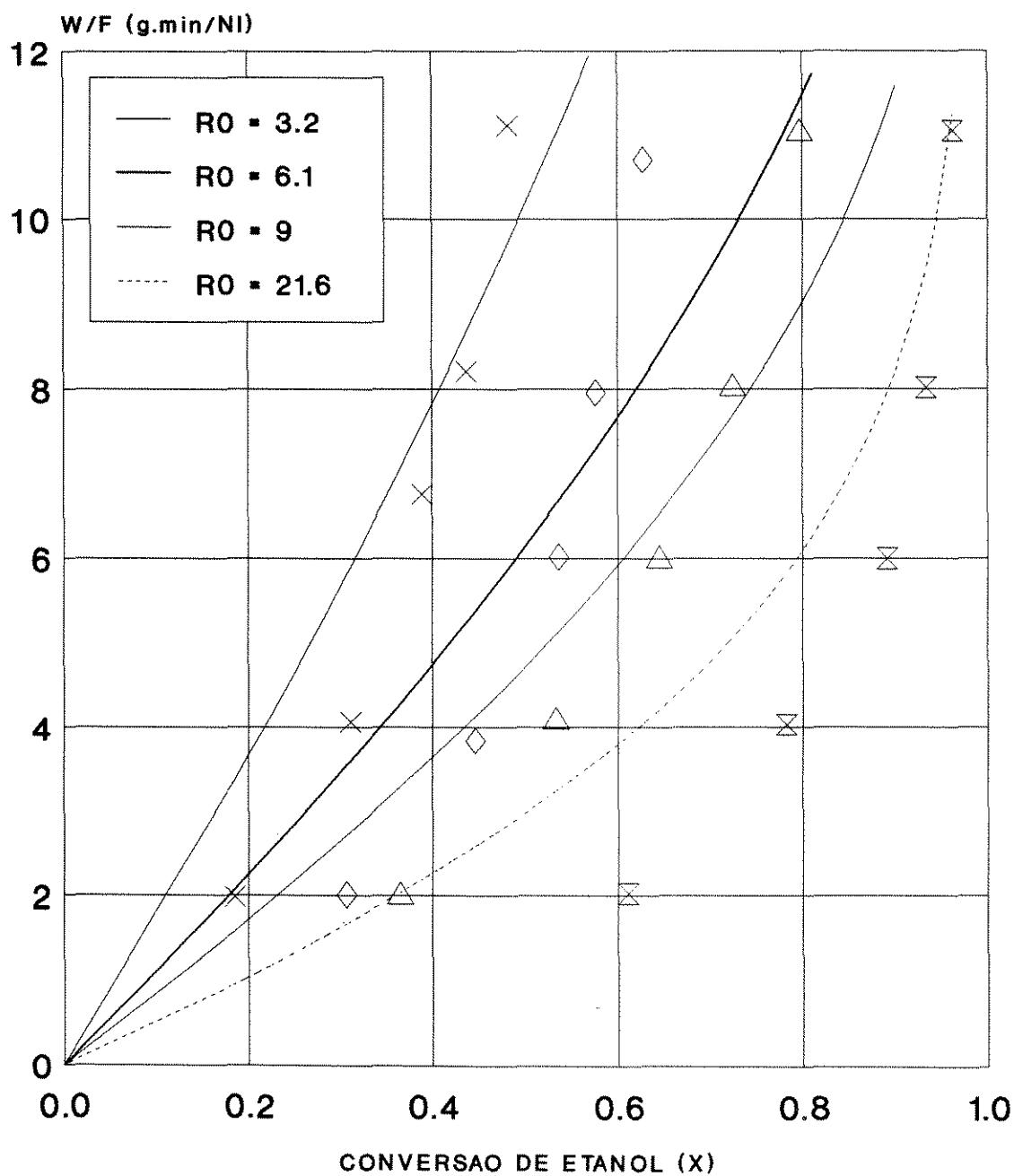


FIG.III-1 (W/F) vs. Conversão de Etanol-Mecanismo Dente
 T=240 Celcius - m = 1 e n = 0,5

FIG.III-2
T = 180 °C

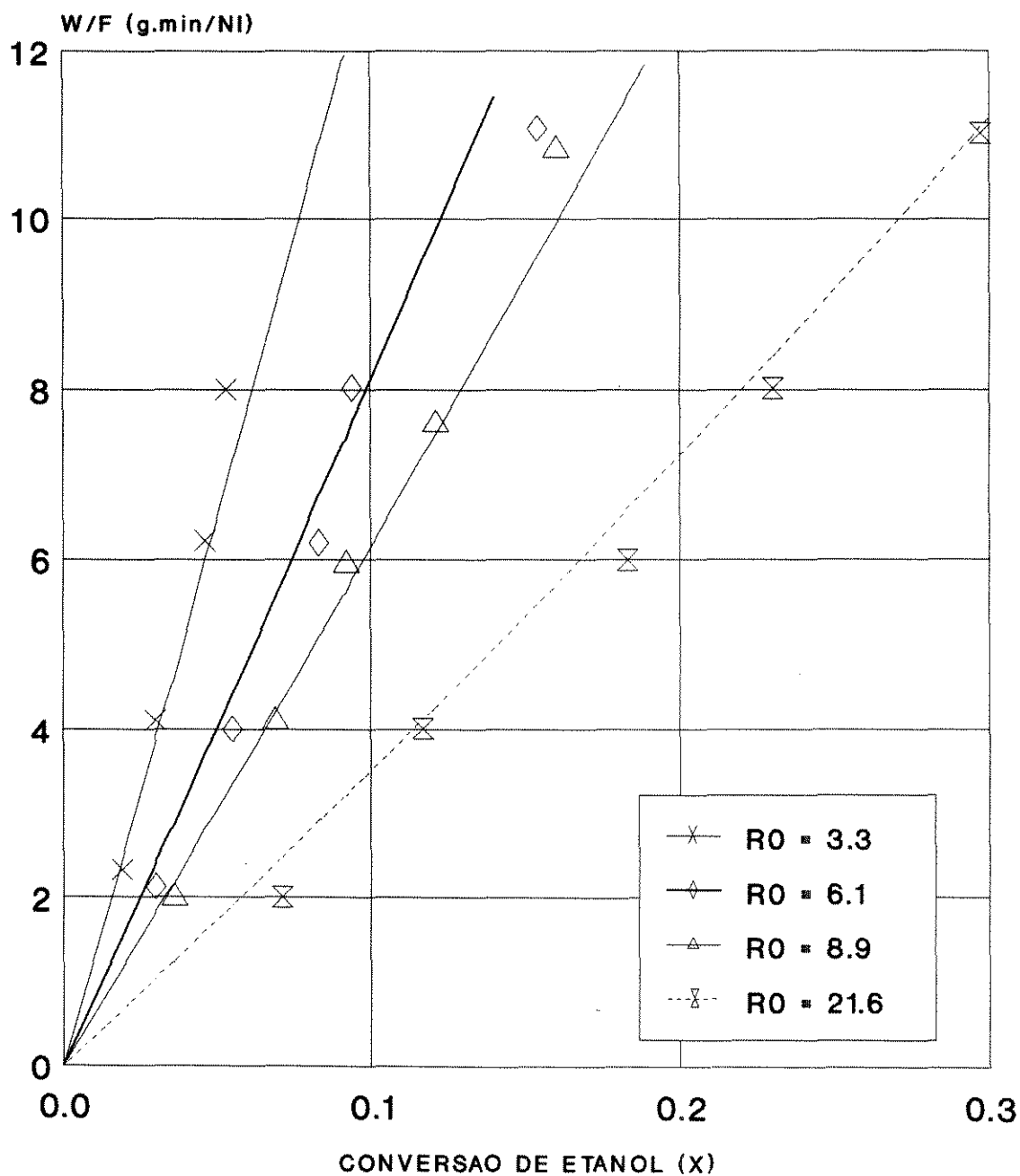


FIG.III-2 (W/F) vs. Conversão de Etanol-Mecanismo Dente
 T=180 Celcius - m = 1 e n = 0,5

III-5-3 Modelagem pelo Mecanismo Temkin

Retomou-se o ajuste de Maciel Filho (1985) com o objetivo de procurar melhorá-lo. A esperança de conseguí-lo vinha do fato de que este autor realizara seu ajuste com limitações de hardware, e portanto se contentara com a localização de um dos mínimos da função de mérito.

Neste item é retomado o estudo de adequação do "Mecanismo Temkin" para representar os dados experimentais de conversão de etanol a acetaldeído obtidos por Maciel Filho (1985), e emprega-se para isto o programa OTSEL.FOR, (Domingues, 1991d). Parte-se dos resultados de Maciel Filho (1985) como inicialização das constantes a determinar. Das leis de Arrhenius apresentadas por Maciel Filho pode-se extrair:

Tabela III-8

Constantes da equação III-3, cf. Maciel Filho, 1985				
TEMP (°C)	k ₁	k ₂	K ₃	k ₄
180	0,086817	0,007230	3,845135	4,533793
200	0,181819	0,020144	2,479388	8,614853
225	0,421382	0,064378	1,505407	17,87518
240	0,670852	0,122530	1,142285	26,76862

Os valores acima na equação III-4 com os dados das tabelas III-1 a III-4 conduzem a valores calculados de W/F₀ que são comparados aos valores experimentais, resultando:

Somatórias dos erros do ajuste de Maciel Filho, 1985		
TEMP (°C)	s ²	S _{abs} ²
180	0,165	11,80
200	0,292	13,04
225	0,092	3,81
240	0,172	10,04

Tabela III-8 - Constantes de Arrhenius obtidas por Maciel Filho, 1985, e as somatórias correspondentes dos quadrados dos erros, relativos e absolutos.

A tabela acima já permite a comparação com o melhor ajuste obtido pelo mecanismo Dente. Para tanto basta observar que a tabela III-7 (Resultados dos ajustes pelo mecanismo Dente) mostra as somas dos quadrados dos erros relativos a 240°C sendo da ordem de dez vezes superior à soma correspondente encontrada por Maciel Filho em seus ajustes (2,19005 e 0,172), que obteve um ajuste bom para toda a faixa de trabalho.

- **Metodologia Empregada** - Empregando os valores da tabela III-8 acima como inicializações foram lançados cálculos de minimização dos erros relativos. Visou-se tentar obter outro mínimo local próximo ao já conhecido. Procedeu-se perturbando ligeiramente o ajuste anterior e em seguida avançando progressivamente à procura do outro mínimo. Os detalhes são descritos à seguir.

1- Para cada temperatura fixou-se o parâmetro k_4 , relaxando os outros três parâmetros, e ajustou-se em seguida manualmente o valor de k_4 , usando os resultados de uma execução dos cálculos como inicialização da seguinte. Obteve-se como resultado parcial a tabela abaixo:

Tabela III-9

Constantes da equação III-3, valores parciais				
TEMP(°C)	k_1	k_2	K_3	k_4
180	0,0731568	0,0069594	3,600000	1,22000
200	0,1643030	0,0240000	2,382088	8,66000
225	0,3785666	0,0718559	1,505407	17,00000
240	0,6955521	0,1285066	1,015376	41,00000

Os valores acima na equação III-4 com os dados das tabelas III-1 a III-4 conduzem a valores calculados de W/F_0 que são comparados aos valores experimentais, resultando:

Somatórias dos erros do ajuste parcial		
TEMP(°C)	s^2	S_{abs}^2
180	0,1195	7,223
200	0,0831	2,370
225	0,0860	1,959
240	0,1199	5,599

Tabela III-9 - Constantes de Arrhenius obtidas na primeira fase do ajuste definitivo, e as somatórias correspondentes dos quadrados dos erros. Os resultados acima não podem ser usados para representar os dados experimentais de Maciel Filho (1985)

Observe-se que resultaram erros sensivelmente menores que os da tabela III-8. Estes erros são no entanto obtidos sem que se haja imposto aos valores de cada k_i obtidos nas quatro temperaturas que respeitem a lei de Arrhenius (Vant'Hoff para K_3).

2- Regressão linear ($\ln k_i$ vs. $1/T$). Os números da tabela III-9 resultam em regressões lineares (imposição da lei de Arrhenius) com bom coeficiente de correlação, salvo no caso de k_4 . Assim foram tomados os k_4 resultantes da regressão linear como valores definitivos. Foram feitas em

seguida as regressões não lineares dos outros três parâmetros, ou seja, uma vez fixados os quatro valores de k_4 passou-se à regressão dos dados com os três parâmetros a determinar restantes. Ajustou-se então linearmente $\ln K_3$ com $1/T$, obtendo agora melhor coeficiente de correlação. Tomaram-se os resultados de K_3 da regressão linear como definitivos e relaxaram-se apenas k_1 e k_2 na regressão não linear. Prosseguiu-se da mesma maneira até que se houvesse obtido a regressão linear de $\ln k_1$ contra $1/T$. Deste procedimento resultaram os seguintes valores (tab. III-10):

Tabela III-10

Constantes da equação III-3, valores finais				
TEMP(°C)	k_1	k_2	K_3	k_4
180	0,072433093	0,007397130	4,502637429	1,62271923
200	0,163596709	0,021910375	2,803428309	5,24017358
225	0,413158720	0,075315174	1,635699404	19,87178259
240	0,689770803	0,149122269	1,214102719	41,54289987

Os valores acima na equação III-4 com os dados das tabelas III-1 a III-4 conduzem a valores calculados de W/F_0 que são comparados aos valores experimentais, resultando:

Somatórias dos erros do ajuste final		
TEMP(°C)	s^2	S_{abs}^2
180	0,1407	8,6183
200	0,1112	3,1651
225	0,1215	2,3256
240	0,1529	5,9508

Tabela III-10 - Constantes de Arrhenius obtidas no ajuste definitivo, e as somatórias correspondentes dos quadrados dos erros. Os resultados acima foram usados para representar os dados experimentais de Maciel Filho (1985) nas simulações deste trabalho.

As leis de Arrhenius obtidas a partir do procedimento descrito anteriormente foram as que se encontram abaixo, na tabela III-11:

Tabela III-11

$k_i = A_i \cdot \text{EXP}\{B'_i / (T+273,15)\}$				
	k_1	k_2	K_3	k_4
A_i	1.7015645E+7	1.06077133E+9	6,099374E-05	1,79610121E+12
B'_i	-8734,34652	-11640,9364	5079,540836	-12566,9987
B_i	-17356,980	-23132,984	10094,114	-24973,264

$$B_i = B'_i \cdot R \quad ; \quad R = 1,98721 \text{ kcal}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

Os valores destes parâmetros são então empregados na Equação da Taxa mostrada a seguir:

$$r_w = \frac{2k_1k_2P_{O_2}P_{PET}}{k_3k_1P_{ET}P_{AC} + k_1P_{ET} + 2k_2P_{O_2} + k_3k_4P_{AC}P_{AG}}, \text{ Nl}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$$

com:

k_1	em	Nl/(min.g.atm)
k_2	em	Nl/(min.g.atm)
K_3	em	l/atm
k_4	em	Nl/(min.g.atm)
B'_i	em	Kelvin
B_i	em	kcal/kmol (energias de ativação)

Tabela III-11 - Valores definitivos dos fatores de frequência e das energias de ativação - Mecanismo Temkin

Dispondo agora dos valores definitivos dos parâmetros da equação III-4 é possível comparar os erros definitivos com aqueles obtidos por Maciel Filho (1985).

Tabela III-12

Comparação dos erros relativos e absolutos quadráticos						
Tab. III-8 Maciel Filho			Tab. III-11 Definitiva		Melhoria %	
TEMP	S ²	S _{abs} ²	S ²	S _{abs} ²	S ²	S _{abs} ²
180	0,165	11,80	0,141	8,62	15	27
200	0,292	13,04	0,111	3,16	62	76
225	0,091	3,81	0,122	2,33	-33	39
240	0,172	10,04	0,153	5,95	11	41
Média	0,18	9,7	0,13	5,0	27	48

Houve uma redução dos erros absolutos quadráticos de 48 % ! Além disso, note que a 200°C houve grande melhoria no ajuste.

Tabela III-12 - Reduções dos erros quadráticos - Mecanismo Temkin

Tabela III-13

Comparação dos erros relativos e absolutos						
Tab. III-8 Maciel Filho			Tab. III-11 Definitiva		Melhoria %	
TEMP	ERRO MÉDIO Rel. Abs.		ERRO MÉDIO Rel. Abs.		Rel.	Abs.
180	7,3%	0,49	7,0%	0,46	4,1%	6,1%
200	10,4%	0,62	5,7%	0,29	45,2%	53,2%
225	5,4%	0,32	6,0%	0,29	-10,4%	9,4%
240	7,0%	0,46	7,3%	0,42	-4,3%	8,7%
Média	7,5%	0,47	6,5%	0,37	13,8%	22,8%

Houve uma redução dos erros absolutos de 23 % ! Além disso, note que a 200°C reduzimos os erros pela metade.

Tabela III-13 - Reduções dos erros - Mecanismo Temkin

Os resultados acima dão conta da adequação da metodologia proposta para ajuste multidimensional não linear. Decorre do próprio método aplicado para a regressão dos parâmetros k_i que eles se encontram alinhados obedecendo à lei de Arrhenius.

Apesar do sensível aumento da qualidade das regressões (redução de 23 % no erro absoluto médio) não se exclui a possibilidade de melhorar ainda mais o ajuste.

Já se pode julgar de boa qualidade a regressão que agora leva a um erro médio relativo de 6,5 % em relação aos dados experimentais. A qualidade do modelo anteriormente obtido por Maciel Filho (1985) já era considerada satisfatória com erro médio relativo de 7,5 %.

- **Comparação "CHI quadrado"** - Como última comparação é apresentado o resultado da avaliação da qualidade dos ajustes de Maciel Filho (1985), Tab.III-8, e do ajuste deste trabalho (Tab. III-10), pela estatística "CHI quadrado": agrupados todos os dados experimentais das tabelas III-1 a III-4, calculamos, para cada ajuste, a estatística:

$$\chi^2 = \sum \left[\frac{\{(W/F_0)_{\text{calc}} - (W/F_0)_{\text{exp}}\}}{\sigma_i} \right]^2 \quad \text{III-5}$$

onde σ_i é o desvio absoluto admitido a priori para cada ponto experimental (no nosso caso empregamos a estimativa de Maciel Filho, 1985, $\sigma_i = 0,1 \cdot (W/F_0)_{\text{exp}}$). Com a estatística χ^2 e o número de graus de liberdade do sistema (79 pontos exp. menos 8 parâmetros determinados por ajuste = 71 graus de liberdade) se calcula a probabilidade "Q" da distribuição "CHI quadrado" para 71 graus de liberdade. O número de 8 parâmetros (e não 16 como se poderia ser tentado a admitir) vem do fato de que foi imposto que os k_i determinados independentemente para cada temperatura obedecessem à lei de Arrhenius, o que associou a cada k_i dois valores $A_i(T)$ e $B_i(T)$, capazes de reproduzir k_i a qualquer temperatura.

"Q" é a probabilidade de que o modelo imposto aos dados experimentais represente o fenômeno experimentado. Abaixo apresentamos este resultado para os dois ajustes feitos via mecanismo Temkin:

Tabela III-14

	χ^2 (Eq. III-5)	G.L.	Prob. Q
Ajuste deste trabalho	52,620	71	0,94979
Ajuste Maciel Filho (1985)	71,541	71	0,45965

Tabela III-14 - Comparação "CHI quadrado" dos ajustes

FIG.III-3
T = 180 °C

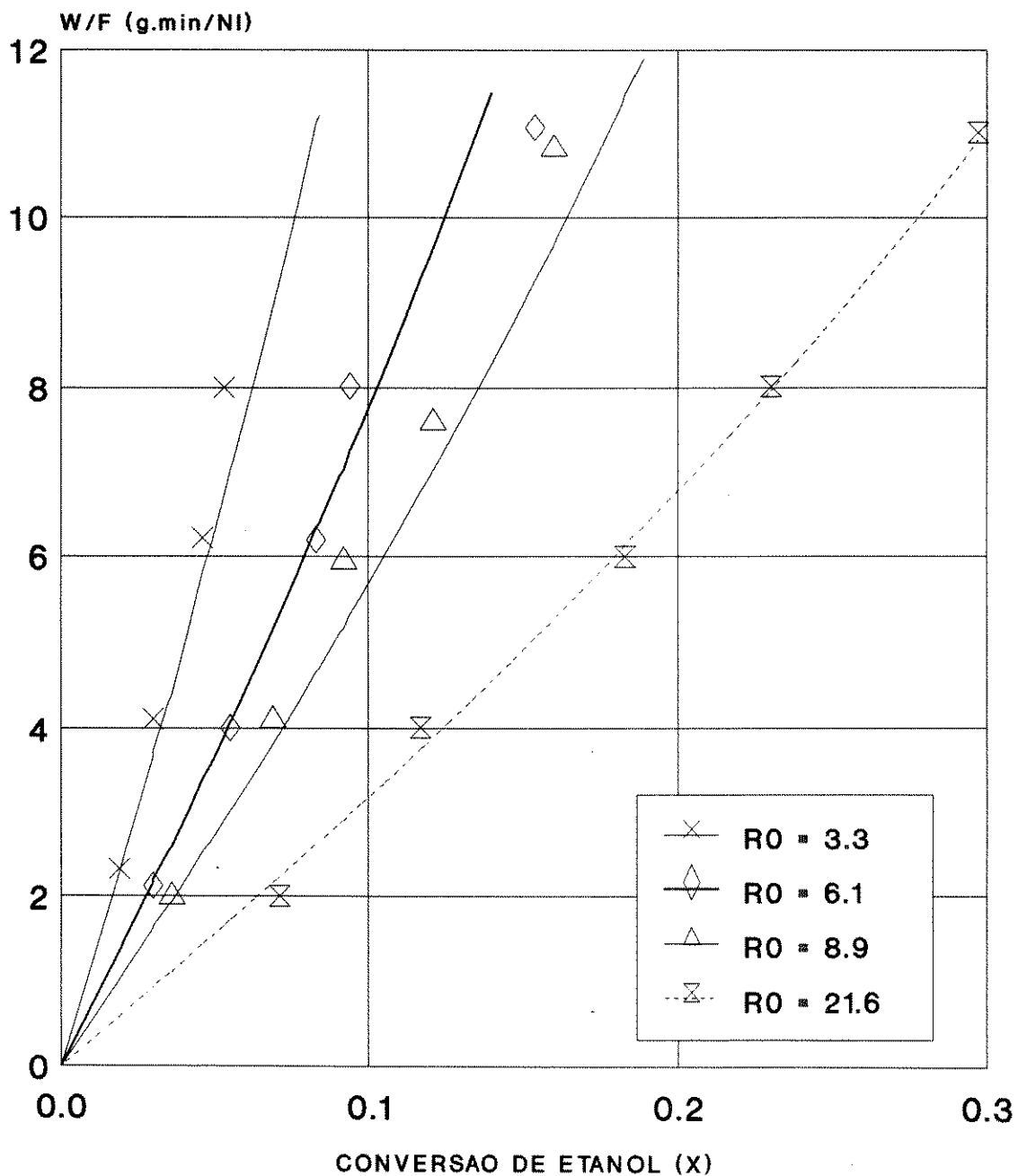


FIG.III-3 (W/F) vs. Conversão de Etanol-Mecanismo Temkin
 T = 180 Celsius - Ajuste Temkin Definitivo

FIG.III-4
T = 200 °C

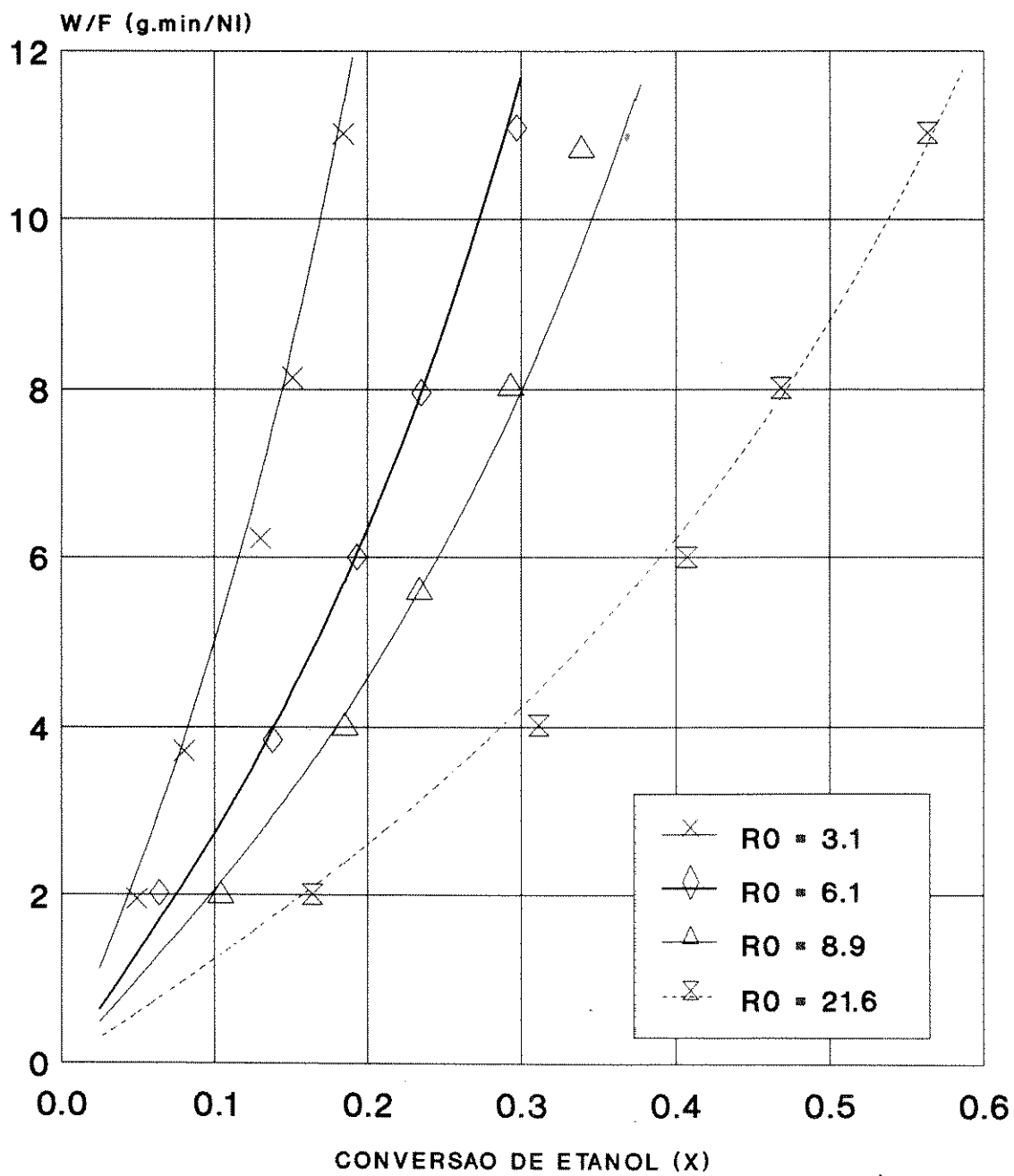


FIG.III-4 (W/F) vs. Conversão de Etanol-Mecanismo Temkin
 T = 200 Celcius - Ajuste Temkin Definitivo

FIG.III-5
T = 225 °C

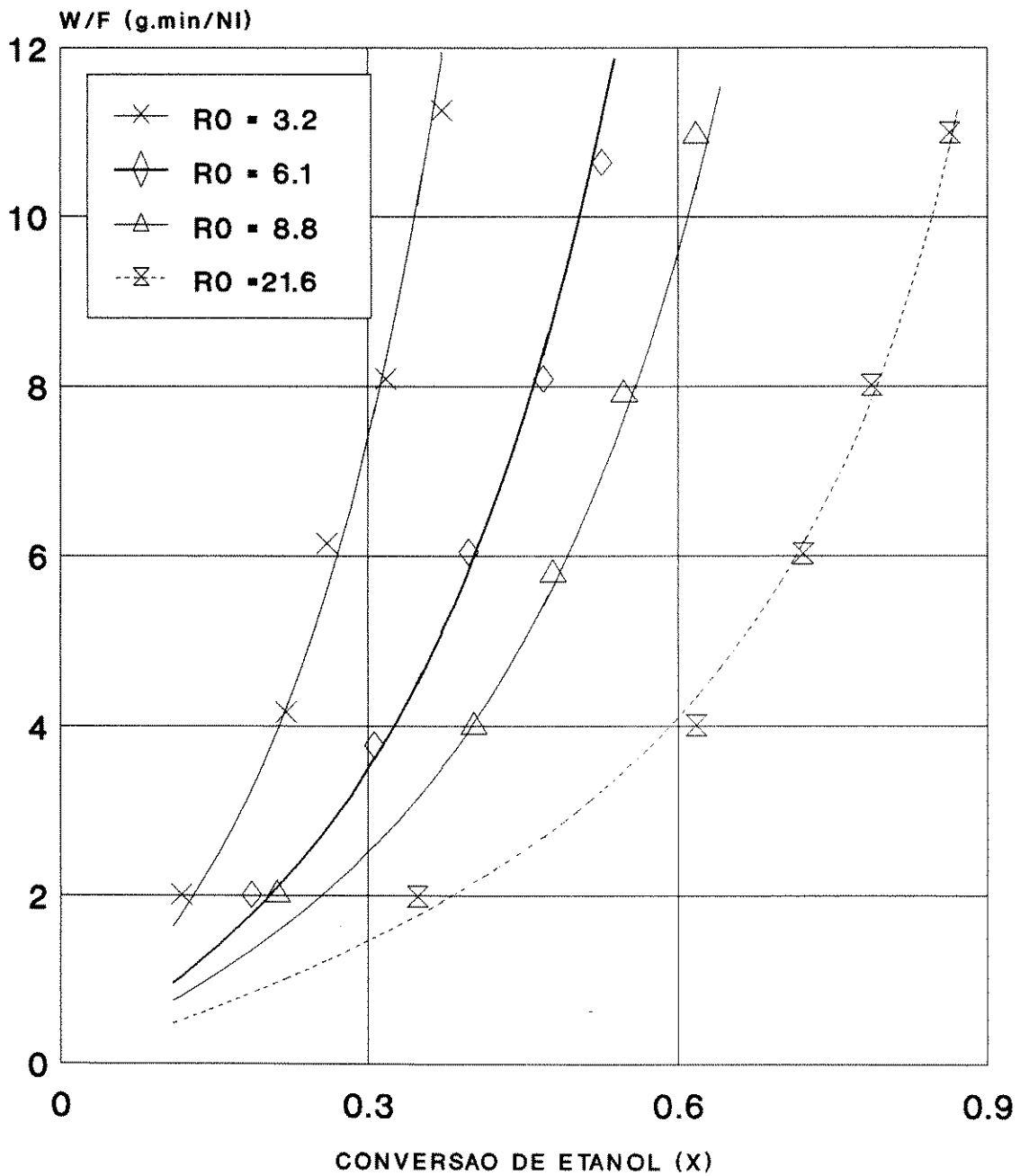


FIG.III-5 (W/F) vs. Conversão do Etanol-Mecanismo Temkin
 T = 225 Celcius - Ajuste Temkin Definitivo

FIG.III-6
T = 240 °C

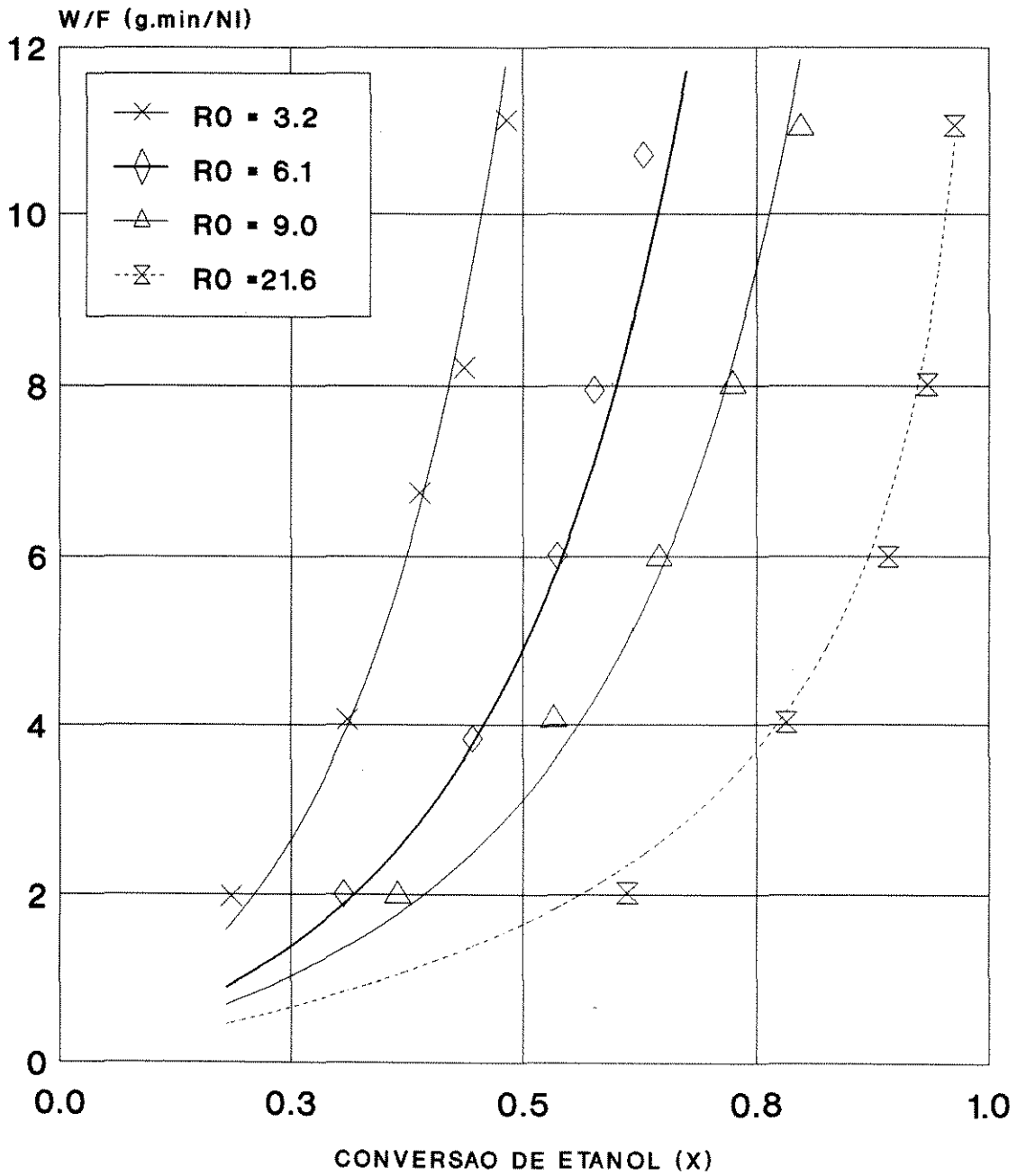


FIG.III-6 (W/F) vs. Conversão do Etanol-Mecanismo Temkin
 T = 240 Celcius - Ajuste Temkin Definitivo

O valor da probabilidade "Q" é alto nos dois casos (Press et al., 1986, mencionam que o efeito de erros não normais fazem diminuir rapidamente Q, e não raramente se é levado a assumir como bom um modelo que leve a valores de "Q" da ordem de 10^{-3} !). Certamente já se pode estar seguro de representar bem a reação usando-se os parâmetros de Maciel Filho. No entanto conseguiu-se dobrar a probabilidade "Q" com o novo ajuste, probabilidade que se aproximou de 1, o que nos coloca em situação de afirmar que os erros de determinação experimental são normalmente distribuídos, e ainda que o modelo baseado no mecanismo Temkin é adequado.

III-5-4 Modelagem Definitiva dos Dados : Resultados dos Ajustes

Apresentaram-se os gráficos (W/F_0) vs. X obtidos com os parâmetros apresentados acima (Tab.III-11). As figuras III-3 a III-6 mostram as curvas calculadas de W/F_0 versus conversão X para as quatro temperaturas, e os pontos experimentais das tabelas III-1 a III-4. Pode-se ver que são adequados tanto o modelo cinético do tipo Temkin quanto os procedimentos de ajuste.

III-6 Limites Operacionais do Reator Ligados à Modelagem da Reação

Do exposto durante este capítulo já ficou evidenciado que há limites para o domínio de validade da expressão da taxa de reação. Este ítem recoloca estas limitações, tanto as que estão ligadas à maneira como se conduziram as experiências de Maciel Filho, quanto aquelas ligadas ao domínio de temperaturas explorado naquelas experiências. Em trabalhos de simulação, para que haja confiabilidade dos resultados este ponto deve ser sempre considerado.

III-6-1 Dimensões, Forma e Origem das Partículas de Catalisador

No início deste capítulo (ítem III-2) descreveu-se o catalisador. Agora serão mencionadas as limitações que o uso deste catalisador acarreta. Não está garantida a performance do reator se outro catalisador for usado. A própria equação da taxa só vale para este catalisador, preparado como descreve Maciel Filho (1985), e adquirido da Perstorp do Brasil Ind. e Com. Ltda.

Quanto ao tamanho das partículas do catalisador, não é permitido usar a equação da taxa III-3 e as constantes da tabela III-11 com dimensões da partícula muito afastadas daquelas empregadas por Maciel Filho em seus experimentos (1mm), por razões ligadas à transferência de massa intrapartícula.

III-6-2 Limite superior de temperatura

No ítem III-2 acima, quando se discute a seletividade do catalisador, menciona-se que Maciel Filho encontrou CO_2 nos produtos de reação quando as temperaturas ultrapassaram $250^\circ C$. A programação experimental empregada por Maciel Filho visava explorar um domínio de temperaturas cujo mínimo estaria definido pela baixa velocidade da reação, e cujo máximo garantisse seletividade em acetaldeído de 100%. Assim, o limite máximo de temperaturas que se pode fixar sem correr o risco de formação de subprodutos indesejáveis é $250^\circ C$. Esta limitação impõe restrições aos projetos convencionais de reatores quando são desejadas operações com alto desempenho, indicando a conveniência de design alternativo como o que se apresenta no capítulo VI.

III-7 Conclusões

Obteve-se através da utilização de mecanismos presentes na literatura e dos procedimentos e programas propostos neste trabalho uma boa representação dos dados experimentais de Maciel Filho (1985). Destacou-se durante o capítulo que estes dados refletem com fidelidade o fenômeno de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído, mostrando como se procedeu experimentalmente para garantir que assim fosse (ítem III-3).

No processo de modelagem desta reação tentou-se empregar um mecanismo mais simples, que por intermédio de duas constantes se mostrou insuficiente para representar os dados experimentais (Mecanismo Dente). Mostrou-se com isto que não se pode aplicar um mecanismo bom para uma certa reação de oxidação (metanol a formaldeído) em outra (etanol a acetaldeído), por mais "aparentadas" que estas reações sejam. Foi visto que o mecanismo de dois parâmetros de Dente não é aplicável, e muito menos universal, nem mesmo no universo restrito da oxidação de álcoois. Em seguida obteve-se, pelo mais sofisticado mecanismo Temkin, uma representação fiel daqueles dados.

Tem-se agora em mãos uma equação da taxa da reação catalítica heterogênea de estequiometria única, irreversível, exotérmica, regulada por fatores químicos, de oxidação do etanol a acetaldeído, válida no intervalo de temperaturas que vai de 180 até as proximidades de 250 °C. Dispõe-se de parâmetros que, através de um mecanismo proposto via método de Temkin, permitiram representar muito bem os dados experimentais obtidos por Maciel Filho (1985).

Vale a pena ressaltar que altas conversões se deram com relativamente baixas temperaturas (em relação a processos convencionais), como pode ser atestado pelas figuras III-3 a III-6, o que prenuncia baixos custos físicos de construção do reator.

Neste trabalho foram desenvolvidos algoritmos e programas baseados em métodos numéricos conhecidos, que se mostraram suficientes para os objetivos propostos.

Finalmente colocaram-se em evidência os limites operacionais do reator que venha a ser concebido para produzir acetaldeído usando este modelo de reação, limites cuja origem se encontra no emprego de um catalisador comercial e no fato de não se garantir reações secundárias fora dos domínios testados experimentalmente.

O próximo passo no estudo do processo é a proposição de um modelo para representar o reator, prevendo seu resfriamento, de modo a garantir controle rigoroso da temperatura. Esta deverá ser bem conhecida ao longo do reator de modo a evitar cruzamento dos limites impostos e assim permitir reduzir a um mínimo o número (e o custo) dos equipamentos de separação à jusante deste reator (pela garantia da não formação de subprodutos indesejáveis). Isto é o que se começará a considerar a partir do próximo capítulo.

Capítulo IV - Modelagem do Leito Catalítico (Lado Interno dos Tubos) e
Aplicação dos Métodos Numéricos

Capítulo IV - Modelagem do Leito Catalítico (lado interno dos tubos) e Aplicação dos métodos Numéricos

IV-1 Introdução

Selecionou-se para este trabalho de modelagem do leito catalítico do reator de oxidação de etanol a acetaldeído um modelo pseudo-homogêneo bidimensional estacionário "plug-flow" com dispersão radial, pelas razões arroladas no capítulo II.

Neste capítulo serão descritos os detalhes do modelo empregado para os cálculos do lado do leito catalítico. Particularidades como a maneira de tratar as propriedades físicas serão apresentadas em seus pormenores. Os dois parâmetros ligados à transferência de calor, condutividade efetiva radial e coeficiente de filme interno, a difusividade efetiva radial e a queda de pressão no leito serão igualmente expostos.

Por questões didáticas serão descritas também as etapas que permitem a aplicação do método da colocação ortogonal, como a adimensionalização e a discretização radial das equações diferenciais parciais. Por se tratar de procedimento importante, não se omitiu a descrição do método empregado para o cálculo das médias radiais necessárias durante a resolução do problema. Durante esta resolução é preciso por vezes usar valores pontuais disponíveis de temperatura ou outra grandeza para obter uma média representativa da secção transversal.

Nos dois capítulos que se seguirão a este serão modelados e simulados dois reatores cuja refrigeração será feita diferentemente em cada caso. O lado interno aos tubos, no entanto, será modelado sempre através das equações que apresentaremos neste capítulo. Os programas de simulação se servirão dos mesmos métodos numéricos básicos que aqui descreveremos. O capítulo IV é, assim, um capítulo ao qual se referirão os próximos dois capítulos, V e VI.

IV-2 Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional Estacionário "Plug-Flow" com Dispersão Radial

IV-2-1 Equações de Balanço e Condições de Contorno

Froment & Bischoff (1990) propõe um modelo contínuo de dispersão que considera constantes na radial os parâmetros de dispersão efetivos (difusividade efetiva radial e condutividade térmica efetiva radial) e a velocidade. Trata-se do modelo que servirá como base para descrever os reatores de oxidação do etanol a acetaldeído. Nas equações abaixo, inspiradas neste modelo de Froment & Bischoff, emprega-se a expressão da taxa referida à massa de catalisador utilizada (r_w) tal qual foi exposta no cap.III.

Hill (1977) deriva um modelo pseudo-homogêneo a partir da análise de um elemento de volume, onde se aplicam os balanços de massa e energia. Após eliminação dos termos de dispersão axial e de acúmulo (pois o regime é permanente), e da hipótese de invariância axial da velocidade e do calor específico mássico do gás, chega-se ao modelo estabelecido por Froment & Bischoff(1990).

O balanço de energia representado abaixo considera o calor específico mássico do gás constante ao longo da dimensão axial. Por isso esta grandeza aparece fora da derivada parcial. O erro introduzido por esta simplificação é da ordem de 5 % do valor de C_p (vide apêndice IV). O produto da massa específica do gás pela velocidade é invariante, pela equação da continuidade. Assim, o fato de termos estas duas grandezas fora da derivada na equação do balanço térmico não significa que suas variações axiais individuais não estejam sendo plenamente levadas em conta. No balanço de massa, no entanto, o mesmo não pode ser dito. Variações axiais da velocidade só serão parcialmente consideradas nesta equação, e mesmo se dará com as variações axiais do calor específico mássico na equação do balanço de energia, pelas mesmas razões (Maciel Filho & Domingues, 1991).

Na resolução numérica das equações as propriedades físicas serão avaliadas pontualmente (na direção axial e algumas vezes na radial também), em função da temperatura e composição. Apesar de termos visto que o modelo matemático não poderá aproveitar plenamente as variações axiais do calor específico mássico do gás (no balanço de energia) e da velocidade (no balanço mássico), estas variações serão computadas e introduzidas na integração do modelo. Para estas duas grandezas admite-se então que o modelo de Froment & Bischoff (1990) é válido num trecho curto do reator (comprimento de um passo de integração) e atualiza-se os valores destas duas grandezas a cada passo. Este procedimento é bastante razoável, permitindo considerar a variação de todas as propriedades físicas no cômputo dos parâmetros de transferência de calor e de massa, e da velocidade do fluido, com tempos de computação aceitáveis.

Encontra-se nas condições de contorno a definição do coeficiente de convecção na parede interna. O intervalo de temperaturas entre o fluido adjacente ao filme e a parede metálica juntamente com o fluxo de calor na parede metálica interna o definem completamente. Alguma dúvida pode vir do fato de que alguns autores (e.g. Hill, 1977) definem o coeficiente de convecção interno tendo em mente modelos unidimensionais, e empregando a temperatura do fluido que é invariante com a radial. Quando se estende suas definições para modelos bidimensionais é preciso imaginar que a condutividade do leito responderá pela evolução do perfil de velocidades do eixo do tubo até a "superfície interna do filme". Daí para adiante, ou seja, no interior do filme, a evolução da temperatura é governada exclusivamente pelo coeficiente de convecção. Na discretização das equações diferenciais parciais estas observações tomarão forma.

O balanço de energia transferida para o refrigerante poderia ser feito de várias formas. Para cada agrupamento de resistências à transferência de calor corresponde uma e somente uma diferença de temperaturas. Escolheu-se entre estas alternativas aquela que não necessita do cômputo da resistência do leito, por empregar as temperaturas do refrigerante e da "superfície interna do filme do lado gás" (denominada T_{NT}). Assim, a resistência do leito determina esta temperatura T_{NT} , e o coeficiente "global" é definido adequadamente como composição de resistências desde esta "superfície interna do filme de gás" até o seio do refrigerante.

Apresentam-se a seguir as equações do modelo.

- Balanço de Massa para o Etanol - (Transferência de Massa Intra-Sistema)

$$u_s \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = D_{er} \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial c}{r \partial r} \right) - \rho_B \cdot r_w \quad \text{IV-1}$$

- Balanço de Energia no Leito - (Transferência de Calor Intra-Sistema)

$$u_s \cdot \rho_g \cdot C_{Pg} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{er} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial T}{r \partial r} \right) + \rho_B \cdot (-DH_R) \cdot r_w \quad \text{IV-2}$$

- Balanço Térmico do Refrigerante - (Transferência de Calor Inter-Sistemas)

$$\frac{dQ}{dz} = U' \cdot \pi \cdot D_t \cdot (T_{NT} - T_R) \quad \text{IV-3}$$

- Condições de Contorno -

iniciais: $\forall r, z=0 \Rightarrow C=C_0, T=T_0, Q=0$

simetria: $\forall z, r=0 \Rightarrow \partial C / \partial r = 0, \partial T / \partial r = 0$

fronteira: $\forall z, r=R_t \Rightarrow \partial C / \partial r = 0, \lambda_{er} (\partial T / \partial r) = -\alpha_{wi} (T_{NT} - T_w)$ IV-4

onde: $(1/U') = 1/\alpha_{wi} + A_1/(\alpha_{we} \cdot A_R) + e \cdot A_1/(\lambda_t \cdot A_{ml})$ IV-5

$R_t = D_t/2 =$ raio interno dos tubos

A queda de pressão será avaliada por uma função da forma:

$$\frac{dP}{dz} = f(\epsilon, \rho_g, G_M, \mu_g) \quad \text{IV-6}$$

Figura IV-1 Elemento de Volume

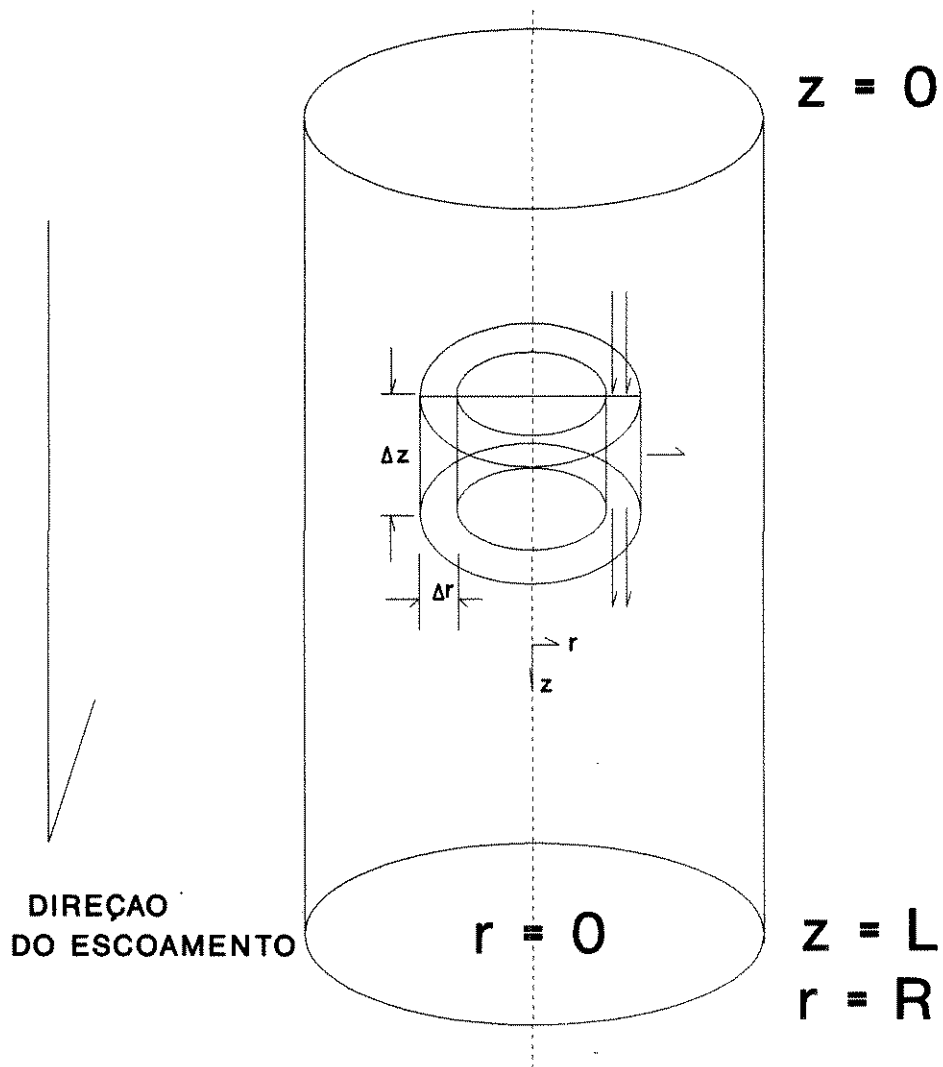


FIG.IV-1 - Elemento de Volume no Leito Catalítico

IV-2-2 Porosidade do Leito

Havendo disponibilidade de dados experimentais confiáveis sobre a porosidade do leito, deve-se a eles dar preferência nos cálculos. Porém, para conferir aos cálculos uma flexibilidade quanto aos dados que permitisse estudar a sensibilidade dos modelos ao diâmetro das partículas, entre outras grandezas, optamos por exprimir a porosidade do leito como uma função da relação D_t/D_p , ao menos até que se tenha escolhido o tamanho definitivo das partículas. Os cálculos finais deverão ser checados quanto á concordância da predição abaixo com valores medidos.

O valor da porosidade do leito de partículas esféricas pode ser calculado a partir da razão D_t/D_p , através da relação proposta por Haughey & Beveridge, 1969):

$$\mathcal{E} = 0,38 + 0,073[1 - (D_t/D_p - 2)^2 / (D_t/D_p)^2] \quad \text{IV-7}$$

O gráfico abaixo mostra como a porosidade (fração de vazios) de leitos de partículas esféricas evolui com a relação D_t/D_p . A curva tem um máximo quando $D_t/D_p = 2$. O aumento da relação D_t/D_p conduz a uma valor limite próximo a 0,39, verificado em vários experimentos.

FIG.IV-2

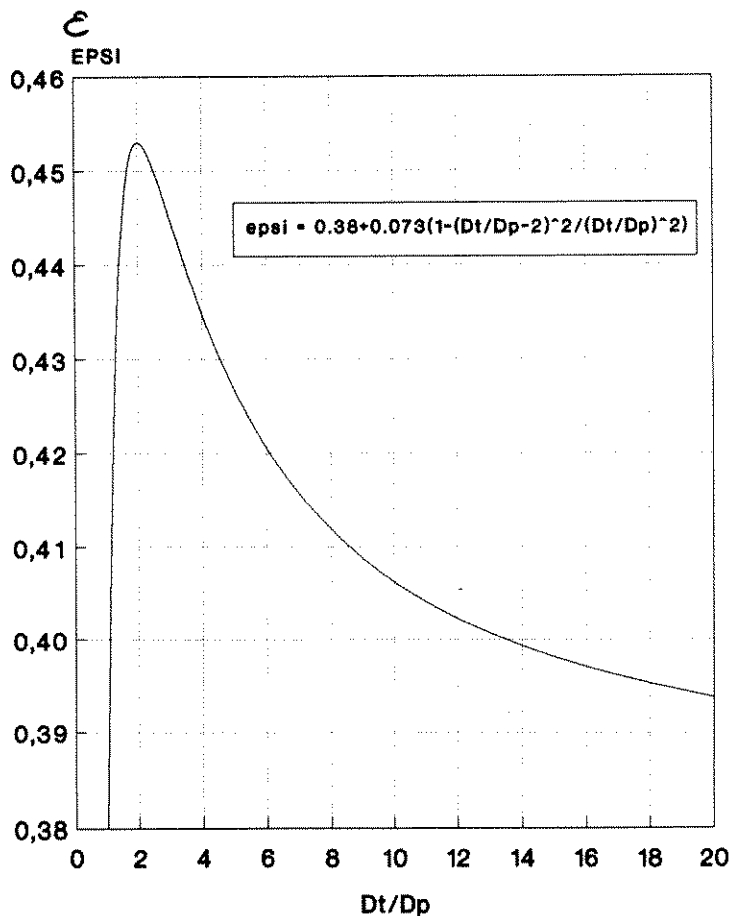


Fig.IV-2 Porosidade do Leito de Partículas Esféricas
cf. Haughey & Beveridge (1969)

IV-2-3 Propriedades Físicas de Substâncias Puras e Misturas

Neste ítem serão apresentadas as fontes de propriedades físicas de substâncias puras, as fontes de correlações para cálculo das propriedades físicas de mistura, e os formalismos matemáticos das correlações envolvidas.

Reid, Prausnitz & Poling (1987) foram as fontes das correlações de cálculo das propriedades físicas de mistura.

- **Viscosidade Dinâmica do Vapor Puro** - Fonte: Utilizou-se o Banco de Dados de Propriedades Físicas de Substâncias Puras DIPPR (Design Institute for Physical Properties Data - AIChE) associado ao simulador de processos ASPEN PLUS (Banco de dados DIPPRPCD - licença RHODIA S.A.). O formalismo matemático ASPEN PLUS (MUVDIP) é :

$$\mu_i = \frac{c_1 \cdot T_{abs}^{c_2}}{(1 + c_3/T_{abs} + c_4/T_{abs}^2)} \quad \text{IV-8}$$

válida para $c_5 < T_{abs} < c_6$

com as unidades: T_{abs} em K
 μ_i em N·s/m²

Os coeficientes c_1, \dots, c_6 de cada espécie se encontram na tabela IV-1, abaixo.

- **Viscosidade da Mistura** - fonte: Reid, Prausnitz & Poling (1987). O Método Interpolativo de Wilke se aplica a sistemas onde não haja hidrogênio e onde os pesos moleculares das espécies tenham valores vizinhos, que é o caso das substâncias presentes no reator.

$$\mu_g = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{Y_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^n (Y_j \cdot \phi_{ij})}}{\quad} \quad \text{IV-9}$$

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

e ainda,
$$\phi_{ji} = \phi_{ij} \cdot (\mu_j/\mu_i) \cdot (M_i/M_j)$$

- Condutividade térmica do vapor puro - Fonte: Utilizou-se o Banco de Dados de Propriedades Físicas de Substâncias Puras DIPPR (Design Institute for Physical Properties Data - AIChE) associado ao simulador de processos ASPEN PLUS (Banco de dados DIPPRPCD - licença RHODIA). O formalismo matemático ASPEN PLUS (KVDIP) é:

$$\lambda_i = c_1 \cdot T_{\text{abs}}^{c_2} / (1 + c_3/T_{\text{abs}} + c_4/T_{\text{abs}}^2) \quad \text{IV-10}$$

válida para $c_5 < T_{\text{abs}} < c_6$

com as unidades: T_{abs} em K
 λ_i em W/(m·K)

Os coeficientes c_1, \dots, c_6 de cada espécie se encontram na Tabela IV-1, abaixo.

- Condutividade Térmica de Mistura - fonte: Reid, Prausnitz & Poling (1987). Empregou-se o Método Interpolativo de Wassiljewa:

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i \cdot \lambda_i}{\sum_{j=1}^n (Y_j \cdot A_{ij})} \quad \text{IV-11}$$

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

e ainda,
$$A_{ji} = A_{ij} \cdot (\mu_j/\mu_i) \cdot (M_i/M_j)$$

Tabela IV-1

CALOR ESPECIFICO DAS SUBSTANCIAS PURAS ASPENPCD-ASPEN PLUS					
	N ₂	O ₂	H ₂ O	ETOH	ACETALD.
C ₁	.311498D+5	.28106D+5	.337381D+5	.901418D+4	.771627D+4
C ₂	-.135652D+2	-.36802D-2	-.701756D+1	.214071D+3	.182251D+3
C ₃	.267955D-1	.17459D-1	.272961D-1	-.839035D-1	-.100651D+0
C ₄	-.116812D-4	-.10651D-4	-.166465D-4	.137327D-5	.238020D-4
C ₅	0.	0.	.429761D-8	0.	0.
C ₆	0.	0.	-.416961D-12	0.	0.
C ₇	300	300	200	300	300
C ₈	1200	1100	3000	1320	1410

VISCOSIDADE DAS SUBSTANCIAS PURAS DIPRPCD-ASPEN PLUS					
μ_i	N ₂	O ₂	H ₂ O	ETOH	ACETALD.
C ₁	0.76320D-06	0.80380D-06	0.26986D-05	0.10613D-06	0.12220D-06
C ₂	0.58823D+00	0.60478D+00	0.49800D+00	0.80660D+00	0.78700D+00
C ₃	0.67750D+02	0.70300D+02	0.12577D+04	0.52700D+02	0.77000D+02
C ₄	0.0	0.0	-0.19570D+05	0.0	0.0
C ₅	80	80	373	200	294
C ₆	1500	1500	1073	1100	1000

CONDUTIVIDADE TERMICA DAS SUBSTANCIAS PURAS DIPRPCD-ASPEN PLUS					
	N ₂	O ₂	H ₂ O	ETOH	ACETALD.
C ₁	0.35100D-03	0.49430D-03	0.69770D-04	-.31200D+01	-.10080D+04
C ₂	0.76520D+00	0.73400D+00	0.11243D+01	0.71520D+00	0.76300D+00
C ₃	0.25767D+02	0.70000D+02	0.84490D+03	-.35500D+07	-.20016D+10
C ₄	0.0	0.0	-.14885D+06	0.0	0.0
C ₅	78	80	373	351	200
C ₆	1500	1500	1073	991	700

Tabela IV-1 - Coeficientes das dependências de temperatura das propriedades físicas de substâncias puras.

- Entalpia de Reação no estado Padrão e Entalpia de Reação Corrigida - Os dados foram colhidos na referência e se encontram abaixo, na tabela IV-2:

Tabela IV-2

Estequiometria: ETANOL + 1/2 O ₂ -> ACETALDEIDO + H ₂ O					
i	NOME	NUMERO	ν_i	DHFORM _i J/mol	DHFORM _i kcal/kmol
1	N ₂	56	0.0	0.0	0.0
2	O ₂	59	-0.5	0.0	0.0
3	H ₂ O	77	1.0	-242000	-57813.8
4	Etanol	170	-1.0	-235000	-56141.5
5	Acetaldeído	160	1.0	-164400	-39275.2
Estado de referência: gás ideal @ 298K					
Fonte: Reid, Prausnitz & Poling, (1987)					

Tabela IV-2 - Entalpias de formação das espécies presentes no gás

A entalpia de reação padrão será dada por:

$$DH_R^{298} = \sum_{i=1}^5 \nu_i \cdot DHFORM_i \quad \text{IV-12}$$

e resulta, com os dados da Tabela IV-2 em $DH_R^{298} = -40947.4 \text{ kcal/kmol}$

A correção de DH_R com a temperatura será feita através dos calores específicos molares, de acordo com :

$$DH_R = DH_R^{298} + \sum_{i=1}^5 \nu_i \cdot \int_{298}^{T_{abs}} C_{Pmi} \cdot dT_{abs} \quad \text{IV-13}$$

O gás tendo sido considerado ideal, a entalpia de reação é invariante com a pressão.

- **Calores Específicos de Substâncias Puras e de Misturas** - Para o cálculo dos calores específicos molares das substâncias puras utilizou-se o "ASPEN PURE COMPONENT DATA BANK (ASPENPCD)" do simulador Aspen Plus instalado nos computadores da Rhodia S.A.. A forma geral das correlações do "CPIG"("ideal gas molar heat capacity") é:

$$C_{pmi} = c_1 + c_2 \cdot T_{abs} + c_3 \cdot T_{abs}^2 + c_4 \cdot T_{abs}^3 + c_5 \cdot T_{abs}^4 + c_6 \cdot T_{abs}^5 \quad \text{IV-14}$$

Fazendo

$$STA = c_1 \cdot T_{abs} + (1/2)c_2 \cdot T_{abs}^2 + (1/3)c_3 \cdot T_{abs}^3 + (1/4)c_4 \cdot T_{abs}^4 + (1/5)c_5 \cdot T_{abs}^5 + (1/6)c_6 \cdot T_{abs}^6$$

$$STR = c_1 \cdot T_R + (1/2)c_2 \cdot T_R^2 + (1/3)c_3 \cdot T_R^3 + (1/4)c_4 \cdot T_R^4 + (1/5)c_5 \cdot T_R^5 + (1/6)c_6 \cdot T_R^6$$

onde: $T_R = (T_{REF} + 273.15) = 298 \text{ K}$

tem-se
$$\int_{298}^{T_{abs}} C_{pmi} \cdot dT_{abs} = (STA - STR) \quad \text{IV-15}$$

Usando-se os coeficientes c_1, c_2, \dots, c_6 do ASPENPCD é preciso usar o fator 4186.8 para transformar C_{pmi} de J/(kmol·K) para kcal/(kmol·K) e DH_R de J/kmol para kcal/kmol. O calor específico molar de mistura será dado por:

$$C_{pmg} = \sum_{i=1}^5 Y_i \cdot C_{pmi} \quad \text{IV-16}$$

Os coeficientes c_i das correlações do ASPENPCD se encontram na tabela IV-1.

- **Propriedades físicas do Refrigerante** - Selecionou-se o "Dowtherm A" (fluido térmico fabricado pelas Empresas DOW) como refrigerante por suas propriedades estáveis nas temperaturas em jogo no processo de oxidação do etanol (de 170 a 250°C), por sua alta temperatura de ebulição, e pela sua baixa pressão de saturação, que o mantém em estado líquido a baixas pressões, permitindo obter economias no dimensionamento mecânico do casco do equipamento. As propriedades físicas do Dowtherm A utilizadas neste programa são originárias do banco de dados de propriedades de substâncias puras "PSGPHY2" (RHODIA S.A.).

Temperatura de Ebulição Normal:	257.1 °C
Massa Molecular:	166g/mol
Calor Específico do Líquido $C_{pR} = 50,5 + 0,1866 \cdot T - 0,129E-03 \cdot T^2$	(válida de 80 a 427 °C) (kcal/(kmol·°C))
Massa Específica do Líquido $\rho_R = 1078 - 0,807 \cdot T + 0,184E-03 \cdot T^2 - 0,157E-05 \cdot T^3$	(válida de 38 a 371 °C) (kg/m ³)
Condutibilidade Térmica do Líquido $\lambda_R = 0,1231 - 0,1043E-03 \cdot T$	(válida de 100 a 360 °C) (kcal/(h·m·°C))
Viscosidade Dinâmica do Gás $\mu_R = 10^{**}\{-1,848 - 0,65E-04 \cdot (T+273) + 702,1/(T+273)\}$	(válida de 50 a 400 °C) (cP)

IV-2-4 Difusividade Efetiva Radial

A difusividade efetiva radial é o parâmetro efetivo que dá conta da dispersão do etanol no seio do leito catalítico, na direção radial. Segundo Froment & Bischoff (1990), para propósitos práticos o número de Peclet mássico radial $NP_{e_{mr}}$ pode ser tomado entre 8 e 10 (como mostram as experiências de Fahien e as de Bernard e Wilhelm citadas também por Smith, 1981). Fixou-se o valor 9 e usou-se a correção com a relação D_p/D_t como segue:

$$NP_{e_{mr}} = 9,0 \cdot [1 + 19,4 \cdot (D_p/D_t)^2] , \text{ com } NP_{e_{mr}} = G_M \cdot D_p / (\rho_g \cdot D_{er})$$

Assim, $D_{er} = G_M \cdot D_p / (\rho_g \cdot NP_{e_{mr}})$

Hill (1977) enfatiza que a área a ser usada para o cálculo de velocidade, vazão, ou velocidade mássica, é a área de passagem total do tubo. Resulta daí que D_{er} deve ser baseada na área total da secção transversal do tubo.

$$G_M = 4 \cdot m_g / (\pi \cdot D_t^2) , \text{ então}$$

$$D_{er} = \frac{4 \cdot m_g \cdot D_p}{\pi \cdot D_t^2 \cdot \rho_g} \cdot \frac{1}{9 \cdot [1 + 19,4 \cdot (D_p/D_t)^2]} \quad \text{IV-17}$$

IV-2-5 Condutividade Térmica Efetiva Radial

Froment & Bischoff, (1990), reuniram contribuições de Yagi & Kunii (1957), Kunii & Smith (1960) e de De Wasch & Froment (1972), e Yagi, Kunii & Wakao (1960) para propor o cálculo deste parâmetro como segue: Duas contribuições, uma estática e uma dinâmica, compõem este parâmetro, respectivamente:

$$\lambda_{er} = \lambda_{er0} + \lambda_{ert} \quad \text{IV-18}$$

- **Contribuição Estática** - O transporte de calor através do fluido nos vazios do leito se dá por irradiação e por condução. O transporte de calor que envolve o sólido se dá por condução entre partículas em seu contato, condução no filme estagnado nas proximidades destas partículas, radiação entre partículas e condução através de uma partícula.

Todos estes mecanismos se dão em ausência de fluxo. A equação abaixo é obtida da expressão de todas estas contribuições via fórmulas básicas de transferência de calor combinadas da forma apropriada. Balakrishnan & Pei (1979) citam o modelo de Yagi e Kunii (1957) como sendo bom nas predições a baixos Reynolds. Isto significa que o modelo para contribuição estática original já se comportava bem. A avaliação do termo estático pode ser feita como segue:

$$\lambda_{er0} = \lambda_g \cdot (AA + BB/CC)$$

IV-19

$$AA = \epsilon \cdot (1 + 0,95 \cdot D_p \cdot \alpha_{RV} / \lambda_g)$$

$$BB = \beta \cdot (1 - \epsilon) ; \beta = 0,95$$

$$CC = (1/\phi + \alpha_{Rp} \cdot D_p / \lambda_g)^{-1} + (2/3) \cdot \lambda_g / \lambda_p$$

$$\alpha_{RV} = 0,227 \cdot 10^{-3} \cdot (T + 273,15)^3 / DD \quad , \text{ em kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$$

$$DD = 1 + \{ \epsilon / [2 \cdot (1 - \epsilon)] \} \cdot (1 - p) \cdot 10^6 / p ; p = 0,9$$

$$\alpha_{Rp} = p \cdot 0,227 \cdot 10^{-3} \cdot (T + 273,15)^3 / [(2 - p) \cdot 10^6]$$

- **Contribuição Dinâmica** - Esta contribuição 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:

$$\lambda_{ert} = \Psi \cdot N_{Prg} \cdot N_{Rep} \cdot g$$

IV-20

com $\Psi = 0,14 / [1 + 46 \cdot (D_p / D_t)^2]$ (De Wasch & Froment, 1972)

onde:

$$N_{Rep} = G_M \cdot D_p / \mu_g$$

$$N_{Prg} = C_{pg} \cdot \mu_g / \lambda_g$$

$$\phi = \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2) \cdot [(\epsilon - 0,26) / (0,476 - 0,26)]$$

IV-21

ϕ_1 e ϕ_2 podem ser obtidos para fins computacionais por polinômios da forma:

$\log_{10} \phi_i = a_i + b_i y + c_i y^2 + d_i y^3 + e_i y^4 + f_i / (y + g_i)$ com $y = \log_{10} (\lambda_p / \lambda_g)$	
$a_1 = -0,40637$ $b_1 = -0,48011$ $c_1 = 0,11040$ $d_1 = -0,01800$ $e_1 = 0,00123$ $f_1 = 0,02399$ $g_1 = 0,13000$	$a_2 = -0,447311$ $b_2 = -0,802373$ $c_2 = 0,1012003$ $d_2 = 0,01305176$ $e_2 = -0,00290563$ $f_2 = 4,937 \text{ E-}12$ $g_2 = 1,0 \text{ E-}10$

IV-22

A figura IV-3 abaixo mostra os perfís de ϕ_1 e ϕ_2 contra $\log(\lambda_p / \lambda_g)$ obtidos com os polinômios acima apresentados.

FIG.IV-3
Froment & Bischoff (1990)

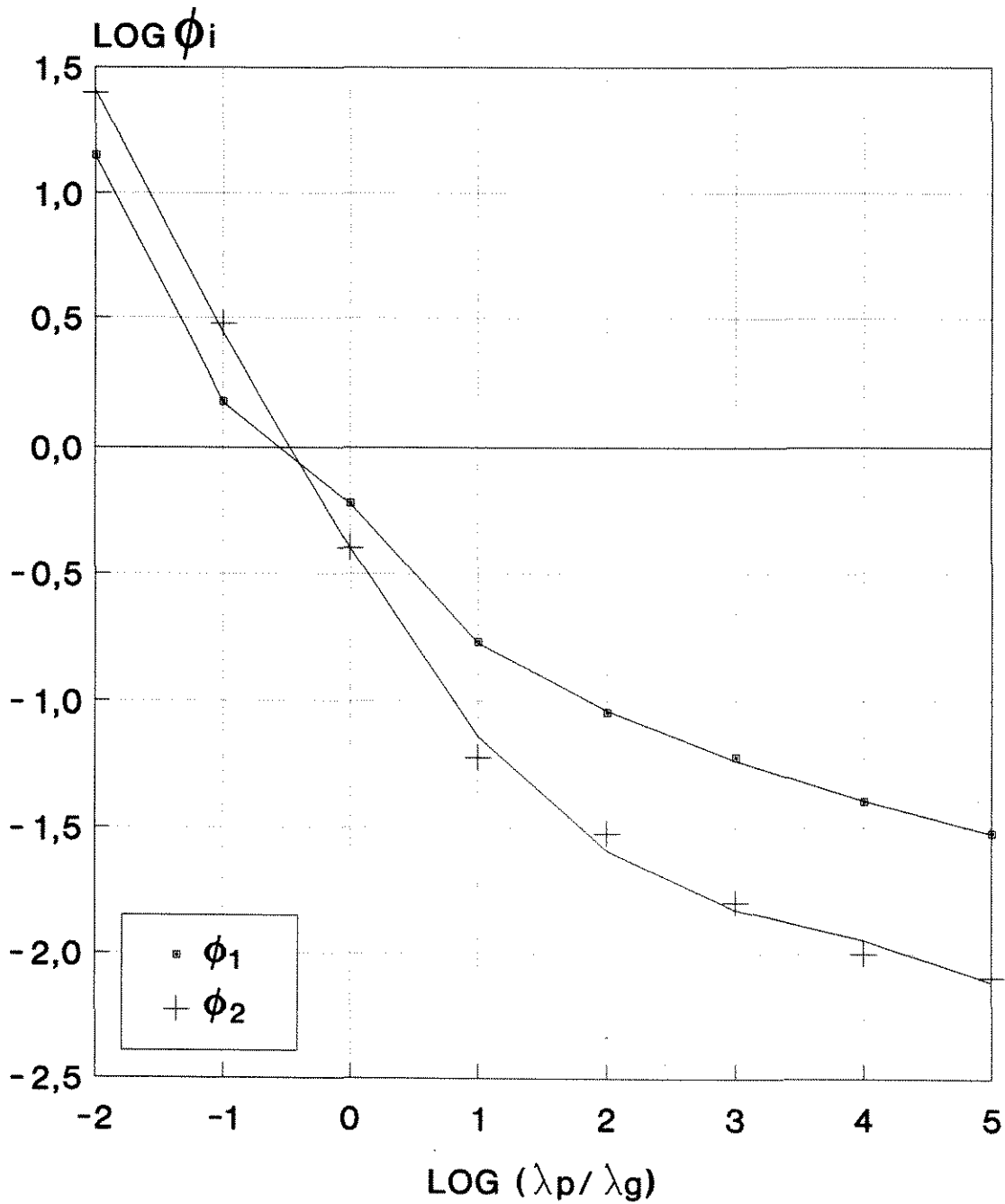


Fig.IV-3 ϕ_1 e ϕ_2 vs. $\log(\lambda_p / \lambda_g)$

IV-2-6 Coeficiente de Convecção na Parede Interna

Dois casos são citados, segundo o tamanho das partículas referido ao do tubo:

- Para $D_p/D_t < 0,03$ - fonte: Hill, (1977) - Por definição, o coeficiente de filme interno se refere à diferença de temperaturas entre a da parede e a do fluido às proximidades desta:

$$\alpha_{wi} = q_w / (T_w - T_{NT}), \quad T_{NT} \text{ é a temperatura na superfície interna do filme de gás}$$

Jakob propõe uma generalização para a expressão de Colburn, ou seja, a correção do número de Nusselt obtido por Colburn por um fator que leva em conta as partículas do leito:

$$\alpha_{wi} \cdot D_t / \lambda_g = f^* \cdot D_t^{0,17} \cdot (D_t \cdot G_M / \mu_g)^{0,83} N_{Pr_g} \quad ; \quad N_{Pr_g} = C_{p_g} \cdot \mu_g / \lambda_g \quad \text{IV-23}$$

onde f^* é o fator de correção de Jakob (Hill, 1977), e D_t em ft. A expressão abaixo para f^* foi obtida por regressão linear e é válida para o intervalo

$$0,003 < (D_p/D_t) < 0,03 \quad (\text{ou } 330 < (D_t/D_p) < 33) \quad \text{com } H = D_p/D_t$$

$$f^* = 0,116439 + 24,74203 \cdot H - 1452,025 \cdot H^2 + 24074 \cdot H^3 - 0,00013 \cdot H^{-1} \quad \text{IV-24}$$

A figura IV-4 mostra como varia f^* com a relação D_p/D_t . Segundo Hill, (1977), espera-se valores de α_{wi} entre 5 e 8 vezes maiores do que os valores obtidos com tubos vazios.

- Para $D_p/D_t > 0,03$ - fonte: Froment & Bischoff, (1990) - Este é o caso mais frequente. Para os propósitos deste trabalho uma regressão a partir dos valores confiáveis de Yagi & Kunii (1960) e Yagi & Wakao (1959) é suficiente.

$N_{Rep} = D_p \cdot G_M / \mu_g$	$N_{Nup} = \alpha_{wi} \cdot D_p / \lambda_g$
100	8
200	13
400	19.5
600	29
1000	39

A regressão linear destes dados fornece, com coeficiente de correlação $R^2=0,9845$:

$$N_{Nup} = 0,03455 \cdot N_{Rep} + 5,80664 \quad \text{IV-25}$$

Li & Finlayson (1977) indicam como melhor correlação para o coeficiente de convecção interno para leito de partículas esféricas:

$$N_{Nup} = 0,17 \cdot (N_{Rep})^{0,79} \quad \text{IV-26}$$

Esta expressão resulta de uma seleção criteriosa dos dados da literatura. Eliminaram-se os dados para $N_{Bi} > 12$, onde o perfil de temperatura se torna insensível ao coeficiente de filme. Os resultados destas duas expressões acima se assemelham muito, sobretudo se se levar em conta a discrepância habitual entre expressões para o N_{Nup} . Para os propósitos deste trabalho pode-se escolher indiferentemente entre as duas. A baixos Reynolds (p.ex. 100) a expressão de Li e Finlayson fornece menores N_{Nup} .

FIG.IV-4

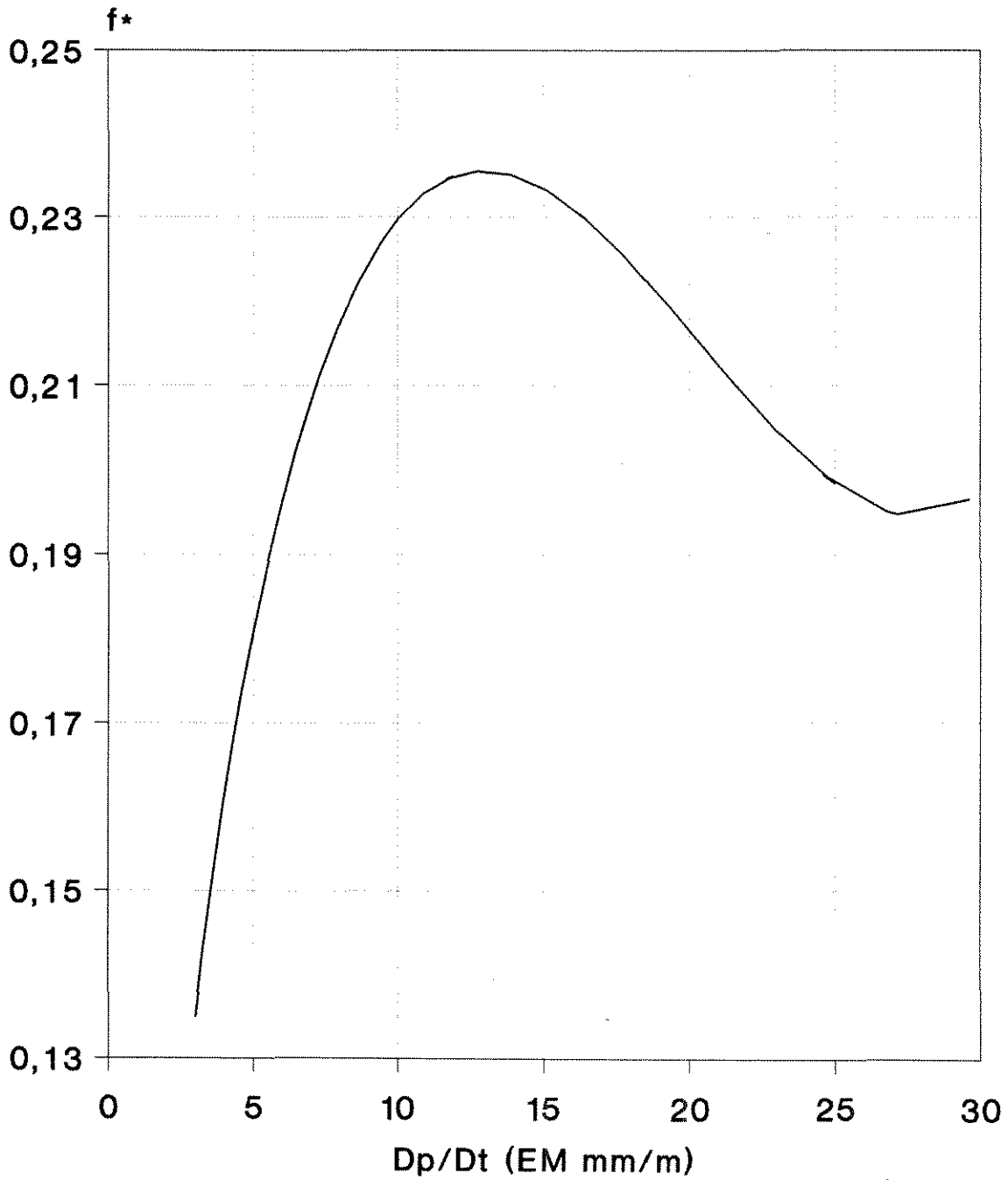


Fig. IV-4 Fator de correção de Jakob f^*

IV-2-7 Temperatura de Parede

No cálculo do coeficiente de filme externo serão desprezados os efeitos da diferença de viscosidades do refrigerante entre a temperatura de parede e a temperatura do seio do fluido. Com isso teremos um cálculo direto da temperatura de parede. Sejam os fluxos de calor através da parede dos tubos do reator:

$$q_{int} = Q/A_1 = -\lambda_{er} \cdot \partial T / \partial r$$

$$q_{int} = Q/A_1 = \alpha_{wi} \cdot (T_{NT} - T_W)$$

$$q_{ext} = Q/A_R = \alpha_{we} \cdot (T_W - T_R)$$

Assim, $\alpha_{wi} \cdot (T_{NT} - T_W) \cdot D_t = \alpha_{we} \cdot (T_W - T_R) \cdot D_e$, resultando

$$T_W = (\alpha_{wi} \cdot T_{NT} + \alpha_{we} \cdot T_R \cdot D_e / D_t) / (\alpha_{wi} + \alpha_{we} \cdot D_e / D_t) \quad \text{IV-27}$$

IV-2-8 Coeficiente Global de Transferência de Calor / Calor Transferido ao Refrigerante

Sejam os fluxos de calor através da parede dos tubos do reator:

$$q_{int} = Q/A_1 = \alpha_{wi} \cdot (T_{NT} - T_{W1}) \quad (a)$$

$$q_{ext} = Q/A_R = \alpha_{we} \cdot (T_{W2} - T_R) \quad (b)$$

$$Q/A_{ml} = \lambda_t \cdot (T_{W1} - T_{W2}) / e \quad (c)$$

Seja o coeficiente global de tr. calor U' definido por:

$$Q = U' \cdot A_1 \cdot (T_{NT} - T_R) \quad (d)$$

De (a), $T_{NT} = Q / (A_1 \cdot \alpha_{wi}) + T_{W1}$

De (b), $T_R = -Q / (A_R \cdot \alpha_{we}) + T_{W2}$

$$T_{NT} - T_R = Q / (A_1 \cdot \alpha_{wi}) + Q / (A_R \cdot \alpha_{we}) + (T_{W1} - T_{W2}) \quad (e)$$

De (c), $T_{W1} - T_{W2} = Q \cdot e / (A_{ml} \cdot \lambda_t)$ (f)

Com (f) em (e), vem:

$$T_{NT} - T_R = Q / (A_1 \cdot \alpha_{wi}) + Q / (A_R \cdot \alpha_{we}) + Q \cdot e / (A_1 \cdot \lambda_t) \quad (g)$$

Com (d) em (g), vem:

$$1/U' = 1/\alpha_{wi} + (1/\alpha_{we}) \cdot (A_1/A_R) + (e/\lambda_t) \cdot (A_1/A_{ml}) \quad (h)$$

onde: $A_1 = \pi \cdot D_t \cdot l$
 $A_R = \pi \cdot D_e \cdot l$
 $A_{ml} = (A_R - A_1) / \ln(A_R/A_1)$

Retomando (d) em sua forma diferencial, com (h) obtém-se a expressão do calor transferido ao refrigerante:

$$dQ/dz = [(1/\alpha_{wi}) + (1/\alpha_{we}) \cdot (A_1/A_R) + (e/\lambda_t) \cdot (A_1/A_{ml})]^{-1} \cdot \pi \cdot D_t \cdot (T_{NT} - T_R) \quad \text{IV-28}$$

IV-2-9 Queda de Pressão no Leito

Fonte: Hill, (1977). A equação de Ergun (1952) é adequada para o sistema considerado neste trabalho. Em termos de grupos adimensionais pode ser escrita como:

$$[(P_0 - P_1) \cdot \rho_g / G_M^2] \cdot (D_p / L) \cdot [\epsilon^3 / (1 - \epsilon)] = 150 \cdot (1 - \epsilon) \cdot \mu_g / (D_p \cdot G_M) + 1,75 \quad \text{IV-29}$$

A forma diferencial apresentada em Hill (1977), nas unidades de engenharia, fica:

$$dP/dz = (1/c_1) \cdot (-G_M^2 / \rho_g) / D_p \cdot (1 - \epsilon) / \epsilon^3 \cdot [150 \cdot (1 - \epsilon) \cdot \mu_g / (D_p \cdot G_M) + 1,75] \quad \text{IV-30}$$

onde $c_1 = 1,0131 \cdot 3,6^2 \cdot 10^{11}$ é o fator que acerta pressões em ata com as unidades empregadas:

ρ_g em kg/m^3

G_M em $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$

D_p em m

L em m

μ_g em $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{h})$

P_0 em ata

Serão usados valores médios radiais de temperatura (calculados por quadratura de Gauss-Jacobi) para calcular ρ_g e μ_g .

IV-3 Método Numérico de Solução (método das linhas)

O método da colocação ortogonal (Villadsen & Michelsen, 1978) é um dos chamados métodos dos resíduos ponderados para aproximação polinomial de funções incógnitas. O princípio do método é a imposição de resíduos nulos em pontos bem determinados na dimensão espacial onde as grandezas são aproximadas por colocação. Estes pontos são no caso deste trabalho as raízes de um polinômio de Jacobi (Domingues, 1991a). As aplicações deste método não se restringem àquela que faremos neste trabalho, onde se emprega o método da C.O. conjugado a uma integração explícita (Domingues, 1991b).

O método das linhas (Maciel Filho, 1989) empregado para a solução final das equações do modelo é a composição do método da colocação ortogonal na direção radial com o método de Runge-kutta padrão (integração explícita passo a passo) de quarta ordem na direção axial.

Villadsen & Michelsen (1978) propuseram uma formalização padrão do método da colocação ortogonal com vistas às aplicações em computador. Este procedimento padrão de colocação foi a base do procedimento adotado neste trabalho. Foi por isso necessário adimensionalizar a coordenada radial, além da temperatura e concentração do etanol, da coordenada axial e da pressão. Com isso obtivemos um modelo matemático que, para ser discretizado necessitava ainda de uma outra transformação: a variável radial "r" foi transformada numa variável radial quadrática adimensional "u", de modo a eliminar uma indeterminação do tipo "zero sobre zero" que ocorreria para $r=0$ nos termos $\partial C/(r\partial r)$ e $\partial T/(r\partial r)$, já que as condições de simetria impõem derivadas primeiras nulas no eixo do reator.

Deve ser ressaltado que foram fixados valores nulos para ALFA e BETA, os expoentes dos pesos que figuram na expressão da definição dos polinômios de Jacobi. Com isso foi possível obter quadraturas (integrais numéricas) imediatamente a partir dos pesos Gaussianos e das mesmas raízes do polinômio nodal disponíveis para colocação. Qualquer outra escolha para estes expoentes exigiria transformações que não são evidentes, sobretudo quando ALFA e BETA assumem valores não nulos simultaneamente. A alternativa teria sido o uso dos polinômios de Lagrange para obter valores interpolados das funções nas raízes de um outro polinômio nodal exclusivamente usado nas quadraturas. Isso não pareceu ser necessário, e teria sido dispendioso em termos de consumo de CPU dada a alta frequência com que ocorrem as quadraturas.

O método das linhas permite reduzir um sistema de equações diferenciais parciais de segunda ordem com duas variáveis independentes e com condições iniciais e de fronteira (SEDP), a um sistema de equações diferenciais ordinárias com condições iniciais (SEDO). As condições de fronteira (fluido refrigerante-parede do tubo do reator) se mesclam neste SEDO e o problema original de condição de fronteira é convertido num problema de valor inicial, integrável por métodos clássicos (no caso um algoritmo baseado no método de Runge Kutta de quarta ordem).

IV-3-1 Adimensionalização do Sistema de Equações Diferenciais Parciais (SEDP)

Retomando-se o modelo do ítem IV-2:

- Balanço de Massa para o Etanol - (Transferência de Massa Intra-Sistema)

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

- Balanço de Energia no Leito - (Transferência de Calor Intra-Sistema)

$$u_s \cdot \rho_g \cdot C_{Pg} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{er} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial T}{r \partial r} \right) + \rho_B \cdot (-DH_R) \cdot r_w \quad \text{IV-2}$$

- Balanço Térmico do Refrigerante - (Transferência de Calor Inter-Sistemas)

$$\frac{dQ}{dz} = U' \cdot \pi \cdot D_t \cdot (T_{NT} - T_R) \quad \text{IV-3}$$

- Condições de Contorno -

iniciais: $\forall r, z=0 \Rightarrow C=C_0, T=T_0, Q=0$

simetria: $\forall z, r=0 \Rightarrow \partial C / \partial r = 0, \partial T / \partial r = 0$

fronteira: $\forall z, r=R_t \Rightarrow \partial C / \partial r = 0, \lambda_{er}(\partial T / \partial r) = -\alpha_{Wi}(T_{NT} - T_W)$ IV-4

onde: $(1/U') = 1/\alpha_{Wi} + A_I/(\alpha_{We} \cdot A_R) + e \cdot A_I/(\lambda_t \cdot A_{ml})$ IV-5

$R_t = D_t/2 =$ raio interno dos tubos

A queda de pressão será avaliada por uma equação da forma:

$$\frac{dP}{dz} = f(\epsilon, \rho_g, G_M, \mu_g) \quad \text{IV-6}$$

Sejam as seguintes definições das variáveis adimensionais:

$G = (C_0 - C)/C_0$ é a concentr. etanol adimensionalizada

$z_{ad} = z/L$ é o compr. adimensionalizado
(L é o compr. do leito catalítico)

$P_{ad} = P/P_0$ é a pressão adimensionalizada

$u = (r/R_t)^2$ é o raio adimensionalizado quadrático

$\theta_g = T/T_0$ é a temp. adimensionalizada
(θ_{gm} é a temp. adim. média radial)

$\theta_R = T_R/T_0$ é a temp. refrig. adimensionalizada

$\theta_w = T_w/T_0$ é a temp. da parede adimensionalizada

O modelo descrito pelas equações diferenciais acima, já adimensionalizado, tendo sofrido agrupamento dos parâmetros e mudança da variável da dimensão radial (de r para u) resulta :

balanço mássico para o etanol

$$\frac{\partial G}{\partial z_{ad}} = 4B_1 \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial u} + u \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial u^2} \right) + B_2 \cdot r_w \quad \text{IV-31}$$

balanço térmico

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial z_{ad}} = 4B_3 \cdot \left(\frac{\partial \theta_g}{\partial u} + u \cdot \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial u^2} \right) + B_4 \cdot r_w \quad \text{IV-32}$$

balanço térmico do refrigerante

$$\frac{dQ}{dz_{ad}} = B_5 \cdot (\theta_{NT} - \theta_R) \quad \text{IV-33}$$

queda de pressão

$$\frac{dP_{ad}}{dz_{ad}} = B_7 \quad \text{IV-34}$$

com as condições de contorno:

iniciais: $\forall u, z_{ad}=0 \Rightarrow G=0, \theta_g=1, Q=0$

simetria: $\forall z_{ad}, u=0 \Rightarrow \partial G / \partial u$ é finita, $\partial \theta_g / \partial u$ é finita

fronteira: $\forall z_{ad}, u=1 \Rightarrow \partial G / \partial u = 0, \partial \theta_g / \partial u = -B_6(\theta_{gNT} - \theta_W)/2$ IV-35

onde os fatores b_i acima se compõem das grandezas já descritas:

$$B_1 = 4 \cdot D_{er} \cdot L / (u_s \cdot D_t^2)$$

$$B_2 = \rho_B \cdot L / (u_s \cdot C_o)$$

$$B_3 = 4 \cdot \lambda_{er} \cdot L / (D_t^2 \cdot u_s \cdot \rho_g \cdot C_{pg})$$

$$B_4 = (-DH_R) \cdot \rho_B \cdot L / (T_o \cdot u_s \cdot \rho_g \cdot C_{pg})$$

$$B_5 = \mu \cdot U' \cdot L \cdot D_t \cdot T_o$$

$$B_6 = \alpha_{wi} \cdot D_t / (2 \cdot \lambda_{er})$$

$$B_7 = (P_o/L) \cdot (dP/dz) \text{ onde } dP/dz < 0 \text{ é dado por Ergun, eq. IV-30} \quad \text{IV-36}$$

IV-3-2 Conversão Fracional do Etanol Vs. Concentração Adimensionalizada

A equação da taxa foi escrita em termos de pressões parciais, que por sua vez são calculadas a partir da conversão fracional X do reagente limite (etanol). As equações diferenciais serão escritas usando a variável G , concentração adimensional do etanol. A conversão fracional é conveniente para o uso no balanço material local. Assim, durante a execução dos cálculos para integração das equações do modelo serão feitas conversões de G para X e vice-versa.

A concentração adimensional do etanol foi definida por:

$$G = (C_0 - C) / C_0 \quad (a)$$

Podemos definir C por:

$$C = dn_4^V / dV_G \quad (b)$$

onde n_4^V = número de moles de etanol contidos num volume V_G

Seja "csi" o avanço da reação. Sejam também os índices abaixo, para cada uma das espécies presentes no gás reagente:

i	espécie
1	N ₂
2	O ₂
3	H ₂ O
4	ETANOL
5	ACETALDEIDO

Da estequiometria da reação $\text{ETANOL} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ACETALDEIDO}$, podemos fazer um balanço molar via avanço "csi". Assim, num dado ponto do reator, onde o avanço tenha atingido o valor "csi", as vazões molares das espécies serão:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_{10} \\ n_2 &= n_{20} - \text{csi}/2 \\ n_3 &= n_{30} + \text{csi} \\ n_4 &= n_{40} - \text{csi} \\ n_5 &= n_{50} + \text{csi} \end{aligned}$$

$$F = F_0 + \text{csi}/2 = \text{vazão molar total}$$

Numa posição qualquer do reator, com $F = F_0 + \text{csi}/2$, pode-se escrever:

$$y_4 = (F_0 \cdot y_{40} - \text{csi}) / (F_0 + \text{csi}/2) \quad (c)$$

Como $\text{csi} = X \cdot F_0 \cdot y_{40}$, então,

$$y_4 = (1-X) \cdot y_{40} / (X \cdot y_{40}/2 + 1) \quad (d)$$

A expressão acima vale para um ponto do reator onde a conversão fracional seja X , e fornece a fração molar do etanol y_4 neste ponto.

Para gases ideais:

$$P \cdot V_G = n_T^V \cdot R \cdot T_{abs}, \text{ ou } y_i \cdot P \cdot V_G = n_i^V \cdot R \cdot T_{abs}$$

de onde se extrai, diferenciando:

$$dn_i^V/dV_G = P \cdot y_i / (R \cdot T_{abs}) = C_i$$

$$dn_4^V/dV_G = P \cdot y_4 / (R \cdot T_{abs}) = C \quad (e)$$

$$dn_{40}^V/dV_G = P_0 \cdot y_{40} / (R \cdot T_{0abs}) = C_0 \quad (f)$$

Substituindo (d) em (e), obtem-se:

$$C = P / (R \cdot T_{abs}) (y_{40} \cdot (1-X)) / (1+X \cdot y_{40}/2) \quad (g)$$

Usando (a), (f) e (g), obtemos:

$$G = 1 - \frac{(P/P_0) \cdot (T_{0abs}/T_{abs}) \cdot (1-X)}{1+X \cdot y_{40}/2} \quad \text{IV-37}$$

ou, inversamente:

$$X = \frac{G-1+(P/P_0) \cdot (T_{0abs}/T_{abs})}{(P/P_0) \cdot (T_{0abs}/T_{abs})+(1-G) \cdot y_{40}/2} \quad \text{IV-38}$$

Observe-se que com y_{40} tendendo a zero (alimentação com etanol muito diluído), se $T=T_0$ e $P=P_0$ obtem-se nas equações IV-37 e IV-38 a identidade $X = G$.

Assim, dadas as frações molares na alimentação,

y_{10}	(N ₂)
y_{20}	(O ₂)
y_{30}	(H ₂ O)
y_{40}	(ETANOL)
y_{50}	(ACETALDEIDO)

e vazão molar da alimentação, F_0 , e conhecido numa secção transversal do reator o vetor das concentrações do etanol nos pontos de colocação j , G_j , deseja-se obter o vetor de frações molares:

$Y_1(j)$
$Y_2(j)$
$Y_3(j)$
$Y_4(j)$
$Y_5(j)$

O avanço $cs_{ij} = X_j \cdot n_{40}$ é obtido com $n_{40} = y_{40} \cdot F_0$ e com a equação IV-38. Finalmente, com $F_j = F_0 + 1/2 cs_{ij}$ e com $n_{ij} = n_{i0} + v_i \cdot cs_{ij}$ obtem-se:

$y_{1j} = n_{1j}/F_j$
$y_{2j} = n_{2j}/F_j$
$y_{3j} = n_{3j}/F_j$
$y_{4j} = n_{4j}/F_j$
$y_{5j} = n_{5j}/F_j$

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

IV-3-3 Discretização do SEDP por Colocação Ortogonal (C.O.)

A discretização da dimensão radial quadrática "u" em NT pontos de colocação consiste em substituir as derivadas parciais em relação a "u" de cada grandeza em jogo (neste problema concentrações e temperaturas), pelo produto de uma matriz de discretização por um vetor composto pelos valores que a variável derivada assume em cada ponto de colocação. Assim, para uma grandeza qualquer H:

$$\{dH/du\}_j = \sum_{i=1}^{NT} \mathbf{A}_{ji} \cdot H_i ; \quad \{d^2H/du^2\}_j = \sum_{i=1}^{NT} \mathbf{B}_{ji} \cdot H_i \quad \text{IV-39}$$

Reescrevendo as equações IV-31 e IV-32 com estas substituições, e lembrando que nos pontos de colocação $j=1$ e $j=NT$ valem as condições de contorno IV-35, obtem-se o SEDO :

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

$$\frac{dG_1}{dz_{ad}} = 4B_{11} \sum_{i=1}^{NT} (\mathbf{A}_{1i} \cdot G_i) + B_{21} \cdot r_{w1} \quad \text{IV-40}$$

$$\frac{d\theta_{g1}}{dz_{ad}} = 4B_{31} \sum_{i=1}^{NT} (\mathbf{A}_{1i} \cdot \theta_{gi}) + B_{41} \cdot r_{w1} \quad \text{IV-41}$$

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

$$\frac{dG_j}{dz_{ad}} = 4B_{1j} \left\{ \sum_{i=1}^{NT} (\mathbf{A}_{ji} \cdot G_i) + u_j \sum_{i=1}^{NT} (\mathbf{B}_{ji} \cdot G_i) \right\} + B_{2j} \cdot r_{wj} \quad \text{IV-42}$$

$$\frac{d\theta_{gj}}{dz_{ad}} = 4B_{3j} \left\{ \sum_{i=1}^{NT} (\mathbf{A}_{ji} \cdot \theta_{gi}) + u_j \sum_{i=1}^{NT} (\mathbf{B}_{ji} \cdot \theta_{gi}) \right\} + B_{4j} \cdot r_{wj} \quad \text{IV-43}$$

$j = NT$: (próximo à parede do tubo interno, $u=1$)

$$\frac{dG_{NT}}{dz_{ad}} = 4B_{1,NT} \left\{ \sum_{i=1}^{NT} (\mathbf{B}_{NT,i} \cdot G_i) \right\} + B_{2,NT} \cdot r_{wNT} \quad \text{IV-44}$$

$$\frac{d\theta_{gNT}}{dz_{ad}} = 4B_{3,NT} \left\{ \left(\frac{-B_6}{2} (\theta_{gNT} - \theta_w) + \sum_{i=1}^{NT} (\mathbf{B}_{NT,i} \cdot \theta_{gi}) \right) \right\} + B_{4,NT} \cdot r_{wNT} \quad \text{IV-45}$$

qquer j :

$$\frac{dQ}{dz_{ad}} = B_5 (\theta_{gNT} - \theta_R) \quad \text{IV-33}$$

$$\frac{dP_{ad}}{dz_{ad}} = B_7 \quad \text{IV-34}$$

O SEDO acima contém $2 \cdot NT + 2$ equações diferenciais ordinárias. Assim, para por exemplo 5 pontos de colocação incluindo eixo e parede, a integração por um método de Runge-Kutta de quarta ordem compreenderá um SEDO com 12 equações. Resolver um SEDP pelo método das linhas nada mais é do que transformá-lo num SEDO substituindo cada uma das EDP por um conjunto de "NT" EDO dentro do qual já são consideradas as condições de contorno referidas ao primeiro e ao último ponto de colocação. O problema de condição de fronteira é assim substituído por um problema de valor inicial, como pode ser constatado pela observação das equações IV-40 a IV-45: conhecidas as concentrações G_j , as temperaturas O_{gi} , e conhecidas as matrizes **A** e **B** pode-se avaliar cada um dos b_j e a taxa r_w , e assim todo o lado direito de todas as equações é conhecido. Prossegue-se então via Runge-Kutta para a obtenção das temperaturas e das composições em cada um dos NT pontos de colocação. Para obter os b_j e a taxa r_w é necessário reavaliar, a cada mudança de temperatura e composição, as propriedades físicas de substância pura e de mistura. Cada passo do Runge-Kutta de quarta ordem exige quatro chamadas às sub-rotinas de avaliação de propriedades físicas e parâmetros de transporte.

O método das linhas (colocação ortogonal+Runge-Kutta) aqui aplicado é decisivo na obtenção da performance das simulações, permitindo obter resultados detalhados num computador pessoal. Com o procedimento de cálculo desenvolvido é possível partir para os equipamentos multitubulares. É mostrada neste trabalho a necessidade do cálculo rigoroso das propriedades físicas, incluindo suas variações durante a integração ao longo do reator.

IV-3-4 Método de Integração do Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (SEDO)

Resolver um conjunto de equações diferenciais parciais (EDP) usando colocação ortogonal na radial e integração por Runge-Kutta na axial é associar a cada EDP um conjunto de NT (número total de pontos de colocação incluindo os pontos extremos) equações diferenciais ordinárias (EDO) obtidas por discretização na radial, integrando em seguida estas NT EDO's e mais as outras EDO's do modelo (perda de carga, balanço térmico do refrigerante) simultaneamente na axial por um método tipo Runge-Kutta. Este modelo tem 2 EDP's, e duas EDO's, além de dezenas de equações algébricas que devem ser manipuladas durante a integração. As EDP's representam as variações locais da concentração do etanol e da temperatura.

Para resolver este modelo criou-se um vetor VAR(M) que contém empilhadas as concentrações e as temperaturas adimensionalizadas em cada ponto de colocação, o calor trocado com o refrigerante e a pressão do gás. Há portanto $M = (2 \cdot NT + 2)$ elementos neste vetor. O vetor VAR(M) assume um valor em cada posição axial durante a integração por Runge-Kutta de quarta ordem (Carnahan, et al., 1969). Para tanto este vetor é avaliado 4 vezes por passo do método, sendo necessária a obtenção de propriedades físicas atualizadas em cada uma destas avaliações. Duas sub-rotinas são responsáveis pelos cálculos de todas as propriedades físicas de substância pura e de mistura, nos dois programas cujos resultados serão apresentados.

Parâmetros de transferência de calor e massa (excetuando o coeficiente externo de convecção) são avaliados em uma sub-rotina específica. O balanço material local (em z e em r) transformando conversão local em composição local também é executado 4 vezes por passo de integração. A taxa de reação local r_w também é avaliada constantemente e conta com rotina própria. A "amarração" entre as várias EDO originadas na discretização das duas EDP é feita através de outra sub-rotina, que manipula as matrizes de discretização obtidas nas sub-rotinas DFOPR e JCOBI (Villadsen &

Michelsen, 1978), de onde se extraem também os pesos w_i das quadraturas de Gauss-Jacobi. (vide fig. V-1)

O algoritmo tipo Runge-Kutta de quarta ordem empregado obtém a cada passo de integração uma matriz $RK(i_0, M)$, sendo " i_0 " o indicador de ordem ($i_0=1,2,3,4$) e " M " o indicador da EDO integrada ($M=1,2,\dots,2\cdot NT+2$).

- Passos na Execução do Algoritmo -

Apresentam-se a seguir as etapas de execução do algoritmo de integração do tipo Runge-Kutta.

1 - Avaliação de todos os $dVAR(i)/dz_{ad}$ obtendo os $RK(1,i)$ no ponto z_{ad} , $i=1,2,\dots,M$
Para tanto, chamada às sub-rotinas BALANC, TAXA, CPDHR, PROPR, e EQDIF.

$i = 1, \dots, NT$ -> NT valores de G , concentração adimensionalizada de etanol

$i = NT+1, \dots, 2NT$ -> NT valores de Θ_g , temperatura adimensionalizada

$i = 2NT+1$ -> calor transferido ao refrigerante

$i = 2NT+2$ -> pressão adimensional do gás

2 - Incremento do vetor $VAR(i)$ com $(0.5 \cdot dz_{ad} \cdot RK(1,i))$

3 - Reavaliação de todos os $dVAR(i)/dz_{ad}$ obtendo os $RK(2,i)$
(nova chamada a todas as sub-rotinas acima)

4 - Incremento do vetor original $VAR(i)$ com $(0.5 \cdot dz_{ad} \cdot RK(2,i))$

5 - Reavaliação de todos os $dVAR(i)/dz_{ad}$ obtendo os $RK(3,i)$ (nova chamada às sub-rotinas)

6 - Incremento do vetor original $VAR(i)$ com $(dz_{ad} \cdot RK(3,i))$

7 - Reavaliação de todos os $dVAR(i)/dz_{ad}$ obtendo os $RK(4,i)$ (nova chamada às sub-rotinas)

8 - Cálculo das médias ponderadas $dVAR(i)$:

$$dVAR(i) = (1/6) \cdot dz_{ad} \cdot \{RK(1,i) + 2RK(2,i) + 2RK(3,i) + RK(4,i)\}$$

9 - Obtenção do vetor $VAR(i)$ no ponto $(z_{ad} + dz_{ad})$:

$$VAR(i)_{novo} = VAR(i)_{original} + dVAR(i)$$

10- Com o novo $z_{ad} = (z_{ad} + dz_{ad})$, recomeçar

No programa do Reator Paralelo (resfriamento em co-corrente) este algoritmo governa toda a execução dos cálculos. Já no programa feito para o Reator Multitubular (Capítulo V), o método acima descrito é aplicado a cada célula de mistura, repetidamente. A gestão dos cálculos sai do Método de Runge Kutta e vai para o controlador de células de mistura, uma instância superior.

IV-3-5 Método de Integração Numérica (Quadratura) para Cálculo de Médias Radiais

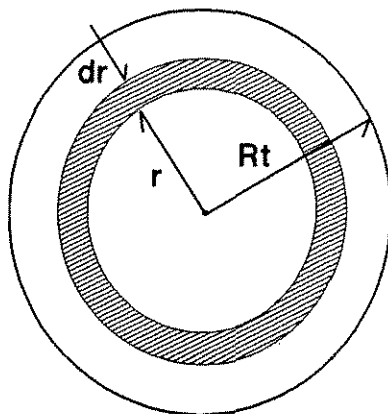
Apesar do leito catalítico ser representado por um modelo bidimensional, os dois parâmetros efetivos de dispersão são constantes na dimensão radial, e para seu cálculo necessitam da avaliação de propriedades físicas médias representativas da secção transversal. Neste ítem descreveremos o método adotado para obtenção de tais médias radiais.

- **Média Radial de uma Grandeza T** - Froment & Bischoff (1990) recomendam, para as grandezas cujas médias radiais devam ser calculadas num reator de leito fixo bidimensional, que se proceda ao cálculo destas médias radiais (temperatura média ou propriedades físicas médias, p. ex.) como descreveremos abaixo.

Para uma grandeza qualquer, digamos T, definida e contínua numa superfície S, podemos fazer um cálculo da média T_{med} em S pela integração:

$$T_{med} = \frac{1}{S} \int_0^S T \cdot dS \quad \text{IV-46}$$

Para uma superfície circular e $T = T(r)$, ou seja, a grandeza T é só função do raio, teremos a particularização abaixo:



Secção Transversal: $S = \pi \cdot R_t^2$

Elemento de Área: $dS = 2\pi r dr$

$$T_{med} = \frac{1}{\pi \cdot R_t^2} \int_0^{R_t} T \cdot 2 \cdot \pi \cdot r dr$$

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

$$T_{med} = \frac{1}{R_t^2} \int_0^1 T \cdot 2 \cdot (xR_t) \cdot d(R_t x)$$

ou finalmente

$$T_{med} = \int_0^1 T \cdot d(x^2)$$

Durante a execução dos cálculos trabalhou-se com o sistema de equações diferenciais adimensionalizado, e como já visto acima, empregou-se uma variável radial adimensionalizada quadrática, definida por

$$u = x^2 = r^2/R_t^2$$

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

$$T_{med} = \int_0^1 T \cdot du \quad \text{IV-47}$$

- **Método de Integração Numérica** - As mesmas rotinas que geram nos programas as matrizes de discretização e as raízes do polinômio ortogonal de Jacobi geram pesos Gaussianos para integração numérica (Domingues 1991a e 1991b). A integração numérica é feita neste trabalho para o cálculo de médias radiais por integração de superfície. Nos cálculos dispõe-se num determinado instante de valores pontuais de, por exemplo, temperatura. Os valores disponíveis são as temperaturas em cada ponto de colocação, ou seja, numa coordenada " u_j " bem definida. O que se deseja obter é um valor representativo para a média radial destas temperaturas. A questão é como obter a integral de $(T \cdot du)$ acima sem dispor da função contínua $T(u)$. A resposta a esta questão é dada pelo método de quadratura, no nosso caso a quadratura de Gauss-Jacobi (Villadsen & Michelsen, 1978).

A quadratura de Gauss-Jacobi permite escrever:

$$\int_0^1 u^{ALFA} \cdot (1-u)^{BETA} \cdot T(u) \cdot du = \sum_{i=1}^{NT} T(u_i) \cdot w_i \quad \text{IV-48}$$

onde w_i são os pesos Gaussianos de quadratura, definidos por

$$w_i = \int_0^1 \mathcal{L}_i(u) \cdot u^{BETA} \cdot (1-u)^{ALFA} \cdot du$$

\mathcal{L}_i são os polinômios interpoladores de Lagrange definidos por:

$$\mathcal{L}_i = \frac{P_{NT+1}(u)}{(u-u_i)P'_{NT+1}(u_i)}$$

Nestas equações P_{NT+1} é um polinômio de Jacobi com coeficiente principal unitário, ou polinômio nodal, e u_i são as NT raízes do polinômio $P_{NT}(u)$ de grau NT definido pelo sistema de equações:

$$\int_0^1 u^{ALFA} \cdot (1-u)^{BETA} \cdot u^j \cdot P_{NT}(u) \cdot du = 0 \quad ; \quad j = 1, \dots, NT-1$$

Para $ALFA = BETA = 0$ tem-se o cálculo da grandeza média T_{med} dado por:

$$T_{med} = \frac{\sum_{i=1}^{NT} T_i \cdot w_i}{NT}$$

IV-49

IV-4 Conclusões

Neste capítulo foi reunida toda a informação necessária à modelagem do lado do leito catalítico. Os parâmetros de dispersão efetivos foram convenientemente definidos. Discutiu-se o modelo matemático do reator pseudo-homogêneo. O SEDP resultante foi reduzido a um SEDO por discretização da dimensão radial em NT pontos de colocação. Descreveu-se a maneira pela qual serão calculadas as propriedades físicas do gás e do refrigerante. Mostrou-se como são avaliadas as propriedades físicas médias radiais, quando isso é necessário. Nos capítulos que se seguem, este trabalho encontra a sua razão de ser, servindo à predição do desempenho de reatores e estudo do seu comportamento.

Capítulo V - Reator Resfriado com Fluxo Paralelo Co-Corrente de Refrigerante

Capítulo V - Reator Resfriado com Fluxo Paralelo Co-Corrente de Refrigerante

V-1 Introdução

O modelo desenvolvido no capítulo anterior será explorado neste capítulo, aplicado a um reator resfriado em co-corrente por um fluxo paralelo puro de refrigerante comercial (Dowtherm A).

Estarão sendo mostrados que tipos de resultados se pode extrair imediatamente de uma modelagem bidimensional implementada em Fortran 77 (plataforma IBM PC 386). Tudo o que será visto se refere a um reator de duplo tubo (leito catalítico no tubo interno e refrigerante no tubo externo coaxial). A extensão ao reator multitubular com fluxo paralelo co-corrente de refrigerante será imediata, como será mostrado adiante.

Será apresentado um conjunto de gráficos contendo a evolução axial e radial da temperatura, variações axiais de propriedades físicas e de parâmetros de transferência de calor, e evolução axial da velocidade do gás. O comportamento do reator será em seguida analisado quanto às consequências da alteração de seus parâmetros de operação e projeto. Dois estudos de sensibilidade serão discutidos, e muito "insight" sobre o desempenho do reator será obtido desta discussão. O desempenho do reator estará intimamente relacionado ao seu resfriamento. Caminhos possíveis para otimização serão apontados. As influências da consideração de propriedades físicas variáveis, e da queda de pressão, serão expostas. Finalmente será obtida uma matriz de ganhos estáticos relativos capaz de, em certa medida, predizer parâmetros de operação que determinam uma performance desejada, resultado de modelagem importante para o controle do reator.

Um programa de computador implementado em Fortran 77 para um algoritmo desenvolvido a partir do modelo e das técnicas numéricas descritos no capítulo anterior, gera os resultados gráficos que serão vistos a seguir através de uma interface entre seus resultados numéricos e alguns aplicativos "Lotus 123" especialmente elaborados para este fim. Procedimentos automáticos foram gerados para maximizar a velocidade na obtenção de resultados via "Lotus 123". Os ganhos obtidos com este arranjo foram a elaboração e "debugagem" muito rápidas das rotinas Fortran, a obtenção quase imediata de resultados gráficos abundantes, e tudo com um esforço computacional e necessidade de memória reduzidos, sem falar na portabilidade do programa Fortran central, despojado de tudo o que poderia ser particular na geração de imagens gráficas (Programa PSEUDO.FOR, Domingues, 1991e).

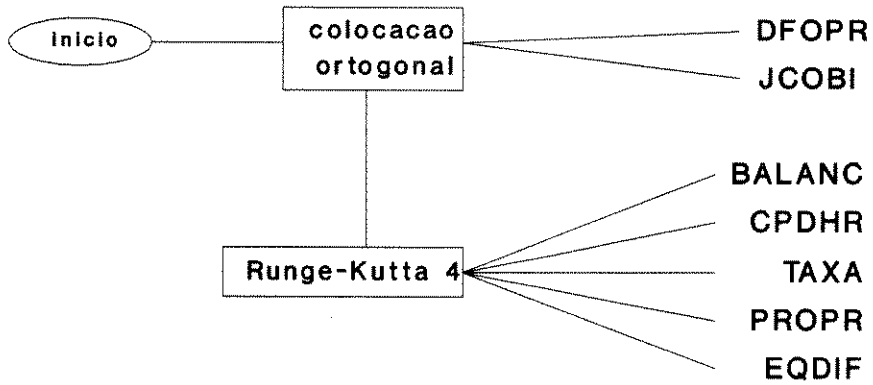
A figura V-1 mostra um esquema bastante simplificado das etapas de cálculo percorridas pelo programa. Numa etapa inicial se calculam as matrizes de discretização e pesos Gaussianos. Em seguida um algoritmo do tipo Runge-Kutta gere a execução dos cálculos acionando as diversas subrotinas já mencionadas. A figura V-2 sumariza o modelo escolhido e esquematiza o reator do qual se tratará neste capítulo.

V-2 Extensão do Reator Monotubular ao Multitubular de Fluxo Paralelo

Trambouze (1979) afirmou que a maneira de se dimensionar reatores multitubulares de leito fixo é extrapolar por simples multiplicação os resultados obtidos em piloto com um único tubo. Nem mesmo restrições quanto ao tipo de fluxo do refrigerante no casco do reator (paralelo puro, misto,

FIG. V-1

Programa PSEUDO.FOR - Fluxograma



GRAFICOS: Teixo(z) alfwi(z)
 Tparede(z) alfwe(z)
 Tmed(z) xlaer(z)
 T(r) U(z)
 Geixo(z) viscoref(z)
 Gparede(z) viscogas(z)
 Trefr(z)
 P(z)
 u(z)

Fig. V-1 - Fluxograma Simplificado do Programa PSEUDO.FOR

FIG. V-2

- ➔ reator de leito fixo
resfriado em co-corrente
etanol → acetaldeído
catalisador Fe-Mo
- ➔ modelo pseudo-homogêneo
bidimensional $\left\{ \begin{array}{l} \text{radial} \\ \text{axial} \end{array} \right.$
estacionário
só dispersão radial $\left\{ \begin{array}{l} \text{calor} \\ \text{massa} \end{array} \right.$
"plug-flow"

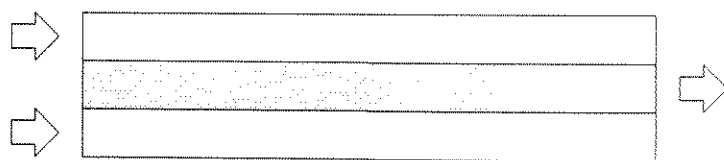


Fig. V-2 - O processo, e o modelo escolhido

cruzado puro) foram feitas. Provavelmente muitos reatores tem sido dimensionados com sucesso por estes meios. Certamente no entanto correu-se riscos desnecessários negligenciando os fenômenos de transferência de calor que ocorrem localmente no casco. O interior dos tubos é muito sensível às condições externas de transferência de calor, e estas condições podem variar localmente de forma brutal, por exemplo na região das janelas nos reatores multitubulares chicanados (Maciel Filho, 1989). Nestas regiões a transição entre fluxo cruzado e fluxo paralelo de refrigerante provoca grandes variações do coeficiente de filme, determinando evoluções da reação nos tubos da janela bastante diversas das de outros tubos do reator. Sem mencionar as implicações na estabilidade do reator, na durabilidade do catalisador, e na segurança de operação, apenas o potencial gerador de maus resultados de uma abordagem simplista (da extrapolação de reatores monotubulares a reatores multitubulares) já é suficiente para justificar que o projetista se detenha mais sobre esta questão.

Há no entanto uma situação onde o estudo de um único tubo pode ser suficiente para o projeto de um reator multitubular. É a situação do projeto de um reator de fluxo paralelo puro do lado do casco (vide figura V-3). Um único tubo pode representar todo o feixe tubular se desprezarmos os efeitos de entrada do fluido refrigerante no casco, o que é possível para reatores longos. A inexistência de chicanas coloca todos os tubos em igualdade de condições, neste caso. Com isso um único valor do coeficiente de transferência de calor por convecção do lado refrigerante é suficientemente representativo de toda uma secção transversal do lado casco. Com igualdade de composição e estado térmico em todos os pontos da secção de entrada, o gás evoluirá identicamente em todos os tubos do feixe. Bastará então, neste caso particular, estudar (por simulação, por piloto, ou por ambos) um único tubo para se poder prever precisamente o comportamento de todo o feixe. A única correção a ser feita na extrapolação de um para vários tubos se refere à correlação do cálculo do coeficiente de convecção externo.

Nos ítems que se seguem será simulado um reator monotubular do tipo "lie-big" ou "duplo-envelope". O refrigerante escoar em co-corrente pelo tubo coaxial externo. O leito catalítico se encontra no interior do tubo interno (figuras V-4 e V-5). Todas as conclusões destas simulações são aplicáveis a um reator multitubular de resfriamento paralelo puro co-corrente como o da figura V-3.

V-3 Modelagem do Lado Externo ao Tubo (Lado Refrigerante)

A figura V-4 esquematiza o reator monotubular ao qual nos referiremos daqui para a diante. O reator pode ser encarado como a associação de um sistema interno reativo, que compreende o leito de partículas de catalisador, e um sistema externo de refrigeração. O sistema interno já foi suficientemente descrito no capítulo IV. A modelagem do sistema externo é particular ao modo de resfriamento e consiste na representação da transferência de calor do sistema interno para o externo.

Não serão considerados aspectos hidrodinâmicos secundários do escoamento do refrigerante: a queda de pressão do lado do refrigerante não produz nenhuma interferência sensível no estado térmico do líquido, e assim não é "sentida" pelo gás reagente. Neste ítem se descrevem somente o cálculo do coeficiente de filme externo e a equação que permite avaliar a evolução da temperatura do refrigerante ao longo do reator.

FIG. V-3

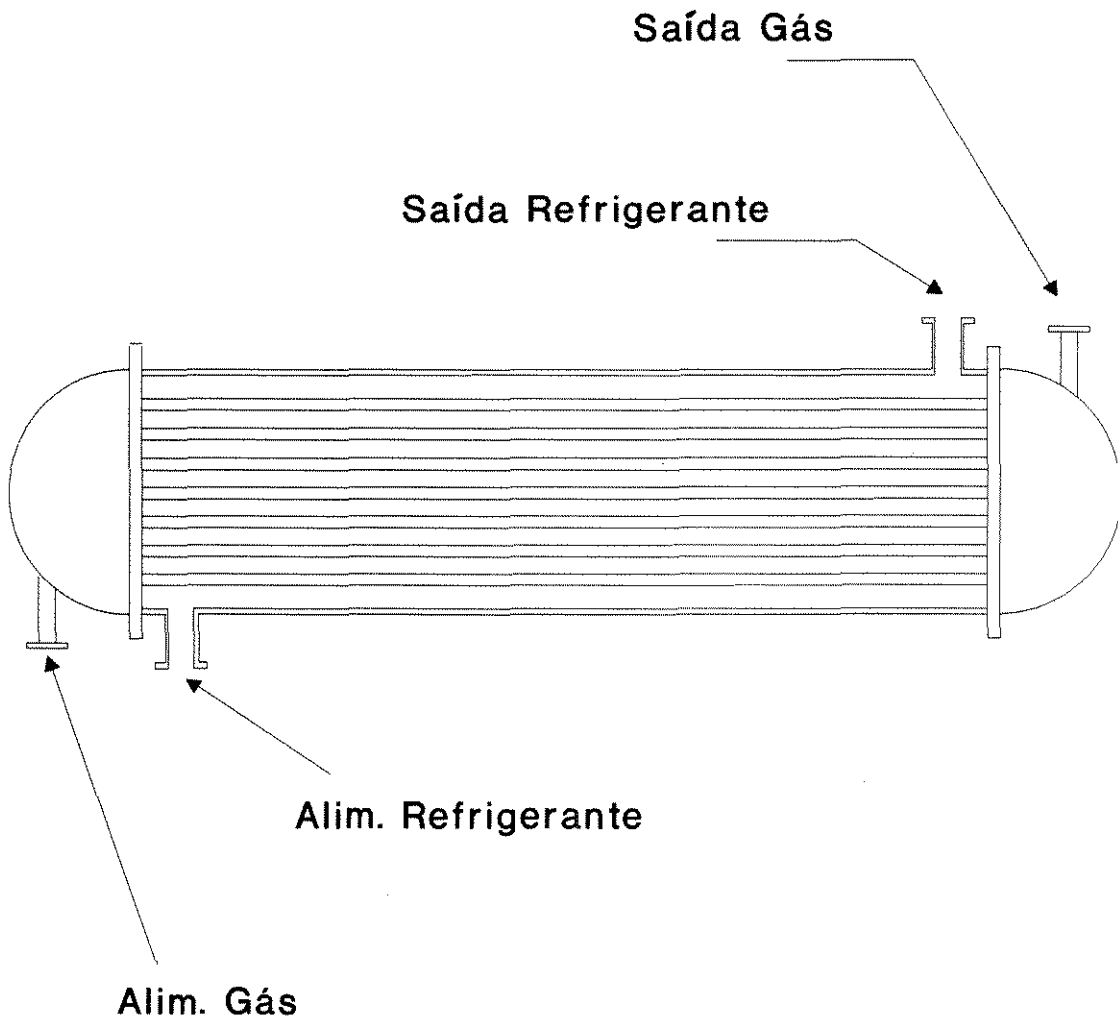


Fig.V-3 - Desenho esquemático do reator Multitubular Paralelo

FIG. V-4

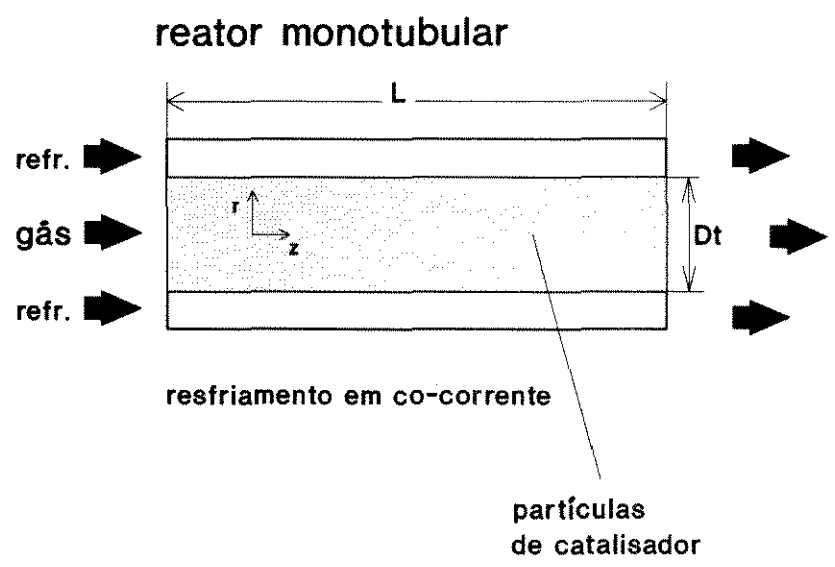


Fig. V-4 - Desenho esquemático do reator monotubular

FIG.V-5

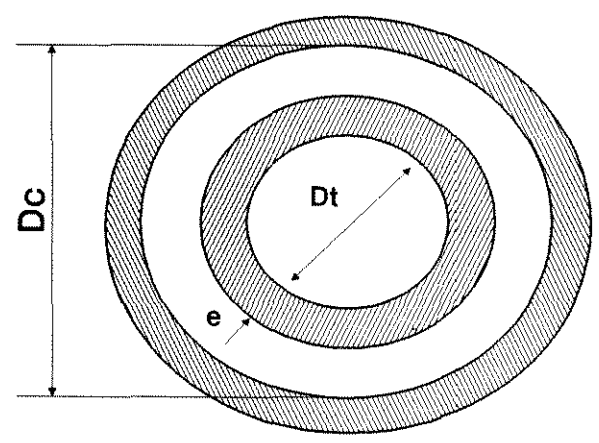


Fig. V-5 - Secção Transversal do Reator

V-3-1 Coeficiente de Filme Externo

Uma correlação clássica pode ser usada para representar o coeficiente de filme externo em escoamento anular turbulento. Perry & Green (1984) preconizam uma equação de Nusselt que leva em conta efeitos de entrada para cálculo de um número de Nusselt médio, no intervalo $400 > L/D > 10$, com propriedades físicas avaliadas para a temperatura do seio do fluido:

$$N_{Nuc} = 0,036 \cdot N_{Rec}^{0,8} N_{PrR}^{1/3} (L/D)^{-0,054} \quad V-1$$

O diâmetro equivalente D_{ceq} será calculado por: (vide figura V-5)

$$D_{ceq} = \frac{4 \cdot \text{Area do Escoamento}}{\text{Perímetro Molhado}} = \frac{4 \cdot [D_C^2 - (D_t + 2e)^2] \cdot (\pi/4)}{\pi \cdot [D_C + (D_t + 2e)]}$$

Resulta:

$$D_{ceq} = D_C - D_t - 2e \quad V-2$$

No casco, os números de Reynolds e Prandtl ficam:

$$N_{Rec} = 4 \cdot m_R \cdot D_{ceq} / [\pi \cdot (D_C^2 - (D_t + 2e)^2) \cdot \mu_R]$$

$$N_{PrR} = C_{Pr} \cdot \mu_R / \lambda_R$$

Para o cálculo do N_{Nuc} médio entre a entrada e uma distância z , pode ser usado:

$$N_{Nuc} = 0,036 \cdot N_{Rec}^{0,8} N_{PrR}^{1/3} (z/D_{ceq})^{-0,054} \quad V-3$$

Não se deseja avaliar o coeficiente de filme médio de todo o tubo, mas sim em calcular seus valores ao longo do eixo do reator, sobre a coordenada z , pontualmente. No início do reator, onde N_{Nuc} tende a infinito, será fixado, para cálculo do N_{Nuc} médio:

$$N_{Nuc} = 0,036 \cdot N_{Rec}^{0,8} N_{PrR}^{1/3} (10)^{-0,054} \quad , \quad \text{para } (z/D_{ceq}) < 10 \quad V-4$$

Quando $(z/D_{ceq}) > 400$, será admitido, para cálculo do N_{Nuc} médio:

$$N_{Nuc} = 0,036 \cdot N_{Rec}^{0,8} N_{PrR}^{1/3} (400)^{-0,054} \quad , \quad \text{para } (z/D_{ceq}) > 400 \quad V-5$$

Entre os extremos se usará, sempre para o N_{Nuc} médio:

$$N_{Nuc} = 0,036 \cdot N_{Rec}^{0,8} N_{PrR}^{1/3} (z/D_{ceq})^{-0,054} \quad , \quad \text{para } 10 < (z/D_{ceq}) < 400 \quad V-6$$

Tendo obtido uma expressão para calcular um valor médio para N_{Nuc} entre a entrada e a coordenada z genérica do tubo, supõe-se que este valor pode ser assumido como sendo a média aritmética entre o valor do número de Nusselt à entrada do reator e o valor na coordenada z , este último sendo o valor de interesse. Desta forma tem-se:

$$\frac{N_{\text{Nuc}}(z) + N_{\text{NuCO}}}{2} = N_{\text{Nuc}} \quad \Rightarrow \quad N_{\text{Nuc}}(z) = 2 \cdot N_{\text{Nuc}} - N_{\text{NuCO}} \quad \text{V-7}$$

Então, finalmente tem-se:

$$N_{\text{Nuc}}(z) = 0,072 \cdot N_{\text{Rec}}^{0,8} N_{\text{PrR}}^{(1/3)H-0,054} - 0,036 \cdot N_{\text{Reco}}^{0,8} N_{\text{PrRo}}^{(1/3)10-0,054} \quad \text{V-8}$$

onde H assume os valores:

$$\begin{aligned} \text{para } (z/Dc_{eq}) < 10, & \quad H = 10 \\ \text{para } (z/Dc_{eq}) > 400, & \quad H = 400 \\ \text{para } 400 > (z/Dc_{eq}) > 10, & \quad H = (z/Dc_{eq}) \end{aligned}$$

e N_{PrRo} e N_{Reco} são calculados às condições de entrada do reator, através de:

$$N_{\text{Reco}} = 4 \cdot m_R \cdot Dc_{eq} / [\pi \cdot (D_c^2 - (D_t + 2e)^2) \cdot \mu_{Ro}]$$

$$N_{\text{PrRo}} = C_{\text{PrRo}} \cdot \mu_{Ro} / \lambda_{Ro}$$

Deve-se observar que estão sendo negligenciadas as variações de viscosidade entre a do seio fluido e a próxima à parede no cálculo do coeficiente de filme. Desta simplificação decorre uma outra: no cálculo da temperatura de parede não será preciso fazer cálculos iterativos entre o coeficiente de filme externo, viscosidade de parede e temperatura de parede. Esta última poderá ser calculada independentemente, ou seja, diretamente uma vez que se disponha dos coeficientes de filme externo e interno.

Nas simulações que serão apresentadas neste capítulo resultaram números de Reynolds no casco muito baixos, da ordem de 10^2 . Isto significa que uma expressão típica para o cálculo do número de Nusselt em regime laminar poderia ser mais adequada. Manteve-se voluntariamente uma só expressão para cálculo do coeficiente de filme do lado casco. Na extrapolação para o reator multitubular de resfriamento paralelo puro, será necessário, de qualquer forma, encontrar as condições no casco que reproduzam melhor as vazões e os coeficientes de filme usados em simulação. Isso pode impor que se use coeficientes de filme externo fictícios no modelo do reator monotubular de duplo tubo que será extrapolado, e por isso mesmo exigirá também que se avalie o coeficiente de filme externo para o feixe de tubos. Por isso, e por não se estar interessado especialmente em uma extrapolação rigorosa do reator monotubular foi mantida a expressão V-8 como única expressão para avaliação do coeficiente de filme externo, qualquer que seja o regime de escoamento.

V-3-2 Balanço Térmico Inter-Sistemas

Já se viu no capítulo IV uma equação diferencial ordinária (eq. IV-3) que é válida quando acoplada à equação algébrica IV-5. Estas equações estão reproduzidas abaixo, por comodidade:

Balço Térmico do Refrigerante:

$$\frac{dQ}{dz} = U' \cdot \pi \cdot D_t \cdot (T_{NT} - T_R) \quad \text{IV-3}$$

Coefficiente Global Associado à Eq. IV-3:

$$(1/U') = 1/\alpha_{wi} + A_1/(\alpha_{we} \cdot A_R) + e \cdot A_1/(\lambda_t \cdot A_{m1}) \quad \text{IV-5}$$

Para determinar a variação da temperatura do refrigerante na direção axial basta escrever:

$$dQ = m_R \cdot C_{PR} \cdot dT_R$$

e assim, da equação IV-3,

$$\frac{dT_R}{dz} = \frac{U' \cdot \pi \cdot D_t \cdot (T_{NT} - T_R)}{m_R \cdot C_{PR}} \quad \text{V-9}$$

A equação V-9 acima é a expressão do balanço térmico (pelos seus efeitos no fluido refrigerante) entre os sistemas interno (gás reagente) e externo, e será integrada simultaneamente com as demais equações do modelo já vistas no capítulo IV.

V-4 Desempenho do Programa

Para uma integração estável em condições de grande variação da temperatura do refrigerante pode ser necessário impor pequenos passos de integração (da ordem do milímetro) ao método de Runge-Kutta. O tamanho do passo de integração deve ser tal que sua diminuição não acarrete modificações dos resultados (mínima realização). Um número de passos da ordem de 1000 não deve portanto surpreender sobretudo quando se impõem condições de operação próximas ao "runaway". A título de informação sobre o desempenho deste programa fixaram-se os seguintes parâmetros de execução:

Número de Pontos de Colocação	NT = 5
Número de Passos de Integração Axial	NP = 1000

Para que se possa ter uma boa idéia do volume de cálculos envolvidos numa única execução do programa é preciso lembrar que o método de integração axial (Runge-Kutta) de quarta ordem empregado exige a avaliação de todas as EDO quatro vezes por passo de integração. Isto significa que, a rigor, se deve avaliar todas as propriedades físicas de substâncias puras e mistura, entalpia de reação, taxa de reação e parâmetros de transporte de calor e massa, as mesmas quatro vezes por passo de integração, o que pode levar à avaliação de cada uma destas grandezas por mais de 4000 vezes numa única execução do programa. Algumas destas grandezas, como o calor específico da mistura gasosa por exemplo, são avaliadas em cada ponto de colocação, o que multiplica por NT o

número de vezes em que são avaliadas, em relação às outras grandezas. Muitos milhões de operações são executadas. Os resultados mostrados na figura V-6 abaixo dão conta da performance do programa em sua forma mais detalhada. Na figura V-6 se observa que mesmo num computador IBM PC 286 de 10 MHz, bastante acessível, o tempo total de uma execução rigorosa é de aproximadamente 17 minutos, o que é perfeitamente aceitável. Porém, já se pode concluir que qualquer rotina de otimização que se sobreponha ao programa propriamente dito, mesmo uma rotina manual de procura, já exigirá que se use mais potência de cálculo. Numa workstation DEC 5200 os tempos de execução já permitem pensar em tais rotinas. O programa PSEUDO.FOR envia mensagens em tela a cada passo de integração. Em máquinas não limitadas pelo envio das mensagens à tela não se distingue variações notáveis de performance, o que absolutamente não é o caso nas máquinas onde a velocidade de cálculo supera muito a velocidade de comunicação com os periféricos. Pode ser vantajoso neste caso trabalhar "às cegas" com uma "workstation", só obtendo resultados após o término da execução dos cálculos.

Pouca modificação se obteve nos resultados quando se limitou a avaliação das propriedades físicas e parâmetros de transporte a apenas uma por passo de integração axial, mantendo quatro avaliações por passo e por ponto de colocação apenas para a taxa de reação. Para cálculos intermediários este procedimento pode reduzir em aproximadamente 50% os tempos de execução vistos na figura V-6, sem que se perca qualidade dos resultados, desde que se usem passos de integração suficientemente pequenos.

V-5 Análise do Comportamento do Modelo

Neste ítem pretende-se dar uma idéia precisa de até onde o modelo escolhido pode representar o reator real. Um caso-base será apresentado e se estudará em relação a ele como o modelo responde às alterações de vários parâmetros de operação e projeto.

V-5-1 Dimensionamento, Dados de Projeto e Condições de Operação

Algumas execuções do programa permitiram concluir que grandes diâmetros do tubo interno levavam a instabilidades. O mesmo se observou em relação à relação molar ar-etanol (R_O). Para relativamente altos teores de etanol era muito difícil obter ao mesmo tempo uma temperatura máxima inferior a 250°C e uma conversão razoável num comprimento realizável industrialmente. Assim se foi fixando simultaneamente os objetivos em termos das dimensões do reator e dos parâmetros de operação, de modo a explorar o potencial exibido pelo catalisador de obter altas conversões. Fixou-se em 90% a conversão mínima aceitável. A priori não haviam razões para se descartar comprimentos do reator de até 6 metros, como consequência da conversão imposta, o que não foi necessário. É crucial posicionar-se em uma condição de relativa segurança de operação. O parâmetro usado para obtê-lo foi a relação ar-etanol, que foi fixada num valor propositadamente alto ($R_O=28,85$). Estava assim assegurada a diluição que atenuaria os efeitos da liberação de energia da reação. A vazão de gás foi ajustada ao longo destes primeiros passos no dimensionamento de modo que a queda de pressão ficasse limitada a alguns décimos de atmosfera. Impôs-se o tempo todo que as temperaturas de entrada do refrigerante e do gás fossem idênticas, o que é facilmente obtido na prática.

Entre os melhores desempenhos obtidos com deste reator monotubular foi selecionado um caso, que se fixou como sendo o "caso-base". O conjunto de dados de operação e as definições geométricas estão relacionados abaixo, na tabela V-1. Este conjunto de dados não pretende ser o ótimo, uma vez que não se procurou exaustivamente otimizar o projeto ou a operação do reator, por não ser este o objetivo deste trabalho.

FIG. V-6

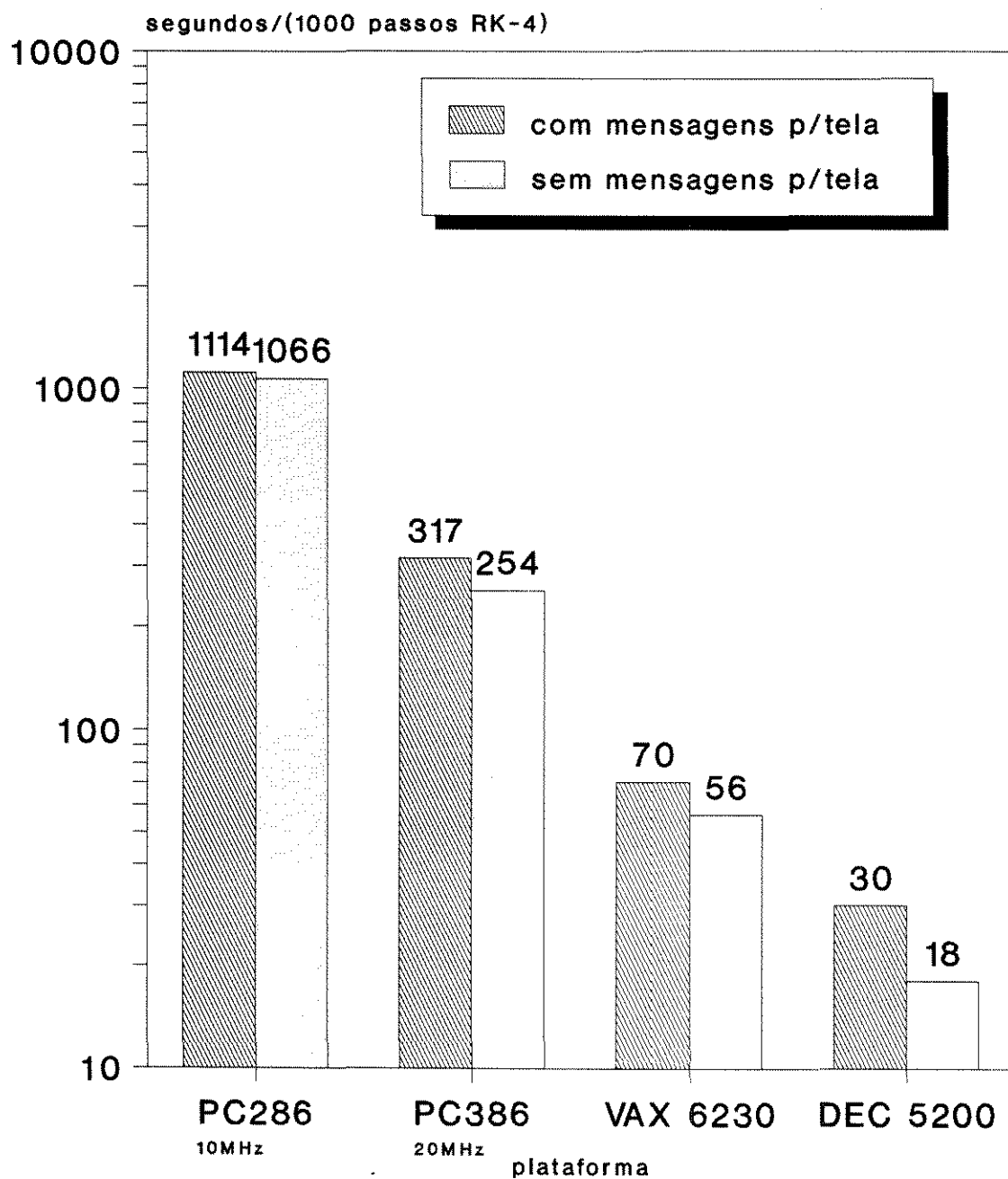


Fig. V-6 - Comparação do Desempenho do Programa Pseudo-For em várias plataformas

Tabela V-1

Conjunto de dados para cálculo do Reator Bidimensional Programa PSEUDO.FOR					Revisão 0 - AGO/91	
Número total de ptos de colocação NT			calc. perda carga? DPDZ (sim=1 nao=0)			
5			1			
Temperaturas de entrada dos fluidos Gás $T_O(^{\circ}C)$		Refr. $T_{RO}(^{\circ}C)$		Pressão Entrada do Gás $P_O(ata)$		
170.5		170.5		1.000		
Velocidade mássica do gás $G_{MO}(kg/m^2h)$			Relação molar ar-etanol R_O			
4500.			28.85			
Dados geométricos				vazão de refrigerante		
L(m)	$D_t(m)$	$D_C(m)$	$e(m)$	$m_R(kg/h)$		
1.0	0.017272	0.0198628	0.000889	4.9		
Porosidade EPSI	MassaEsp. Leito $\rho_B(kg/m^3)$		Diâm. Part $D_p(m)$	Cond. Partícula $p(kcal/hmK)$		
0.4	2314		0.0020	7.		
incremento RK4 $DZ(m)$				JACOBI ALFA BETA		
0.001				0 0		

Tabela V-1 - Dados de Projeto e Operação - Programa PSEUDO.FOR

O leito catalítico foi considerado como sendo composto de partículas esféricas de 2mm de diâmetro, (vide ítem III-2 para mais detalhes sobre o catalisador). A cinética da reação foi determinada usando partículas de catalisador com dimensão característica de 1mm. Apesar disso não nos encontramos em uma situação que invalide a equação da taxa da reação global que empregamos, como verificou Maciel Filho (1985).

A tabela V-2 abaixo é resultante da execução dos cálculos com os dados da tabela V-1 acima (é o próprio relatório de saída do programa). Nela estão reunidos dados e resultados da simulação do reator. As figuras V-7 a V-18 igualmente resultam dos dados da tabela V-1 acima. Destas figuras se obtém um panorama das condições reinantes ao longo do reator.

Tabela V-2

PROGRAMA PSEUDO.FOR ---> REATOR PSEUDO-HOMOGENEO
 BIDIMENSIONAL : OXIDACAO ETOH -----> ACETALDEIDO
 RESFRIAMENTO POR FLUIDO TERMICO (DWT "A") COCORRENTE

----->	FLUIDO PROCESSO	ENTRADA	SAIDA
	VAZAO MOLAR TOTAL (KMOL/H)	0.0358	0.0364
	VAZAO MASSICA TOTAL (KG/H)	1.054	1.054
	VELOCIDADE MASSICA (KG/H/M2)	4500	4500
	FRACAO MOLAR N2	0.76353	0.75174
	FRACAO MOLAR O2	0.20296	0.18438
	FRACAO MOLAR H2O	0.00000	0.03090
	FRACAO MOLAR ETANOL	0.03350	0.00208
	FRACAO MOLAR ACETALDEIDO	0.00000	0.03090
	RELACAO MOLAR AR/ETANOL	28.85	450.31
	TEMPERATURA (C)	170.5	192.9
	PRESSAO (ATM)	1.0	0.7
	CALOR ESPECIF. (KCAL/KG/K)	0.256	0.259
	MASSA ESPECIFICA (KG/M3)	0.808	0.758
	VISCOSIDADE (KG/M/H)	0.0862	0.0882
	COND. TERM. (KCAL/H/M/K)	0.0303	0.0312
	DIFUSIV.EFET.RADIAL MW	0.9817	1.0474
		29.427	28.973
	REYNOLDS REFERIDO AO Dt	902	882
	REYNOLDS REFERIDO AO Dp	104.4	102.1
	NUMERO DE PRANDTL	0.729	0.731
	NUMERO DE PECLET MASSICO	11.34	11.34
	VELOCIDADE US (M/S)	1.55	1.65
	CONCENTR. ADIMENSIONAL MEDIA	0.0000	0.9592
	CONVERSAO MEDIA	0.0000	0.9379
	CONCENTRACAO DO ETOH (KMOL/M3)	0.00092	0.00004
	TEMP. MAXIMA DO REAGENTE (C)	245.6	

----->	FLUIDO REFRIGERANTE	ENTRADA	SAIDA
	VAZAO MASSICA (KG/H)	4.9	4.9
	TEMPERATURA (C)	170.5	191.7
	MASSA ESPECIFICA (KG/M3)	938.0	919.0
	VISCOSIDADE (KG/M/H)	1.83	1.54
	COND. TERM. (KCAL/H/M/K)	0.105	0.103
	CALOR ESP. (KCAL/KG/K)	0.473	0.491
	REYNOLDS NA CARCACA	88	104
	NUMERO DE PRANDTL	8.23	7.36
	VELOC. REFRIGERANTE (M/S)	0.02	0.02

Tabela V-2 - Resultados do Programa PSEUDO.FOR - Simulação do reator pseudo-homogêneo bidimensional (continua)

Tabela V-2 - continuação

PROGRAMA PSEUDO.FOR ---> REATOR PSEUDO-HOMOGENEO
 BIDIMENSIONAL : OXIDACAO ETOH -----> ACETALDEIDO
 RESFRIAMENTO POR FLUIDO TERMICO (DWT "A") COCORRENTE

----->	TRANSFERENCIA DE CALOR	ENTRADA	SAIDA
	COEF.CONV.EXT(KCAL/H/M2/K)	298	236
	COEF.CONV.INT(KCAL/H/M2/K)	142.7	145.6
	K EFET. RAD. (KCAL/H/M/K)	0.528	0.540
	COEFICIENTE GLOBAL "U"	70.4	67.7
	CALOR TROCADO (KCAL/H)	66.0	

----->	GEOMETRIA	
	COMPRIM. REATOR "L" (M)	1.0
	DIAM. INT. TUBO "Dt" (M)	0.0173
	ESPESSURA DO TUBO "eP" (M)	0.0009
	DIAM. INT. LIEBIG "Dc" (M)	0.0199
	RELACAO Dt/Dp	8.6
	DIAMETRO EQUIVALENTE (M)	0.0008

----->	DADOS DO CATALISADOR	
	MASSA ESPECIFICA APARENTE (KG/M3)	2314
	POROSIDADE DO LEITO "EPSI"	0.4000
	DIAMETRO DA PARTICULA (M)	0.00200
	MASSA TOT CATALIS. "W" (KG)	0.542

----->	PRODUCAO DO REATOR	
	KG/h ACET / KG CATA	0.0914
	KG/h ACET / M2 SEC TRANSV	211.4575

Tabela V-2 - Resultados do Programa PSEUDO.FOR - Simulação do reator pseudo-homogêneo bidimensional

Plotaram-se na figura V-7 as temperaturas no eixo, nas proximidades da parede interna do tubo, e também a temperatura média radial, todas em função do comprimento do reator. O pico de temperaturas esperado na primeira metade do reator é obtido. O limite imposto para a temperatura (246°C) é respeitado. Deve-se ressaltar que há uma diferença máxima de 30°C entre as temperaturas do eixo e da parede. Um modelo unidimensional seria incapaz de levar em conta os efeitos destas diferenças de temperatura. Mesmo que um modelo unidimensional fosse capaz de calcular um perfil de temperaturas como o mostrado para a temperatura média radial, as não-linearidades dos fenômenos que ocorrem no reator não permitiriam que se obtivessem os mesmos resultados aqui obtidos. Nenhum cálculo de média radial de temperaturas seria capaz de reproduzir os efeitos da distribuição de temperatura radial em uma condição qualquer de operação e com uma taxa de reação qualquer. Observe-se ainda que a diferença entre a temperatura média radial (calculada por integração numérica) e a temperatura máxima chegou nesta simulação a 17°C . Um erro de 17°C poderia ser decisivo quanto à estabilidade de operação, durabilidade do catalisador e mesmo quanto à segurança. Portanto, no caso considerado, em que se deseja ao mesmo tempo produzir o máximo e respeitar o limite de validade da equação da taxa (evitando com isso os subprodutos indesejáveis), não há como se contentar com um modelo unidimensional, por melhor que este possa representar o resultado em termos de conversão.

A figura V-8 mostra o quanto a conversão pode ser diferente entre o eixo do tubo e a periferia do leito. Quando o gradiente axial de conversão é máximo (e isso coincide com gradiente axial de temperatura máximo) esta diferença pode ser de 10 pontos percentuais. A dispersão radial do etanol se manifesta claramente após esta região do reator, fazendo com que se obtenha ao término do leito um gás de composição virtualmente homogênea. Observe-se aqui que a concentração adimensional de etanol, que se assemelha à conversão fracional do etanol (vide equações IV-37 e IV-38), atingiu valores elevados com apenas um metro de comprimento do leito catalítico. A maior parte da conversão se deu antes da primeira metade do reator. A inclinação positiva das curvas de concentração adimensional após o pico de temperatura se deve, em grande parte, à elevação da temperatura do refrigerante.

O modelo em uso supõe escoamento "empistonado", ou seja perfil de velocidade retangular. No entanto a velocidade varia na direção axial. Dois efeitos se sobrepõem nas primeiras porções do reator: queda de pressão e elevação de temperatura, resultando ambos em diminuição de massa específica do gás e conseqüente aumento rápido da velocidade. Com a queda de temperatura após o pico, somente a queda de pressão continua a promover aumento de velocidade. Entre a entrada e a saída do reator a velocidade do gás aumentou de quase 50% (vide figura V-9). Isto mostra a importância de se considerar a variação das propriedades físicas ao longo do reator.

Já se mencionaram as razões que nos fizeram trabalhar com uma relação molar ar-etanol "R" relativamente elevada (ou seja, alta diluição do etanol). Isto permite obter uma situação de relativamente baixa liberação de calor por unidade de massa de gás. No entanto a influência do refrigerante ainda assim é decisiva: para obter altas conversões sem ultrapassar o limite imposto de 246°C foi necessário reduzir a vazão do refrigerante e permitir que este atingisse no interior do reator temperaturas mais altas, de modo a permitir que um "acabamento" da reação fosse feito. A temperatura do refrigerante evolui de uma forma muito parecida com a da conversão. A simples diminuição de vazão não foi suficiente: foi preciso reduzir a seção transversal de passagem do refrigerante para não perder a capacidade de transfêrencia de calor. A relação ar-etanol imposta, apesar de alta, ainda não permite um funcionamento adiabático (ou próximo disto) sem ultrapassar em muito a temperatura limite. Mais uma vez a definição das condições de operação foi mesclada à definição da geometria do reator. A figura V-10 mostra a evolução axial da temperatura do refrigerante.

Viu-se como a queda de pressão em conjunto com a temperatura age sobre a velocidade do gás. A figura V-11 mostra como a pressão evolui ao longo do reator. Note-se que a taxa de queda da pressão aumenta levemente ao longo do reator, o suficiente no entanto para mostrar que as vazões utilizadas não permitem que se alongue o reator muito além de 1 metro.

Outro resultado imediato de simulação é o conjunto de perfis radiais de temperatura mostrado na figura V-12. O perfil de temperaturas na secção onde ocorreu a temperatura máxima é detectado automaticamente e incluído entre os perfis radiais a profundidades diversas. Os pontos assinalados nestes gráficos são os pontos de colocação. A figura V-13 fornece o perfil "alisado" de temperaturas na secção onde ocorreu o "hot-spot".

As figuras V-14, V-15 e V-16 mostram as evoluções de todos os parâmetros de transferência de calor do reator.

A figura V-14 mostra as variações axiais da condutividade térmica efetiva radial. Este talvez seja o principal parâmetro de transferência de calor do reator. Felizmente os efeitos da sua variação ao longo do reator são atenuantes dos efeitos da liberação de energia, na medida em que seus valores aumentam com a temperatura, melhorando as condições de transferir calor do eixo do reator para a periferia do leito, e isto justamente quando a temperatura se eleva. Seus valores se alteram em mais de 7% entre máximo e mínimo. Seu valor máximo se dá praticamente no mesmo ponto onde ocorre o "hot-spot".

As variações dos coeficientes de filme externo e interno são apresentadas na figura V-15. Ali aparecem nitidamente os efeitos de entrada do refrigerante no coeficiente de filme externo. A maneira como se faz a introdução do refrigerante no anulo do reator pode influir na transferência de calor do leito para o refrigerante. Este aspecto está longe de poder ser negligenciado já que o refrigerante introduzido abruptamente no anulo produz um coeficiente de filme externo 30% superior ao seu valor final, e isto justamente à entrada do reator. O coeficiente de filme interno, por sua vez evolui apenas acompanhando a evolução da temperatura do gás.

O perfil axial do coeficiente de transferência de calor "U" ao longo do reator resulta naturalmente da soma dos três parâmetros já comentados, mas mostra nítida influência da condutividade térmica efetiva radial. Da observação da figura V-16 se conclui que pode ser uma hipótese grosseira admitir constante o coeficiente global "U" ao longo do reator, já que este evoluiu em mais de 6% entre seus valores máximo e mínimo.

Nas figuras V-17 e V-18 são mostradas as variações axiais das viscosidades dinâmicas do gás e do líquido refrigerante, o que serve para ilustrar o que ocorre no interior do programa enquanto os cálculos são executados. Além das viscosidades, as condutividades térmicas, as massas específicas e os calores específicos do líquido e do gás evoluem na dimensão axial, sendo que este último também varia com a radial.

O conjunto de resultados numéricos e gráficos acima apresentado constitui o conjunto mínimo de informações que se pode obter imediatamente após uma execução do programa PSEUDO.FOR (Domingues, 1991e).

FIG. V-7

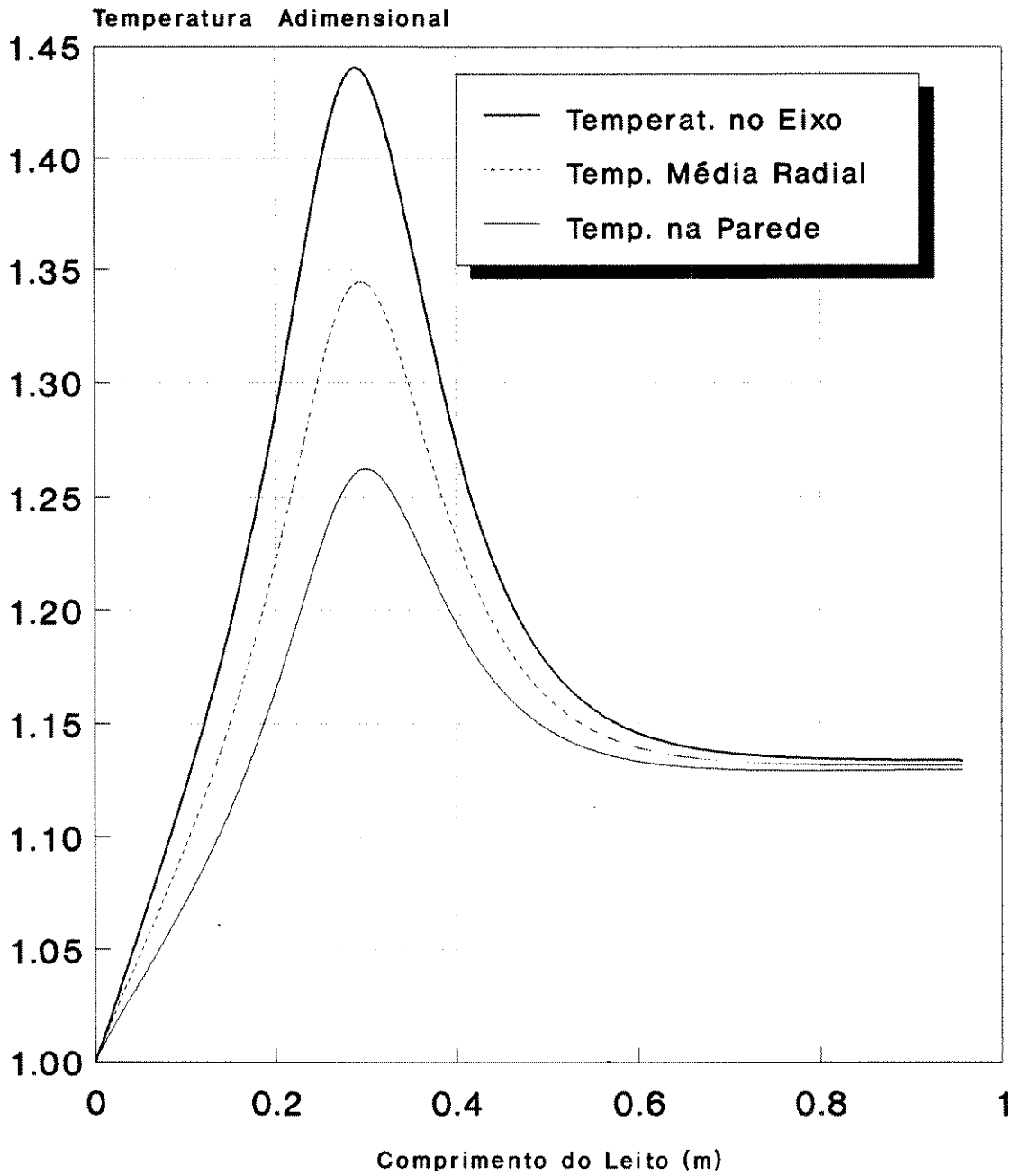


Fig. V-7 - Perfís Axiais de Temperatura
Caso-Base (Temp (C) = 170,5 * ordenada)

FIG. V-8

$$G = (C_0 - C) / C_0$$

Concentração Adimensional de Etanol "G"

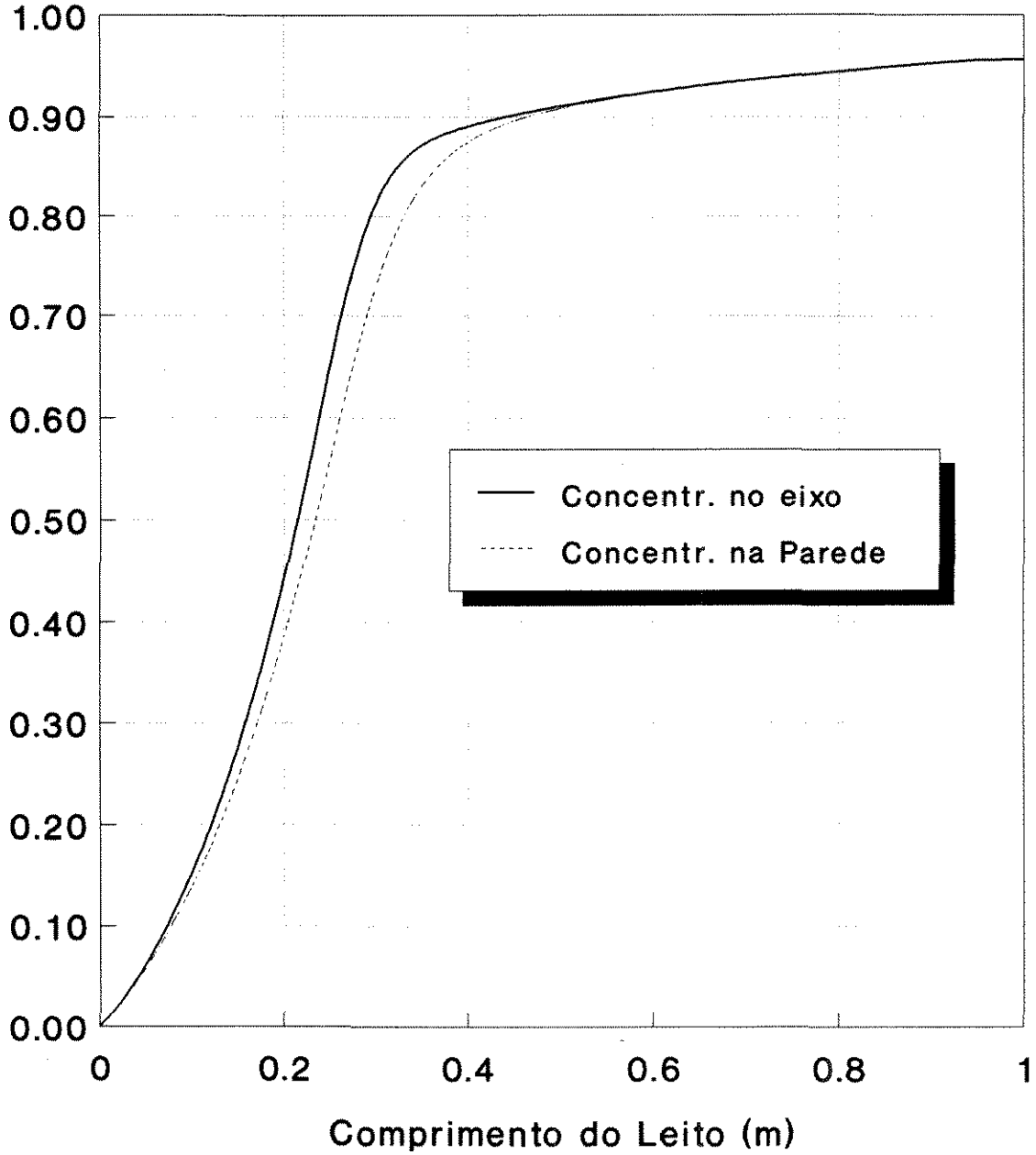


Fig. V-8 - Perfis Axiais de Concentração
Caso-Base

FIG. V-9

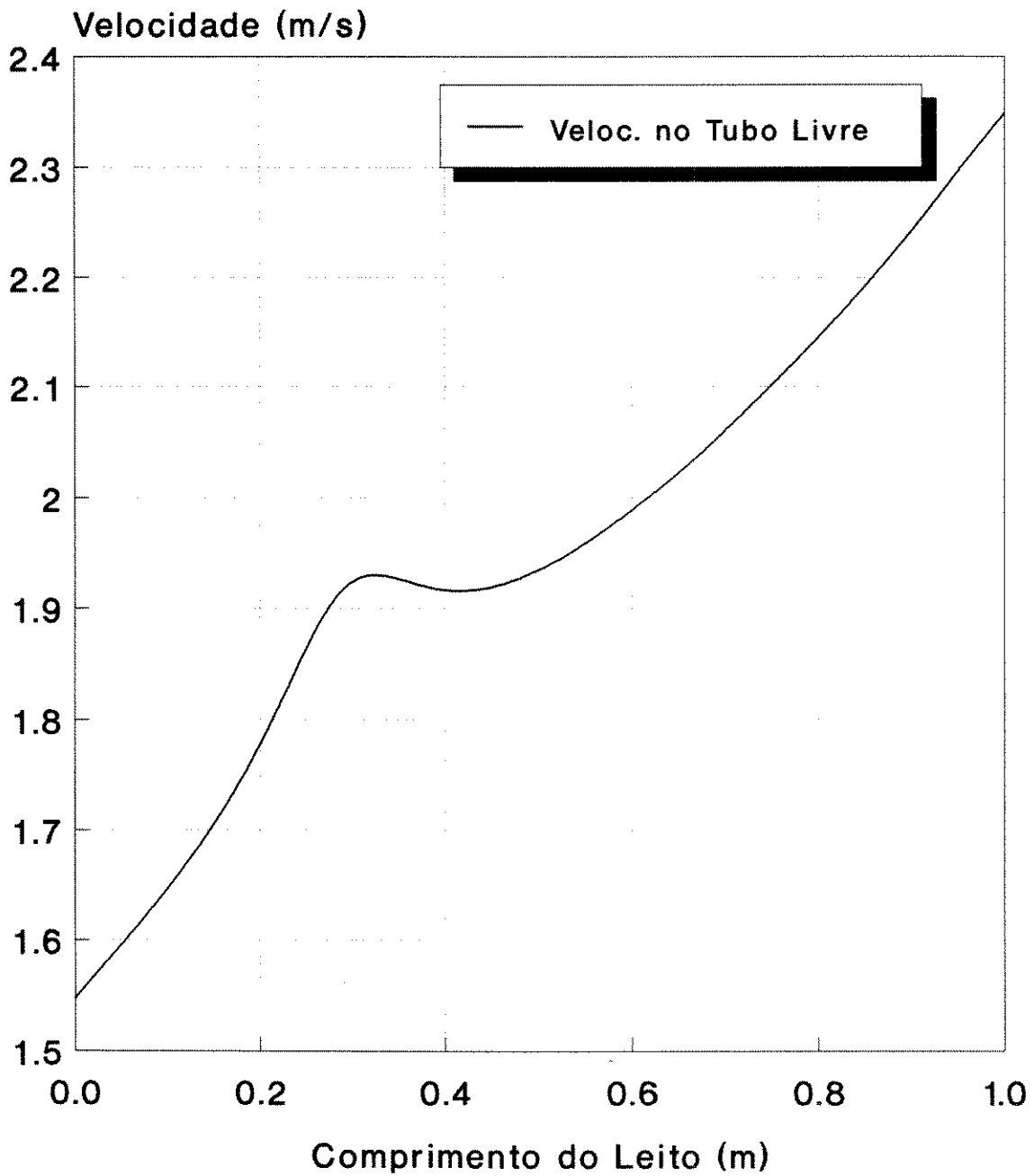


Fig. V-9 - Perfil Axial de Velocidade
Caso-Base

FIG. V-10

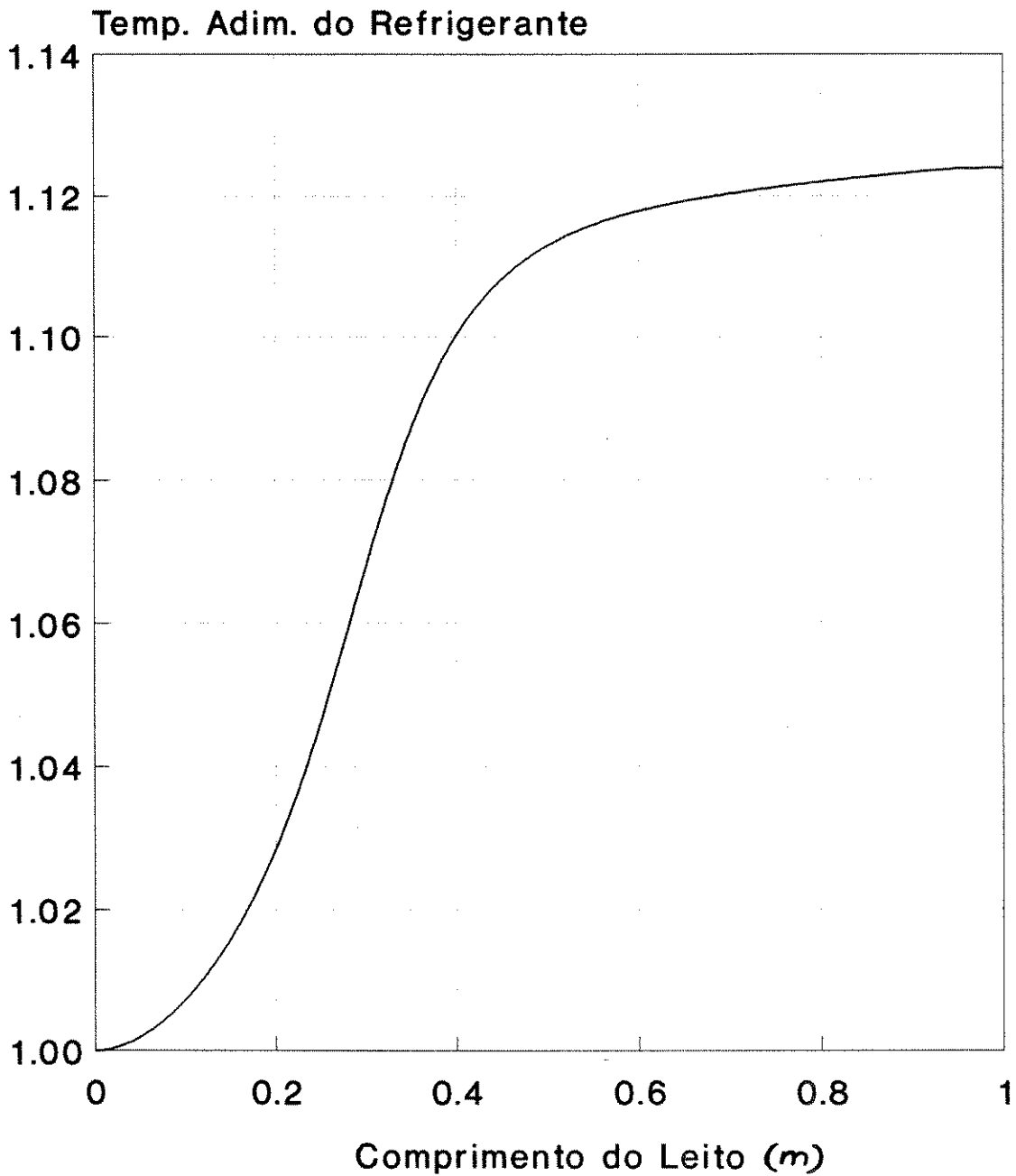


Fig. V-10 - Evolução da Temperatura do Refrigerante
Caso-Base (Temp (C) = 170,5 * ordenada)

FIG. V-11

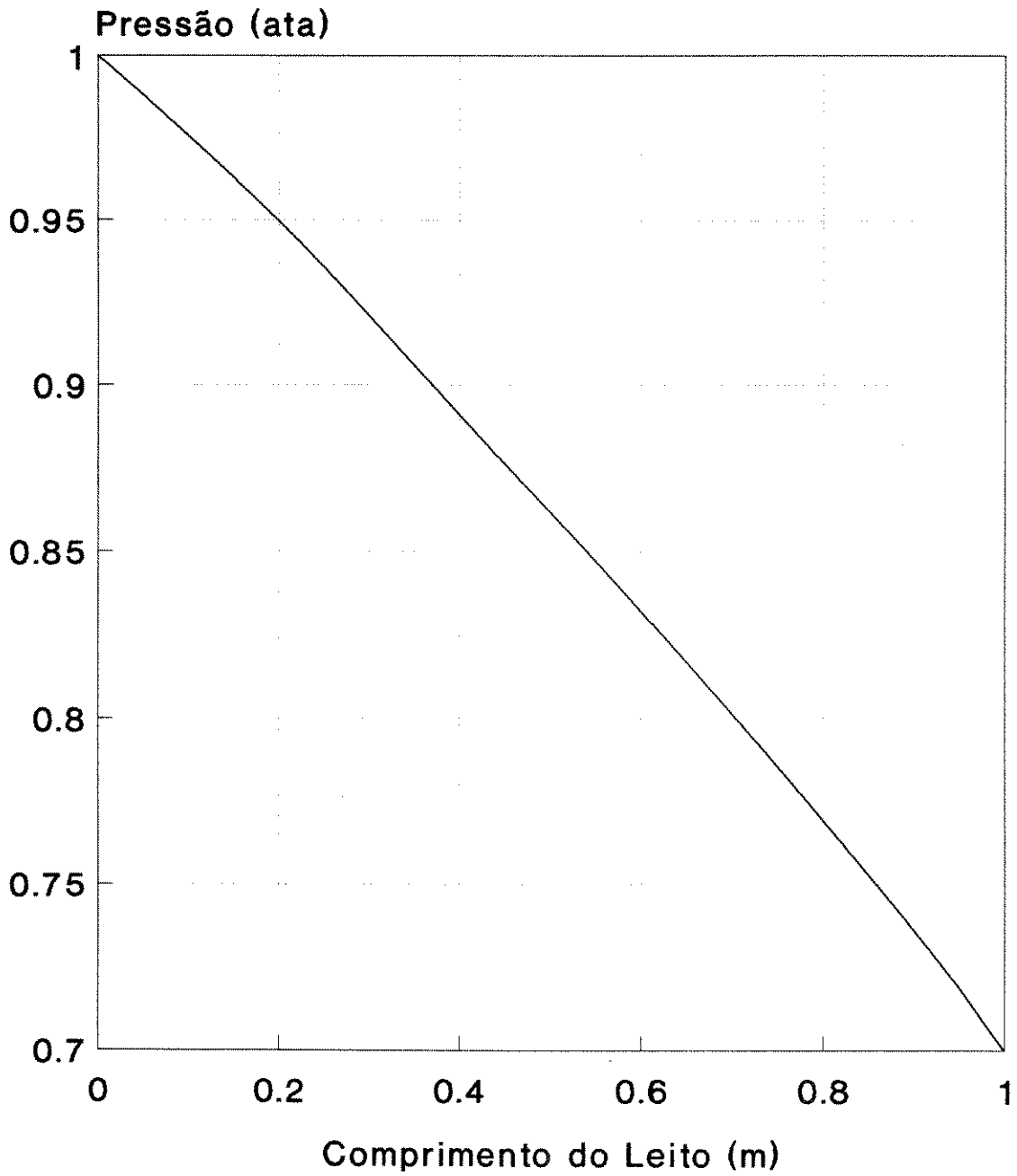


Fig. V-11 - Queda de Pressão ao Longo do Reator
Caso-Base

FIG. V-12

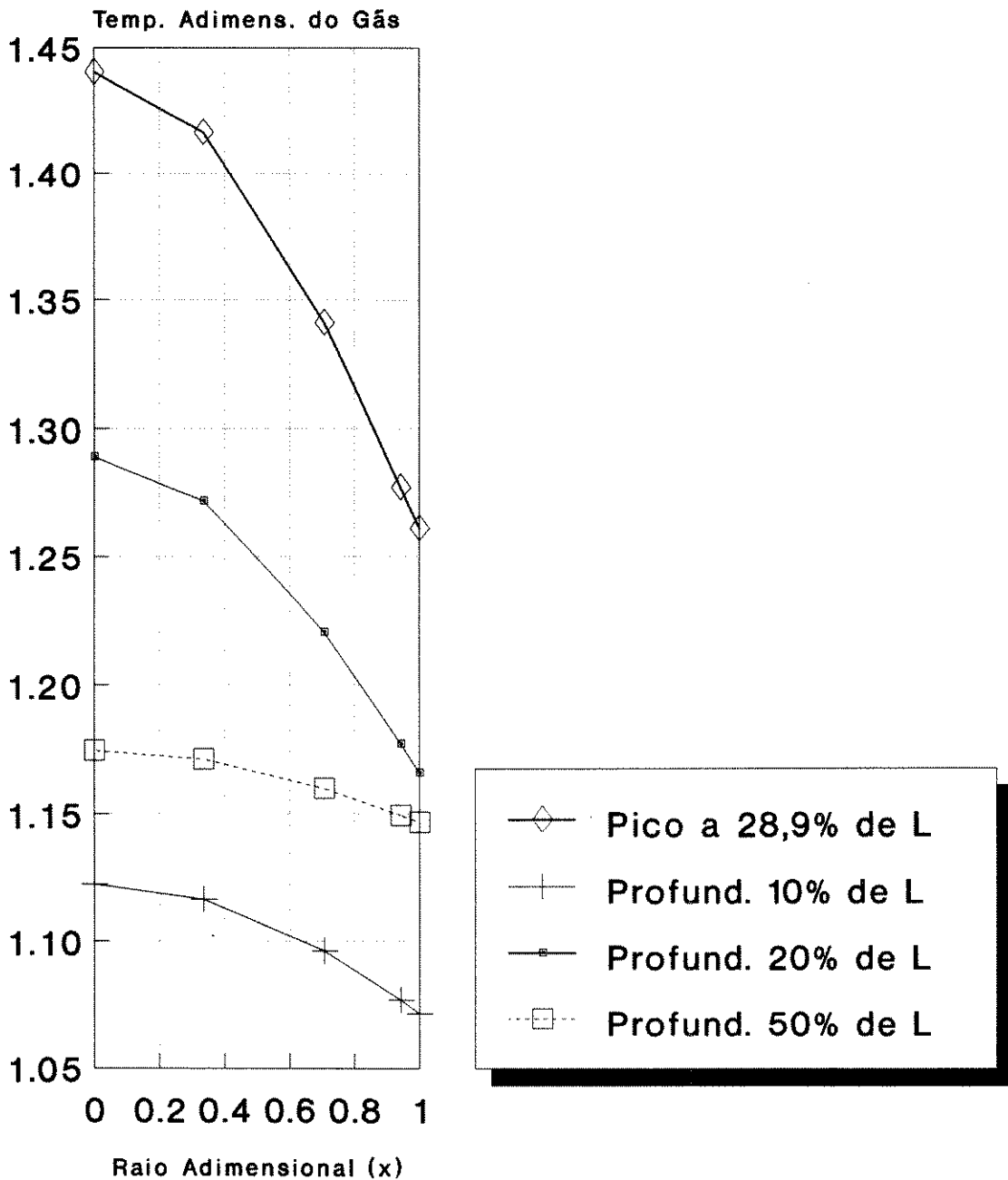


Fig. V-12 - Perfís de Temperatura Radiais a várias Profundidades do Leito - Caso-Base
 Temp (C) = 170,5 + ordenada

FIG. V-13

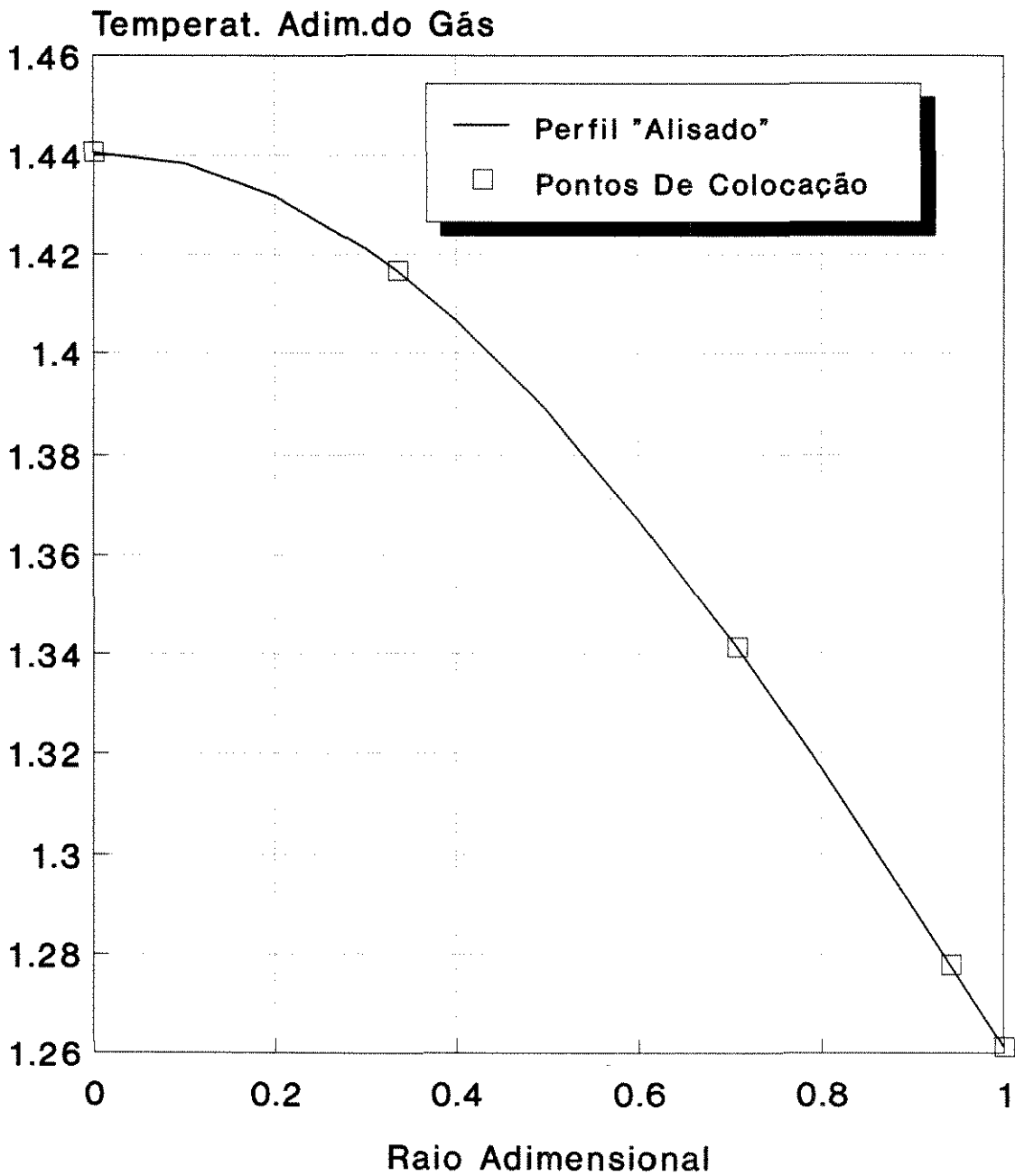


Fig. V-13 - Perfil Radial de Temperatura no "Hot-Spot"
Caso-Base (Temp = $170,5 \cdot$ ordenada)

FIG. V-14

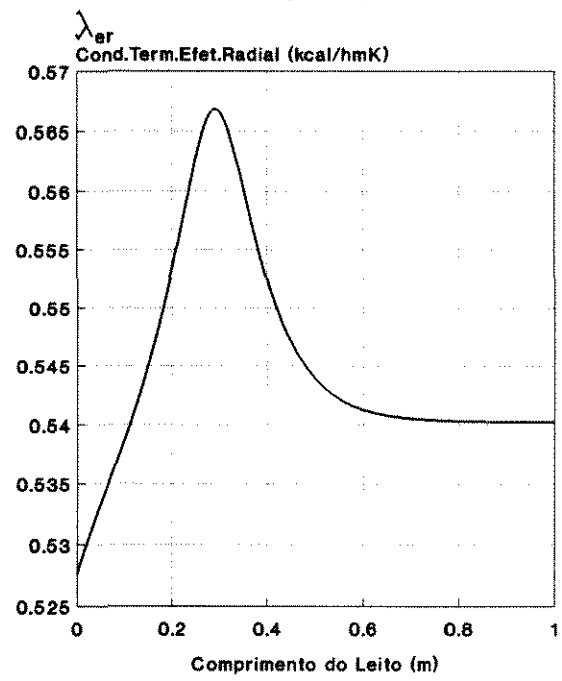


Fig. V-14 - Condutividade Térmica Efetiva Radial ao Longo do Reator - Caso-Base

FIG. V-15

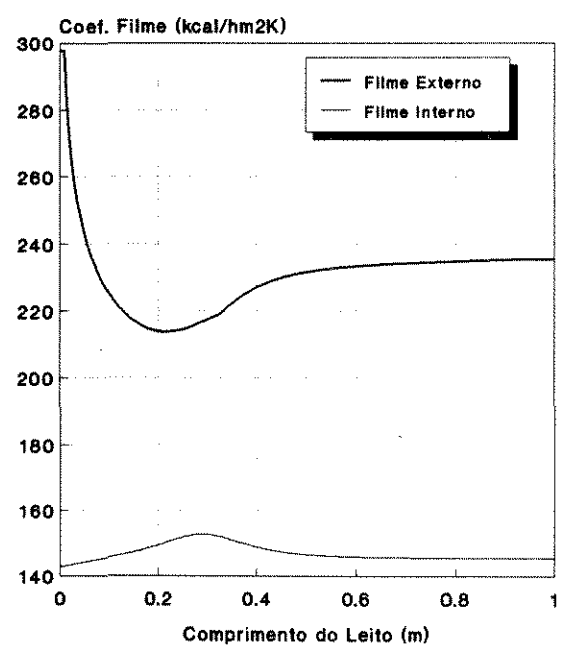


Fig. V-15 - Coeficientes de Convecção (Interno e Externo) Caso-Base

FIG. V-16

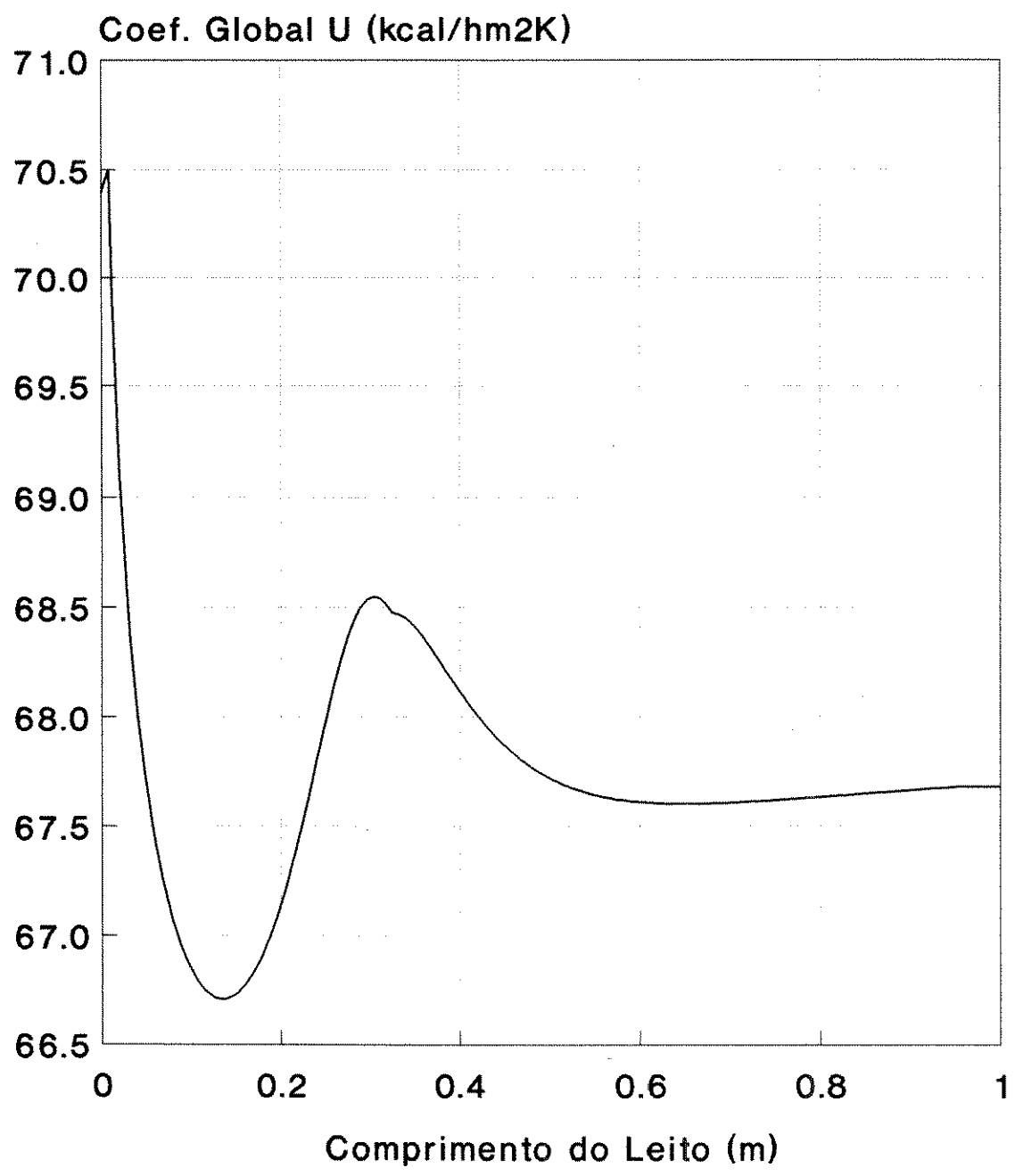


Fig. V-16 - Coeficiente Global de Transferência de Calor U
Caso-Base

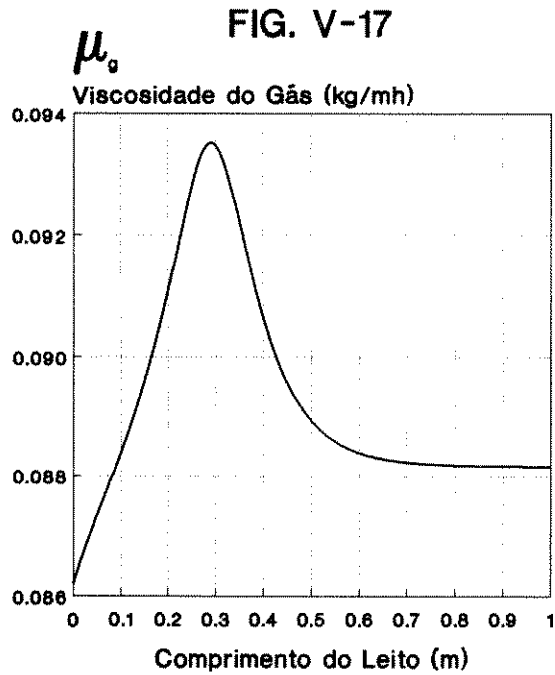


Fig. V-17 - Viscosidade do Gás Reagente
Caso-Base

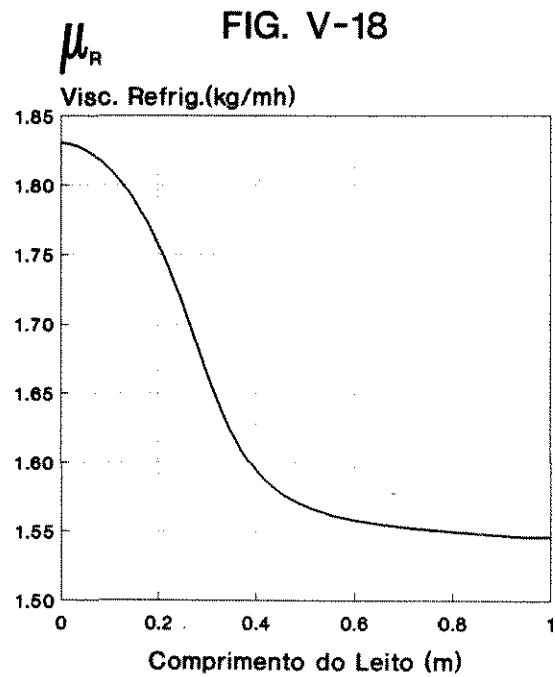


Fig. V-18 - Viscosidade do Refrigerante
Caso-Base

V-5-2 Sensibilidade às Variações de Propriedades Físicas e Parâmetros de Operação e Projeto

No momento do estabelecimento do modelo matemático a partir dos balanços mássico e térmico no elemento de volume imerso no leito catalítico foram adotadas as hipóteses de invariância do calor específico e da velocidade do gás com a dimensão axial (vide equações IV-1 e IV-2). Tais hipóteses conduzem a alguma simplificação matemática. Levar em conta estritamente as variações axiais destas duas grandezas introduziria certa dificuldade adicional para solução numérica do problema. Assim optou-se por admitir, para estas duas grandezas, que o reator compreendido no comprimento axial de um passo de integração obedece às hipóteses de invariância da velocidade e do calor específico feitas por Froment & Bischoff (1990). As equações IV-1 e IV-2 (balanço mássico e térmico) são válidas nestes elementos. De um elemento para o seguinte são atualizados os valores da velocidade e dos calores específicos do gás. Tal procedimento conduz a boas aproximações para pequenos valores dos incrementos (1mm), o que é o caso neste trabalho.

Grande parte das simulações descritas na literatura negligenciaram a variação axial das propriedades físicas, como forma de acelerar os cálculos, tornando possível obter resultados com o hardware e os métodos numéricos de então. É um fato que o cálculo de propriedades físicas pode se transformar no maior consumidor de tempo de processamento. Com os avanços da performance dos computadores, incluindo-se aí os computadores pessoais, passa a ser possível avaliar bem, e durante todo o cálculo, as propriedades físicas responsáveis pela avaliação dos parâmetros de transporte. Este procedimento é imprescindível nas reações exotérmicas como a considerada.

Para mostrar a importância da consideração da variação das propriedades físicas, o comportamento do reator foi simulado com os calores específicos molares, viscosidades dinâmicas e condutividades térmicas constantes, calculados nas condições de entrada do reator, tanto para o gás quanto para o refrigerante. Também a entalpia de reação deixou de ser corrigida pela temperatura. Com a massa específica do gás sendo avaliada ao longo do reator, a difusividade efetiva radial também varia. Nestas condições foram verificados erros de -1,5 % na conversão final, e de -2,8% na temperatura máxima (vide primeiro estudo de sensibilidade, abaixo). Este erro em temperatura predita significa uma diferença para menos de 6,8 °C (contra a segurança, portanto).

Sem pretender incluir neste trabalho estudos de sensibilidade paramétrica propriamente ditos, procurou-se ganhar mais "insight" a respeito do comportamento do reator resfriado em co-corrente. Para tanto partiu-se de um caso-base em relação ao qual se faria o estudo (o caso base é o descrito no item anterior). São possíveis duas formas de fazê-lo, quanto ao respeito às limitações de temperatura impostas pelas características da reação (características evidenciadas pelo estudo da cinética desta reação). Na primeira registra-se a influência da alteração de um certo parâmetro em todos os demais. Na segunda também o mesmo procedimento é adotado, mas tendo-se procedido a um ajuste da temperatura de alimentação de reagentes, após a alteração de um parâmetro, de tal modo que a temperatura máxima no leito não variasse em relação ao caso base (Domingues, 1991f).

Toda conclusão sobre sensibilidade terá portanto limitações. O presente estudo se presta a uma análise particular dos efeitos dos diversos parâmetros, podendo apontar eixos de investigação para uma otimização do equipamento. Pode igualmente ser útil na procura de boas variáveis manipuláveis para aplicação em controle, ou no procedimento de filtragem de fatores relevantes, no caso da elaboração de um plano de experiências. Pode finalmente servir de subsídio à construção de matrizes de ganhos estáticos visando estabelecer as "influências cruzadas" entre os parâmetros.

Os dois estudos de sensibilidade que se seguem contemplam 12 casos, segundo a variável que é modificada, a saber:

Tabela V-3

caso	variável modificada	símbolo
1	condutividade térmica das partículas do leito	λ_p
2	porosidade do leito	ϵ
3	massa específica aparente do leito	ρ_B
4	diâmetro das partículas	D_p
5	queda de pressão (0 ou 100%)	
6	pressão da alimentação	P_0
7	temperatura de alimentação	T_0
8	vazão de refrigerante	m_R
9	velocidade mássica do gás	G_M
10	relação molar ar-etanol à alimentação	R_0
11	propr. físicas constantes (valores médios)	
12	propr. físicas constantes (à entrada do reator)	

Tabela V-3 - Variáveis modificadas em cada caso estudado

V-5-2-1 Primeiro Estudo de Sensibilidade

Procedeu-se à simples alteração de um parâmetro isolado e ao registro dos resultados. Selecionou-se um conjunto de parâmetros de operação e de projeto (tab.V-1), promovendo em um a um alterações de magnitude relativa idêntica (salvo para a temperatura de alimentação), visando obter uma tabulação da influência destas alterações nos resultados do reator (conversão, produção, temperatura máxima, e posição do "hot-spot" - vide tab.V-4).

A equação da taxa de reação que está sendo usada para simular o reator só é válida para temperaturas abaixo de 245°C. Os casos em que a temperatura superou este valor devem ser vistos como indesejáveis no reator real. Acima de 245°C formol e CO₂ começam a aparecer como subprodutos. Acima de 256°C substâncias pesadas se formam prejudicando rapidamente a atividade catalítica. Nas simulações deste primeiro estudo deixou-se a temperatura livre para ultrapassar este limite ignorando qualquer reação química adicional.

A geometria do reator (diâmetros dos tubos, comprimento) foi mantida constante. Em todos os cálculos assumiu-se temperatura de entrada do gás reagente idêntica à temperatura de entrada do fluido refrigerante.

A porosidade do leito, o diâmetro das partículas de catalisador, a massa específica aparente do leito e a condutividade térmica das partículas não são parâmetros independentes. Neste estudo estes parâmetros foram alterados um a um, independentemente. Assim, o estudo da sensibilidade do reator a estes quatro parâmetros permitirá avaliar as consequências dos erros de determinação destes parâmetros sobre as predições de comportamento.

As tabelas V-4 a,b,c abaixo resumem todos os resultados. Foram tabuladas as alterações resultantes na conversão, na produção (em kg/h de acetaldeído por kg de catalisador), na temperatura máxima, na posição do "hot-spot" (em porcentagem do comprimento do leito), nos parâmetros de transferência de calor e na queda de pressão.

Tabela V-4 a

Variações Absolutas	Caso	1	2	3	4	
	Inputs	λ_p	ϵ	ρ_B	D_p	
	Mudados Para	7.7	0.44	2545	0.0018	
	Caso-Base	7	0.4	2314	0.0020	
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379	0.9356	0.9581	0.9773	0.9240	
	0.0914	0.0912	0.0934	0.0866	0.0900	
TMAX POSICAO HOT SPOT(%)	245.6	244.2	255.6	271.2	242.7	
	28.9	29.0	28.0	24.5	29.2	
ENTRADA REATOR: U	70.4	70.6	68.0	70.4	72.3	
	λ_{er}	0.528	0.534	0.470	0.528	0.519
	a_{wi}	142.7	142.7	142.7	142.7	152.4
	a_{we}	298.0	298	298	298	298
queda de pressão	0.2978	0.2976	0.1927	0.3012	0.3549	

Variações Percentuais	Caso	1	2	3	4	
	inputs	λ_p	ϵ	ρ_B	D_p	
	alterados de	10%	10%	10%	-10%	
	Caso-Base	7	0.4	2314	0.002	
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379	-0.25%	2.15%	4.20%	-1.48%	
	0.0914	-0.22%	2.19%	-5.25%	-1.53%	
TMAX POSICAO HOT-SPOT(%)	245.6	-0.57%	4.07%	10.42%	-1.18%	
	28.9	0.35%	-3.11%	-15.22%	1.04%	
ENTRADA REATOR: U	70.4	0.28%	-3.41%	0	2.70%	
	λ_{er}	0.528	1.14%	-10.98%	0	-1.70%
	a_{wi}	142.7	0	0	0	6.8%
	a_{we}	298	0	0	0	0.0%
queda de pressão	0.3	-0.8%	-35.8%	0.4%	18.3%	

Tabela V-4 a - Primeiro estudo de Sensibilidade, casos 1 a 4

Tabela V-4 b

Variações Absolutas	Casos	5	6	7	8
	Inputs	DeltaP	P _O	T _O	m _R
	Mudados Para	0	1.1	172.2	5.39
	Caso-Base	0.3	1.0	170.5	4.9
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379	0.9406	0.9712	0.9687	0.9165
	0.0914	0.0916	0.0947	0.0944	0.0893
TMAX POSICAO HOT SPOT(%)	245.6	234.3	265.3	264.9	238.7
	28.9	28.0	24.8	25.5	29.1
ENTRADA REATOR: U	70.4	70.4	70.4	70.6	71.5
	λ_{er}	0.528	0.528	0.528	0.529
	α_{wi}	142.7	142.7	142.7	143.0
	α_{we}	298.0	298	298	300
queda de pressão	0.2978	-	0.2629	0.3022	0.2969

Variações Percentuais	Casos	5	6	7	8
	Inputs	DeltaP	P _O	T _O	m _R
	Alterados de	-100%	10%	1%	10%
	Caso-Base	0.3	1	170.5	4.9
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379	0.29%	3.55%	3.28%	-2.28%
	0.0914	0.22%	3.61%	3.28%	-2.30%
TMAX POSICAO HOT SPOT(%)	245.6	-4.60%	8.02%	7.86%	-2.81%
	28.9	-3.11%	-14.19%	-11.76%	0.69%
ENTRADA REATOR: U	70.4	0	0	0.28%	1.56%
	λ_{er}	0.528	0	0	0.19%
	α_{wi}	142.7	0	0	0.2%
	α_{we}	298	0	0	0.7%
queda de pressão	0.3	-100.0%	-12.4%	0.7%	-1.0%

Tabela V-4 b - Primeiro estudo de Sensibilidade, casos 5 a 8

Tabela V-4 c

Variações Absolutas	Caso	9	10	11	12
	Inputs	G _M	R _O	Propr	Propr
	Mudados Para	4950	25.965	(media) const	(entr) const
	Caso-Base	4500	28.85	variav	variav
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379 0.0914	0.9298 0.0996	0.9899 0.1066	0.9318 0.0908	0.9236 0.0900
TMAX	245.6	246.4	298.3	243.2	238.8
POSICAO HOT SPOT(%)	28.9	32.4	25.1	29.2	29.4
ENTRADA REATOR: U	70.4	72.5	70.4	69.0	70.4
λ _{er}	0.528	0.548	0.528	0.534	0.528
a _{wi}	142.7	148.1	142.7	144.3	142.6
a _{we}	298.0	298	298	262	297
queda de pressão	0.2978	0.367	0.3043	0.2944	0.2938

Variações Percentuais	Caso	9	10	11	12
	Inputs	G _M	R _O	Propr	Propr
	Alterados de	10%	-10%	(media) const	(entr) const
	Caso-Base	4500	28.85	variav	variav
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379 0.0914	-0.86% 8.97%	5.54% 16.63%	-0.65% -0.66%	-1.52% -1.53%
TMAX	245.6	0.33%	21.46%	-0.98%	-2.77%
POSICAO HOT SPOT(%)	28.9	12.11%	-13.15%	1.04%	1.73%
ENTRADA REATOR: U	70.4	2.98%	0	1.99%	0
λ _{er}	0.528	3.79%	0	1.14%	0
a _{wi}	142.7	3.80%	0	1.10%	-0.1%
a _{we}	298	0	0	-12.10%	-0.3%
queda de pressão	0.3	22.30%	1.4%	-1.90%	-2.1%

Tabela V-4 c - Primeiro estudo de Sensibilidade, casos 9 a 12

- **Fatores que Influenciam a Conversão** - A menor influência na conversão se deu pelo acréscimo de 10% na condutividade térmica das partículas do leito. A resposta foi uma diminuição de 0.28% na conversão. (vide caso 1, tab.V-4a)

A maior alteração na conversão foi sentida com a relação ar-etanol (R_0). De fato este foi o parâmetro ao qual o reator se mostrou mais sensível. Uma redução de 10% em R_0 produziu um aumento de 5,5% na conversão, às custas de uma grande subida da temperatura máxima (21,46%). (vide caso 10, tab.V-4c)

Outro parâmetro que alterou bastante a conversão foi a densidade do leito catalítico. O aumento de 10% desta produziu aumento de 4% na conversão, também às custas de uma subida da temperatura máxima (10,4%). (vide caso 3, tab.V-4a).

Naturalmente a temperatura de entrada tem um efeito enorme na conversão. Também neste caso o aumento da temperatura máxima é acompanhado do aumento da conversão (vide caso 7, tab.V-4b).

- **Fatores que Influenciam a Produção** - A produção de acetaldeído em kg/h por kg de catalisador é um índice interessante do rumo para otimizar o volume do reator. Em quase todos os casos estudados a produção acompanhou de perto a conversão : os casos 1,2,4 a 8, 11 e 12 tem variações de conversão e produção de mesma magnitude e mesmo sentido. Sendo esta reação de oxidação uma reação simples, este comportamento não é surpreendente. Porém nos casos 3, 9 e 10 este comportamento não se verifica. Os casos 9 e 10 (respectivamente, acréscimo de vazão total, e acréscimo de vazão de etanol) mostram um grande aumento de produção. (vide tab.V-4 a,b,c)

O caso 10 (redução de R_0 \Rightarrow aumento do teor de etanol no gás) mostra quanto o reator é sensível à relação ar-etanol. A produção por unidade de massa de catalisador subiu 16,6%. O efeito da variação de R_0 foi então amplificado. Também a conversão subiu, mas bem menos (5,5%). A temperatura máxima subiu 21,5%, atingindo os 298 C. Seria interessante avaliar o efeito deste aumento de R_0 sobre a produção mantendo-se a temperatura máxima em 245°C (vide segundo estudo de sensibilidade, adiante).

O caso 9 (aumento da vazão de reagente) apresenta grande aumento da produção e pequena redução da conversão. A temperatura máxima foi muito pouco afetada. Este caso, assim como o caso 10, apontam para caminhos de otimização do reator (vide tab.V-4c).

No caso 3, aumento da densidade aparente do leito, o efeito da variação da densidade do leito se apresenta qualitativamente próximo do caso 7 (aumento de T_0), a menos da variação da produção. Com o aumento da densidade, a produção absoluta aumenta, porém a produção relativa à massa de catalisador disponível diminui um pouco.

- **Fatores que Influenciam a Temperatura Máxima** - A temperatura máxima foi especialmente sensível ao teor de etanol na alimentação, à densidade do leito catalítico, à pressão e à temperatura de entrada, tendo variado na mesma direção que estes parâmetros. (casos 10, 3, 6, e 7)

No caso 9, aumento da vazão de gás, a temperatura máxima aumenta levemente enquanto que o "hot-spot" avança na direção da saída do tubo. Este aumento de temperatura máxima surpreende: seria de se esperar uma diminuição dela quando se aumenta a vazão de gás. No entanto, como a vazão de refrigerante é baixa e permaneceu constante, houve uma maior elevação da temperatura

do refrigerante causada pela maior liberação de calor pela reação quando se alimentou mais gás. O conhecimento e predição deste tipo de comportamento é muito importante para a definição da estratégia de controle uma vez que a vazão de reagentes é uma das variáveis manipuláveis mais frequentemente empregada no controle de reatores químicos

- **Fatores que Influenciam a Posição do "Hot-Spot"** - A posição do "hot-spot" é de grande interesse no controle do reator. Foi verificada a forte influência da densidade aparente do leito, da pressão, da relação ar-etanol, da vazão de gás reagente, e da temperatura de alimentação.

Observa-se que via de regra, quanto mais o "hot-spot" se aproxima da entrada do reator, maior é a temperatura máxima, e vice-versa. A figura V-19 parece sugerir esta tendência geral. Uma exceção é o caso 9, aumento de vazão de gás, onde a temperatura máxima aumenta levemente quando o "hot-spot" avança na direção da saída do tubo. como visto, isto se deve à baixa vazão de refrigerante. A conversão e a posição do "hot-spot" tem uma relação ao menos qualitativa: sempre que o "hot-spot" se desloca para a entrada do reator a conversão aumenta, e vice-versa. Pode-se inferir que neste caso de reação única, o comportamento exponencial da velocidade de reação com a temperatura e o comprimento relativamente grande do reator resultam numa situação em que há forte ligação entre a conversão e a temperatura máxima.

- **Influência da Consideração da Queda de Pressão no Cálculo do Reator** - Não levar em conta a queda de pressão no projeto do reator acarretaria em superestimar a conversão, a produção, e a subestimar a temperatura máxima do "hot-spot". Todos os erros cometidos iriam assim contra a segurança do projetista do reator. No entanto, é comum na literatura desprezar as variações de momento, ou só considerá-las após a concepção do equipamento sem levar em conta as suas interações com a transferência de massa e energia.

A queda de pressão promove o aumento da velocidade do gás no reator, diminuindo seu tempo de residência. Assim, havendo queda de pressão ao longo do reator, a posição do "hot-spot" avança na direção da saída do reator (vide caso 5, tab.V-4b, e vide Fig. V-20).

- **Propriedades Físicas Constantes** - Neste estudo procurou-se avaliar o efeito da variação das propriedades físicas ao longo do reator. Para tanto, levaram-se em conta todas as variações destas propriedades (viscosidade, condutividade térmica, massa específica, calor específico, entalpia de reação) ao longo do reator, em todos os cálculos, salvo nos casos 11 e 12. Nestes dois últimos fixamos os valores das propriedades físicas.

FIG.V-19

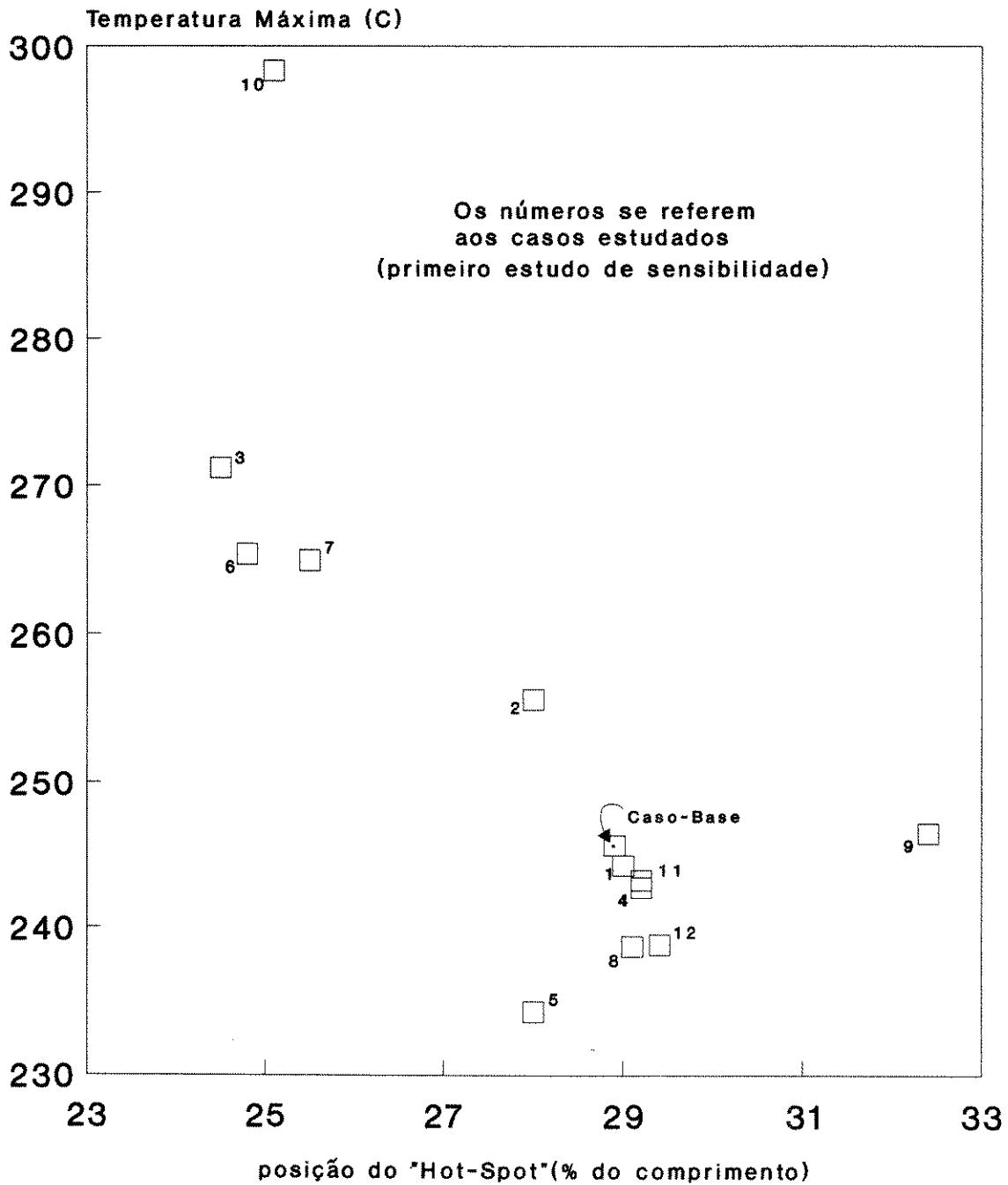


Fig. V-19 - Tmax vs. Posição "Hot-Spot"
Primeiro Estudo de Sensibilidade

Fig. V-20

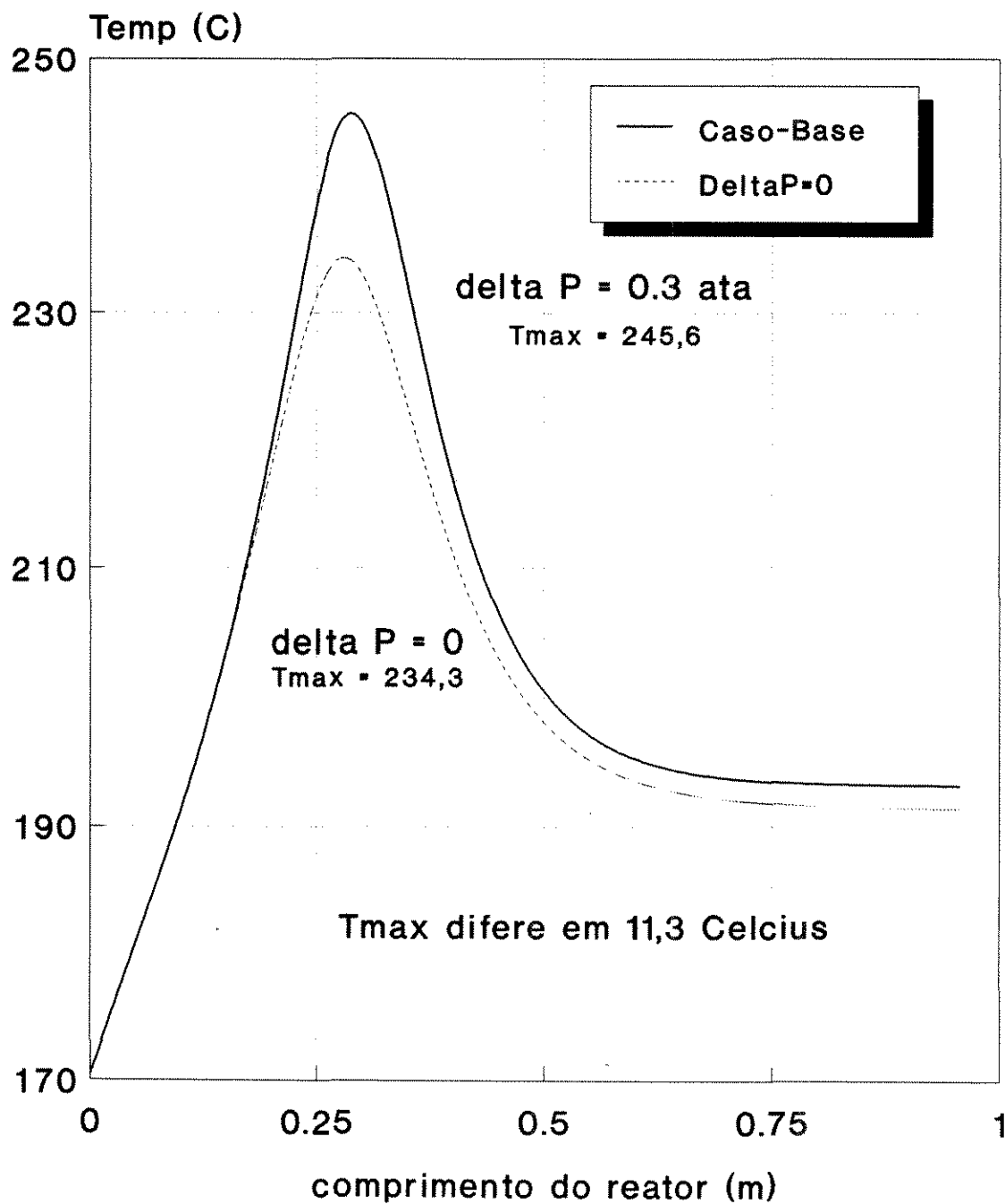


Fig. V-20 - Influência da Queda de Pressão no Perfil Axial de Temperatura - Primeiro Estudo

Para o caso 11 tem-se os seguintes valores das propriedades:

Grandeza	Valor	Unidade
C_{pR}	0.481	kcal/(kg·K)
ρ_R	929	kg/m ³
λ_R	0.104	kcal/(hmK)
μ_R	1.685	kg/(h·m)
μ_g	0.0872	kg/(h·m)
C_{pmg}	7.50	kcal/(kmolK)
λ_g	0.03075	kcal/(hmK)
λ_{er}	0.534	kcal/(hmK)
DHR	-40767	kcal/kmol

A maioria destes valores foi obtida das médias aritméticas entre entrada e saída do reator no caso base. Com os valores acima impostos, resultaram constantes todos os coeficientes de transferência de calor ($\alpha_{we}, \alpha_{wi}, U$). O valor da massa específica do gás continuou variando com a composição, pressão e temperatura. A difusividade efetiva radial permaneceu variando com a densidade do gás.

Os valores impostos das propriedades acima conduziram a pequenas variações na performance do reator em relação ao caso-base. Isto sugere que um procedimento judicioso de estimativa das propriedades físicas médias pode levar a economias de tempo de cálculo sem penalizar demais os resultados. Tal procedimento de estimativa deveria avaliar temperatura e composição na saída do reator, calculando "a priori" um balanço térmico aproximado baseado na conversão esperada, e em seguida estimar as propriedades às condições de entrada e saída, para então calcular estas médias. Não se evitaria assim um procedimento rigoroso de avaliação de propriedades físicas de mistura, muito menos o uso de boas fontes de propriedades físicas de substâncias puras. Conclui-se porém que no caso de se dispor de recursos de cálculo de boa performance pouco se ganharia procedendo desta forma. Desaconselha-se neste caso a implementação de tal procedimento de estimativa e médias.

No caso 12 são fixados os valores das seguintes propriedades:

Grandeza	Valor	Unidade
C_{pR}	0.473	kcal/(kg·K)
ρ_R	938	kg/m ³
λ_R	0.105	kcal/(hmK)
μ_R	1.830	kg/(h·m)
μ_g	0.0862	kg/(h·m)
C_{pmg}	7.533	kcal/(kmolK)
λ_g	0.03030	kcal/(hmK)
λ_{er}	0.528	kcal/(hmK)
DHR	-40767	kcal/kmol

Os valores acima correspondem aos valores de entrada no reator, no caso-base. O objetivo deste cálculo foi avaliar os erros cometidos se um procedimento ainda mais simples de avaliação das propriedades fixas fosse adotado. Da comparação do caso 11 com o caso 12 observamos que este último tem desvios da ordem de duas vezes maiores. Na temperatura do "hot-spot" se observa neste caso 12 um desvio de quase 7°C (fig.V-21), desvio que vai contra a segurança, e que poderia ser decisivo quanto à vida do catalisador ou mesmo quanto à conversão.

Observou-se que os desvios seriam mais brandos numa operação do reator com menor teor em etanol na alimentação. É claro que quanto menores forem as variações de temperatura e composição ao longo do reator, tanto mais precisos serão os cálculos baseados em valores médios judiciosos das propriedades físicas. Observa-se porém que pequenas alterações dos valores das propriedades físicas produziram efeitos sensíveis no desempenho predito do reator, o que obriga o uso de bons valores, qualquer que seja o caso.

O caso-base deste estudo é um caso distante da operação ótima, do ponto de vista da produção por unidade de massa de catalisador, como ficou claro anteriormente. Por isso alerta-se para o fato de que os desvios obtidos nos casos 11 e 12 podem ser bem maiores em condições nas quais este reator esteja sendo otimizado, quando se estará mais próximo dos limites de sensibilidade.

- **Conclusões ao Primeiro Estudo de Sensibilidade** - Dentre todos os parâmetros cuja sensibilidade foi avaliada destaca-se a **relação ar-etanol R_0** . A redução de 10% em R_0 produziu 21,5% de aumento da temperatura de pico, 16,6% de aumento da produção, 5,5% de aumento da conversão, e um deslocamento do "hot-spot" de 13% para montante.

Seguramente, a relação ar-etanol é o parâmetro que requer maior controle na operação do reator, excluída a temperatura de alimentação. Em outras palavras, operações seguras e uniformidade do produto (qualidade) só serão conseguidas com garantias de constância de composição de alimentação. Numa unidade real seria importante obter um "bom regime permanente" à montante do reator, ou seja, manter o mais constante possível esta composição de alimentação do reator. A consequências últimas de não conseguí-lo incidiriam certamente nas vendas de um produto de qualidade variável.

O acréscimo de aproximadamente 1% na **temperatura de alimentação T_0** produziu elevação de 7,9% na temperatura máxima. Em uma operação com menor relação ar-etanol (portanto mais próxima das condições de "runaway") este efeito poderia ser ainda maior.

FIG. V-21

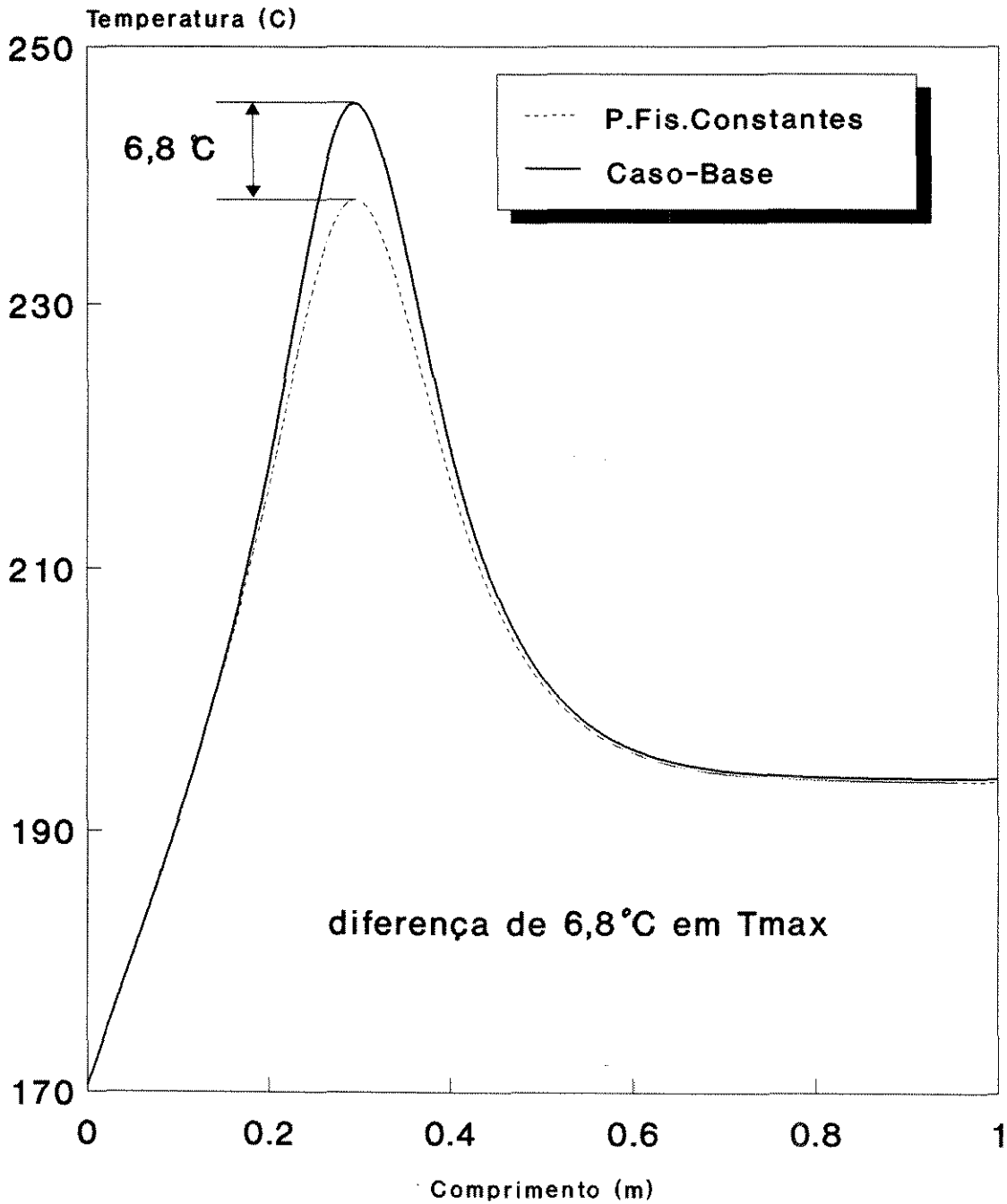


FIG. V-21 - Efeito das propriedades físicas constantes
Primeiro estudo de sensibilidade

Note-se que a **porosidade do leito** tem papel importante no cálculo da condutividade efetiva radial, que por sua vez é fundamental na determinação do coeficiente global de transferência de calor. (vide caso 2, tab.V-4a). A influência da porosidade do leito é bem superior à influência do diâmetro ou da condutividade térmica da partícula (vide casos 1,2, e 4).

A respeito da **queda de pressão** conclue-se que, posto que seu cálculo não consome grande esforço computacional ou de análise, é recomendável levá-la em conta. Velocidades superficiais da ordem do metro por segundo produzem quedas de pressão em 3 metros de tubo da ordem de uma atmosfera !

Quanto ao cálculo simplificado usando **propriedades físicas constantes** ao longo do reator, pode-se concluir que hoje, com as máquinas de que se dispõe, e dada a simplicidade da avaliação das propriedades de mistura, a discussão sobre a conveniência de tal simplificação é estéril. Conveniente é, isto sim, inserir nas equações diferenciais os valores mais confiáveis dos parâmetros, ponto a ponto. O efeito de variações destes parâmetros na performance de um reator está longe de ser intuitivo. Certamente o efeito da inserção do cálculo ponto a ponto destes parâmetros é pequeno no tempo de análise do reator, assegurados os recursos computacionais disponíveis atualmente.

V-5-2-2 Segundo Estudo de Sensibilidade

Procedeu-se à alteração de um parâmetro isolado, ao ajuste da temperatura de alimentação que colocasse a temperatura máxima de volta ao valor do caso-base e ao registro dos resultados. Em relação ao primeiro estudo de sensibilidade a diferença é que foi relaxada a temperatura de entrada para fixar em contrapartida a temperatura máxima no "hot-spot". Aqui se está levando em conta a limitação de temperatura ditada pela cinética da reação.

Selecionou-se um conjunto de parâmetros de operação e de projeto, promovendo em um a um alterações de magnitude relativa idêntica, visando obter uma tabulação da influência destas alterações nos resultados do reator (conversão, produção, temperatura de alimentação, e posição do "hot-spot"). A temperatura máxima permaneceu constante.

A equação da taxa que está sendo usada para simular o reator só é válida para temperaturas abaixo de aproximadamente 245°C. Nestes cálculos fixamos a temperatura máxima em 245,6°C, e assim todos os casos calculados tem a mesma temperatura máxima no "hot-spot" do caso-base. O caso-base aqui considerado é o mesmo do primeiro estudo de sensibilidade. A geometria do reator foi mantida constante. Como nos casos anteriores todosos cálculos foram feitos com a temperatura de entrada do gás reagente idêntica à temperatura de entrada do fluido refrigerante.

O presente estudo se presta a uma análise particular dos efeitos dos diversos parâmetros, podendo apontar eixos de investigação para uma otimização do equipamento. Fica bastante claro neste estudo que a temperatura de entrada não é uma boa variável manipulável para o controle da temperatura máxima, já que os efeitos de perturbações na temperatura de alimentação se amplificam várias vezes na temperatura máxima, e a razão da amplificação varia com os demais parâmetros de operação.

Tabela V-5 a

Variações Absolutas	Caso	1	2	3	4	
	Inputs	λ_p	ϵ	ρ_B	Dp	
	Mudados para	7.7	0.44	2545	0.0018	
	Caso-Base	7	0.4	2314	0.0020	
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379	0.9386	0.9417	0.9410	0.9308	
	0.0914	0.0914	0.0918	0.0834	0.0907	
TMAX POSICAO HOT SPOT (%)	245.6	245.6	245.6	245.6	245.6	
	28.9	28.7	29.8	29.1	28.7	
ENTRADA REATOR: U	70.4	70.7	67.9	70.1	72.4	
	λ_{er}	0.528	0.535	0.469	0.526	0.519
	α_{wi}	142.6	142.7	142.5	142.2	152.5
	α_{we}	298.0	298	297	295	298
queda de pressão	0.2978	0.2990	0.1922	0.2970	0.3569	
T_o	170.500	170.63	169.65	168.34	170.78	

Variações Percentuais	Caso	1	2	3	4	
	Inputs	λ_p	ϵ	ρ_B	Dp	
	Alterados de	10%	10%	10%	-10%	
	Caso-Base	7	0.4	2314	0.002	
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379	0.07%	0.41%	0.33%	-0.76%	
	0.0914		0.44%	-8.75%	-0.77%	
TMAX POSICAO HOT SPOT (%)	245.6					
	28.9	-0.69%	3.11%	0.7%	-0.7%	
ENTRADA REATOR: U	70.4	-0.4%	-3.6%	-0.4%	2.8%	
	λ_{er}	0.528	1.3%	-11.2%	-0.4%	-1.7%
	α_{wi}	142.6	0.1%	-0.1%	-0.3%	6.9%
	α_{we}	298		-0.3%	-1.0%	
queda de pressão	0.3	0.4%	-35.5%	-0.3%	19.8%	
T_o	170.5	0.08%	-0.50%	-1.27%	0.16%	

Tabela V-5 a - Segundo estudo de Sensibilidade, casos 1 a 4

Tabela V-5 b

Variações Absolutas	Caso	5	6	8
	Inputs	DeltaP	Po	mR
	Mudados para	0	1.1	5.39
	Caso-Base	0.3	1.0	4.9
CONVERSAO kg/h (acet)/kg (cata)	0.9379 0.0914	0.9599 0.0936	0.9419 0.0918	0.9328 0.0909
TMAX	245.6	245.6	245.6	245.6
POSICAO HOT SPOT (%)	28.9	26.2	28.0	27.9
ENTRADA REATOR: U	70.4	70.5	70.2	71.6
λ_{er}	0.528	0.528	0.526	0.528
α_{wi}	142.6	142.9	142.3	142.8
α_{we}	298.0	299	296	322
queda de pressão	0.2978		0.2610	0.2982
T_o	170.500	171.66	168.82	171.15

Variações Percentuais	Caso	5	6	8
	Inputs	DeltaP	Po	mR
	Alterados de	-100%	10%	10%
	Caso-Base	0.3	1	4.9
CONVERSAO kg/h (acet)/kg (cata)	0.9379 0.0914	2.35% 2.41%	0.43% 0.44%	-0.54% -0.55%
TMAX	245.6			
POSICAO HOT SPOT (%)	28.9	-9.34%	-3.1%	-3.46%
ENTRADA REATOR: U	70.4	0.1%	-0.3%	1.7%
λ_{er}	0.528		-0.4%	
α_{wi}	142.6	0.2%	-0.2%	0.1%
α_{we}	298	0.3%	-0.7%	8.1%
queda de pressão	0.3	-100.0%	-12.4%	0.1%
T_o	170.5	0.68%	-0.98%	0.38%

Tabela V-5 b - Segundo estudo de Sensibilidade, casos 5 a 8

Tabela V-5 c

Variações Absolutas	Caso	9	10	11	12
	Inputs	G _M	Ro	Propr	Propr
	Mudados para	4950	25.965	(médias) const	(entr) const
	Caso-Base	4500	28.85	variav	variav
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379 0.0914	0.9278 0.0994	0.9161 0.0985	0.9368 0.0913	0.9382 0.0914
TMAX POSICAO HOT SPOT (%)	245.6 28.9	245.6 32.6	245.6 34.5	245.6 28.9	245.6 28.5
ENTRADA REATOR: U	70.4	72.5	70.0	69.0	70.4
λ _{er}	0.528	0.548	0.526	0.534	0.528
α _{wi}	142.6	148.1	142.0	144.1	142.6
α _{we}	298.0	298	294	262	297
queda de pressão	0.2978	0.3668	0.2966	0.2959	0.2948
T _o	170.500	170.42	167.08	170.69	171.04

Variações Percentuais	Caso	9	10	11	12
	Inputs	G _M	Ro	Propr	Propr
	Alterados de	10%	-10%	(medias) const	(entrada) const
	Caso-Base	4500	28.85	variav	variav
CONVERSAO kg/h(acet)/kg(cata)	0.9379 0.0914	-1.08% 8.75%	-2.32% 7.77%	-0.12% -0.11%	0.03%
TMAX POSICAO HOT SPOT (%)	245.6 28.9	12.8%	19.4%		-1.38%
ENTRADA REATOR: U	70.4	3.0%	-0.6%	-2.0%	
λ _{er}	0.528	3.8%	-0.4%	1.1%	
α _{wi}	142.6	3.9%	-0.4%	1.1%	
α _{we}	298		-1.3%	-12.1%	
queda de pressão	0.3	23.2%	-0.4%	-0.6%	-1.0%
T _o	170.5	-0.05%	-2.01%	0.11%	0.32%

Tabela V-5 c - Segundo estudo de Sensibilidade, casos 9 a 12

- **Fatores que Influenciam a Conversão** - A menor influência na conversão se deu pelo acréscimo de 10% na condutividade térmica das partículas. A resposta foi um aumento desprezível de 0,07% na conversão (vide caso 1, tab.V-5a). A maior alteração na conversão foi obtida no caso em que não se calculou a queda de pressão. Houve aumento de 2,35% na conversão. A posição do "hot-spot" recuou de 9,3% enquanto a temperatura de entrada subia de apenas 0,68% (vide caso 5, tab.V-5b). Outro parâmetro que alterou bastante a conversão foi a relação ar-etanol. A diminuição desta produziu diminuição de 2,3% na conversão. Foi preciso diminuir a temperatura de entrada de 2%(3,5°C), a maior alteração exigida em T_0 neste estudo. Conseqüentemente o pico de temperatura avançou de 19,4% (vide caso 10, tab.V-5c).

O caso 8 é interessante por mostrar que um aumento da vazão de refrigerante causou diminuição na conversão, mantida T_{max} constante. O aumento da vazão acarretou menor temperatura do refrigerante (e do gás reagente) nas regiões à jusante do pico de temperatura. Com isso, a fase de "acabamento" da reação (reação após pico) se dá a temperaturas menores do gás. Este caso sugere que o uso de substâncias refrigerantes de baixo calor específico poderia ser benéfico para a conversão. Vale lembrar que uma baixa viscosidade também é desejável na medida em que melhora as condições de transferência de calor. Das duas observações acima pode-se inferir que seria possível refrigerar o reator com um gás, desde que não se perdesse na transferência de calor o que se ganha com a redução do calor específico do gás. Concluindo, este gás poderia ser o próprio reagente sendo pré-aquecido refrigerando o reator por intermédio de um tubo aletado. Não se pode deixar de observar que esta solução diminui a flexibilidade do sistema, podendo mesmo comprometer a estabilidade do reator. Deixa-se esta possibilidade em aberto neste estudo.

O aumento da vazão de gás (caso 9, tab.V-5c) penalizou em apenas 1% a conversão. Porém, a produção por unidade de massa de catalisador aumentou muito (8,8%). Este caso sugere o emprego de um reator um pouco mais longo, com menor vazão de refrigerante, e menor temperatura de alimentação, como forma de recuperar a conversão e maximizar a produção. O limite parece ser a queda de pressão.

A conversão no caso base era alta (93,8%). Esta conversão varia pouco com as variações de 10% dos parâmetros estudados quando se fixa a temperatura máxima, no "hot-spot". O comportamento exponencial da velocidade de reação com a temperatura leva a uma estreita relação entre conversão e temperatura máxima, fixada a relação ar-etanol. A maior alteração da conversão foi de 2,4% neste estudo, e ocorreu quando se desprezou a queda de pressão no reator.

A figura V-23 sugere que a conversão aumenta quando a posição do hot-spot recua.

- **Fatores que Influenciam a Produção** - A produção específica de acetaldeído (em kg/h por kg de catalisador) é um índice interessante do rumo para otimizar o volume do reator. Em quase todos os casos estudados a produção acompanhou de perto a conversão : os casos 1,2,4 a 8, 11 e 12 tem variações de conversão e produção de mesma magnitude e mesmo sentido. Sendo esta reação de oxidação uma reação simples, este comportamento não é surpreendente. Porém nos casos 3, 9 e 10 o mesmo não se verifica. Os casos 9 e 10 (respectivamente, acréscimo de vazão total, e acréscimo de vazão de etanol) mostram um relativamente grande aumento de produção.

O caso 10 (redução de $R_0 \Rightarrow$ aumento do teor de etanol no gás) mostra quanto o reator é sensível à relação ar-etanol. A produção por unidade de massa de catalisador subiu 7,8%, porém a conversão caiu 2,3%.

O caso 9 (aumento da vazão de reagente) apresenta grande aumento da produção e pequena redução da conversão, exatamente o que ocorre no primeiro estudo de sensibilidade. A temperatura de entrada foi muito pouco modificada. Este caso, assim como o caso 10, aponta para caminhos de otimização do reator.

No caso 3, o efeito do aumento da densidade do leito é o de aumentar a produção absoluta e a conversão, porém a produção relativa à massa de catalisador disponível diminui muito (8.8%).

- **Fatores que Influenciam a Posição do "Hot-Spot"** - Como já foi mencionado, a posição do "hot-spot" é de grande interesse no controle do reator. Verificou-se uma forte influência da relação ar-etanol, da vazão de gás reagente, e da queda de pressão (casos 10, 9, e 5, respectivamente) na posição do "hot-spot".

A redução de 10% da relação ar-etanol exigiu uma redução da temperatura de entrada de 2% (a maior variação de T_0 deste estudo) para que se mantivesse a temperatura máxima em 245,6°C. O pico de temperatura avançou dos 28,9% para 34,5%, a maior alteração de sua posição neste estudo. No primeiro estudo de sensibilidade o pico recuou com a diminuição de R_0 . A correção da temperatura o levou para jusante da posição do caso-base. A consequência de tudo foi uma redução de conversão (vide caso 10, tab.V-5c).

Observa-se que, via de regra, a variação da posição do "hot-spot" tem sinal contrário ao da variação da temperatura de entrada. Assim, o "hot-spot" caminha para a montante com os aumentos de temperatura de entrada, e para a jusante com as reduções de temperatura de entrada. A figura V-22 sugere que este seja o caso geral. A figura V-23 mostra um comportamento similar entre a conversão e a posição do pico.

O aumento de 10% da vazão de alimentação produz avanço da posição do pico de quase 4 cm. Foi a segunda maior influência sofrida pela posição do pico neste estudo. Deve-se registrar a influência da queda de pressão na posição do "hot-spot". Se a queda de pressão não fosse considerada, além de cometer erros na estimativa da conversão, estaria sendo prevista uma posição do "hot-spot" com 9% de erro. (no reator de 1m, erro de 2,7 cm).

- **Influência sobre a Temperatura de Alimentação** - Apesar de ter sido imposta uma situação distante do "runaway" alimentando o reator com alta relação ar-etanol ($R_0 = 28.85$ molar) deve-se chamar a atenção para a sensibilidade à temperatura de entrada. Em todos os casos de 1 a 10 algum parâmetro variou de 10%. Em nenhum destes casos a temperatura de entrada foi ajustada em mais do que 2% para manter a temperatura do pico em 245,6°C. Conclui-se que a temperatura de alimentação não seria uma boa variável a ser manipulada para controlar a temperatura de pico. Qualquer sistema de controle deveria neste caso procurar manter esta temperatura em um valor fixo, manipulando por exemplo a vazão de gás alimentada para controlar a temperatura máxima.

No caso 9, o aumento da vazão de gás leva a temperatura de entrada a diminuir levemente enquanto que o "hot-spot" avança na direção da saída do tubo. Esta diminuição de temperatura de alimentação surpreende: seria de se esperar que fosse necessário aumentar T_0 para manter T_{max} quando se aumenta a vazão de gás. Da mesma forma que anteriormente isto se deve à baixa vazão de refrigerante. Com isso houve uma maior elevação da sua temperatura já que mais calor foi liberado pela reação quando se alimentou mais gás.

- **Influência do Cálculo da Queda de Pressão no Reator** - Como no primeiro estudo de sensibilidade discutido anteriormente os erros cometidos pela não consideração da queda de pressão simultaneamente com os balanços de massa e energia iriam contra a segurança do projetista do reator. A queda de pressão promove o aumento da velocidade do gás no reator, diminuindo seu tempo de residência. Assim, não havendo queda de pressão ao longo do reator, a posição do "hot-spot" recua na direção da entrada do reator e a conversão aumenta (vide caso 5).

- **Influência da Pressão de Entrada P_0** - O aumento de 10% em P_0 foi benéfico: aumentou-se a conversão, reduziu-se a queda de pressão. O "hot-spot" caminhou para a entrada do reator. A temperatura de alimentação foi reduzida para reverter o acréscimo da temperatura máxima. Parece delinear-se aqui um caminho para ser explorado numa otimização. Para se procurar otimizar o reator neste sentido será necessário no entanto completar a experimentação da cinética da reação para verificar como se comporta a reação química com o aumento de pressão.

- **Propriedades Físicas Constantes** - O procedimento foi idêntico ao do primeiro estudo de sensibilidade. Levaram-se em conta todas as variações destas propriedades (viscosidade, condutividade térmica, massa específica, calor específico, entalpia de reação) ao longo do reator, em todos os cálculos, salvo nos casos 11 e 12. Nestes dois últimos os valores das propriedades físicas foram mantidos constantes.

No caso 11 fixaram-se os valores das seguintes propriedades:

Grandeza	Valor	Unidade
C_{pR}	0.481	kcal/(kg·K)
ρ_R	929	kg/m ³
λ_R	0.104	kcal/(hmK)
μ_R	1.685	kg/(h·m)
μ_g	0.0872	kg/(h·m)
C_{pmg}	7.50	kcal/(kmolK)
λ_g	0.03075	kcal/(hmK)
λ_{er}	0.534	kcal/(hmK)
DHR	-40767	kcal/kmol

A maioria destes valores foi obtida, como no primeiro estudo de sensibilidade, das médias aritméticas entre entrada e saída do reator no caso-base. Com os valores acima impostos, resultaram constantes todos os coeficientes de transferência de calor ($\alpha_{we}, \alpha_{wi}, U$). O valor da massa específica do gás continuou variando com a composição, pressão e temperatura. A difusividade efetiva radial permaneceu variando com a densidade do gás. Os valores impostos das propriedades acima conduziram a pequenas variações na performance do reator, mesmo em relação ao primeiro

estudo de sensibilidade. Isto sugere que um procedimento judicioso de estimativa das propriedades físicas pode levar a economias de tempo de cálculo sem penalizar demais os resultados. Aqui, o segundo estudo de sensibilidade reforçou as conclusões do primeiro. Tal procedimento de estimativa deveria avaliar temperatura e composição na saída do reator, calculando um balanço térmico aproximado baseado na conversão esperada, e estimar as propriedades às condições de entrada e saída, para então calcular estas médias. Não se evitaria assim um procedimento rigoroso de avaliação de propriedades físicas de mistura. No caso de se dispor de recursos de cálculo de boa performance pouco se ganharia procedendo desta forma. Desaconselha-se neste caso a implementação de tal procedimento de estimativa e médias.

No caso 12 fixaram-se os valores das seguintes propriedades:

Grandeza	Valor	Unidade
C_{PR}	0.473	kcal/(kg·K)
ρ_R	938	kg/m ³
λ_R	0.105	kcal/(hmK)
μ_R	1.830	kg/(h·m)
μ_g	0.0862	kg/(h·m)
C_{Pmg}	7.533	kcal/(kmolK)
λ_g	0.03030	kcal/(hmK)
λ_{er}	0.528	kcal/(hmK)
DHR	-40767	kcal/kmol

Os valores acima correspondem aos valores de entrada no reator, no caso-base. O objetivo deste cálculo foi, como no primeiro estudo de sensibilidade, avaliar os erros cometidos se um procedimento ainda mais simples de avaliação das propriedades médias fosse adotado.

Da comparação do caso 11 com o caso 12 observa-se que este último tem desvios menores, salvo para a posição do "hot-spot", que sofre neste caso 12 um leve desvio de 1,4% para a montante. Este resultado é tão surpreendente quanto particular (não generalisável).

Notou-se que os desvios seriam ainda mais brandos numa operação do reator com ainda menor teor em etanol na alimentação. É evidente que quanto menores forem as variações de temperatura e composição ao longo do reator, tanto mais precisos serão os cálculos baseados em valores médios judiciosos das propriedades físicas. Ressaltamos que não estamos estudando os efeitos dos erros de estimativa das propriedades físicas, mas somente as consequências de considerá-las constantes.

O caso base deste estudo é um caso distante da operação ótima, do ponto de vista da produção específica de etanol, como já foi dito. Por isso deve-se estar atento para o fato de que os desvios obtidos nos casos 11 e 12 podem ser bem maiores em condições nas quais este reator esteja sendo otimizado.

FIG. V-22

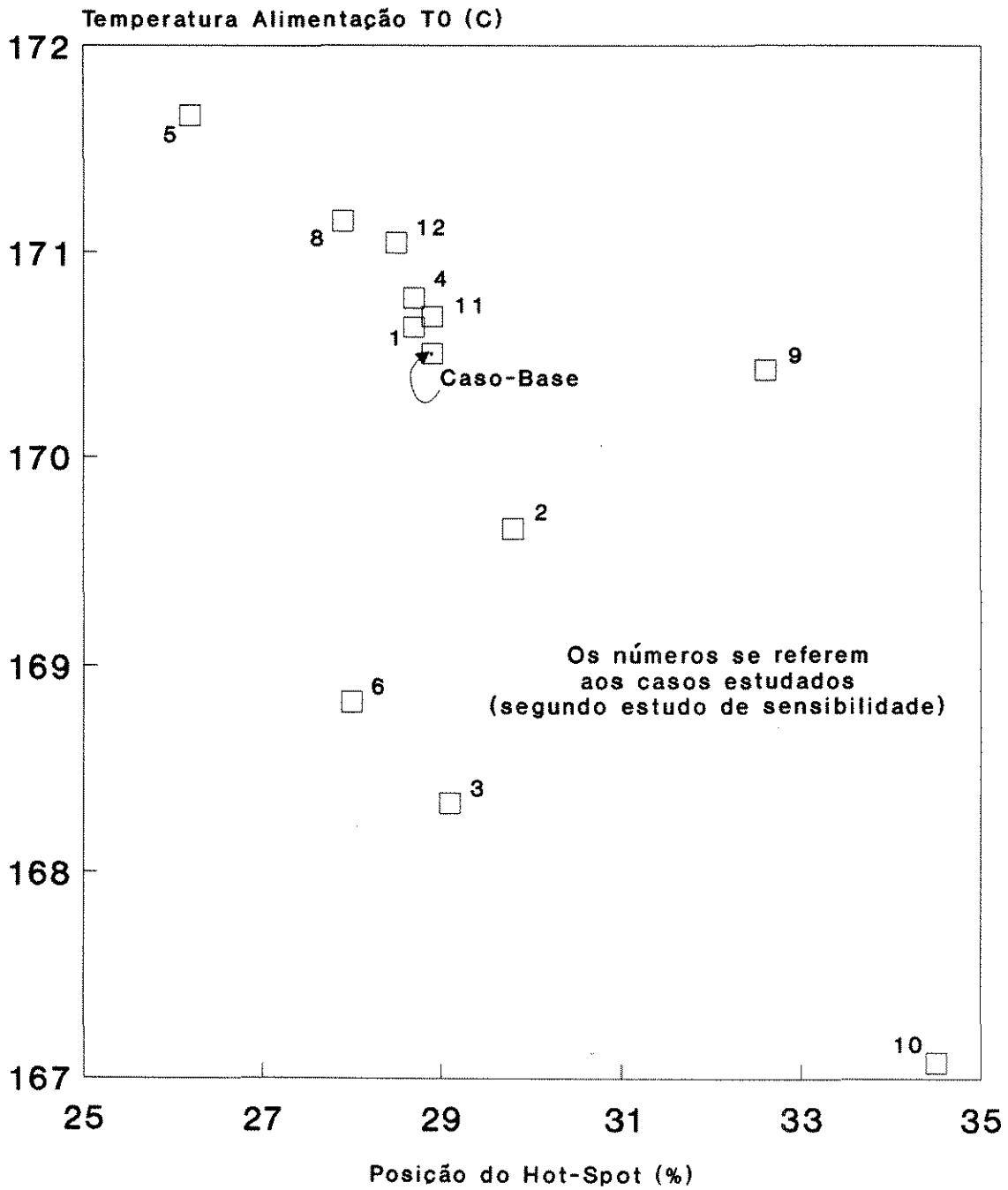


Fig. V-22 - Temperatura de Alimentação vs. posição Hot-Spot
Segundo Estudo de Sensibilidade

FIG. V-23

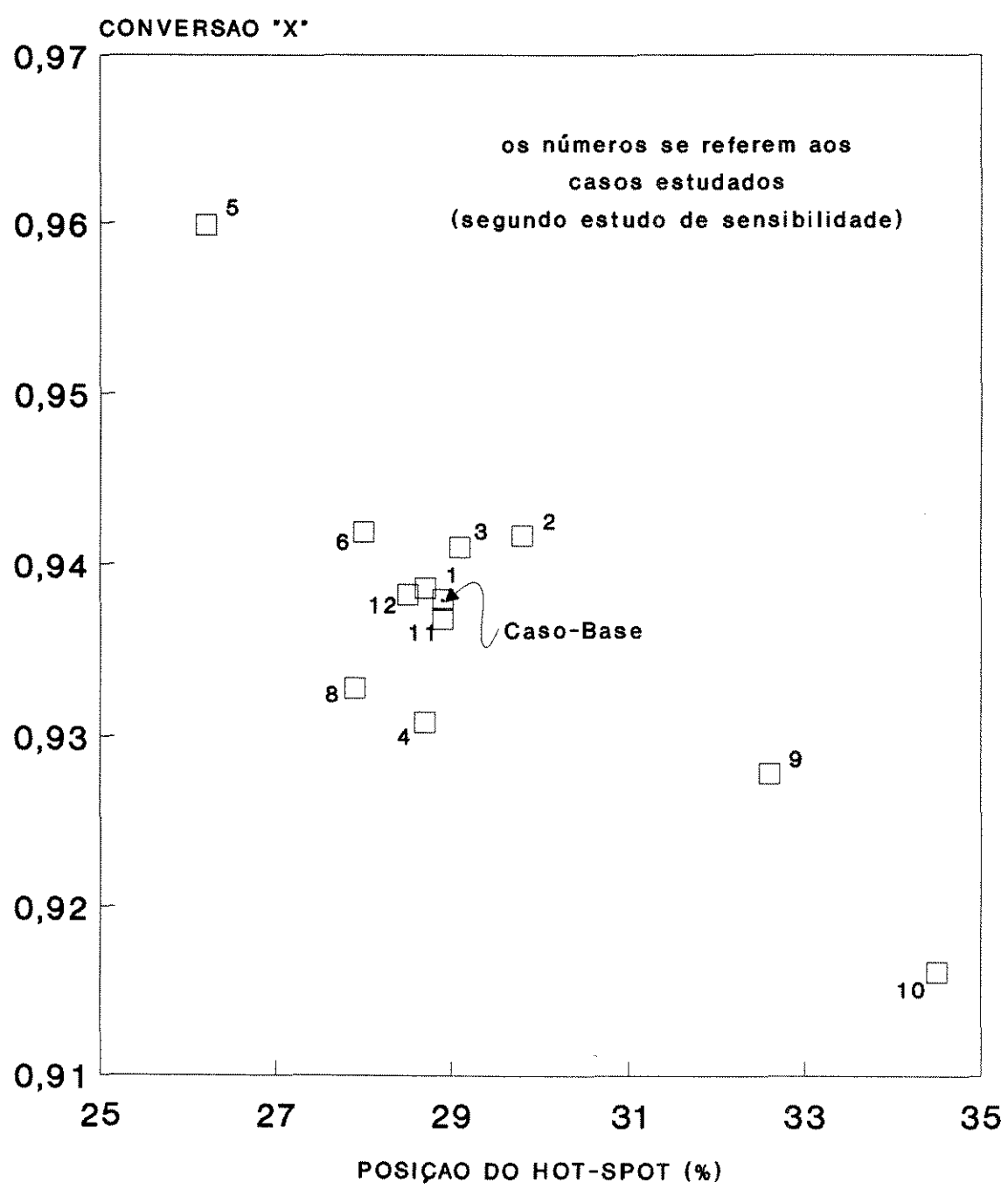


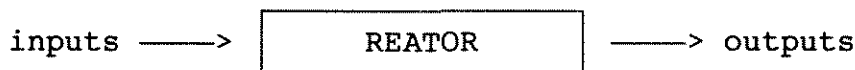
FIG. V-23 - Conversão vs. Posição do Hot-Spot Segundo Estudo de Sensibilidade

- **Conclusões ao Segundo Estudo de Sensibilidade** - Dentre todos os parâmetros cuja sensibilidade foi avaliada destaca-se a **relação ar-etanol**. A redução de 10% em R_O produziu redução da temperatura de alimentação em 2%, 7,77% de aumento da produção, 2,3% de diminuição da conversão, e um deslocamento do "hot-spot" de 19,4% para jusante. São variações bastante diferentes daquelas do primeiro estudo de sensibilidade. Seguramente, a relação ar-etanol é o parâmetro que requer maior controle na operação do reator, excluída a temperatura de alimentação.

Note-se que a **porosidade do leito** tem papel importante no cálculo da condutividade efetiva radial, que por sua vez é fundamental na determinação do coeficiente global de transferência de calor (vide caso 2, tab.V-5a). Quando se altera a porosidade do leito, variam substancialmente a queda de pressão, a condutividade térmica efetiva, o coeficiente global de transferência de calor, e a posição do pico de temperatura. Conclui-se que o cálculo do reator requer grande cuidado na determinação da porosidade do leito. Os resultados são, no entanto, pouco sensíveis às variações da **condutividade térmica das partículas**.

V-5-3 Análise Inicial de Ganhos Relativos Estáticos

A partir dos resultados do segundo estudo de sensibilidade é possível desenvolver um procedimento pelo qual os outputs desejados pelo usuário do programa PSEUDO.FOR (Domingues, 1991e) resultam de uma simulação com inputs determinados por simples inversão matricial. Este tipo de informação é muito importante para a aplicação de estruturas SISO ("single input -single output") em sistemas multivariáveis. Seja o reator reduzido ao sistema abaixo:



Sejam os inputs:

- P_O = pressão do gás à entrada do reator
- m_R = vazão mássica de refrigerante
- G_M = velocidade mássica de gás reagente
- R_O = relação ar-etanol na alimentação do reator

Sejam os outputs:

- X = conversão
- Y = produção por unidade de massa de catalisador
- T_O = temperatura de alimentação de gás e refrigerante
- Z_p = coordenada z (percentual) do pico de temperatura

No segundo estudo de sensibilidade relaxou-se T_O de sua condição de input para transformá-lo em output, já que a temperatura máxima era fixada num valor de 245,6°C e T_O era ajustado para satisfazer a esta condição. Escolheu-se o segundo estudo de sensibilidade por ser ele mais próximo de um caso real, onde se estaria operando o reator sempre em condições extremas, ou seja, em condições nas quais em algum ponto do reator a temperatura já fosse a máxima admissível.

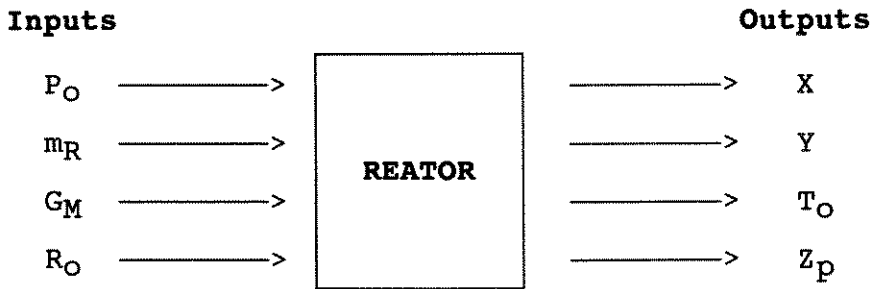
A matriz dos ganhos relativos foi assim construída a partir dos valores numéricos das variações dos outputs de interesse. Estas variações dos outputs foram obtidas pela alteração de apenas um input por vez, como foi visto.

A seguir é apresentada a construção da matriz de ganhos e de sua inversa, e propõe-se quatro exemplos ilustrativos do emprego que se pode fazer delas. Estes exemplos mostram também que o caminho formal da matriz dos ganhos relativos para obter os inputs que levem a um resultado desejado pode ser eficaz mesmo no caso de um reator, processo altamente não linear. Será possível verificar nos exemplos que para pequena magnitude de variação dos outputs desejados os resultados podem ser muito bons.

- **O Método da Matriz dos Ganhos Relativos** - Este método se baseia em duas hipóteses básicas:

- 1 - A resposta a um input sobre o vetor de outputs é linear com este input (mais do que isso, ela é proporcional a ele)
- 2 - A resposta a um conjunto de inputs sobre o vetor de outputs é a soma das respostas individuais (superposição simples de efeitos)

Estas hipóteses são obviamente difíceis de verificar no comportamento de um reator químico. Porém pode-se esperar que num intervalo limitado de variação dos inputs (como deve ocorrer em processos sob controle) as duas hipóteses levem a uma boa aproximação. Não se trata portanto de julgar se o método é ou não adequado para reatores, mas sim de determinar em que limites ou por quais artifícios o método pode permitir obter algum resultado aproveitável.



Serão fixados como valores iniciais das variáveis (inputs e outputs) aqueles do caso-base apresentado neste mesmo capítulo:

Inputs (Caso-Base)		Outputs (Caso-Base)	
P_O	1 ata	X	0,9379
m_R	4,9 kg/h	Y	0,0914 kg _{acet.} /kg _{catál.}
G_M	4500 kg/(h·m ²)	T_O	170,5 °C
R_O	28,85	Z_P	28,9 %

Impondo-se separadamente acréscimos para os inputs foram registrados os ganhos absolutos e relativos que ocorrem em cada caso nos outputs. Assim tem-se:

Acréscimo	Ganho Absoluto	Ganho Relativo
DP_O	D_1X D_1Y D_1T_O D_1Z_P	D_1X / DP_O D_1Y / DP_O D_1T_O / DP_O D_1Z_P / DP_O
Dm_R	D_2X D_2Y D_2T_O D_2Z_P	D_2X / Dm_R D_2Y / Dm_R D_2T_O / Dm_R D_2Z_P / Dm_R
DGM	D_3X D_3Y D_3T_O D_3Z_P	D_3X / DGM D_3Y / DGM D_3T_O / DGM D_3Z_P / DGM
DR_O	D_4X D_4Y D_4T_O D_4Z_P	D_4X / DR_O D_4Y / DR_O D_4T_O / DR_O D_4Z_P / DR_O

As duas primeiras colunas da tabela acima já foram determinadas no segundo estudo de sensibilidade. Tomando aqueles valores obtém-se então a matriz de ganhos estáticos referente ao Caso-Base:

$$GR = \begin{bmatrix} D_1X/DP_O & D_2X/Dm_R & D_3X/DGM & D_4X/DR_O \\ D_1Y/DP_O & D_2Y/Dm_R & D_3Y/DGM & D_4Y/DR_O \\ D_1T_O/DP_O & D_2T_O/Dm_R & D_3T_O/DGM & D_4T_O/DR_O \\ D_1Z_P/DP_O & D_2Z_P/Dm_R & D_3Z_P/DGM & D_4Z_P/DR_O \end{bmatrix}$$

Chamando de I o vetor de Inputs e de O o vetor de Outputs, e lembrando das hipóteses de linearidade e superposição de efeitos, vem:

$$O = GR \cdot I$$

V-10

$$\text{onde } O = \begin{bmatrix} D'X \\ D'Y \\ D'T_O \\ D'Z_P \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad I = \begin{bmatrix} D'P_O \\ D'm_R \\ D'GM \\ D'R_O \end{bmatrix}$$

O uso imediato da expressão V-10 permite avaliar o impacto de pequenas alterações simultâneas dos inputs nos outputs. Porém outro emprego possível deste método, muito mais interessante, é a determinação de quais inputs produzem um conjunto de alterações desejadas nos outputs. Na verdade esta é uma questão frequentemente recorrente quando se dimensiona um reator e/ou quando se procura um conjunto de parâmetros de operação. Para tanto bastará escrever:

$$\mathbf{I} = \mathbf{GR}^{-1} \cdot \mathbf{O}$$

V-11

Com a equação V-11 é possível obter um vetor \mathbf{I} de inputs que, se obedecidas as hipóteses de linearidade e superposição de efeitos, levariam o reator a um funcionamento caracterizado pelo vetor \mathbf{O} desejado. O potencial deste método pode ser verificado através dos casos apresentados a seguir.

Do segundo estudo de sensibilidade, tomando variações percentuais, extraem-se os ganhos relativos:

para $DP_O = 10.00\%$ (em relação a P_O)

$$\begin{aligned} D_1X &= 0.43\% \\ D_1Y &= 0.44\% \\ D_1T_O &= -0.98\% \\ D_1Z_P &= -3.11\% \end{aligned}$$

para $Dm_R = 10.00\%$ (em relação a m_R)

$$\begin{aligned} D_2X &= -0.54\% \\ D_2Y &= -0.55\% \\ D_2T_O &= 0.38\% \\ D_2Z_P &= -3.46\% \end{aligned}$$

para $DG_M = 10.00\%$ (em relação a G_M)

$$\begin{aligned} D_3X &= -1.08\% \\ D_3Y &= 8.75\% \\ D_3T_O &= -0.05\% \\ D_3Z_P &= 12.80\% \end{aligned}$$

para $DR_O = -10.00\%$ (em relação a R_O)

$$\begin{aligned} D_4X &= -2.32\% \\ D_4Y &= 7.77\% \\ D_4T_O &= -2.01\% \\ D_4Z_P &= 19.38\% \end{aligned}$$

Para os resultados de simulação acima, obtém-se a matriz de ganhos:

$$\mathbf{GR} = \begin{vmatrix} 0.043 & -0.054 & -0.108 & 0.232 \\ 0.044 & -0.055 & 0.875 & -0.777 \\ -0.098 & 0.038 & -0.005 & 0.201 \\ -0.311 & -0.346 & 1.280 & -1.938 \end{vmatrix}$$

E a sua inversa é:

$$\mathbf{GR}^{-1} = \begin{vmatrix} 1.385 & 1.725 & -5.374 & -1.083 \\ -9.596 & 0.929 & 0.811 & -1.440 \\ 1.582 & 1.743 & 2.315 & -0.269 \\ 2.536 & 0.708 & 2.248 & -0.263 \end{vmatrix}$$

Mostra-se a seguir uma comparação entre os outputs desejados e os outputs obtidos a partir dos inputs preditos com a intenção de testar a capacidade de predição do método aplicado a este reator. Quatro casos distintos serão expostos. A tabela V-6 abaixo mostra todos os resultados.

Tabela V-6

Caso-Base		M.G.E.R.		SIMULACAO	ERRO OUTPUT OBTIDO
input	output	output desejado	input preconizado p/ MGER	output obtido	

Caso A

Po = 1	X = 0.9379	X = 0.9398	Po = 1.0200	X = 0.940	0.09%
mR = 4.9	Y = 0.0914	Y = 0.0923	mR = 4.8514	Y = 0.092	0.20%
GM = 4500	To = 170.5	To = 170.5	GM = 4592.6	To = 170.5	0.00%
Ro = 28.85	Zp = 28.9%	Zp = 28.9%	Ro = 29.200	Zp = 29.0%	0.30%
		Tmax = 245.6		Tmax = 245.7	0.08%

Caso B

Po = 1	X = 0.9379	X = 0.9379	Po = 1.0172	X = 0.938	0.05%
mR = 4.9	Y = 0.0914	Y = 0.0923	mR = 4.9455	Y = 0.092	0.09%
GM = 4500	To = 170.5	To = 170.5	GM = 4578.4	To = 170.5	0.00%
Ro = 28.85	Zp = 28.9%	Zp = 28.9%	Ro = 29.054	Zp = 29.0%	0.30%
		Tmax = 245.6		Tmax = 245.6	0.00%

Caso C

Po = 1	X = 0.9379	X = 0.9332	Po = 1.0285	X = 0.933	0.02%
mR = 4.9	Y = 0.0914	Y = 0.0918	mR = 5.1379	Y = 0.091	-0.17%
GM = 4500	To = 170.5	To = 169.64	GM = 4451.5	To = 169.6	0.00%
Ro = 28.85	Zp = 28.9%	Zp = 28.9%	Ro = 28.262	Zp = 29.2%	1.00%
		Tmax = 245.6		Tmax = 245.5	-0.04%

Caso D

Po = 1	X = 0.9379	X = 0.9379	Po = 0.9783	X = 0.937	-0.02%
mR = 4.9	Y = 0.0914	Y = 0.0914	mR = 4.7589	Y = 0.091	-0.11%
GM = 4500	To = 170.5	To = 170.5	GM = 4475.7	To = 170.5	0.00%
Ro = 28.85	Zp = 28.9%	Zp = 29.5%	Ro = 28.698	Zp = 29.5%	0.08%
		Tmax = 245.6		Tmax = 245.6	0.04%

Tabela V-6 - Quatro casos de predição de inputs pelo método das matrizes de ganhos estáticos relativos.

Na tabela acima pode-se constatar que ocorreram bons resultados na predição dos inputs pelo método da matriz dos ganhos estáticos relativos. O segundo estudo de sensibilidade foi feito baseado em uma temperatura máxima fixada. Assim, era de se esperar que, mesmo sem impor que esta temperatura se manivesse constante, isto ocorresse. Sabidamente a temperatura máxima é sensível aos parâmetros de operação do reator. No entanto, apesar das não linearidades verificou-se que esta temperatura máxima não se alterou significativamente apesar das alterações de parâmetros impostas, o que comprova a eficácia do método.

- **Conclusões ao estudo dos Ganhos Estáticos Relativos** - Este estudo não pretendeu esgotar o assunto da aplicabilidade do método da matriz dos ganhos relativos, mas antes apontar seu interesse. No estudo apresentado neste trabalho teve-se sucesso em predizer inputs para obter outputs desejados, como demonstram as tabelas de comparação acima.

O caso mais interessante é o caso D, onde foi imposto um deslocamento do ponto de pico de temperatura de 2% também a invariabilidade de todos os outros outputs. Mesmo que seja discutível a praticidade deste caso, ele foi criado para mostrar o domínio que se tem do reator: a simulação mais uma vez mostrou que os inputs preditos pelo método das MGER realmente promoviam a alteração desejada.

Apesar do sucesso das predições é preciso lembrar sempre que num processo altamente não linear como este tal sucesso não pode ser obtido senão com alterações de pequena magnitude. Em todos os casos estudados de predição de inputs, as variações desejadas nos outputs tiveram magnitudes inferiores as magnitudes impostas nos estudos de sensibilidade; que geraram as matrizes de ganhos relativos.

Uma aplicação deste método para grandes magnitudes de variação desejada nos outputs pode ter sucesso desde que se proceda à divisão prévia das variações em pequenas magnitudes e à aplicação de matrizes de ganhos atualizadas em cada subintervalo, matrizes estas obtidas por conjuntos de simulações a cada passo. Dada a simplicidade do método, a factibilidade de tal procedimento em tempo real fica condicionada apenas à performance do simulador do reator, e não ao tempo dependido na aplicação automática do método.

Delinea-se assim uma interessante aplicação do método acoplado ao simulador no controle em tempo real do lançamento, parada e operação de um reator de leito fixo.

V-6 Conclusões

Quanto maiores forem os gradientes de temperatura no interior do reator, maiores serão os desvios nos resultados advindos da consideração da invariância das propriedades físicas. Além disso quando se fixam valores para as propriedades físicas, se alteradas as condições de alimentação, é necessário alterar os valores das propriedades fixadas, para evitar erros maiores, o que não é sempre lembrado. Isto pode ser visto usando em nova simulação os valores fixos das propriedades físicas da saída do reator no caso-base (em vez de fixar seus valores à entrada do reator). Os erros

na conversão e na predição da temperatura máxima passam de -1,5% para -4%, e de -2,77% para -6,1% , respectivamente, resultando numa diferença de temperatura máxima predita de -14,9°C.

A modelização bidimensional é capaz de aumentar muito a segurança no projeto do reator, no que se refere ao conhecimento dos perfis radiais e axiais de temperatura. No caso da reação considerada neste trabalho este conhecimento é imprescindível para o projeto do reator em condições otimizadas de segurança e performance, inclusive considerando os intervalos entre manutenções para reativação do catalisador.

O método das linhas (colocação ortogonal + Runge-Kutta) aqui aplicado é decisivo na obtenção da performance das simulações, permitindo obter resultados detalhados num computador pessoal. Com o procedimento de cálculo desenvolvido é possível partir para os equipamentos multitubulares. É mostrada neste trabalho a necessidade do cálculo rigoroso das propriedades físicas, incluindo suas variações durante a integração ao longo do reator.

O processo considerado (reação de etanol a acetaldeído sobre Fe-Mo) se mostra mais interessante do que aqueles existentes na indústria química (catalisadores de cobre oxidado ou de prata) por suas altas conversões, altos rendimentos, e relativamente baixas temperaturas, tudo ocorrendo em pequeno comprimento de leito catalítico. Registre-se aqui a produção específica de acetaldeído atingida, de 0,0914 kg/(h·kg_{cat}). Este índice será usado no capítulo seguinte.

O software desenvolvido neste trabalho, além de permitir dimensionar o reator, pode ser útil nos estudos de sensibilidade paramétrica, e permite obter matrizes de ganhos estáticos relativos, o que torna possível fazer o desbaste inicial da questão do controle do equipamento.

Durante o dimensionamento do reator notou-se que era difícil encontrar um compromisso entre vazão de refrigerante e temperatura de alimentação que levasse a conversões altas. O sistema na verdade é pouco flexível. Assim, ocorreu-nos a questão seguinte: Quanto ganharíamos em flexibilidade (e desempenho => produção específica) se arranjassemos o sistema refrigerante de modo a melhorar a capacidade de controlar a temperatura do gás ? A resposta a esta questão será dada no capítulo seguinte, com a proposição de um novo projeto de reator multitubular.

Capítulo VI - Reator Multitubular Resfriado com Fluxo Cruzado de Refrigerante: Projeto de um Reator para Oxidação do Etanol a Acetaldeído

Capítulo VI - Reator Multitubular Resfriado com Fluxo Cruzado de Refrigerante: Projeto de um Reator para Oxidação do Etanol a Acetaldeído

VI-1 Introdução

Este trabalho tem descrito até aqui um processo alternativo para obtenção de acetaldeído a partir de etanol. Os aspectos teóricos ligados à modelização do leito catalítico foram amplamente discutidos. O estudo cinético elaborado por Maciel Filho (1985) e retomado neste trabalho se revelou ser de boa qualidade por critérios estatísticos. Um reator tubular de escoamento paralelo foi simulado, mostrando que as altas conversões ($X > 90\%$) podem ser atingidas em condições industriais, inclusive com pequeno comprimento de tubos ($L = 1\text{m}$, como exposto no capítulo V). Neste capítulo é proposto um projeto de reator multitubular que pretende aliar uma relativa simplicidade de modelagem a um desempenho flexível que possibilite ao mesmo tempo operar o equipamento com segurança e com conversão e produção elevadas. A idéia subjacente ao projeto que será apresentado é a de associar leitos catalíticos em série com resfriamento externo independente em cada segmento de leito, como se estágios de reação "quase isotérmicos" quanto ao refrigerante fossem justapostos. Esta configuração, imaginada em um único equipamento, resulta no projeto que será apresentado a seguir.

Do ponto de vista da modelagem deste reator, todas as equações do modelo apresentadas no capítulo IV continuam válidas, e o complemento necessário virá do cálculo do coeficiente de filme externo ao tubo do leito, e da definição geométrica do lado carcaça.

VI-2 Limitação dos Modelos Unitubulares de Escoamento Paralelo

Viu-se no capítulo IV que o ambiente refrigerante constitui uma condição de fronteira para as equações do modelo do leito de partículas de catalisador. O modelo unitubular paralelo, quando estendido ao reator multitubular de resfriamento paralelo puro, não pode, por suas características próprias, levar em conta informações trocadas entre os diversos tubos do reator sob a forma de interação térmica via refrigerante. Estas informações são relevantes para o projeto e operação do reator. Maciel Filho (1989) mostrou claramente a influência da simples mudança de direção do fluido refrigerante que após ter atravessado transversalmente o feixe tubular se dirige à janela de uma chicana onde o fluxo é paralelo. Por isto os tubos da região da janela desenvolvem nesta região picos de temperatura no leito catalítico, indesejáveis sob todos os pontos de vista. O desempenho global do reator pode ser severamente afetado por estes efeitos, que obviamente não podem ser avaliados através do estudo de um único tubo. Temos citado no decorrer desta dissertação um autor, Trambouze (1979), que apresentou o estudo de reatores multitubulares como sendo a extensão por homotetia simples do reator monotubular. Pode se mostrar que isto não é suficiente, sobretudo quando reatores multitubulares chicanados são empregados, envolvendo reações múltiplas com exotermia pronunciada. Mesmo no modelo que será apresentado isto já ficará evidente.

VI-3 Projeto Proposto para Reator Multitubular de Câmaras Estanques

A figura VI-1 mostra esquematicamente o projeto de um novo reator multitubular. O lado casco, composto por uma série de câmaras estanques, recebe um certo número de alimentações independentes de refrigerante, uma por câmara. Deseja-se com este arranjo poder controlar a temperatura de entrada de refrigerante câmara por câmara, visando flexibilizar o sistema. O resultado final deverá ser um desempenho (produção específica de acetaldeído) superior, sem os inconvenientes das instabilidades normalmente presentes nos reatores convencionais. Sabe-se que quanto maiores forem as relações ar-etanol menores serão os efeitos da reação sobre a temperatura da corrente gasosa. Durante a passagem do gás pelo reator a relação ar-etanol aumenta indicando que a sensibilidade do reator aos aumentos de temperatura diminua. Assim, de uma câmara para outra a temperatura do refrigerante será aumentada, reacelerando a reação que, por redução da concentração de reagente tenderia a se extinguir.

O projeto divide o casco do reator em cinco câmaras. O refrigerante escoar em fluxo cruzado puro através das câmaras estanques, alimentadas independentemente por Dowtherm A. Vazões e temperaturas deste refrigerante constituem graus de liberdade a serem explorados na otimização deste aparelho. Este número de câmaras foi fixado em cinco pois um número superior de compartimentos não aumentaria o desempenho do reator a ponto de compensar o acréscimo de custo de instalação.

Com este reator visa-se obter, por intermédio do escoamento cruzado puro independente por câmara, um número maior de graus de liberdade na operação que nos permita controlar melhor (em relação aos reatores de corrente paralela ou do tipo casco-tubos convencional) a temperatura no interior dos tubos. Já durante as simulações do reator monotubular notamos que seria desejável manter o gás numa temperatura controlada e a mais alta possível durante a maior parte do percurso ao longo dos tubos. Em outras palavras desejava-se reduzir a relação Temperatura Máxima / Temperatura Mínima e obter altas conversões com pequenos comprimentos de tubos.

O reator que será descrito a seguir tem 1703 tubos, cada um de 0,5 m de comprimento. O diâmetro do casco é de 1067mm, o que lhe dá uma forma diferente da de um trocador de calor casco-tubos convencional. As câmaras do lado refrigerante tem 100mm de comprimento cada uma. O refrigerante é o mesmo já descrito. Chicanas metálicas inteiriças separam as câmaras. O gás escoar por dentro dos tubos, como no reator do capítulo precedente. O catalisador, a equação da taxa, e todas as considerações dos capítulos III e IV continuam válidos.

IV-4 Modelagem do Lado Externo aos Tubos - Células de Mistura de Refrigerante

O lado casco deste reator será representado por um conjunto de células de mistura perfeita. Isto significa dizer que dentro de uma célula a temperatura do refrigerante não varia no espaço, de modo que todos os tubos que passam por uma célula são representáveis por um único tubo. Serão levados em conta os detalhes mecânicos do lado casco, como a mudança de velocidade de escoamento do refrigerante devido à carcaça cilíndrica, e o arranjo triangular dos tubos. Não serão considerados os efeitos da transferência de calor de uma câmara para outra por intermédio das superfícies das chicanas. A superfície de troca das chicanas será considerada desprezível em relação à superfície de troca dos tubos. Além disso graças a relativamente altas vazões de refrigerante,

baixas resistências à transferência de calor inter-sistemas são obtidas, o que reduz o erro inerente a estas hipóteses simplificadoras. Obviamente apenas fluxo cruzado de refrigerante será considerado. O número de células de mistura de refrigerante será idêntico em todas as câmaras. O comprimento de cada câmara poderá ser fixado independentemente, assim como a vazão e a temperatura do refrigerante em cada câmara.

Fixou-se em seis o número de níveis, já que a partir daí não se há benefício para os resultados vindo do acréscimo do número de níveis. Com as cinco câmaras o lado refrigerante do reator ficou representado por um conjunto de 30 células, suficiente para que o modelo dê conta dos fenômenos devidos à influência mecânica da geometria do casco sobre a evolução da conversão.

VI-4-1 Células de Mistura: Caracterização Geométrica

A figura VI-2 esquematiza o lado casco dividido em câmaras e níveis, resultando desta divisão as células de mistura. Para definir os níveis (e com isso as células) divide-se a secção transversal do casco em seis superfícies de igual área, definidas por cordas paralelas. A idéia é ter em todas as células o mesmo número de tubos. A figura VI-3 mostra esquematicamente a definição das células, câmaras e níveis. Com estas considerações se pode definir o comprimento de cada uma das cordas. A figura VI-4 define em termos adimensionais todos os comprimentos necessários à determinação da velocidade de escoamento do refrigerante em cada célula.

Tabela VI-1

Nível	$1/R_C$ inferior	$1/R_C$ superior	$(1/R_C)_{med}$ média
1	0,500000	1,665974	1,082987 (*)
2	1,665974	1,928535	1,797254
3	1,928535	2,000000	1,964268
4	2,000000	1,928535	1,964268
5	1,928535	1,665974	1,797254
6	1,665974	0,500000	1,082987 (*)

(*) fixou-se $0,5.R_C$ como largura mínima à entrada

Tabela VI-1 - Larguras das células de cada nível em termos adimensionais

A largura média de cada nível "i" será dada por:

$$l_{mi} = (D_C/2) \cdot (1/R_C)_{medi}$$

A área mínima por onde escoo o refrigerante numa célula do nível i da câmara j será necessária no cálculo do coeficiente de convecção externo aos tubos. É dada por:

$$A_{ij} = (l_{mi}/Pitch) \cdot (Pitch - D_e) \cdot L_j$$

VI-1

onde: $D_e = D_t + 2e$

L_j = comprimento da câmara j

$R_C = D_C/2$

A tabela VI-2 fornece o número de tubos em função do diâmetro do casco, para o arranjo, passo, e diâmetro externo dos tubos usados neste trabalho. Uma expressão foi obtida para aproximar a tabela de valores e possibilitar seu uso imediato em cálculos por computador.

FIG.VI-1

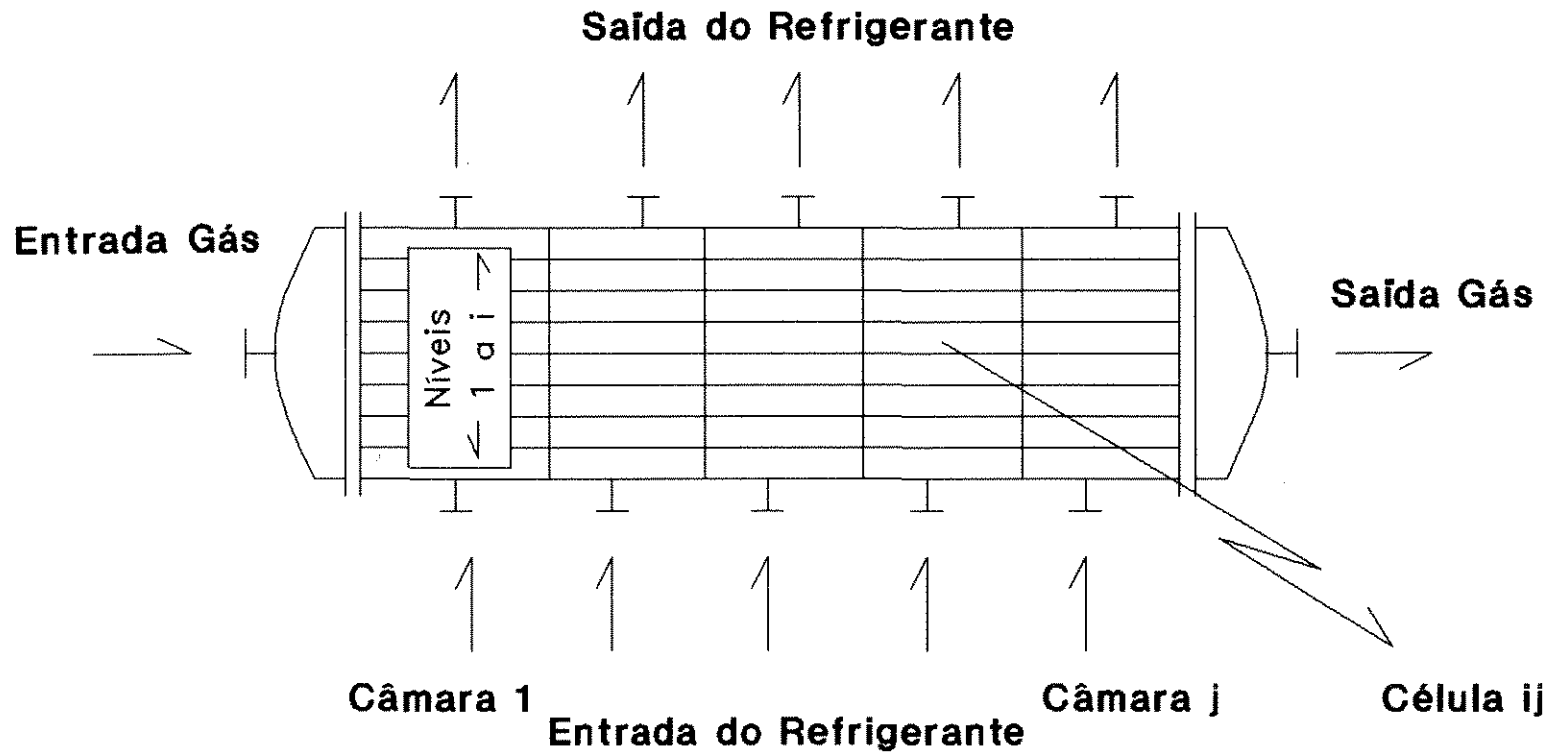


Fig.VI-1 -Esquema do Reator Multitubular de Câmaras Estanques com a carcaça dividida em níveis

FIG.VI-2

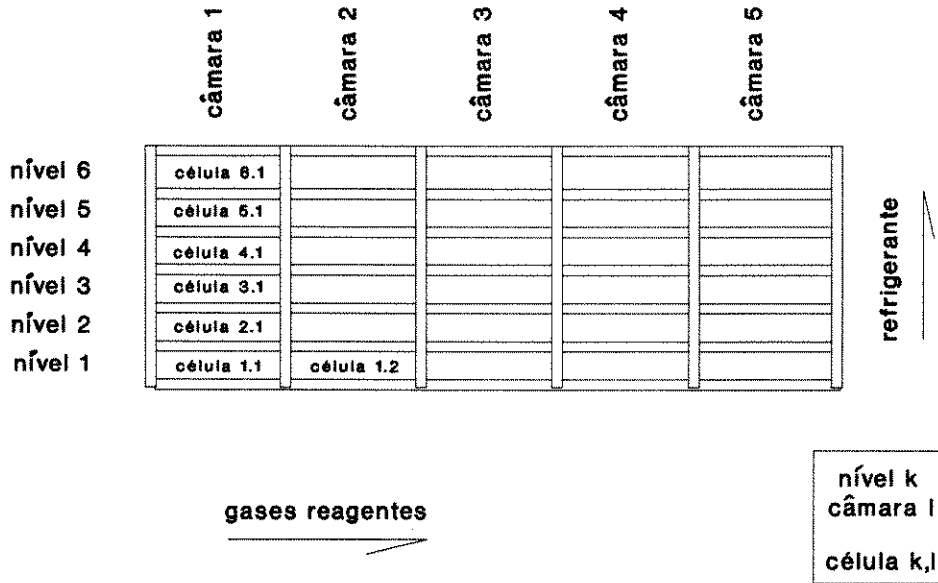
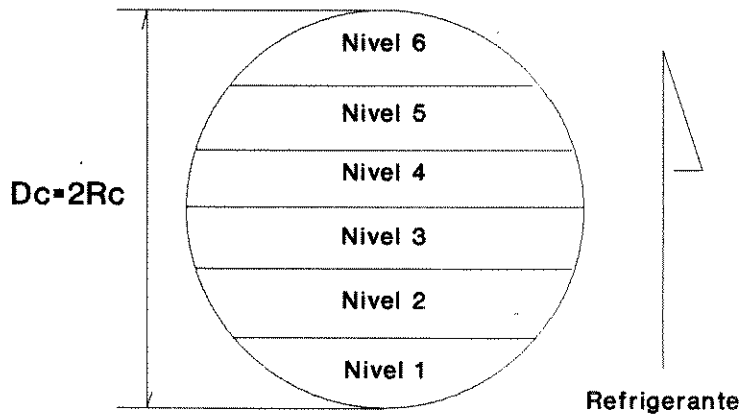


Fig.VI-2 - Câmaras, Níveis e Células

FIG.VI-3

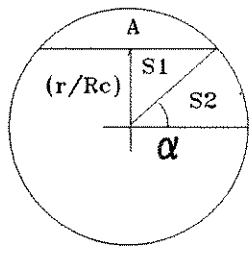
Sejam os níveis regiões contendo igual número de tubos
 Aproximaremos o igual número de tubos por superfícies iguais



As células ficarão caracterizadas pelo comprimento das cordas que as delimitam, e pela largura da câmara onde estão

Fig.VI-3 - Geometria das células de mistura - Definição dos níveis

FIG.VI-4

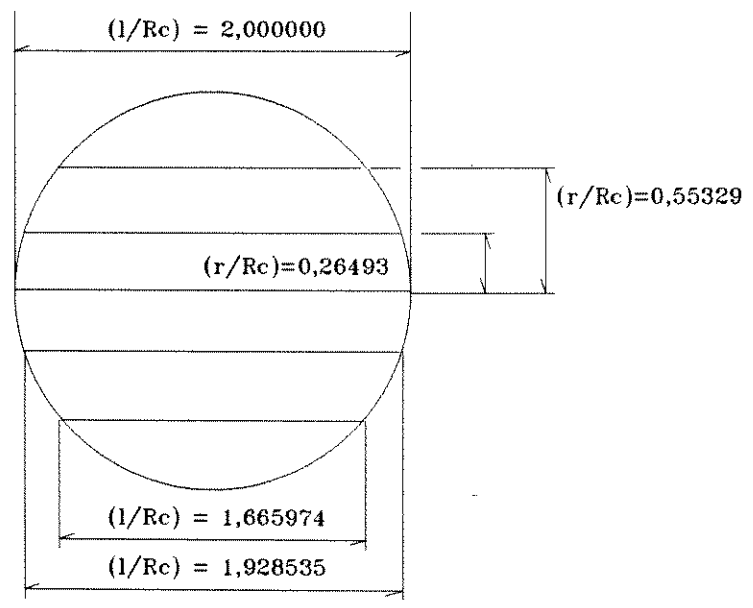


$$\alpha = \arcsen(r/Rc)$$

$$A = \pi Rc^2/2 - 2(S1+S2)$$

$$S1 = (\sen\alpha \cos\alpha) * Rc^2/2$$

$$S2 = \alpha Rc^2/2$$



$$\text{Area 1} = \text{Area 2} = \dots = \text{Area 6} = \pi * Rc^2/6$$

Fig.VI-4 - Geometria das células de mistura: cálculo das cordas da carcaça

Tabela VI-2

tubos de 3/4-pol de diâm. externo
 arranjo triangular de 15/16-pol, um só passe lado tubos
 casco tipo TEMA L ou M

$$D_c = a_o + b_o \cdot N_t + c_o \cdot N_t^2 + d_o \cdot \ln N_t$$

$$\begin{aligned} a_o &= -8.3725E+02 \\ b_o &= 1.7338E-01 \\ c_o &= -3.4450E-06 \\ d_o &= 2.1756E+02 \end{aligned}$$

cf. Perry & Green (1984)			
shell ID Dc (mm)	Nt (num. tubos)	regressão Dc (mm)	erro %
489	332	483	-1.2%
540	417	547	1.3%
591	495	598	1.1%
635	579	646	1.7%
686	676	696	1.5%
737	785	747	1.3%
787	909	800	1.6%
838	1035	849	1.3%
889	1164	896	0.8%
940	1304	944	0.4%
991	1460	994	0.3%
* 1067	1703	1067	-0.0%
1143	1960	1139	-0.4%
1219	2242	1213	-0.5%
1372	2861	1362	-0.7%
1524	3527	1508	-1.0%
1676	4292	1663	-0.8%
1829	5116	1818	-0.6%
1981	6034	1977	-0.2%
2134	7005	2135	0.0%
2286	8093	2298	0.5%
2438	9203	2452	0.6%
2743	11696	2757	0.5%
3048	14459	3033	-0.5%
VALORES FIXADOS:		passo = 23.8125 mm	
		De = 19.050 mm	

Tabela VI-2 - Regressão de uma Relação entre diâmetro do casco e número de tubos

VI-4-2 Coeficiente de Convecção Externo aos Tubos

Para o cálculo do coeficiente de convecção externo a um Banco de Tubos com profundidade superior a 10 filas de tubos, há dois casos quanto ao número de Reynolds: (Perry & Green ,1984)

- Para $N_{Rec} > 3000$

$$\alpha_{we}.D_e/\lambda_R = a.(D_e.G_{MRmax}/\mu_R)^{0.6}.(C_{PR}.\mu_R/\lambda_R) \quad \text{VI-2a}$$

onde, para arranjo triangular, "staggered"(fluxo normal à base do triângulo), sem fugas, tem-se $a=0.330$, sendo G_{MRmax} a velocidade mássica através de uma área livre mínima entre filas de tubos, normal à corrente fluida, e

$$N_{Rec} = D_e.G_{MRmax}/\mu_R$$

- Para $N_{Rec} < 3000$

$$\alpha_{we}/(C_{PR}.G_{MRmax}) = a/(D_e.G_{MRmax}/\mu_R)^m.(C_{PR}.\mu_R/\lambda_R)^{-2/3} \quad \text{VI-2b}$$

onde,

arranjo triangular, "staggered", sem fugas			
	$N_{Rec} \leq 100$	$m=0.590$	$a=1.086$
$100 < N_{Rec}$	≤ 300	$m=0.492$	$a=0.695$
$300 < N_{Rec}$	≤ 3000	$m=0.492$	$a=0.695 (*)$

(*) estes últimos valores (de transição) de a e m não são fornecidos por Perry & Green (1984), mas serão assumidos nos cálculos. O programa emitirá mensagem de alerta lembrando do risco que se está correndo nesta região de transição do regime de escoamento, quando for o caso. A figura VI-5 ilustra o banco de tubos com arranjo triangular "staggered".

VI-4-3 Balanço Térmico Inter-Sistemas

Numa célula de mistura a temperatura do refrigerante é constante. Assim pode-se, durante a integração das equações do modelo (capítulo IV) para um tubo, computar através dos parâmetros de transferência de calor o montante transferido ao fluido refrigerante por um tubo da célula. O calor total transferido ao refrigerante daquela célula será obviamente o resultado do produto deste montante resultante da integração de um tubo pelo número de tubos contidos na célula.

Conhecido o calor total transferido numa célula é possível, por balanço térmico simples, computar a nova temperatura do refrigerante, temperatura com a qual o refrigerante ocupará a célula de mistura adjacente, à jusante. As equações a serem integradas por célula são as mesmas do reator monotubular do capítulo V. Apenas o coeficiente de convecção externo é calculado diferentemente para cada tipo reator.

FIG.VI-5

Banco de Tubos
arranjo triangular, "staggered"

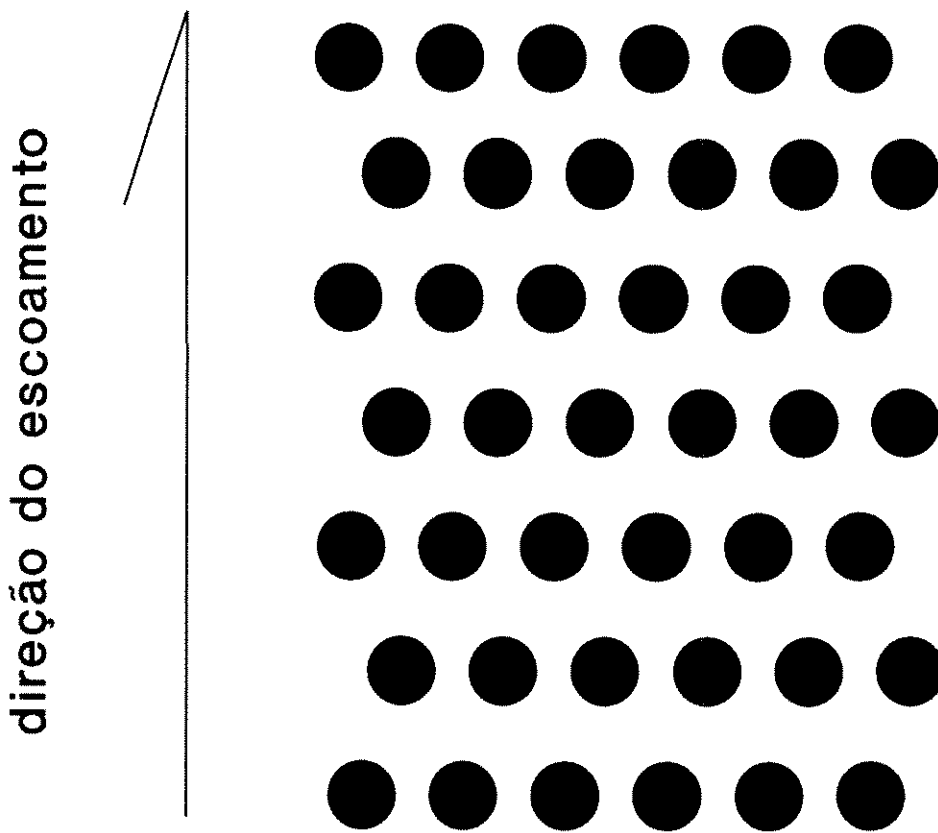


FIG.V-5 - Banco de Tubos "Staggered", Arranjo Triangular

VI-5 Desempenho do Programa

Os métodos numéricos empregados no programa MULTI.FOR (Domingues, 1991g) são exatamente os mesmos citados no capítulo IV. O algoritmo difere apenas por executar ordenadamente uma sequência de integrações, sendo uma integração para cada célula. As informações são convenientemente transportadas de uma célula para a outra. Desta forma era de se esperar que os tempos consumidos fossem 30 vezes (30 é o número de células) maiores do que os tempos do reator unitubular. Não é isto, no entanto, o que acontece pois, havendo temperatura constante no refrigerante de uma célula de mistura, menos perturbação externa afeta o trecho de leito de uma célula, e com isso se pode aumentar o passo de integração sem perda de qualidade do resultado. Pode-se obter um cálculo completo do reator multitubular com tempos da ordem de uma hora, num IBM-PC 80386/387/20MHz, para NT=5 pontos de colocação e 100 passos de integração por célula.

VI-6 Desempenho do Modelo

Apresenta-se abaixo um conjunto de dados de projeto e operação do reator. O programa foi concebido de modo que há possibilidade de termos, para cada câmara, comprimentos, vazão de refrigerante, temperatura de refrigerante, e passo de integração independentes. Há muitas variáveis que podem ser manipuladas para melhorar o desempenho do reator. É mostrada uma das situações em que se obtém um desempenho muito bom do reator. Esta situação é comparada com aquela do capítulo V, reator com resfriamento paralelo.

VI-6-1 Variáveis de Operação e Projeto: Caso 1

O conjunto de dados abaixo (tabela VI-3) gera todos os resultados que será denominado "Caso 1". O leito catalítico é composto das mesmas partículas usadas no reator unitubular. Os tubos tiveram seu diâmetro ligeiramente reduzidos para se enquadrar nas dimensões usuais de trocadores de calor, e assim, além de melhorar o resfriamento do leito, reduz-se as dimensões do reator.

A relação ar-etanol foi reduzida (aumentou-se o teor de etanol na alimentação) pois este reator se mostrou bem menos sensível do que o unitubular, devido ao menor diâmetro dos tubos e à redução da resistência à transferência de calor externa aos tubos. Como se verá adiante os coeficientes de convecção externos são, no reator de fluxo cruzado de refrigerante, da ordem de dez vezes maiores do que os obtidos no reator unitubular de resfriamento paralelo.

A tabela VI-4 mostra os resultados globais do cálculo do reator com os dados da tabela VI-3 (resultados do Caso 1). Os principais resultados são a conversão fracional de etanol (92,4%), e a produção específica de acetaldeído (0,2325 kg/h por kg de catalisador). Além destes resultados se encontram na tabela VI-4 as propriedades físicas das correntes gasosa e de refrigerante, um balanço mássico completo para o gás, vários resultados geométricos, números adimensionais característicos do leito e uma retomada dos dados fornecidos, inclusive do catalisador. No que se refere ao gás, todos os resultados à saída do reator são médias dos seis níveis. A questão que se apresenta é: qual a dispersão destes resultados, já que os diferentes níveis tem liberdade e condições de fazer evoluir diferentemente a reação? A resposta começará a ser dada nos gráficos apresentados adiante, através dos quais mais aspectos característicos do novo projeto de reator multitubular podem ser analisados.

Tabela VI-3

ALIM. GAS:	PRESSAO (ATM)	TEMPERAT.(C)			
	1.0	175.			
	RELAC AR/ETOH	VEL. MASS.(KG/H/M2)			
	22.	4500.			
ALIM. REFRIG.:	TEMPERAT (C)	VAZAO (KG/H)			
	175.	50000.	CAMARA 1		
	175.	50000.	CAMARA 2		
	185.	50000.	CAMARA 3		
	216.	50000.	CAMARA 4		
	224.	50000.	CAMARA 5		
LEITO CATAL.:	M.ESP.(KG/M3)	DIAM.PART.(MM)			
	2314.	2.	NIVEL 1		
	2314.	2.	NIVEL 2		
	2314.	2.	NIVEL 3		
	2314.	2.	NIVEL 4		
	2314.	2.	NIVEL 5		
	2314.	2.	NIVEL 6		
GEOMETR (MM):	NTUB	D.INT TUB	ESPESS.	DIAM CASCO	PITCH
	1703	14.8336	2.1082	1067.	23.8125
	COMPRIMENTO DAS CAMARAS (EM MM)			(coloque aqui zero se os tubos tem 3/4-in OD e passo de 15/16in triangular)	
	100.	CAMARA 1			
	100.	CAMARA 2			
	100.	CAMARA 3			
	100.	CAMARA 4			
	100.	CAMARA 5			
DADOS PROG.:	PAS.INTEGR.(MM)	NUMLIN			
	.5	50	CAMARA 1		
	.5	50	CAMARA 2		
	.5	50	CAMARA 3		
	.5	50	CAMARA 4		
	.625	40	CAMARA 5		
	CALCULO QUEDA DE PRESS (1=SIM, 0=NAO)				
	1. (LADO GAS)				
	0. (LADO REF)				
	NUMERO DE PONTOS INTERNOS DE COLOCACAO				
	3				

Tabela VI-3 - Dados do Programa MULTI.FOR para o caso 1

Tabela VI-4

G A S

RESULTADOS GLOBAIS PROGRAMA MULTI.FOR	entrada	saida
vazão massica (kg/h)	1323.7	1323.7
vazão molar (kmol/h)	44.722	45.620
velocidade mássica (kg/m ² h)	4500	4500
velocidade do gás (m/s)	1.553	2.038
temperatura (Celcius)	175.00	232.91
pressão (ata)	1.00	0.956
COMPOSICAO :		
FRACOES Molares :		
N2	0.755652	0.740776
O2	0.200870	0.177230
H2O	0	0.039370
Etanol	0.043478	0.003251
Acetald	0	0.039370
Peso molec. médio MW	29.59904	29.01638
Relação ar/etanol Ro	22.00	282.32
FRACOES Mássicas :		
N2	0.715174	0.715173
O2	0.217156	0.195446
H2O	0.000000	0.024443
Etanol	0.067671	0.005162
Acetald	0.000000	0.059773
VAZOES Molares: (kmol/h)		
N2	33.794	33.794
O2	8.983	8.085
H2O	0.000	1.796
Etanol	1.944	0.148
Acetald	0.000	1.796
TOTAL	44.722	45.620
VAZOES Mássicas: (kg/h)		
N2	946.697	946.697
O2	287.455	258.718
H2O	0.000	32.357
Etanol	89.578	6.834
Acetald	0.000	79.124
TOTAL	1323.730	1323.730
PROPRIEDADES FISICAS :		
Massa específica (kg/m ³)	0.8049	0.6134
Volume específico (m ³ /kg)	1.2424	1.6303
calor esp. mol (kcal/kmol/K)	7.6931	7.6966
calor esp. mass (kcal/kg/K)	0.2599	0.2652
viscosid dinâmica (kg/m/h)	0.0861	0.0926
viscosid cinemática (m ² /h)	0.1069	0.1510
condut térmica (kcal/h/m/K)	0.0305	0.0334

Tabela VI-4 - Relatório dos Resultados Globais - Caso 1 (continua)

Tabela VI-4 (cont)

G A S	RESULTADOS GLOBAIS PROGRAMA MULTI.FOR	entrada	saida
	ADIMENSIONAIS		
	Prandtl	0.7338	0.7361
	Reynolds (REF. Dt)	775.5	720.6
	Reynolds (REF. Dp)	104.6	97.2
	Dt/Dp (Diâm Tubo / Partic)	7.4	
GEOMETRIA DO REATOR			
	NUMERO DE TUBOS (NTUB)	1703	
	DIAMETRO INTERNO (mm)	14.830	
	DIAMETRO EXTERNO (mm)	19.050	
	ESPESSURA DOS TUBOS (mm)	2.110	
	PITCH TRIANGULAR (mm)	23.810	
	AREA TOT SEC TRANSV (m ²)	0.29416	
	DIAMETRO DA CARCACA (mm)	1067.0	
	COMPRIMENTO: (mm)		
	CAMARA 1	100	
	CAMARA 2	100	
	CAMARA 3	100	
	CAMARA 4	100	
	CAMARA 5	100	
	PASSAGEM DO REFRIG : (mm)	COMPRIM MEDIO	COMPRIM PASSAGEM
	NIVEL 1	577.8	115.5
	NIVEL 2	958.8	191.7
	NIVEL 3	1047.9	209.5
	NIVEL 4	1047.9	209.5
	NIVEL 5	958.8	191.7
	NIVEL 6	577.8	115.5
DADOS DO CATALISADOR			
	DIAMETRO DAS PARTICULAS (mm)	2.00	
	POROSIDADE DO LEITO (EPSI)	0.4141	
	M.ESP.APARENTE LEITO (kg/m ³)	2314	
	MASSA DE CATALISADOR: (kg)		
	CAMARA 1	68.07	
	CAMARA 2	68.07	
	CAMARA 3	68.07	
	CAMARA 4	68.07	
	CAMARA 5	68.07	
	TOTAL 5 CAMARAS:	340.3	
	VOLUME TOT. CATALIS: (m ³)	0.1471	
	PRODUCAO ACETALD: (TON/ANO)	633	
	PROD ACETALD: (kg/h/kg cata)	0.2325	
	PROD ACETALD: (kg/h/m ³ cata)	537.96	
	CONVERSAO DO ETANOL	92.371%	

Tabela VI-4 - Relatório dos Resultados Globais - Caso 1 (continua)

Tabela VI-4 (cont)

R
E
F
R
I
G
E
R
A
N
T
E

RESULTADOS GLOBAIS PROGRAMA MULTI.FOR	VAZAO (kg/h)	entrada	saida
TEMPERATURAS		TEMP (C)	TEMP (C)
CAMARA 1	50000	175.0	175.32
CAMARA 2	50000	175.0	175.90
CAMARA 3	50000	185.0	186.10
CAMARA 4	50000	216.0	216.90
CAMARA 5	50000	224.0	224.48
CALORES ESPECIFICOS		CP ENTRADA (kcal/kg/K)	CP SAIDA (kcal/kg/K)
CAMARA 1		0.477	0.477
CAMARA 2		0.477	0.478
CAMARA 3		0.486	0.486
CAMARA 4		0.511	0.511
CAMARA 5		0.517	0.517
VISCOSIDADES		MU ENTRADA (kg/m/h)	MU SAIDA (kg/m/h)
CAMARA 1		1.763	1.760
CAMARA 2		1.763	1.753
CAMARA 3		1.627	1.615
CAMARA 4		1.295	1.287
CAMARA 5		1.227	1.223
CONDUTIVIDADE TERMICA		K ENTRADA kcal/h/m/K	K SAIDA kcal/h/m/K
CAMARA 1		0.105	0.105
CAMARA 2		0.105	0.105
CAMARA 3		0.104	0.104
CAMARA 4		0.101	0.100
CAMARA 5		0.100	0.100
MASSA ESPECIFICA		RO ENTRADA kcal/h/m/K	RO SAIDA kcal/h/m/K
CAMARA 1		934.0	933.8
CAMARA 2		934.0	933.3
CAMARA 3		925.1	924.2
CAMARA 4		896.5	895.6
CAMARA 5		888.8	888.4
VELOCIDADE DO REFRIGERANTE NA ENTRADA DO FEIXE TUBULAR		m/s	
CAMARA 1		1.287	
CAMARA 2		1.287	
CAMARA 3		1.300	
CAMARA 4		1.341	
CAMARA 5		1.353	

Tabela VI-4 - Relatório dos Resultados Globais - Caso 1 (fim)

Nas figuras que se seguem se apresentam os resultados do Caso 1. Estes gráficos se obtém diretamente da execução do programa MULTIFOR, via interface automatizada com Lotus123, assim como a tabela VI-4 acima.

Na figura VI-6 se vê um conjunto de curvas de temperatura adimensional contra o comprimento do reator. Cada curva corresponde à temperatura ocorrendo no eixo dos tubos do nível correspondente. São portanto as curvas de temperatura máxima do reator. O nível 5, penúltimo nível percorrido pelo refrigerante, é o que apresenta as mais altas temperaturas (e a temperatura máxima do reator, 244°C). Seria de se esperar que, com a temperatura do refrigerante subindo de um nível ao outro, o último nível tivesse as mais altas temperaturas do gás. Se isto não ocorreu foi devido à relativamente baixa resistência à transferência de calor do nível 6, onde o estrangulamento da passagem do refrigerante, devido à secção cilíndrica do casco, produz velocidades maiores de escoamento, resultando num maior coeficiente de filme externo aos tubos. Com menores vazões de refrigerante, e conseqüentemente maior diferença de temperaturas entre os níveis, o efeito da redução da resistência à transferência de calor seria suplantado pelo efeito da subida de temperatura do refrigerante, e o nível 6 conteria o pico de temperatura.

A figura VI-6 mostra ainda uma particularidade interessante. Há logo no início da câmara 4 ($z=330\text{mm}$, aproximadamente) um pinçamento de todas as curvas de temperatura dos seis níveis. Acompanhando-se a curva de temperatura do nível 1 se vê que daí para adiante este nível conterà as temperaturas mais altas do reator. A inversão de posições se deveu ao esgotamento mais rápido dos reagentes nos níveis onde inicialmente as temperaturas foram maiores. Havendo uma "reserva" nos níveis inicialmente mais frios, estes tomam a dianteira a partir deste ponto de pinçamento.

A figura VI-7 mostra a concentração adimensional do etanol. Esta grandeza se assemelha muito à conversão fracional do etanol, como mostraram as equações IV-37 e IV-38 (observe-se a figura VI-7 tendo em mente a conversão). No início do reator o contato com o catalisador acelera gradativamente a reação. A conversão toma rapidamente uma inclinação máxima na segunda câmara. Ao término da terceira câmara já se percebe uma tendência de desaceleração. O refrigerante mais aquecido desta câmara força o progresso da reação, tanto na quarta quanto na quinta câmara. Deve ser observada ainda a dispersão máxima das concentrações justamente na região do reator onde ocorrem as maiores temperaturas, e as maiores dispersões de temperatura. No final do comprimento do reator as concentrações em todos os níveis convergem para um único valor.

No reator real as pressões de jusante de cada nível serão forçosamente as mesmas. No programa MULTIFOR não se fez uma equalização das pressões que resultaria em vazões mássicas de gás diferentes para cada nível. Estas vazões são fixadas a priori. Para avaliar o erro cometido com esta simplificação foi construído o gráfico mostrado na figura VI-8. Alí se vê que as curvas de pressão de cada nível praticamente se sobrepõem. Não há portanto razão para preocupações quanto à simplificação feita, ao menos neste caso 1. A cada cálculo do reator será necessário verificar esta coincidência das curvas de pressão.

As figuras VI-9 a VI-11 mostram as dispersões da concentração adimensional, temperatura, pressão, e conversão, respectivamente, entre os seis níveis, à saída do reator. Em nenhuma delas se encontraram grandes diferenças de um nível ao outro, apesar do pequeno comprimento do reator (100 mm por câmara, 5 câmaras).

FIG.VI-6

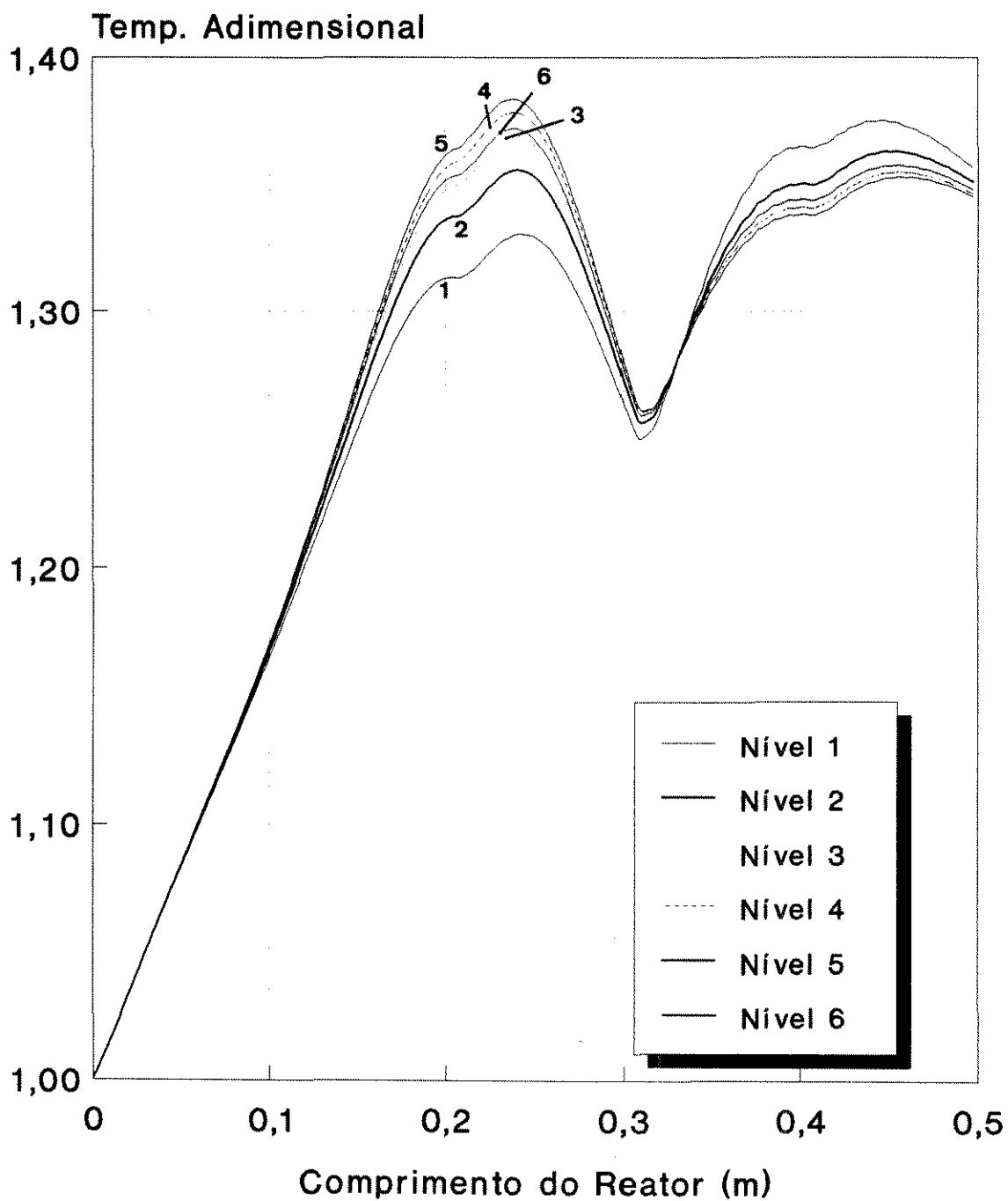


Fig.VI-6 - Perfís Axiais de Temperatura, Caso 1
Temp (C) = 175 * ordenada

FIG.VI-7

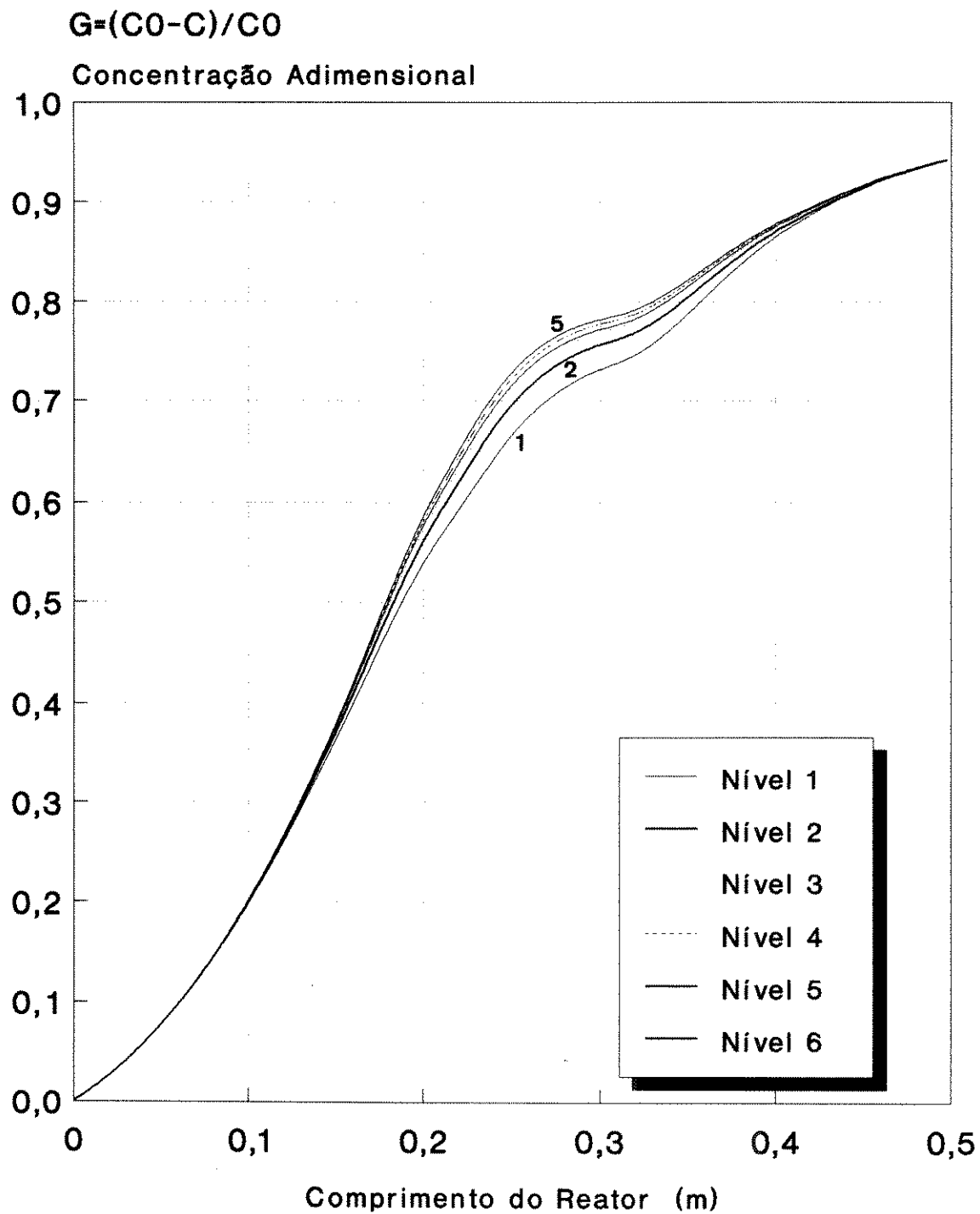


Fig.VI-7 - Perfis Axiais de Concentração, Caso 1

FIG.VI-8

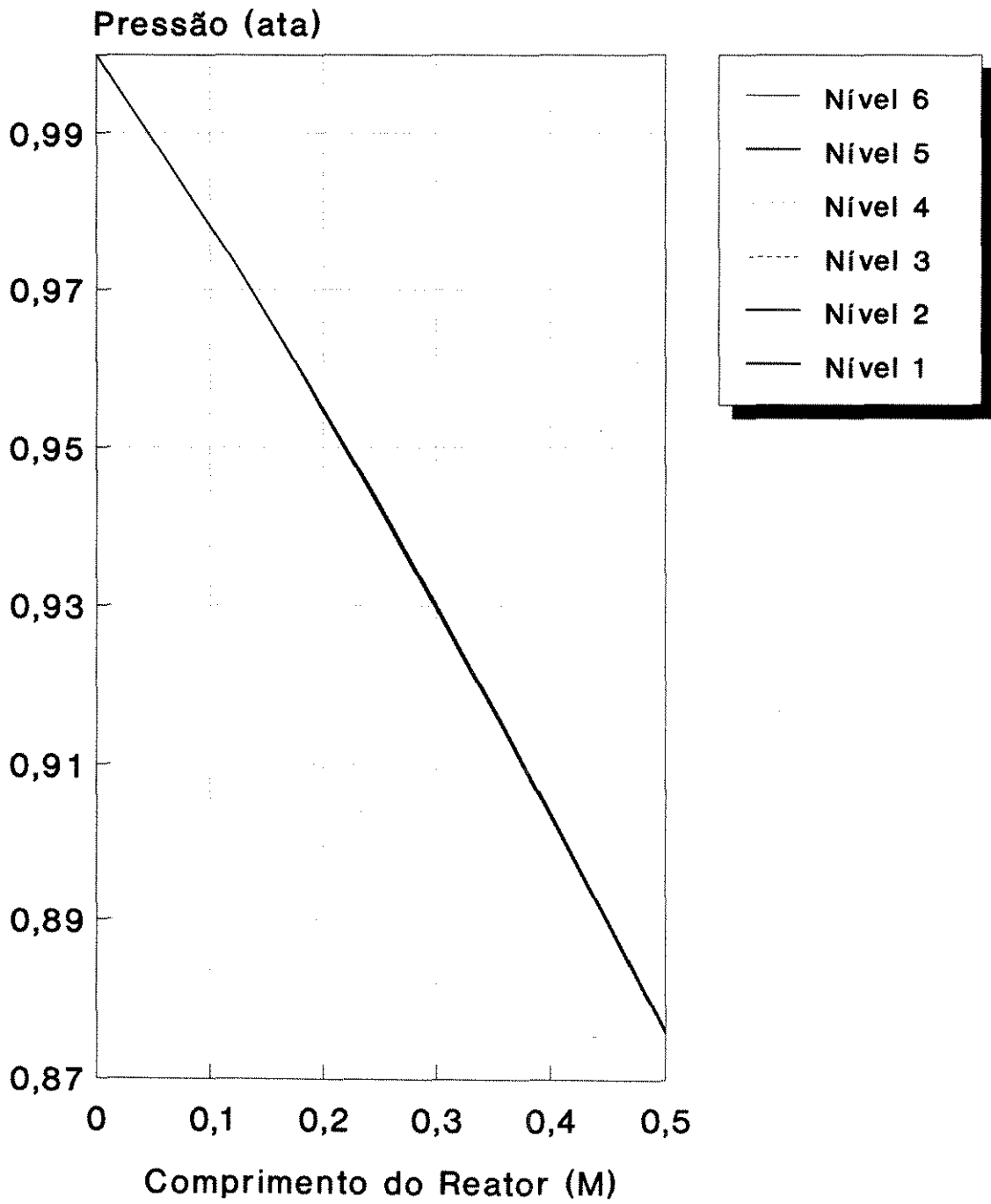


Fig.VI-8 - Perfil de Pressão em Cada Nível, Caso 1

FIG.VI-9

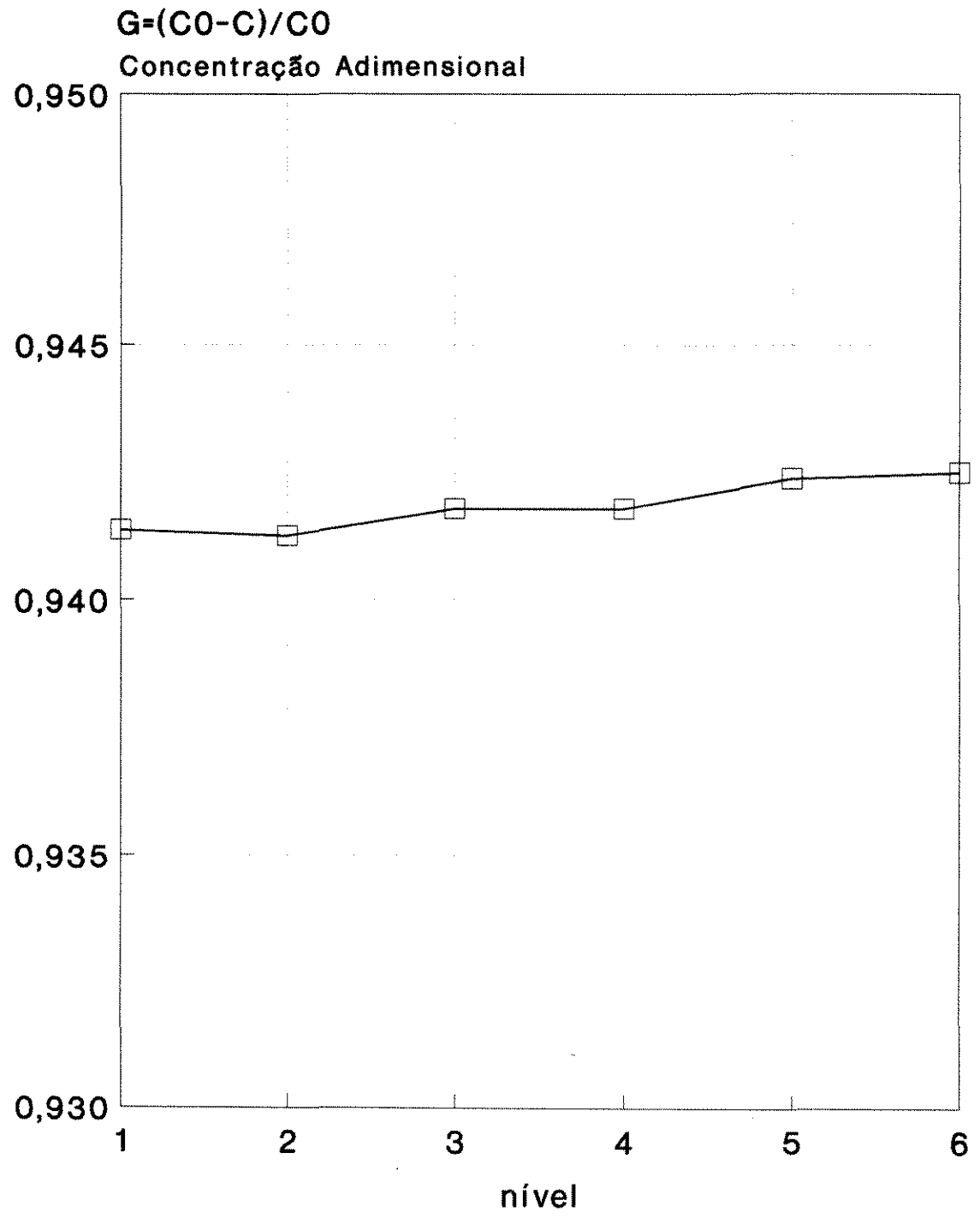


Fig.VI-9 - Concentração Adim. Etanol à Saída do Reator
Caso 1

FIG.VI-10

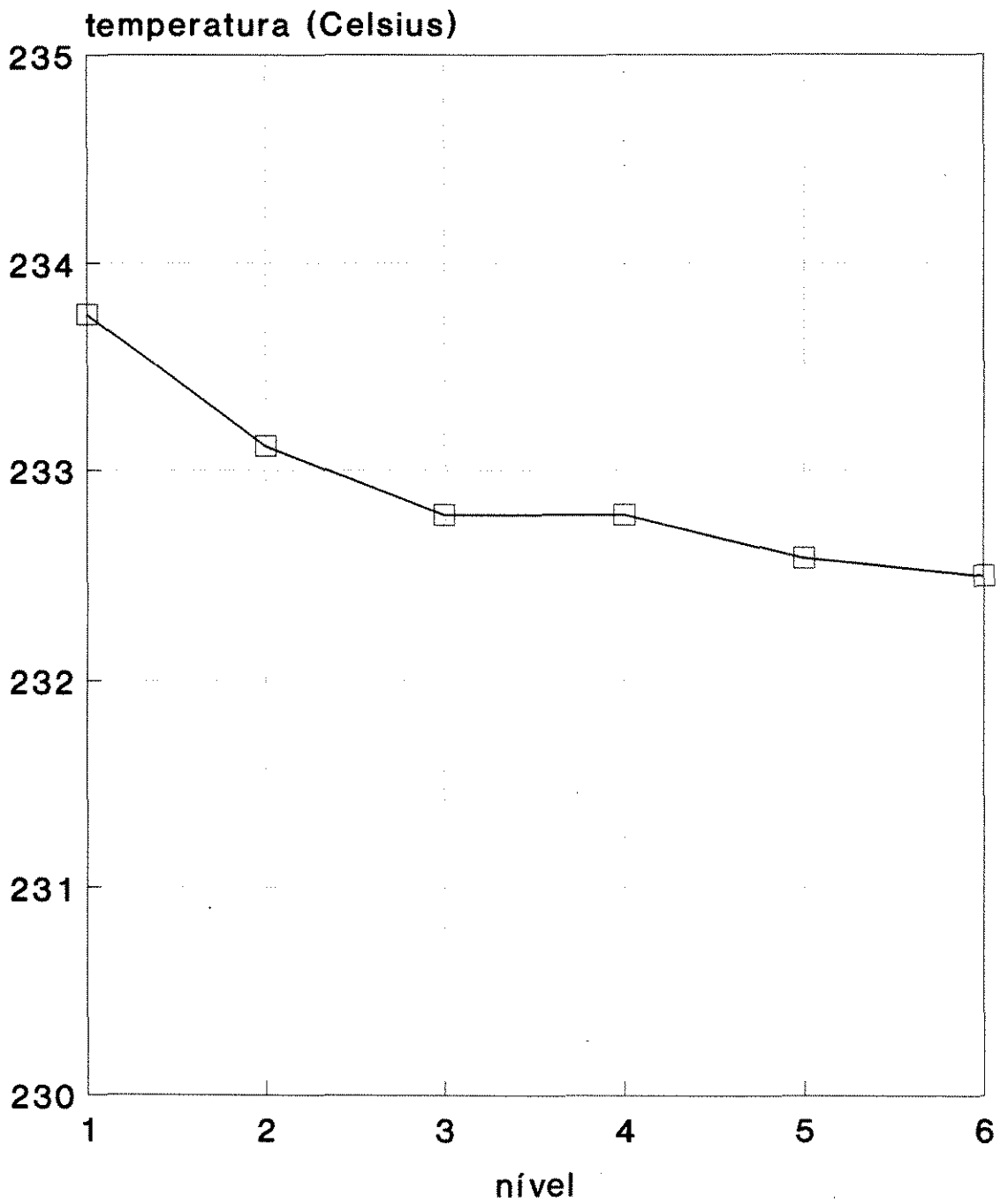


Fig.VI-10 - Temperatura à Saída de Cada Nível, Caso 1

FIG.VI-11

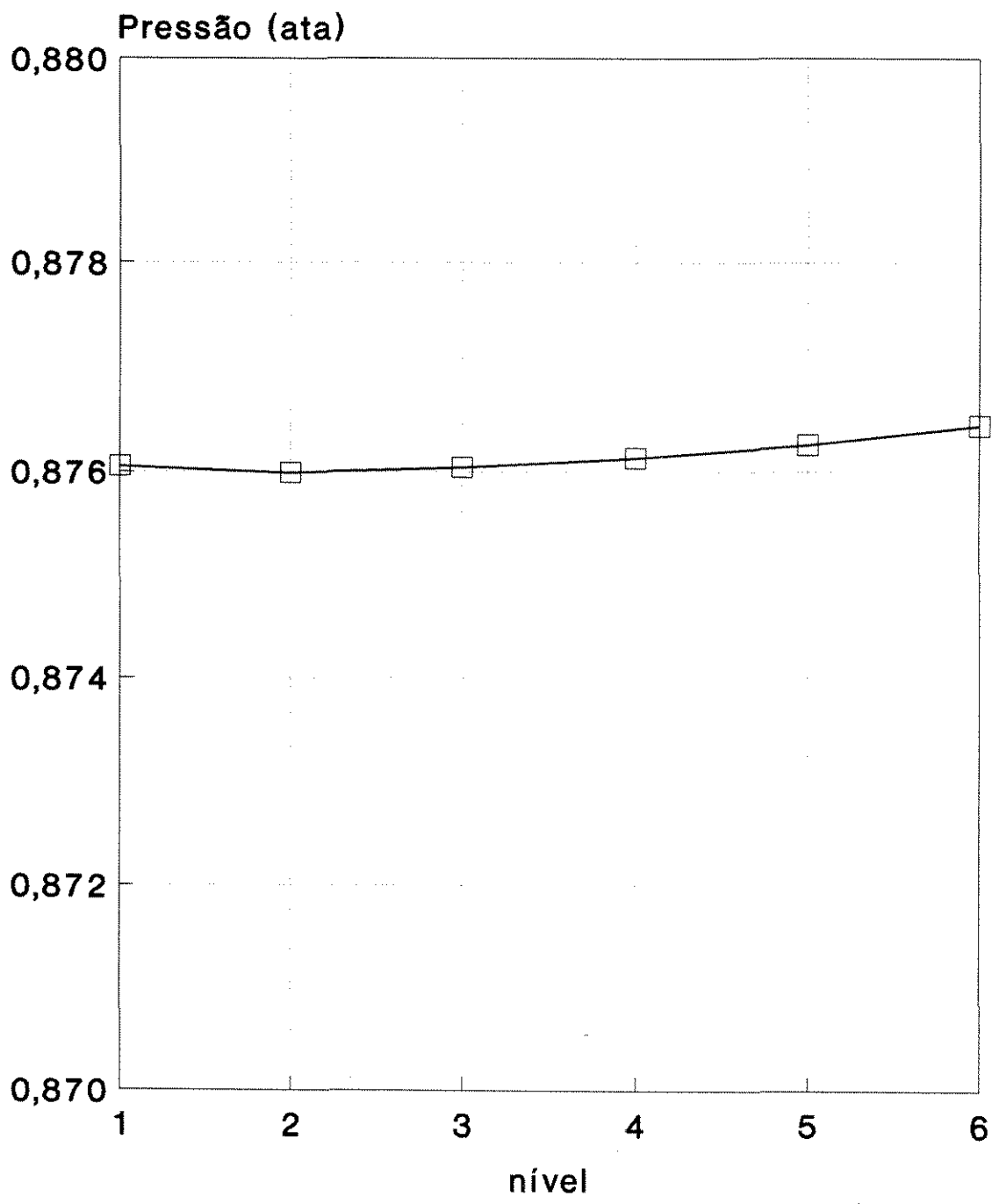


Fig.VI-11 - Pressão de Saída de Cada Nível, Caso 1

FIG.VI-12

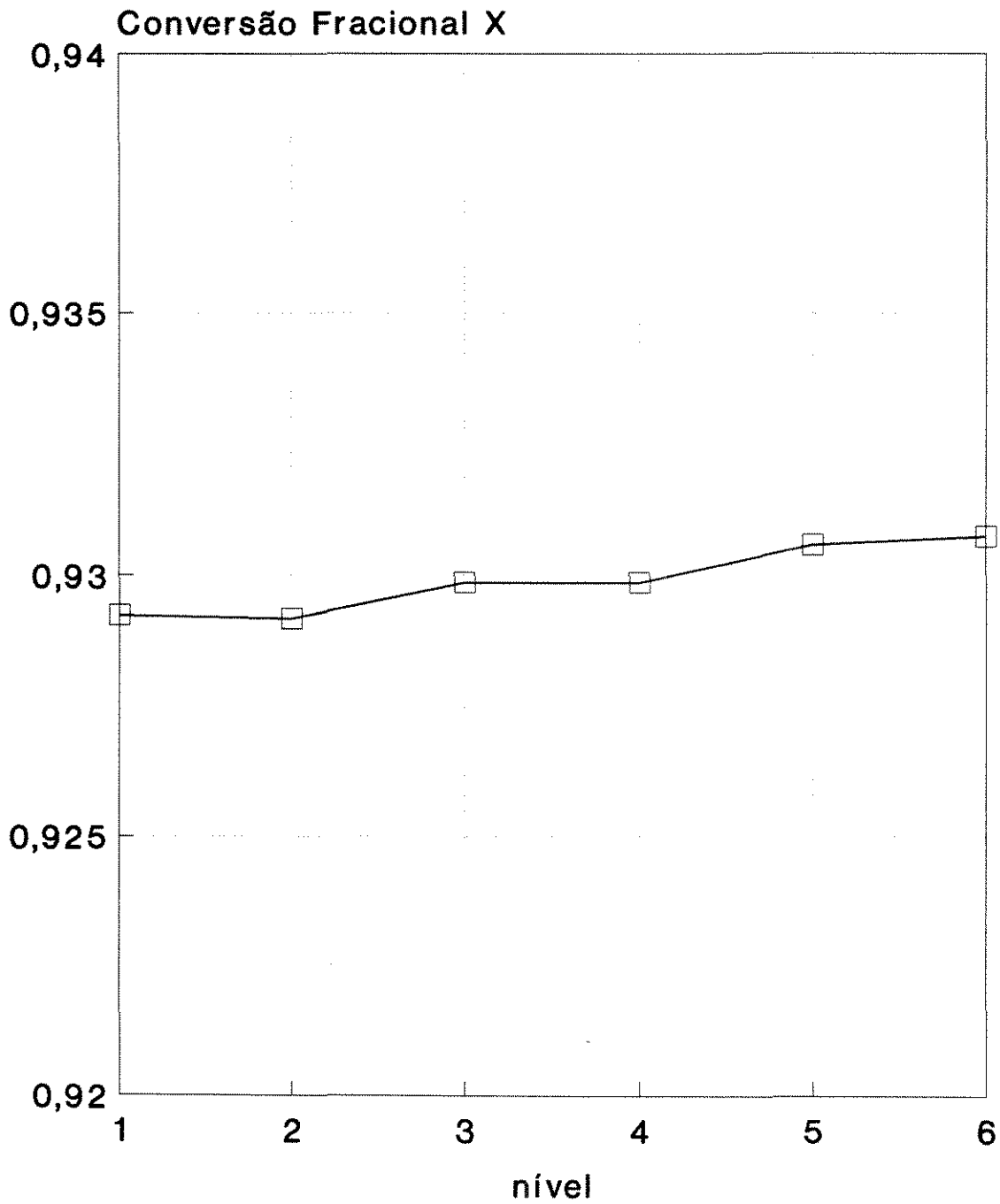


Fig.VI-12 - Conversão Fracional de Etanol à Saída de Cada Nível, Caso 1

α_{wi}

FIG.VI-13

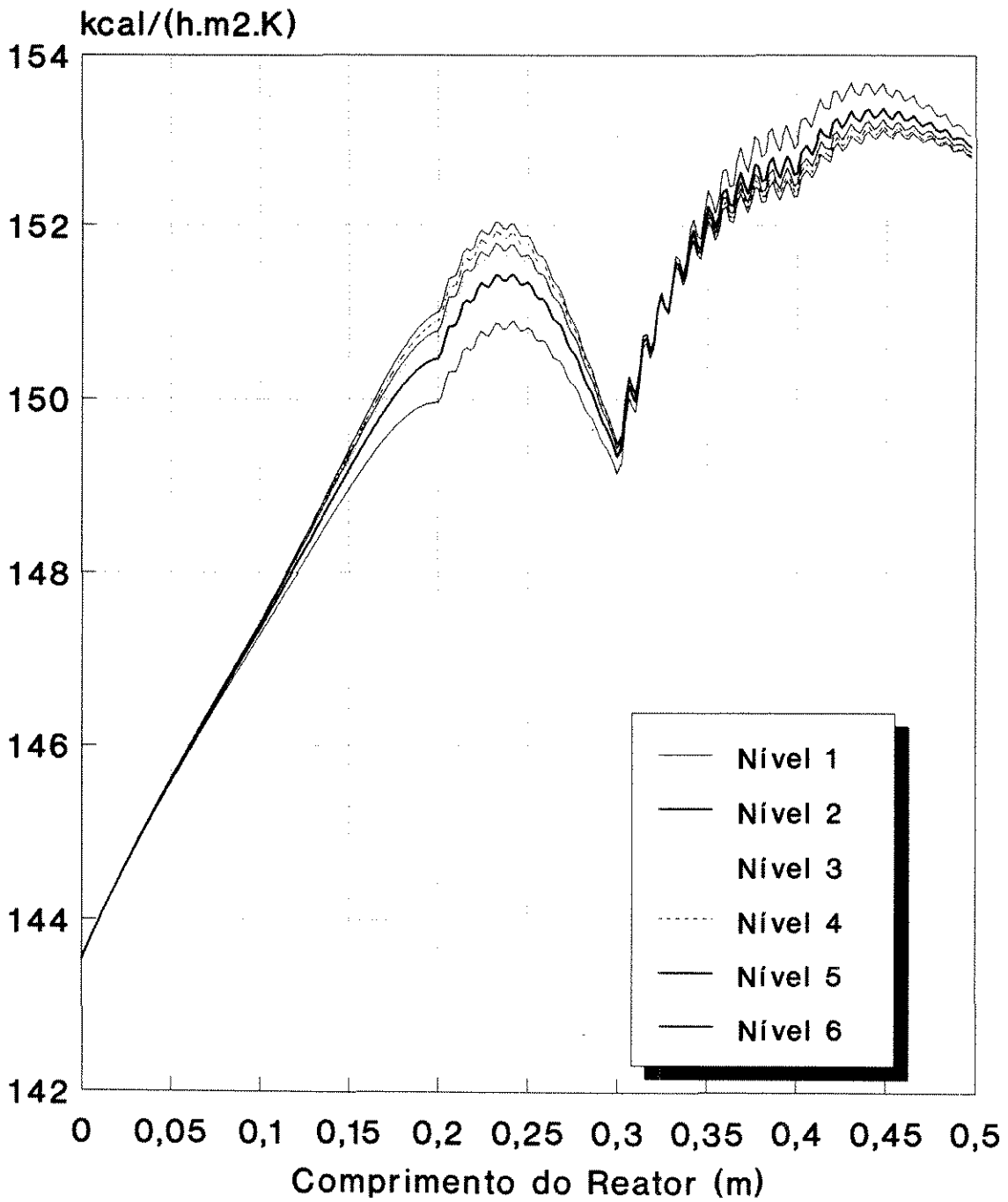


Fig.VI-13 - Coef. Convecção Interno aos Tubos, Caso 1

λ_{er}

FIG.VI-14

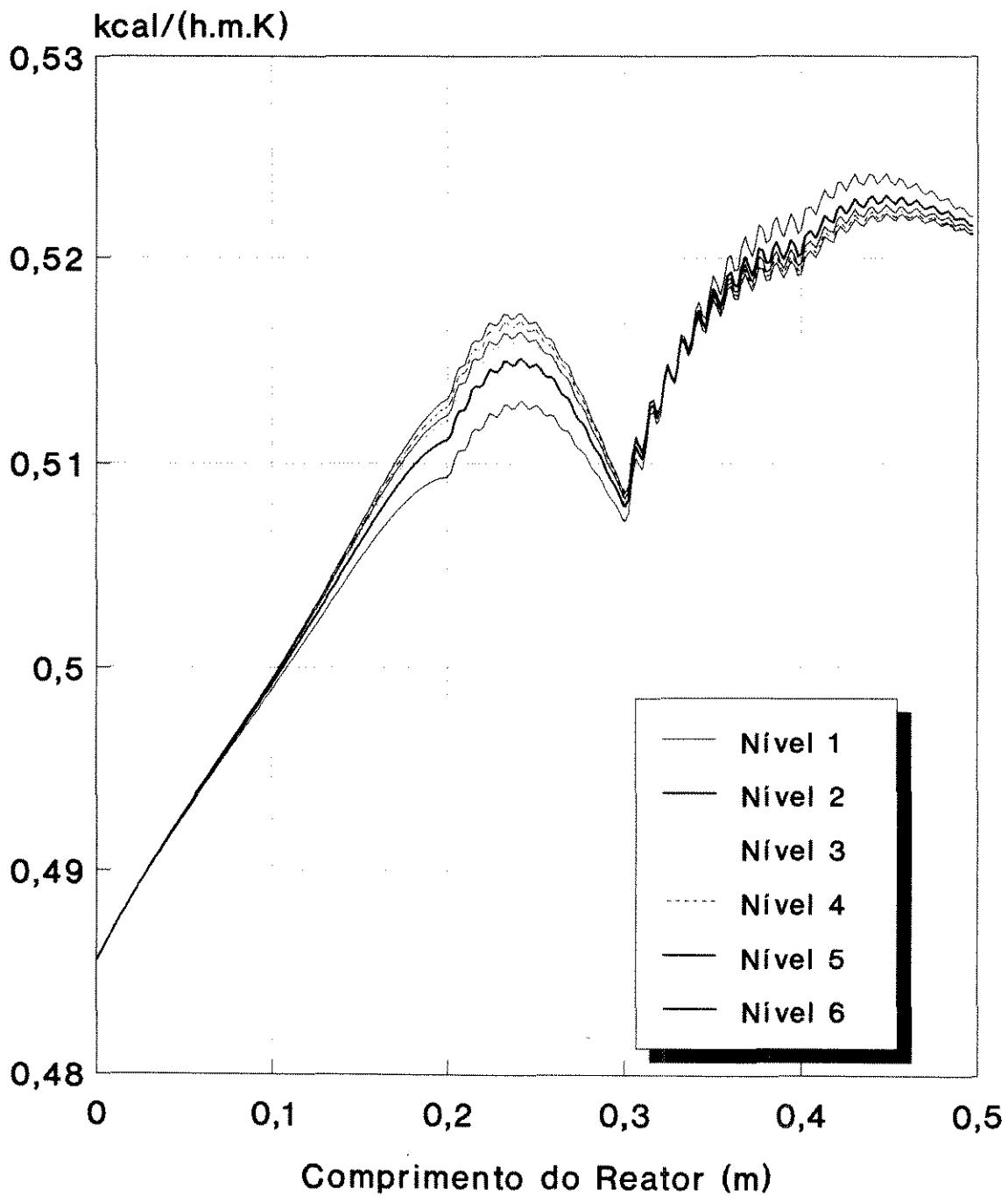


Fig.VI-14 - Condutividade Térmica Efetiva Radial, Caso 1

FIG.VI-15

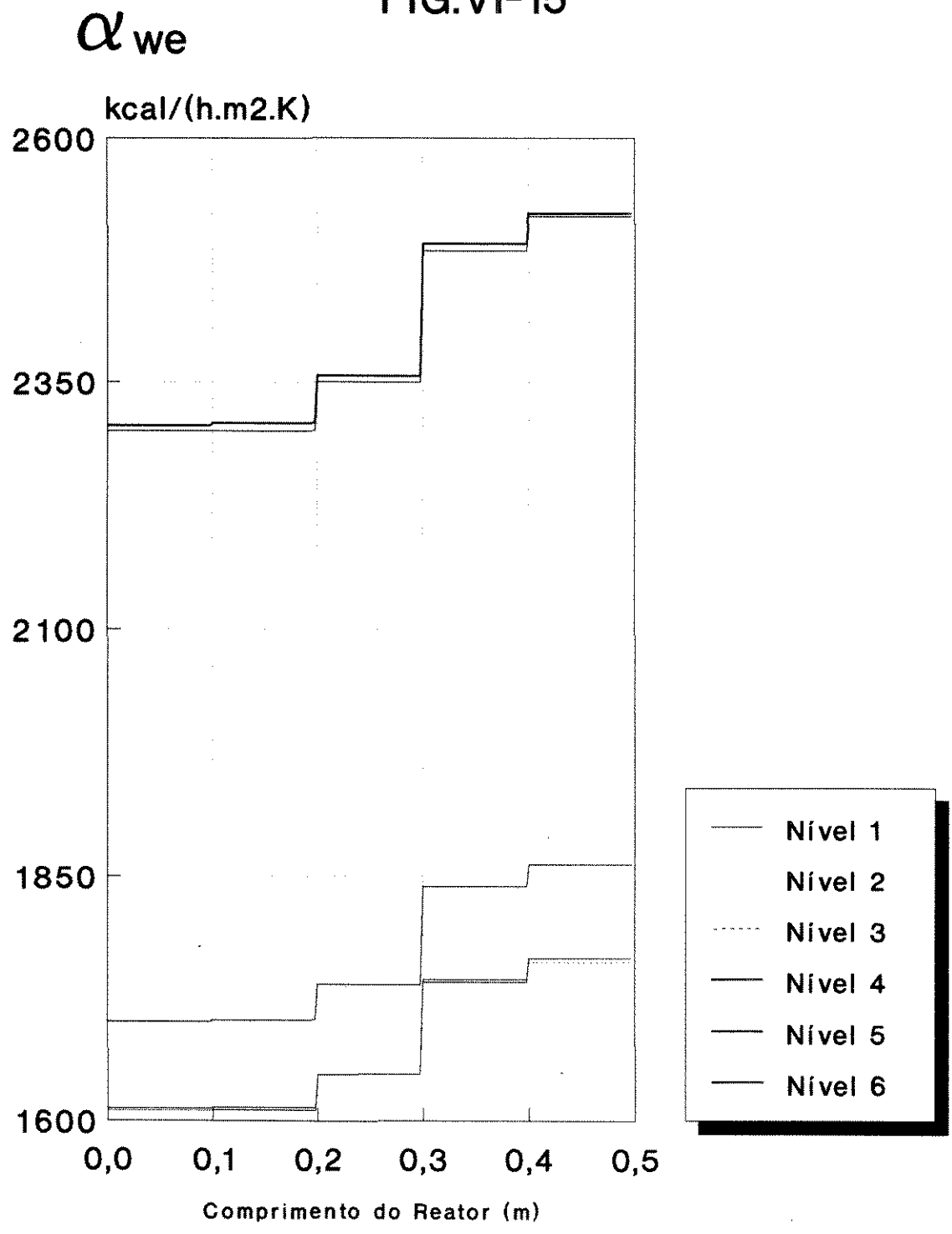


Fig.VI-15 - Coef. Convecção Externo aos Tubos, Caso 1

FIG.VI-16

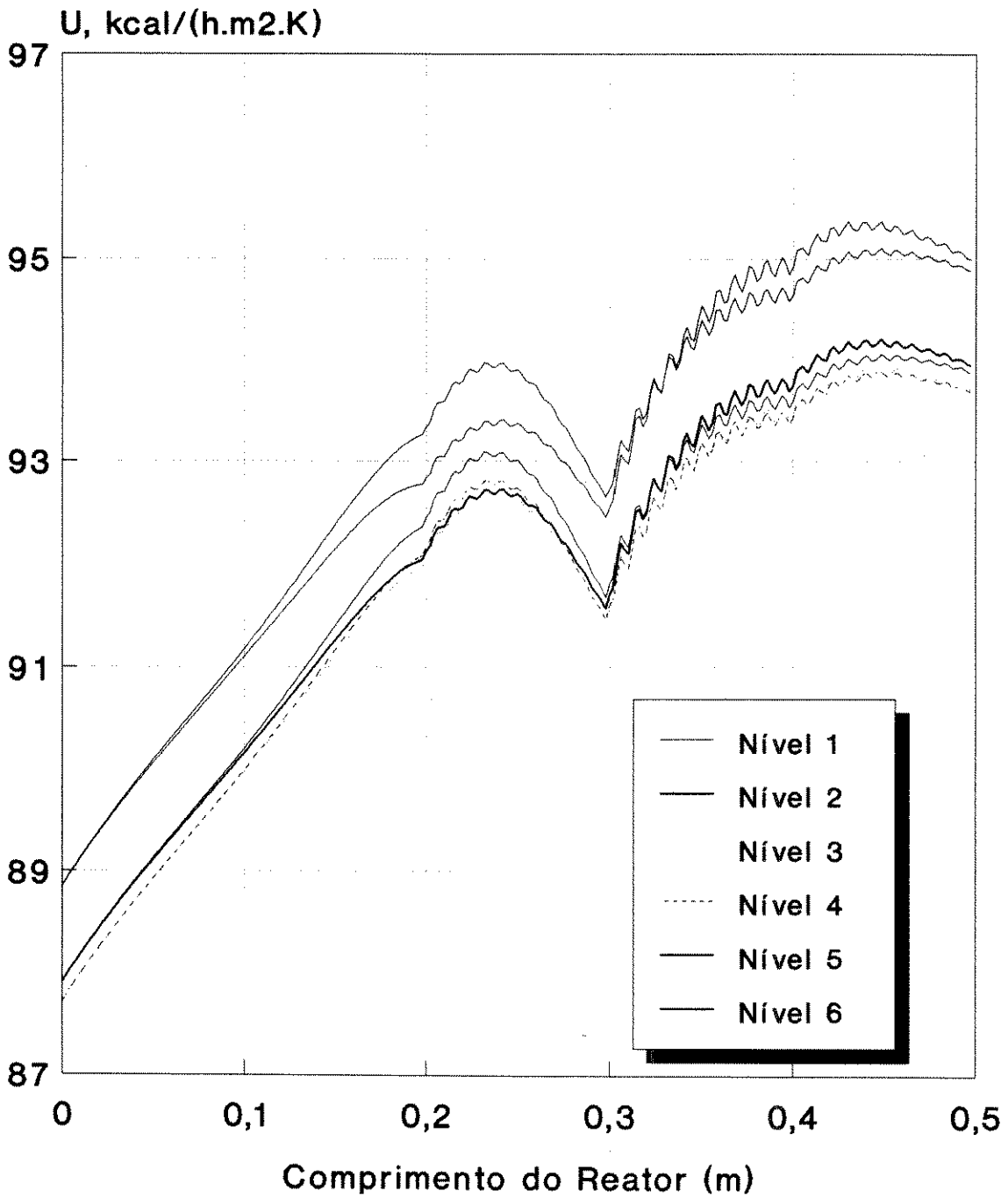


Fig.VI-16 - Coeficiente Global de Transferência de Calor
Caso 1

As figuras VI-13 a VI-16 são os gráficos dos parâmetros de transferência de calor. Em todos eles (salvo na figura VI-15 - coef. convecção externo) se observa uma oscilação a partir da terceira câmara. Esta oscilação está ligada à oscilação da temperatura do gás próximo à parede, e à oscilação da própria temperatura de parede. Ambas ocorrem a partir do instante em que uma forte mudança de temperatura do refrigerante é imposta ao gás na passagem da câmara 2 para a câmara 3 (de 175 para 185°C). À primeira vista esta parece ser a manifestação de uma instabilidade numérica. Porém, estas oscilações não são sensíveis ao tamanho do passo de integração, o que descarta esta hipótese. Deve-se observar que a magnitude relativa das amplitudes destas oscilações é pequena, e pode-se dizer que não interferem nos resultados finais. Estas oscilações foram provocadas no reator unitubular (Programa PSEUDO.FOR, fixando uma diferença de temperaturas entre o gás e o refrigerante na entrada do reator), e elas mantiveram mesma amplitude e frequência entre cálculos feitos com passos de 1 mm e feitos com passos de 0,025 mm (quarenta vezes menores) o que comprovou que a causa das oscilações é a brusca mudança de temperatura do refrigerante.

O coeficiente de convecção externo aos tubos é constante ao longo de uma célula, como foi dito anteriormente, pois seu valor é calculado independentemente da temperatura de parede. Na figura VI-15 se mostra que o valor do coeficiente de convecção externo varia significativamente na direção do fluxo do refrigerante. Estas variações são tão importantes quanto as variações da temperatura do refrigerante, o que se pode verificar aumentando muito a vazão deste, e observando que a dispersão das temperaturas e concentrações do gás entre os diferentes níveis ainda é significativa, apesar de que o refrigerante troca calor sem que sua temperatura aumente sensivelmente de um nível para o outro. Desta observação surge a idéia de se construir um reator como um trocador de calor de bloco, com igual número de tubos por fila e alimentação de refrigerante distribuída ao longo da primeira fila. Desta forma a dispersão das temperaturas e concentrações nos níveis só se daria por mudança da temperatura do refrigerante de um nível para outro, e o coeficiente de filme só variaria devido às variações das propriedades físicas com esta temperatura. Com altas vazões de refrigerante, nesta situação de reator em forma de bloco, é esperada menor dispersão de resultados de um nível para o outro, e o reator poderia ser representado por um único tubo, apesar de ser multitubular de fluxo cruzado de refrigerante.

VI-6-2 Possibilidades para Otimização de Performance

As variáveis independentes para um estudo de otimização são muitas. Há muitos graus de liberdade. Pode-se formular como função objetiva uma expressão tendo em conta o custo do equipamento, e o custo de separação do etanol e do acetaldeído à jusante do reator, e assim haveria possibilidade de se concluir que o mínimo custo está ligado à máxima conversão, dentro de uma especificação fixada para o acetaldeído produzido. Na planta real haverá uma matéria prima que talvez exija unidades de separação à jusante e à montante do reator. Neste caso pode ocorrer a situação em que a separação do etanol não reagido se faça sem grande acréscimo de custo. De qualquer forma, as variáveis para otimizar o reator podem ser:

1- Variáveis de Projeto:

Comprimento de cada câmara (5 comprimentos)

Diâmetro dos tubos

Diâmetro das partículas de catalisador (restrição: estudo cinético)

2- Variáveis de Operação:

Vazão de refrigerante em cada câmara (5 vazões)

Temperatura de refrigerante alimentado em cada câmara (5 temperaturas)

Pressão de alimentação do gás (restrição: validade da eq. taxa)

Temperatura de alimentação do gás (problema de "runaway")

Vazão do gás (restrição de queda de pressão)

Composição do gás (problema de "runaway")

O projeto apresentado oferece muitas possibilidades quanto à obtenção de melhorias de performance e flexibilidade de operação. No ítem abaixo é exposto como exemplo o Caso 2, uma variante do reator visto acima onde se obtém um acréscimo de desempenho sem violar o limite máximo de temperatura do gás.

VI-6-3 Uma Situação de Alta Produção/Conversão - Caso 2

A tabela VI-5 abaixo contém os dados do Caso-2. Em relação ao caso 1, foram modificadas temperaturas e vazões de refrigerante, além dos comprimentos das câmaras, não mais mantidos iguais. No entanto o comprimento total do reator permanece o mesmo. Visou-se obter perfís axiais de temperatura mais planos, de forma que se aumentassem as conversões em cada nível. A tabela VI-6 mostra os resultados globais do cálculo com os dados da tabela VI-5.

Tabela VI-5

ALIM. GAS:	PRESSAO (ATM)	TEMPERAT. (C)			
	1.	177.			
	RELAC AR/ETOH	VEL. MASS. (KG/H/M2)			
	22.	4500.			
ALIM. REFRIG.:	TEMPERAT (C)	VAZAO (KG/H)			
	177.	50000.	CAMARA 1		
	161.5	20000.	CAMARA 2		
	189.5	40000.	CAMARA 3		
	209.	50000.	CAMARA 4		
	232.	50000.	CAMARA 5		
LEITO CATAL.:	M.ESP. (KG/M3)	DIAM.PART. (MM)			
	2314.	2.	NIVEL 1		
	2314.	2.	NIVEL 2		
	2314.	2.	NIVEL 3		
	2314.	2.	NIVEL 4		
	2314.	2.	NIVEL 5		
	2314.	2.	NIVEL 6		
GEOMETR (MM):	NTUB	D.INT TUB	ESPESS.	DIAM CASCO	PITCH
	1703	14.8336	2.1082	1067.	23.8125
	COMPRIMENTO DAS CAMARAS (EM MM)			(coloque aqui zero se os tubos tem 3/4-in OD e passo de 15/16in triangular)	
	120.	CAMARA 1			
	50.	CAMARA 2			
	80.	CAMARA 3			
	110.	CAMARA 4			
	140.	CAMARA 5			
DADOS PROG.:	PAS. INTEGR. (MM)	NUMLIN			
	.5	50		CAMARA 1	
	.25	50		CAMARA 2	
	.5	50		CAMARA 3	
	.5	50		CAMARA 4	
	.625	40		CAMARA 5	
	CALCULO QUEDA DE PRESS (1=SIM, 0=NAO)				
	1. (LADO GAS)				
	0. (LADO REF)				
	NUMERO DE PONTOS INTERNOS DE COLOCACAO				
	3				

Tabela VI-5 - Dados do Programa MULTI.FOR para o caso 2

Tabela VI-6

G A S	RESULTADOS GLOBAIS PROGRAMA MULTI.FOR		entrada	saida
		vazão mássica (kg/h)		1323.7
	vazão molar (kmol/h)		44.722	45.651
	velocidade mássica (kg/m ² h)		4500	4500
	velocidade do gás (m/s)		1.5599	2.068
	temperatura (Celcius)		177.00	238.82
	pressão (ata)		1.00	0.962
	COMPOSICAO :			
	FRACOES Molares :	N2	0.755652	0.740270
		O2	0.200870	0.176424
		H2O	0	0.040712
		Etanol	0.043478	0.001880
		Acetald	0	0.040712
	Peso molec. médio	MW	29.59904	28.99652
	Relação ar/etanol	R	22.00	487.36
	FRACOES Mássicas :	N2	0.715174	0.715173
		O2	0.217156	0.194691
		H2O	0.000000	0.025294
		Etanol	0.067671	0.002988
		Acetald	0.000000	0.061852
	VAZOES Molares: (kmol/h)	N2	33.794	33.794
		O2	8.983	8.054
		H2O	0.000	1.859
		Etanol	1.944	0.086
		Acetald	0.000	1.859
		TOTAL	44.722	45.651
	VAZOES Mássicas: (kg/h)	N2	946.697	946.697
		O2	287.455	257.719
		H2O	0.000	33.483
		Etanol	89.578	3.956
		Acetald	0.000	81.876
		TOTAL	1323.730	1323.730
	PROPRIEDADES FISICAS :			
	Massa específica (kg/m ³)		0.8013	0.6043
	Volume específico (m ³ /kg)		1.2479	1.6548
	calor esp. mol (kcal/kmol/K)		7.6982	7.7054
	calor esp. mass (kcal/kg/K)		0.2601	0.2657
	viscosid dinâmica (kg/m/h)		0.0863	0.0934
	viscosid cinemática (m ² /h)		0.1077	0.1545
	condut térmica (kcal/h/m/K)		0.0306	0.0337

Tabela VI-6 - Relatório dos Resultados Globais - Caso 2 (continua)

Tabela VI-6 (cont)

G A S	RESULTADOS GLOBAIS PROGRAMA MULTI.FOR	
	entrada	saida
	ADIMENSIONAIS	
	Prandtl	0.7338
	Reynolds (REF. Dt)	772.9
	Reynolds (REF. Dp)	104.2
	Dt/Dp (Diam Tubo / Partic)	7.4
	GEOMETRIA DO REATOR	
	NUMERO DE TUBOS (NTUB)	1703
	DIAMETRO INTERNO (mm)	14.830
	DIAMETRO EXTERNO (mm)	19.050
	ESPESSURA DOS TUBOS (mm)	2.110
	PITCH TRIANGULAR (mm)	23.810
	AREA TOT SEC TRANSV (m2)	0.29416
	DIAMETRO DA CARACA (mm)	1067.0
	COMPRIMENTO: (mm)	
	CAMARA 1	120
	CAMARA 2	50
	CAMARA 3	80
	CAMARA 4	110
	CAMARA 5	140
	PASSAGEM DO REFRIG : (mm)	COMPRIM MEDIO
	NIVEL 1	577.8
	NIVEL 2	958.8
	NIVEL 3	1047.9
	NIVEL 4	1047.9
	NIVEL 5	958.8
	NIVEL 6	577.8
		COMPRIM PASSAGEM
	NIVEL 1	115.5
	NIVEL 2	191.7
	NIVEL 3	209.5
	NIVEL 4	209.5
	NIVEL 5	191.7
	NIVEL 6	115.5
	DADOS DO CATALISADOR	
	DIAMETRO DAS PARTICULAS (mm)	2.00
	POROSIDADE DO LEITO (EPSI)	0.4141
	M.ESP.APARENTE LEITO (kg/m3)	2314
	MASSA DE CATALISADOR: (kg)	
	CAMARA 1	81.68
	CAMARA 2	34.03
	CAMARA 3	54.46
	CAMARA 4	74.88
	CAMARA 5	95.30
	TOTAL 5 CAMARAS:	340.3
	VOLUME TOT. CATALIS: (m3)	0.1471
	PRODUCAO ACETALD: (TON/ANO)	655
	PROD ACETALD: (kg/h/kg cata)	0.2406
	PROD ACETALD: (kg/h/m3 cata)	556.67
	CONVERSAO DO ETANOL	95.584%

Tabela VI-6 - Relatório dos Resultados Globais - Caso 2(continua)

Tabela VI-6 (cont)

R E F R I G E R A N T E	RESULTADOS GLOBAIS PROGRAMA MULTI.FOR	VAZAO (kg/h)	entrada	saida
	TEMPERATURAS		TEMP (C)	TEMP (C)
	CAMARA 1	50000	177.0	177.55
	CAMARA 2	20000	161.5	163.20
	CAMARA 3	40000	189.5	190.77
	CAMARA 4	50000	209.0	210.01
	CAMARA 5	50000	232.0	233.09
	CALORES ESPECIFICOS		CP ENTRADA (kcal/kg/K)	CP SAIDA (kcal/kg/K)
	CAMARA 1		0.479	0.479
	CAMARA 2		0.465	0.467
CAMARA 3		0.489	0.490	
CAMARA 4		0.505	0.506	
CAMARA 5		0.523	0.524	
VISCOSIDADES		MU ENTRADA (kg/m/h)	MU SAIDA (kg/m/h)	
CAMARA 1		1.735	1.729	
CAMARA 2		1.977	1.953	
CAMARA 3		1.571	1.558	
CAMARA 4		1.360	1.351	
CAMARA 5		1.164	1.156	
CONDUTIVIDADE TERMICA		K ENTRADA kcal/h/m/K	K SAIDA kcal/h/m/K	
CAMARA 1		0.105	0.105	
CAMARA 2		0.106	0.106	
CAMARA 3		0.103	0.103	
CAMARA 4		0.101	0.101	
CAMARA 5		0.099	0.099	
MASSA ESPECIFICA		RO ENTRADA kcal/h/m/K	RO SAIDA kcal/h/m/K	
CAMARA 1		932.2	931.8	
CAMARA 2		945.9	944.6	
CAMARA 3		921.0	920.0	
CAMARA 4		903.0	902.2	
CAMARA 5		881.1	880.0	
VELOCIDADE DO REFRIGERANTE NA ENTRADA DO FEIXE TUBULAR		m/s		
CAMARA 1		1.075		
CAMARA 2		1.017		
CAMARA 3		1.306		
CAMARA 4		1.210		
CAMARA 5		0.975		

Tabela VI-6 - Relatório dos Resultados Globais - Caso 2 (fim)

A conversão do etanol atingiu 95,6%, contra os 92,4% do caso 1. A produção específica de acetaldeído foi de 0,2325 para 0,2406. Não se procurou aumentá-la, mas a ligeira diferença se deveu exclusivamente ao aumento da conversão. As figuras VI-17 a VI-24 mostram em detalhes o desempenho do reator nestas novas condições.

Na figura VI-17 se vê que os perfís de concentração adimensional do etanol (conversão) tem forma diferente dos perfís do caso 1. A figura VI-18 permite observar que, cada vez que a temperatura do gás começava a cair, uma nova câmara era iniciada, e com temperatura de refrigerante tal que a reação era retomada. A primeira câmara (temperatura do refrigerante de 177°C) serviu para acelerar rapidamente a reação. A segunda câmara (de 120 mm até 170 mm) é o "freio" necessário para evitar ultrapassagem do limite de temperaturas de 246°C. A temperatura do refrigerante ali é mais baixa do que na primeira câmara. A partir da segunda câmara as temperaturas de entrada do refrigerante vão aumentando até 232°C. Também neste Caso 2, as temperaturas dos níveis se cruzam num ponto do reator (aprox. 275 mm) e a partir daí o nível 1 passa a conter as maiores temperaturas. Na simulação do reator foi necessário estar atento a duas regiões do equipamento, nas quais a temperatura atingia picos: na primeira região (por volta dos 150 mm, segunda câmara) a temperatura máxima ocorreu no nível 5. Na segunda região (450mm, quinta câmara) as maiores temperaturas foram registradas no nível 1 (como se este nível estivesse "atrasado" em conversão).

Como no Caso 1, não há grande dispersão dos valores da pressão ao longo dos 6 níveis, como se pode ver nas figuras VI-19 e VI-22. A composição à saída do reator também apresenta baixa dispersão de nível para nível do reator. As figuras VI-20 e VI-23 o mostram claramente.

Há menos de meio grau Celcius de diferença entre as temperaturas de saída dos seis níveis do reator. Esta diferença foi bem maior durante a passagem do gás pelo reator, mas se atenuou, uma vez que o comprimento do reator, apesar de pequeno, foi suficiente (vide figura VI-21).

A figura VI-24 traz os coeficientes de convecção externos em cada célula. Na câmara 2 parece ser evidente que um aumento da vazão de refrigerante poderia permitir melhor controlar a temperatura do gás, porém com as condições utilizadas se conseguiu obter bons coeficientes de convecção em todas as câmaras.

FIG.VI-17

$$G=(C_0-C)/C_0$$

Concentração Adimensional

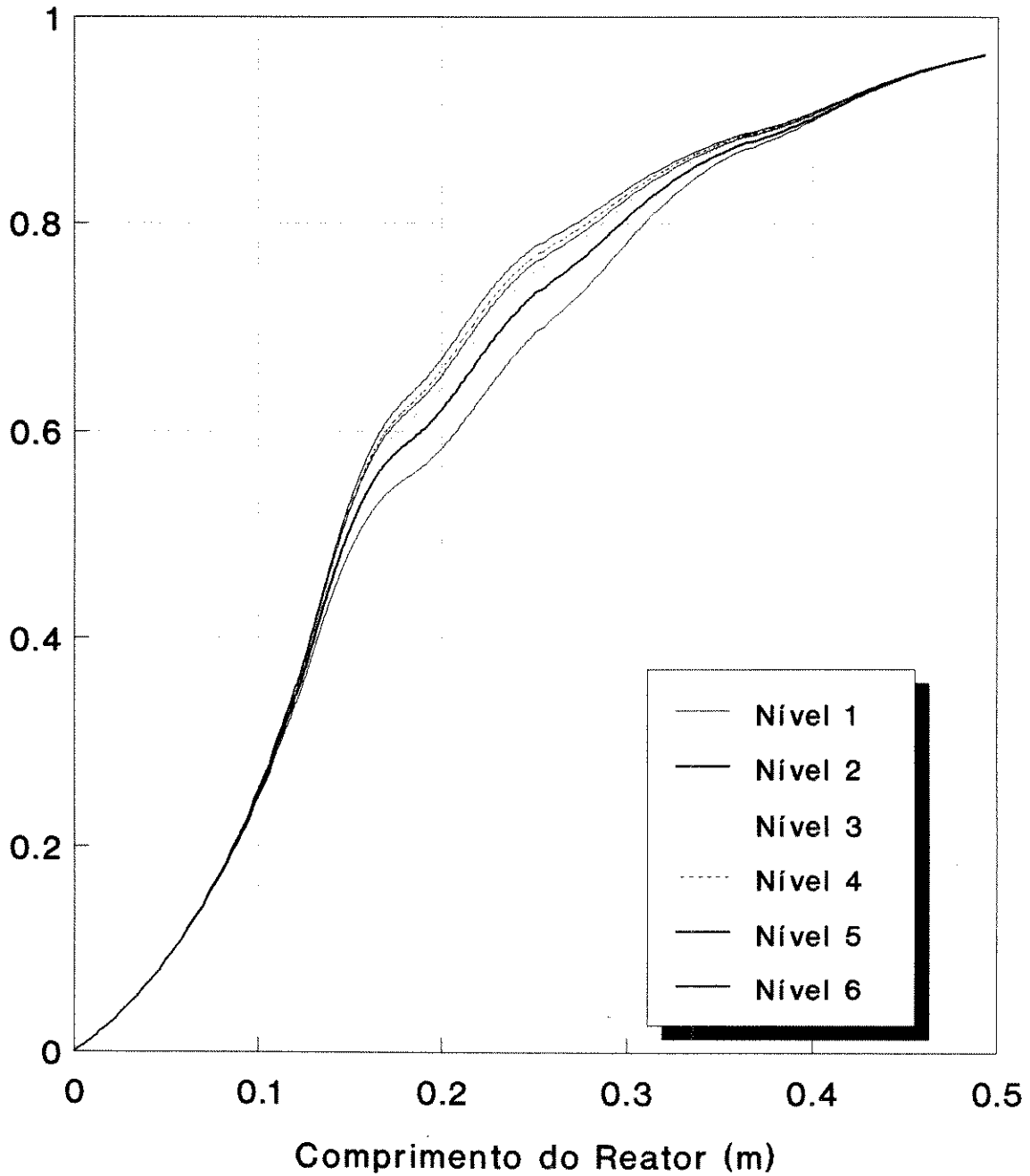


Fig.VI-17 - Perfís Axiais de Concentração, Caso 2

FIG.VI-19

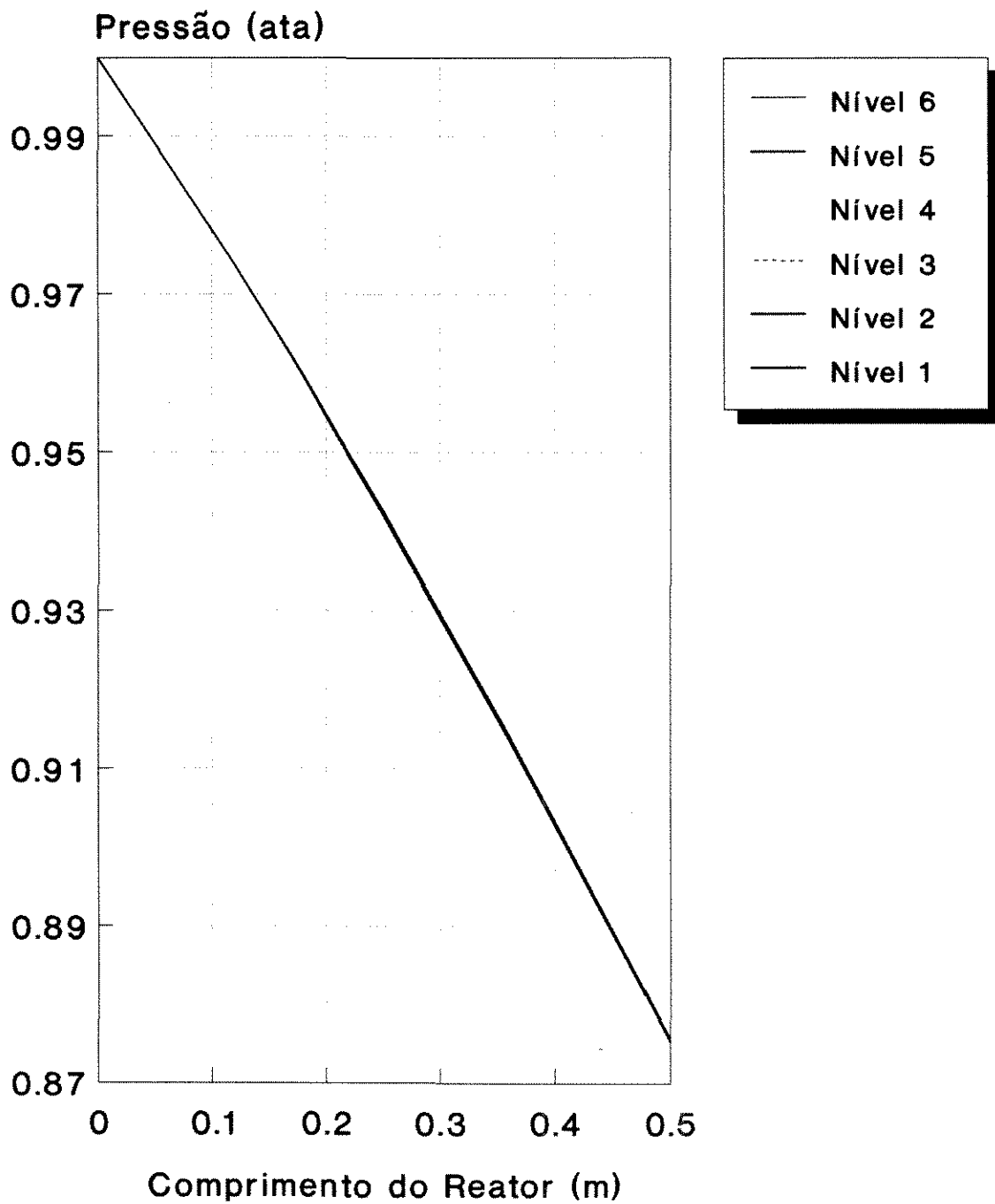


Fig.VI-19 - Perfil de Pressão em cada Nível, Caso 2

FIG.VI-20

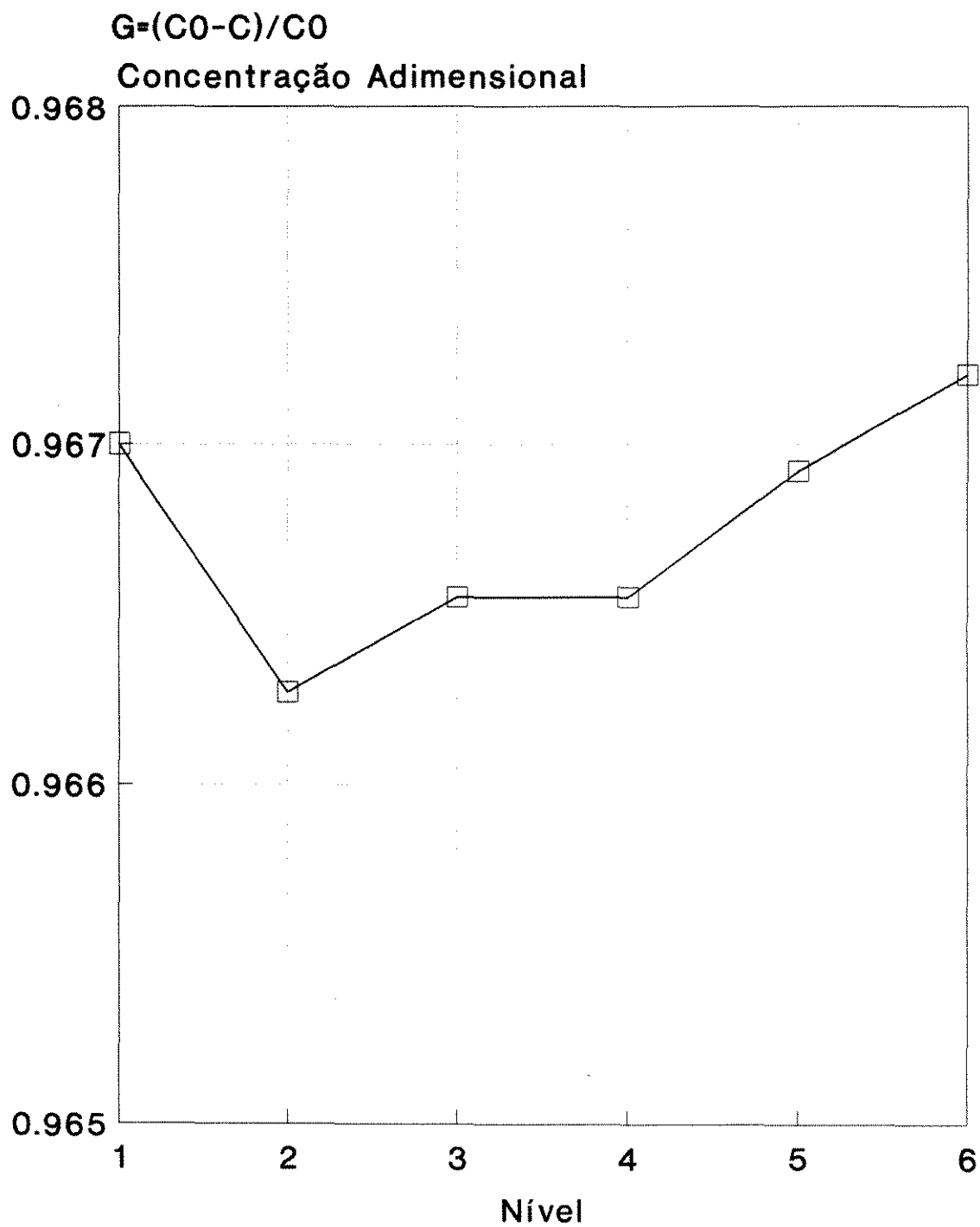


Fig.VI-20 - Concentração Adim. Etanol à Saída do Reator
Caso 2

FIG.VI-21

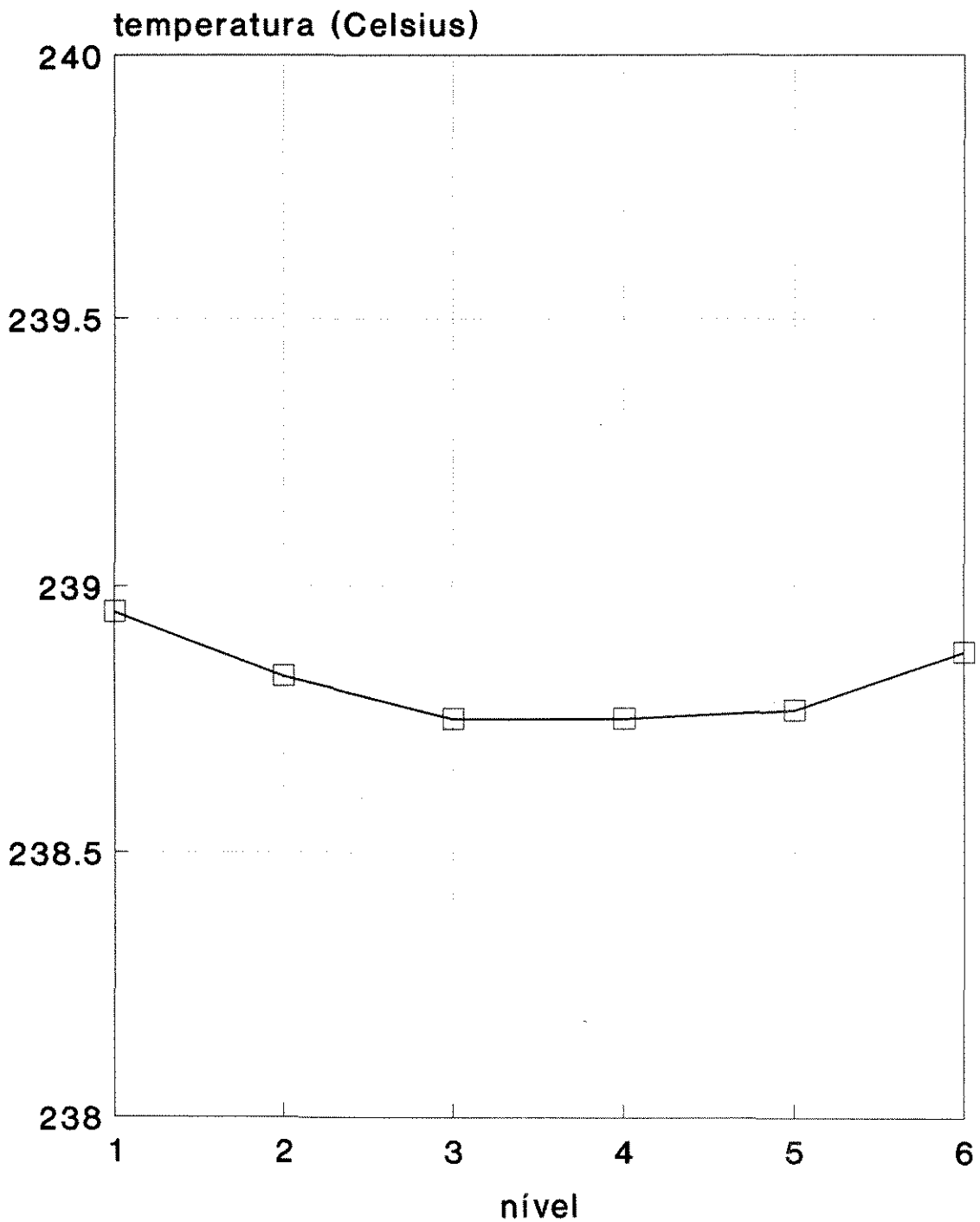


Fig.VI-21 - Temperatura à Saída de cada Nível, Caso 2

FIG.VI-22

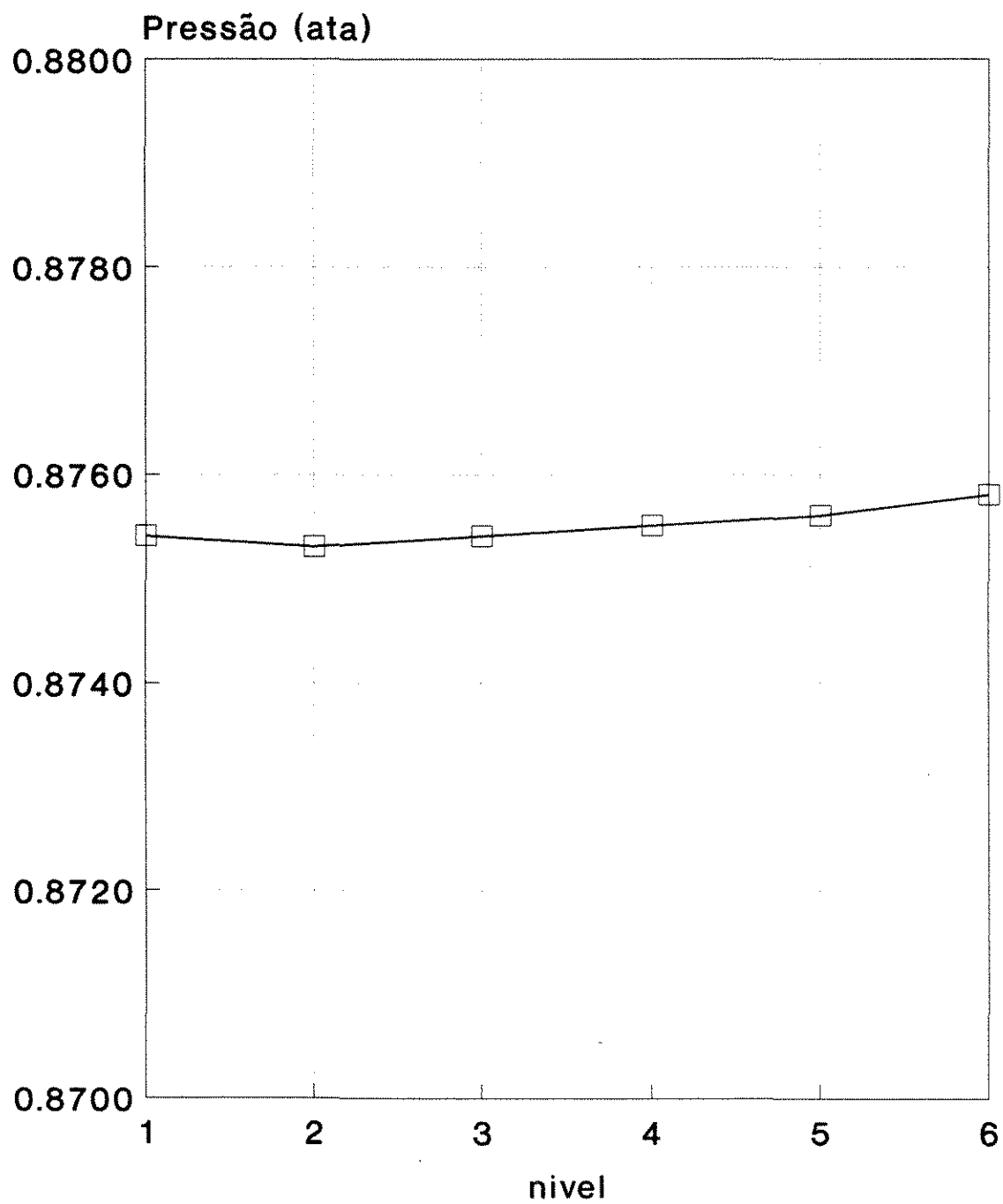


Fig.VI-22 - Pressão de Saída de Cada Nível, Caso 2

FIG.VI-23

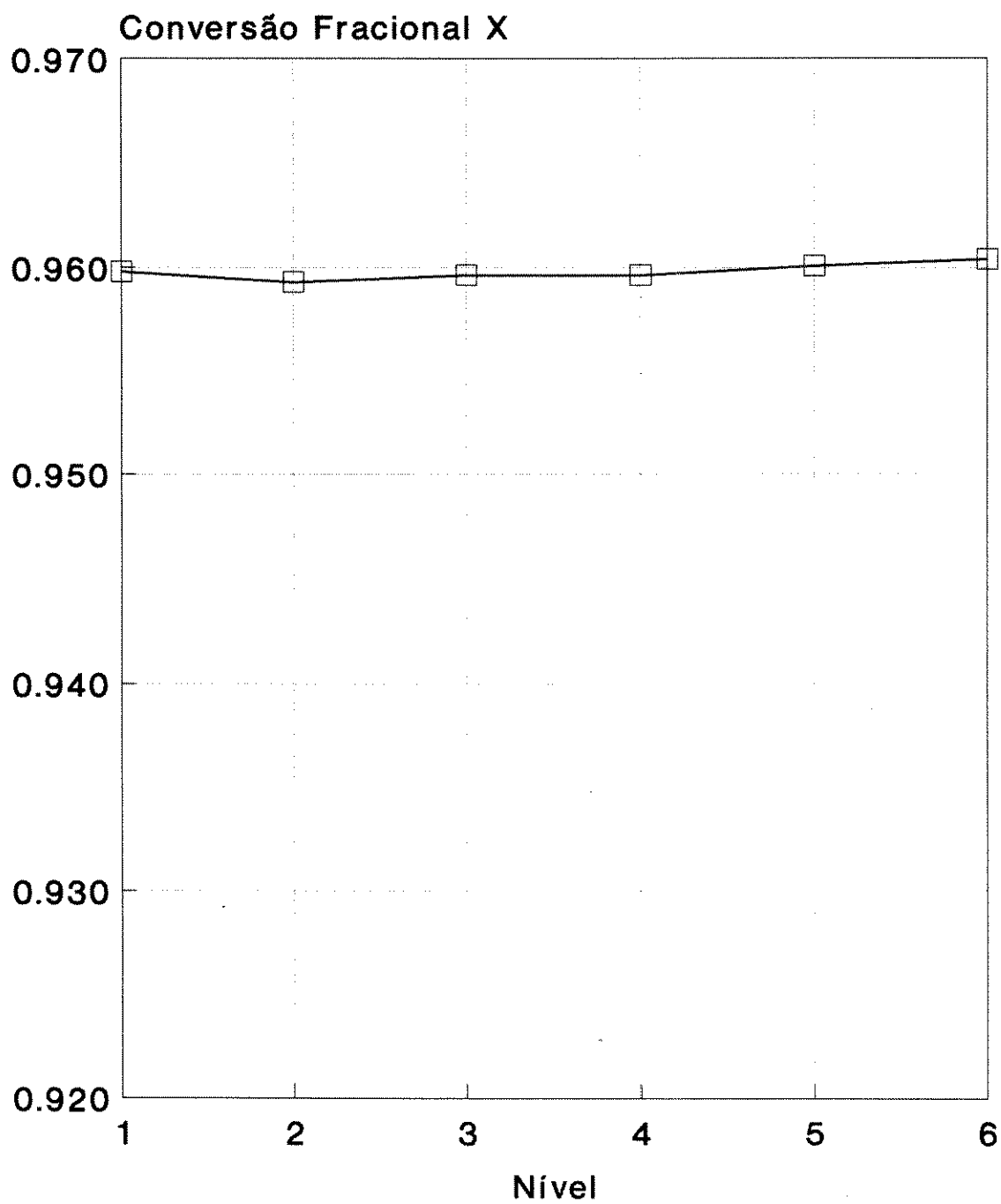


Fig.VI-23 - Conversão Fracional de Etanol à Saída de Cada Nível, Caso 2

FIG.VI-24

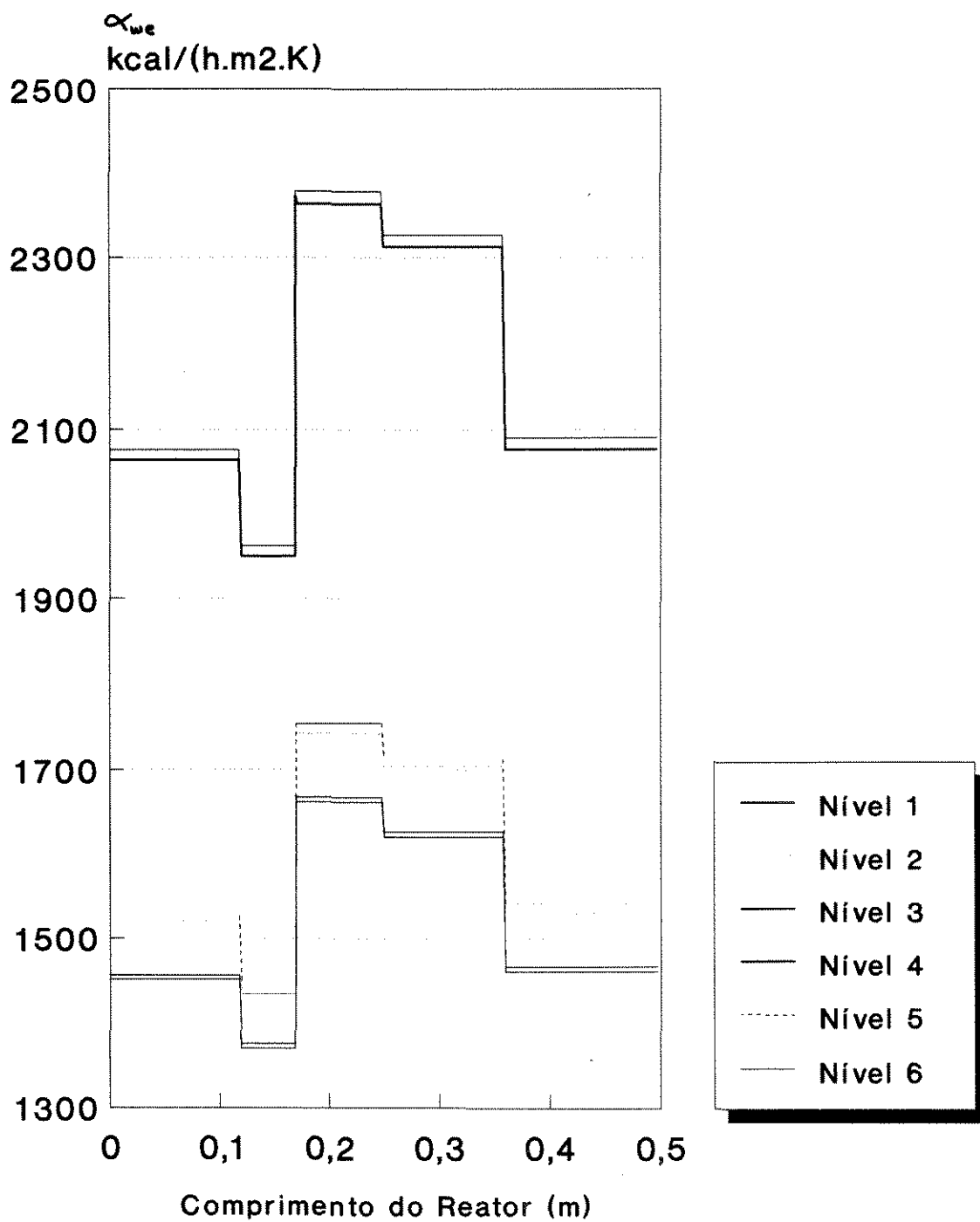


Fig.VI-24 - Coef. Convecção Externo aos Tubos, Caso2

VI-6-4 Comparação com o reator de Resfriamento Paralelo

O reator do caso 2 acima descrito também teve um desempenho muito superior ao reator de resfriamento paralelo do capítulo V. A tabela VI-7 abaixo coloca lado a lado os resultados globais destes dois reatores. Em ambos os casos existe a possibilidade de melhorar ainda mais os resultados. Porém claramente o reator multitubular de câmaras estanques oferece muito mais possibilidades de melhoria do que o reator paralelo devido ao seu maior número de variáveis manipuláveis.

Tabela VI-7

	Reator Unitubular Resfriamento Paralelo	Reator Multitubular Resfriamento Cruzado
Produção Específica kg acet./ (h.kg _{cata})	0,0914	0,2406
Conversão	0,9379	0,9558

Tabela VI-7 - Comparação do Desempenho dos Reatores com Resfriamento por Fluxo Paralelo e Cruzado

VI-7 Conclusões

O projeto proposto oferece a vantagem da estabilidade, o que é sentido logo nas primeiras simulações. Esta estabilidade é o fruto dos altos coeficientes de transferência de calor externos e da possibilidade de alterar a temperatura do refrigerante ao longo do leito catalítico. Resultou deste desempenho uma produção específica 163 % superior àquela atingida com o reator unitubular, mesmo tendo havido aumento de 2 % na conversão, que já era alta (vide tabela VI-7, acima). Tudo isto foi possível com um comprimento de 50% do comprimento do reator unitubular. Estes resultados são animadores. Certamente ainda se pode melhorar o desempenho dos dois reatores, mas o reator de câmaras estanques oferece muito mais possibilidades de melhoria. O fato de se ter menor comprimento de leito pode ser benéfico numa tentativa de aumentar a vazão de gás, para aumentar a produção. A queda de pressão no reator unitubular (de aproximadamente 0,3 ata) já mostrava que há mais um limite para sua otimização, limite este bem mais distante no caso do reator multitubular de câmaras estanques (apenas 0,13 ata no reator multitubular). Finalmente deve ser destacado que os efeitos da geometria cilíndrica do casco puderam ser apreciados através de uma modelagem relativamente simples.

Capítulo VII - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Capítulo VII - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

VII-1 Conclusões

Cada capítulo terminou com as conclusões a que eles levaram, de modo que neste ítem são reunidas as conclusões mais globais. Primeiramente observa-se que este trabalho permite concluir que o processo descrito pode produzir anualmente (350 dias, a 24h/dia), segundo as simulações apresentadas, 35 mil toneladas de acetaldeído (aproximadamente a capacidade instalada da unidade de Acetaldeído da Rhodia S.A. em Paulínia) em seis reatores de 3m de diâmetro e 0,5m de comprimento, contendo aproximadamente 3 toneladas de catalisador cada um. No entanto, a principal vantagem do processo a ser explorada seria o fato de se atingir conversões de 95 % do etanol numa passagem, e com 100% de rendimento em acetaldeído. Hoje, não se poderia conceber uma unidade de produção de acetaldeído via etanol sem considerar seriamente o emprego deste catalisador de óxido de Fe-Mo.

A aplicação de critérios estatísticos à apreciação da qualidade do ajuste dos dados experimentais levantados por Maciel Filho (1985) para a reação de oxidação permite concluir que dispõe-se de uma boa equação da taxa, desde que seja respeitado o seu domínio de validade. Apesar desta restrição, ligada ao interesse de não produzir nada além de acetaldeído, atingem-se produções industriais com equipamentos relativamente compactos.

Mostrou-se como se comporta o reator não adiabático, não isotérmico, nas simulações e estudos de sensibilidade do reator unitubular. Um dos resultados mais interessantes foi obtido com o emprego de uma matriz de ganhos relativos estáticos. Mesmo sendo o processo não linear, o método se mostra eficaz se forem mantidas suficientemente pequenas as alterações dos parâmetros. O emprego que se pode fazer disso é a determinação rigorosa de parâmetros de operação ou de projeto que permitam atingir um determinado alvo. Em se tratando de reatores, este é um emprego importante do modelo, em vista da dificuldade de fazê-lo por outra maneira, como por exemplo por puro "feeling". Além disso, este emprego da modelagem permite pensar em informatização da mudança de regime de marcha, por exemplo, enquanto que a intuição ainda não é informatizável.

O modelo pseudo-homogêneo bidimensional permite simular o processo de reação no reator de escala industrial tendo em conta o feixe tubular imerso no refrigerante. Os efeitos da geometria cilíndrica do casco puderam ser observados, e se mostraram suficientemente importantes para justificar a modelagem (diferença entre temperatura máxima e média, diferença entre as temperaturas dos diferentes níveis). Os métodos numéricos empregados se mostraram robustos e eficazes, permitindo que se obtivesse grande volume de informações em pouco tempo, empregando computadores pessoais, e como consequência disto, o método das linhas contribui muito para a popularização da modelagem e simulação de reatores de leito fixo (muito embora não seja suficiente, naturalmente). Mostrou-se que o reator multitubular de câmaras estanques atinge produções específicas muito superiores às obtidas no reator de resfriamento paralelo, o que sugere a viabilidade do novo projeto proposto neste trabalho.

VII-2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Quanto aos métodos numéricos, pode-se esperar que o desempenho do algoritmo se beneficie da implementação de um método de integração axial com controle interno do valor do incremento, o que é verdadeiro para qualquer reator de leito fixo.

No que se refere ao modelo da reação, uma vez que o reator otimizado será levado a operar em temperaturas próximas do limite, um "afinamento" dos dados experimentais nas regiões de altas temperaturas poderia ser útil para aumentar ainda mais a segurança e preditividade do modelo. O próprio limite de temperatura até onde o rendimento da reação é máximo talvez necessite de determinação mais clara. Viu-se também que as quedas de pressão podem atingir rapidamente valores proibitivos. Por isso, e também porque o aumento de pressão do gás alimentado pode contribuir positivamente com o desempenho do reator, seria interessante que se levantassem dados experimentais em pressões superiores à atmosférica. Em vista do desempenho atingido por este catalisador Fe-Mo poderia ser de grande interesse pesquisar diferentes composições com o objetivo de otimizá-lo para a reação de oxidação do etanol a acetaldeído.

O modelo do leito catalítico poderia ser enriquecido com a consideração da variação radial da porosidade, e com ela da condutividade efetiva, da velocidade e da difusividade efetiva. Delmas e Froment (1988) apontam para boas maneiras de fazê-lo, como já se discutiu no capítulo II.

O trabalho apresentado pode se tornar ferramenta útil para a determinação de limites de sensibilidade paramétrica. O processo de oxidação do etanol a acetaldeído, para ser dominado em sua globalidade, certamente carece desta determinação.

Viu-se quantas variáveis pode compreender o estudo de otimização do reator multitubular de câmaras estanques. Um procedimento de pesquisa experimental clássico poderia ser usado para um desbaste inicial, empregando o modelo do reator como fonte de dados "experimentais" e identificando mais metodicamente um grupo mínimo de variáveis para otimização, reduzindo a dimensionalidade do problema.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS

Adkins, H.; Peterson, R.W. - 1931 - J.A.M.CHEM.SOC.,53,1512 - The Oxidation of Methanol with Air over Iron, Molybdenum and Iron-Molybdenum Oxides

Aspen-Plus DIPPRPCD Data Bank - Ver.IBM8.1 - Licença Rhodia S.A. - Ago/1988

Aspen-Plus ASPENPCD Data Bank - Ver.IBM8.1 - Licença Rhodia S.A. - Ago/1988

D'Avila, Saul Gonçalves; Moura, José Cláudio; Gabellini, E.B.E. - 1984 - Brasil, N.D.n. 38402871- Processo para Produção de Acetaldeído - Brasil, Rio de Janeiro, 13 jun. 1984

Balakotaiah, Vemuri - 1989 - AICHE J. 35,06,1039 - Simple Runaway Criteria for Cooled Reactors

Balakrishnan, Arcot R.; PEI, David C.T. - 1979 - IND.ENG.CHEM.PROC.DES.DEV.,18,30 - Heat Transfer in Gas-Solid Packed Bed Systems 1- A Critical Review

Bauman, Evan G. ; Varma, Arvind - 1990 - CH.ENG.SCI.,45,08,2133 - Parametric Sensitivity and Runaway in Catalytic Reactors: Experiments and Theory Using Carbon Monoxide Oxidation as an Exemple

Carnahan, B.; Luther, H.A.; Wilkes, J.O. - 1969 - "*Applied Numerical Methods*" - John Wiley & Sons - New York - 604 pp.

Deans, H.A. ; Lapidus, Leon - 1960 - AICHE J.,06, 656 - A Computational Model for Predicting and Correlating the Behaviour of Fixed-Bed Reactors I-Derivation of Model for Non Reactive Systems - II-Extension to Chemically Reactive Systems

Delmas, H. ; Froment, Gilbert F. - 1988 - CH.ENG.SCI.,43,08,2281 - A Simulation Model Accounting for Structural Radial Nonuniformities in Fixed Bed Reactors

Dente, M.; Poppi, R.; Pasquon, I. - 1964 - LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,46,11,1326 - Cinética dell'Ossidazione del Metanolo a Formaldeído con Catalizzatore a Base de Ossid di Fe e Mo

De Wasch, A.P.; Froment, Gilbert F. - 1971 - CH.ENG.SCI.,26,629 - A Two Dimensional Heterogeneous Model for Fixed Bed Catalytic Reactors

De Wasch, A.P.; Froment, Gilbert F. - 1972 - CH.ENG.SCI.,27,567 - Heat Transfer in Packed Beds

- Dixon, Anthony G. - 1985 - AICHE J.,31,05, 826 - Thermal Resistance Models of Packed Bed Effective Heat Transfer Parameters**
- Dixon, Anthony G.; Cresswell, David L. - 1979 - AICHE J.,25,04,663 - Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds**
- Dixon, Anthony G.; Cresswell, David L. - 1986 - AICHE J.,32,05,809 - Effective Heat Transfer Parameters for Transient Packed-Bed Models**
- Domingues, Aimar - 1991a - *Relatório Interno, Unicamp/FEQ/DPQ/LOPCA* - Colocação Ortogonal: Estudo do Método**
- Domingues, Aimar - 1991b - *Relatório Interno, Unicamp/FEQ/DPQ/LOPCA* - Programa COLOC.FOR, Cálculo do Perfil de Concentrações numa Partícula de Catalisador**
- Domingues, Aimar - 1991c - *Relatório Interno, Unicamp/FEQ/DPQ/LOPCA* - Programa OTIMO.FOR - Minimização Multivariável pelo Método de Newton-Raphson**
- Domingues, Aimar - 1991d - *Relatório Interno, Unicamp/FEQ/DPQ/LOPCA* - Programa OTSEL.FOR - Minimização Multivariável pelo Método de Newton-Raphson com Seleção de Constantes a Determinar**
- Domingues, Aimar - 1991e - *Relatório Interno, Unicamp/FEQ/DPQ/LOPCA* - Programa PSEUDO.FOR - Simulação do Reator Unitubular Pseudo-Homogêneo Bidimensional Estacionário Plug-Flow com Dispersão Radial**
- Domingues, Aimar - 1991f - *Relatório Interno, Unicamp/FEQ/DPQ/LOPCA* - Estudos de Sensibilidade Usando o Programa PSEUDO.FOR - Matriz dos Ganhos Estáticos Relativos**
- Domingues, Aimar - 1991g - *Relatório Interno, Unicamp/FEQ/DPQ/LOPCA* - Programa MULTI.FOR - Simulação do Reator Multitubular de Câmaras Estanques: Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional Estacionário Plug-Flow com Dispersão Radial**
- Ergun, Sabri - 1952 - CH.ENG.PROGR.,48,2,89 - Fluid Flow Through Packed Columns**
- Finlayson, Bruce A. - 1971 - CH.ENG.SCI.,26,07,1081 - Packed Bed Reactor Analysis by Orthogonal Collocation**
- Froment, Gilbert F. - 1975 - AICHE J.,21,06,1041 - Model Discrimination and Parameter Estimation in Heterogeneous Catalysis**

- Froment, Gilbert F.; Bischoff, Kenneth B. - 1990 - "Chemical Reactor Analysis and Design" - 2nd Edition, John Wiley & Sons, Singapore - 664 pp.**
- Froment, Gilbert F.; Hofmann, H.P.K. - 1987 - "Chemical Reaction and Reactor Engineering", pg.373-440 - Design of Fixed-Bed Gas-Solid Catalytic Reactors - ed. Carberry & Varma - Marcel Dekker, New York**
- Haughey, D.P.; Beveridge, S.G. - 1969 - CAN.J.CHEM.ENG.,47,130 - Structural Properties of Packed Beds. A Review**
- Hill, Charles G.,Jr. - 1977 - "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design" - John Wiley & Sons, New York - 594 pp.**
- Himmelblau, David M.; Bischoff, Kenneth B. - 1968 - "Process Analysis and Simulation, Deterministic Systems" - John Wiley & Sons, New York - 348 pp.**
- Hlaváček, Vladimír; Rompay, Paul Van - 1981 - CH.ENG.SCI.,36,10,1587 - Current Problems of Multiplicity, Stability and Sensitivity of States in Chemically Reacting Systems**
- Hosten, L.H.; Froment, Gilbert F. - 1986 - CH.ENG.SCI.,41,04,1073 - Parametric Sensitivity in Co-Currently Cooled Tubular Reactors**
- Kittrell, J.R. - 1970 - ADV.CHEM.ENG.,08,97 - Mathematical Modeling of Chemical Reactions - 86 pp.**
- Kreyszig, Erwin - 1988 - "Advanced Engineering Mathematics" - 6th Edition, John Wiley & Sons, New York - 1294 pp.**
- Kufner, R.; Hofmann, H. - 1990 - CH.ENG.SCI.,45,08,2141 - Implementation of Radial Porosity and Velocity Distribution in a Reactor Model for Heterogeneous Catalytic Gasphase Reactions (Torus-Model)**
- Kunii, D.; Smith, J.M. - 1960 - AIChE J.,06,71 - Heat Transfer Characteristics of Porous Rocks**
- Langmuir, I. - 1918 - J.AM.CH.SOC.,40,1361 - The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum**
- Lerou, J.J.; Froment, Gilbert F. - 1977 - CH.ENG.SCI.,32,04, 853 - Velocity, Temperature and Conversion Profiles in Fixed bed Catalytic Reactors**
- Li, Chi-Hsiung; Finlayson, Bruce A. - 1977 - CH.ENG.SCI.,32,1055 - Heat Transfer in Packed Beds - A Reevaluation**

Lobo, L.S.; Lobo, M.S. - 1991 - COMP.CH.ENG.,15,02,141 - Robust and Efficient Nonlinear Regression of Kinetic Systems Using a Direct Search Method

Lopes, A. Soria; De Lasa, H.I.; Porras, J.A. - 1981 - CH.ENG.SCI.,36,285 - Parametric Sensitivity of a Fixed Bed Catalytic Reactor

Macdonald, I.F.; El-Sayed, M.S.; Mow, K.; Dullien, F.A.L. - 1979 - IND.ENG.CHEM.FUND., 18,03,199 - Flow Through Porous Media - The Ergun Equation Revisited

Maciel Filho, Rubens - 1985 - "Tese de Mestrado" - Unicamp/FEC/DEQ/num069/85 - Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Óxido de Ferro-Molibdênio

Maciel Filho, Rubens - 1989 - "Tese de Doutorado" - The University of Leeds/DCE - Modelling and Control of Multitubular Reactors

Maciel Filho, Rubens; Domingues, Aimar - 1991 - XIX ENEMP (Décimo Nono Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos) - Modelagem Detalhada de um Reator de Leito Fixo para Conversão de Etanol a Acetaldeído - Campinas/SP - em publicação - 13 pp.

Maciel Filho, Rubens; Domingues, Aimar - 1992 - ISCRE 12 (Twelfth International Symposium on Chemical Reaction Engineering) - A Multitubular Reactor for Obtention of Acetaldehyde by Oxidation of Ethyl Alcohol - Turim - Itália - em publicação - 6 pp.

Marivoet, J.; Teodoroiu, P.; Wajc, S.J. - 1974 - CH.ENG.SCI.,29,08,1836 - Porosity, Velocity and Temperature Profiles in Cylindrical Packed Beds

Mason, E.A.; Saxena, S.C. - 1959 - J.CHEM.PHYS.,31,02,511 - Thermal Conductivity of Multicomponent Gas Mixtures II

McGreavy, C.; Adderley, C.I. - 1973 - CH.ENG.SCI.,28,02, 577 - Generalized Criteria for Parametric Sensitivity and Temperature Runaway in Catalytic Reactors

McGreavy, C.; Cresswell, David L. - 1969 - CAN.J.CH.ENG.,47,583 -

McGreavy, C.; Foumeny, E.A.; Javed, K.H. - 1986 - CH.ENG.SCI.,41,04,787 - Characterization of Transport Properties for Fixed Bed in Terms of Local Bed Structure and Flow Distribution

McGreavy, C.; Maciel Filho, Rubens - 1988a - IASTED-Modelling and Simulation, 117 - Advances in Tubular Reactor Modelling: the Effect of Physical Properties Variations on Tubular Reactor Behaviour - Galveston - Texas - EUA

McGreavy, C.; Maciel Filho, Rubens - 1988b - 3rd Latin American Conf. Heat and Mass Tr.,67 - Influence of Flow Distribution on Heat Transfer in Multitubular Catalytic Reactors - Mexico

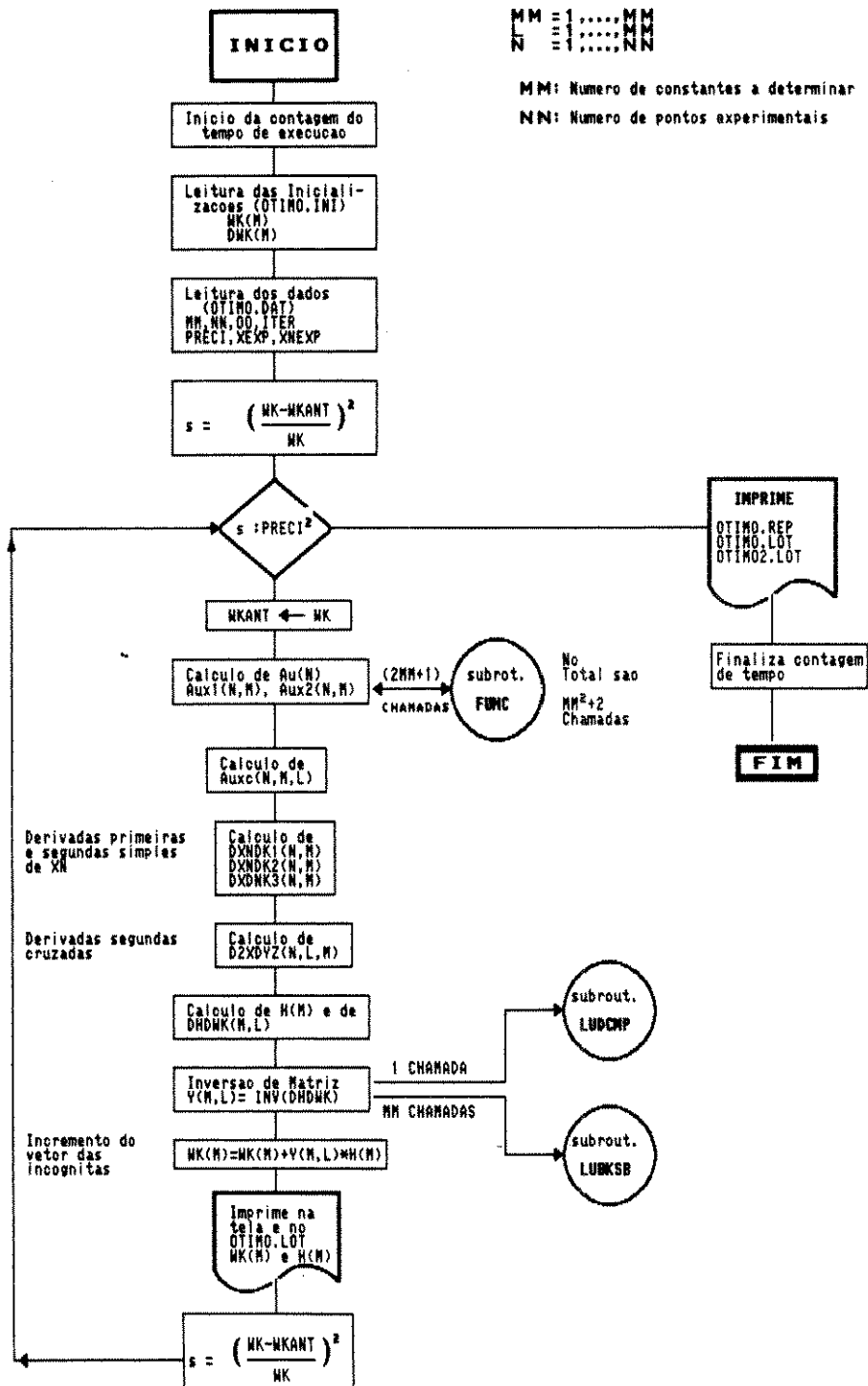
- Morbidelli, Massimo; Varma, Arvind - 1982 - AICHE J.,28,05,705 - Parametric Sensitivity and Runaway in Tubular Reactors**
- Morbidelli, Massimo; Varma, Arvind - 1986 - CH.ENG.SCI.,41,04,1063 - Parametric Sensitivity and Runaway in Fixed-Bed Catalytic Reactors**
- Morbidelli, Massimo; Varma, Arvind - 1987 - AICHE J.,33,12,1949 - Parametric Sensitivity in Fixed Bed Catalytic Reactors: Inter- and Intra Particle Resistance**
- Morbidelli, Massimo; Varma, Arvind - 1988 - CH.ENG.SCI.,43,01,91 - A Generalized Criterion for Parametric Sensitivity: Application to Thermal Explosion Theory**
- Morbidelli, Massimo; Varma, Arvind - 1989 - CH.ENG.SCI.,44,08,1675 - A Generalized Criterion for Parametric Sensitivity: Application to a Pseudohomogeneous Tubular Reactor with Consecutive or Parallel Reactions**
- Moura, José Cláudio - 1984 - "Tese de Doutorado" - Unicamp/FEC/DEM/num04/84 - Oxidação de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Cobre Oxidado**
- Paterson, W.R.; Carberry, J.J. - 1983 - CH.ENG.SCI.,38,01,175 - Fixed Bed Catalytic Reactor Modelling - The Heat Transfer Problem**
- Pereira Duarte, S.I.; Barreto, G.F.; Lemcoff, N.O. - 1984 - CH.ENG.SCI.,39,06,1017 - Comparison of Two-Dimensional Models for Fixed Bed Catalytic Reactors**
- Perry, Robert H.; Green, Don W. - 1984 - "Perry's Chemical Engineers' Handbook" - 6th Edition, McGraw-Hill, Singapore**
- Powell, M.J.D. - 1964 - COMP.J.,07,02,155 - An Efficient Method for Finding the Minimum of a Function of Several Variables Without Calculating Derivatives**
- PSGPHY2 - Banco de Dados de Propriedades Físicas de Substâncias Puras - Rhodia S.A.**
- Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T. - 1986 - "Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing" - Cambridge University Press, New York - 817 pp.**
- Quiroga, O.D.; Gottifredi, J.C.; Fuentes, L.M.; Castillo, M.E.C. - 1977 - REV. LAT. ING.QUIM.QUIM.APL.,7,89 - Estimacion de Parametros Cineticos**
- Reid, Robert C.; Prausnitz, John M.; Poling, Bruce E. - 1987 - "The Properties of Gases and Liquids" - 4th Edition, McGraw-Hill, Singapore - 741 pp.**

- Schnitzlein, K.; Hofmann, H. - 1987 - CH.ENG.SCI.,42,11,2569 - An Alternative Model for Catalytic Fixed Bed Reactors**
- Sklivaniotis, M.; Castro, J.A.A.; McGreavy, C. - 1988 - CH.ENG.SCI.,43,07,1517 - Characteristic Features of Parametric Sensitivity in a fixed-Bed Heat Exchanger**
- Smith, J.M. - 1981 - "Chemical Engineering Kinetics" - 3rd Edition, McGraw-Hill, Singapore - 676 pp.**
- Temkin, M.I. - 1979 - Advances in Catalysis,28,173 - The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions - 118 pp.**
- Touzani, A.; Klvana, D.; Belanger, G. - 1987 - CAN.J.CH.ENG,65,02,56 - A Mathematical Model for the Dehydrogenation of Methylcyclohexane in a Packed Bed Reactor**
- Trambouze, P. - 1979 - "Techniques de L'Ingenieur", J4020-1 a J4021-13 - Réacteurs Chimiques: II-Technologie**
- Villadsen, J.; Michelsen, M.L. - 1978 - "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximations" - Prentice-Hall Inc., N.J.,EUA**
- Villadsen, J.V.; Stewart, W.E. - 1967 - CH.ENG.SCI.,22,1483 - Solution of Boundary-Value Problems by Orthogonal Collocation**
- Villermaux, J. - 1980 - "Techniques de L'Ingenieur", J4010-1 a J4013-9 - Réacteurs Chimiques, I-Principes**
- Welsenaere, R.J. van; Froment, Gilbert F. - 1970 - CH.ENG.SCI.,25,1503 - Parametric Sensitivity and Runaway in Fixed Bed Catalytic Reactors**
- Yagi, S.; Kunii, D. - 1960 - Aiche J.,06,97 - Studies on Heat Transfer near Wall Surface in Packed Beds**
- Yagi, S.; Kunii, D. - 1957 - AICHE J.,03,373 - Studies of Effective Thermal Conductivities in Packed Beds**
- Yagi, S.; Kunii, D.; Wakao, N. - 1960 - AICHE J.,06,543 - Studies on Axial Effective Thermal Conductivity in Packed Beds**
- Yagi, S.; Wakao, N. - 1959 - AICHE J.,05,01,79 - Heat and Mass Transfer from the Wall to Fluid in Packed Beds**

APENDICES

APENDICE 1

PROGRAMA OTIMO. FOR - DIAGRAMA DE BLOCOS



APENDICE 2

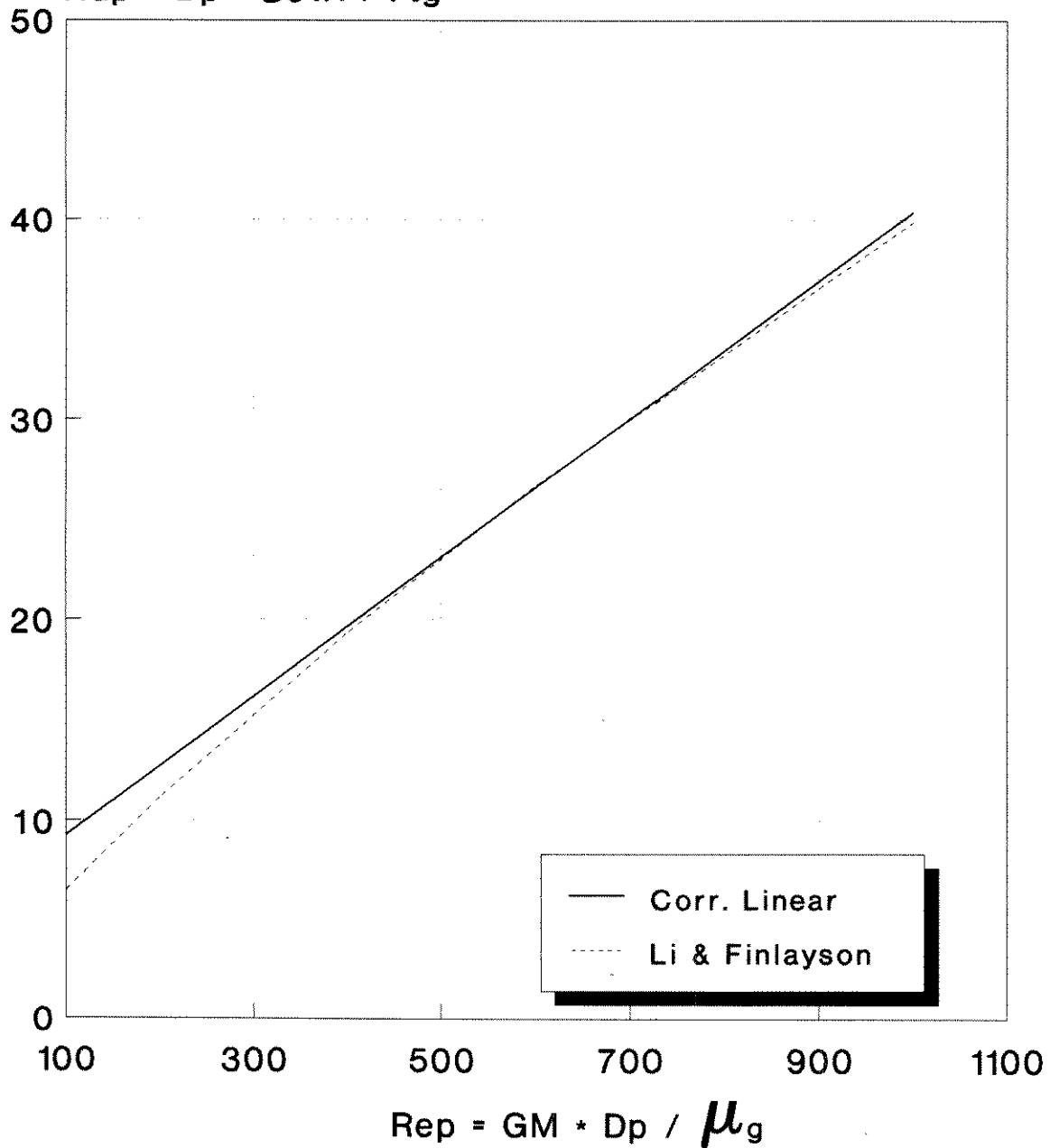
Nusselt (parede interna)

Yagi/Kunii/Wakao X Li & Finlayson

(1960)

(1977)

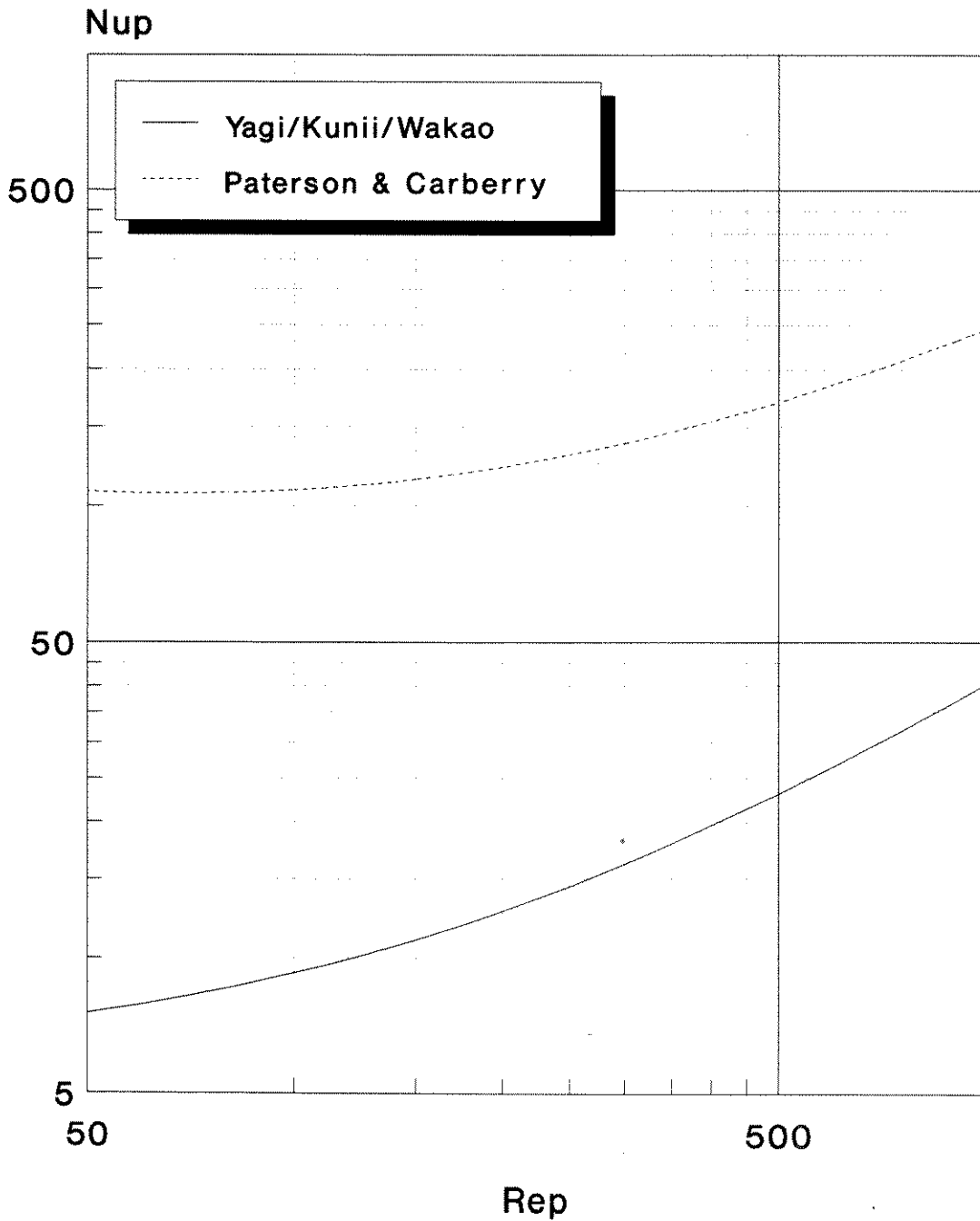
$$Nup = Dp \cdot \alpha_{wi} / \lambda_g$$



Li & Finlayson (1977): $Nup = 0,17 \cdot (Rep^{**} 0,79)$

APENDICE 3

Nusselt (parede interna)
Yagi/Kunii/Wakao x Paterson & Carberry
(1960) (1983)



APENDICE 4

Avaliação do erro introduzido pela simplificação :

$$\rho_g \cdot u_s \cdot \frac{\partial C_{p_{mg}} T}{\partial z} = \rho_g \cdot u_s \cdot C_{p_{mg}} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}$$

No capítulo IV mencionamos que a simplificação acima afetava os cálculos com um erro da ordem de apenas 5%. Empregando as correlações do banco de dados ASPENPCD, a temperatura de 200 °C e uma composição típica, avaliaremos abaixo o erro cometido por retirar o calor específico da mistura gasosa de dentro da derivada parcial na equação do balanço de energia.

* Lembrando que o produto ($\rho_g \cdot u_s$) é a velocidade mássica, constante no tubo cilíndrico para regime estacionário, teremos, rigorosamente:

$$\frac{\partial (\rho_g \cdot u_s \cdot C_{p_{mg}} \cdot T)}{\partial z} = \rho_g \cdot u_s \left[C_{p_{mg}} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + T \cdot \frac{\partial C_{p_{mg}}}{\partial z} \right]$$

Sendo $C_{p_{mg}} = C_{p_{mg}}(T)$ e $T = T(z)$,

$$\frac{\partial (\rho_g \cdot u_s \cdot C_{p_{mg}} \cdot T)}{\partial z} = \rho_g \cdot u_s \left[C_{p_{mg}} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + T \cdot \frac{\partial C_{p_{mg}}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right]$$

e finalmente,

$$\frac{\partial (\rho_g \cdot u_s \cdot C_{p_{mg}} \cdot T)}{\partial z} = \rho_g \cdot u_s \frac{\partial T}{\partial z} \left[C_{p_{mg}} + T \cdot \frac{\partial C_{p_{mg}}}{\partial T} \right]$$

O erro cometido será então:

$$\text{ERRO\%} = \frac{T \cdot \frac{\partial C_{p_{mg}}}{\partial T}}{C_{p_{mg}} + T \cdot \frac{\partial C_{p_{mg}}}{\partial T}}$$

* Coeficientes ASPENPCD (pg.73)

Para as substâncias puras:

$$C_{p_{mi}} = c_1 + c_2 \cdot T + c_3 \cdot T^2 + c_4 \cdot T^3 + c_5 \cdot T^4 + c_6 \cdot T^5 \quad , \text{ válida de } c_7 \text{ a } c_8$$

unidades: $C_{p_{mi}}$ em J/(kmol·K)

T em K

t em °C

SUBS	N ₂	O ₂	H ₂ O	ETANOL	ACETALD.
c ₁	31149.8	28106	33738.1	9014.18	7716.27
c ₂	-13.5652	-0.00368	-7.01756	214.071	182.251
c ₃	0.026795	0.01746	0.02730	-0.08390	-0.10065
c ₄	-0.00001	-0.00001	-0.00001	0.00000	0.000023
c ₅	0	0	0	0	0
c ₆	0	0	-4.2E-13	0	0
c ₇	300	300	200	300	300
c ₈	1200	1100	3000	1320	1410

* Para a temperatura de 200°C (473.15 K) :

SUBST	N ₂	O ₂	H ₂ O	ETANOL	ACET.
C _{p_{mi}}	29492	30884	34971	91664	73937
dC _{p_{mi}} /dT	3.946	9.364	9.349	135.6	103.0
t·dC _{p_{mi}} /dT	789	1873	1870	27119	20598
erro% (*1)	2.6%	5.7%	5.1%	22.8%	21.8%

* Para a mistura gasosa:

Seja a composição dos gases abaixo (vide pg. 164, saída do reator)

$$\begin{aligned} y_{N_2} &= 0.740776 \\ y_{O_2} &= 0.177230 \\ y_{H_2O} &= 0.039370 \\ y_{Et} &= 0.003251 \\ y_{Ac} &= 0.039370 \end{aligned}$$

(*1) erros cometidos se somente a substância pura estivesse em jogo.

o calor específico médio da mistura acima será então:

$$C_{p_{mg}} = 31907 \text{ J}/(\text{kmol K})$$

Além disso,

$$dC_{p_{mg}}/dT = 9.45 \text{ J}/(\text{kmol K}^2)$$

$$t \cdot dC_{p_{mg}}/dT = 1889 \text{ J}/(\text{kmol K})$$

Com os elementos acima calculados o erro resultante é de

$$\text{ERRO\%} = \frac{T \cdot \frac{\partial C_{p_{mg}}}{\partial T}}{C_{p_{mg}} + T \cdot \frac{\partial C_{p_{mg}}}{\partial T}} = 5,19 \%$$

Concluimos que os erros introduzidos são pequenos, já que os gases contém teores elevados de nitrogênio e oxigênio. Se não fosse este o caso os erros poderiam ser bem maiores comprometendo a qualidade dos resultados obtidos.