

Universidade Federal do Rio de Janeiro

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE
DESIDRATAÇÃO DO ETANOL**

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

2015



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO
ETANOL A ETENO

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Rio de Janeiro

Março de 2015

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO
ETANOL A ETENO

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr., D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D. Sc.

Prof. André Luís Alberton, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2015

Maia, Jeiveison Gobério Soares Santos

Modelagem e Simulação do Processo de Desidratação do etanol a eteno / Jeiveison Gobério Soares Santos Maia. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIX, 148 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 86-94.

1. Modelagem Matemática. 2. Simulação Numérica. 3. Otimização de processos. 4. Desidratação de bioetanol. 5. Plástico verde. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

As minhas mães, Regina e Solange, por serem as maiores e melhores referências da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Existem muitas pessoas que merecem meus agradecimentos. Inicialmente, eu gostaria de expressar gratidão sincera aos meus dois orientadores, *Argimiro* e *Evaristo*, que sempre estiveram presente, esclarecendo minhas dúvidas, tendo paciência, competência, conhecimento e confiança no meu trabalho. Obrigado pelas inúmeras oportunidades concedidas, a qual serei eternamente grato e, sobretudo, pela amizade calorosa que preservarei por todo sempre. Valeu *VAVÁ & ARGE!!!*

Aos meus pais *Zito* e *Manoel* e às minhas *Regina* e *Solange*, que com muito esforço e dedicação puderam me proporcionar tudo que estava aos seus alcances, além de formarem os fundamentos do meu caráter. Obrigado por serem a minha referência de tantas maneiras e estarem sempre presentes na minha vida de uma forma indispensável, mesmo separados por tantos quilômetros. Saudades de Bonfim.

À toda minha família, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente. Em especial aos meus irmãos *Lu*, *Kethiling* e *Sandra*, ao meu sobrinho *Kevin* e ao meu *Tio Hildebrando*, pelo amor, carinho e apoio principalmente nos momentos mais difíceis.

À minha amiga e namorada *Idia*, minha cúmplice, por todo apoio, amor e respeito durante todo este tempo que passou e que ainda virá. Obrigado pela paciência e pela compreensão nos momentos de estresse, por tonar a minha vida cada dia mais feliz, pelos dias juntinhos (*eh Parati*) e dias passados sem namorar. Essa distância vai acabar.

Aos demais professores do PEQ, não só por tudo que foi ensinado, mas por terem me feito aprender. A palavra mestre sempre fará jus a estes professores dedicados que se tornaram grandes amigos e terão meu eterno agradecimento. Em especial, agradeço aos professores *Príamo*, *Fredão*, *Zé Carlos* e *Tito* pelo infinito conhecimento a mim transmitido e por romperem as barreiras da relação formal aluno-professor (bora Bahia, bora nordeste!).

Aos amigos, minha segunda família, que de perto ou de longe demonstraram carinho e preocupação, vocês que aliviaram minhas horas difíceis, me alimentando de certezas, força e alegria. Em especial aos meus grandes amigos *Thamiris, Guilherme, Maurição, Netin, Doriva, Felipe...* toda a turma 2013 do PEQ, são muitos nomes, que ao longo destes dois anos tornaram-se meus queridos irmãos. A galera da G130/LMSCP por dividirem um ambiente tão cheio de sapiência e idílio. Aos meus eternos amigos *Benedito, Danilo e Deivid*, por provarem que amizade não se acaba nem com tempo nem com a distância.

A equipe do Projeto Eterno Verde, tanto da COPPE quanto da Braskem, os litígios científicos foram fundamentais para consumação desta dissertação.

Ao CNPq e a FAPERJ, pela manutenção do suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para o sucesso deste trabalho. Muito obrigado nunca será suficiente para demonstrar a grandeza que recebi de vocês.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL A ETENO

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

Março/2015

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Programa: Engenharia Química

A produção de plásticos a partir de uma matéria-prima renovável é de grande interesse na atualidade. O uso de resíduos de biomassa à base de carbono na produção de plásticos pode atender parcialmente à crescente demanda por plásticos no futuro próximo. O etileno, monômero mais utilizado pela indústria de plástico, produzido pela desidratação catalítica do etanol, é um processo que estava estagnado nas últimas décadas devido à inviabilidade e ao baixo custo do gás natural e da nafta, fazendo com que a produção de etileno ocorresse pelo craqueamento térmico destes hidrocarbonetos. O interesse pela produção de etileno a partir do bioetanol vem se renovando motivado principalmente pelo apelo ambiental e econômico. O principal objetivo deste trabalho é a construção de modelos matemáticos para a simulação e otimização da produção de eteno a partir da desidratação do etanol, com o intuito de melhorar o desempenho do processo. O modelo fenomenológico proposto é fundamentado nos balanços de massa, quantidade de movimento e energia do processo. Os resultados obtidos são satisfatórios em comparação com resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura. O modelo é também empregado para interpretar dados reais obtidos de planta comercial, piloto e de bancada da desidratação do bioetanol operada por uma empresa nacional.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MODELING AND SIMULATION OF THE PROCESS OF DEHYDRATION OF
ETHANOL OF ETHENE

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

March/2015

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Program: Chemical Engineering

The production of plastics from a renewable raw material is of great importance nowadays. The use of carbon-based biomass residues in the production of plastics can partially meet the growing demand for plastics in the near future. The ethylene monomer used for most plastic industry, produced by the catalytic dehydration of ethanol is a process that was stagnant in recent decades because of the unfeasibility and cost of natural gas and naphtha and causing the ethylene production occurred by thermal cracking of these hydrocarbons. Interest in the production of ethylene from bioethanol has been renewed mainly due to the environmental and economic appeal. The main objective of this work is to build mathematical models for the simulation and optimization of ethylene production from the dehydration of ethanol, in order to improve process performance. The phenomenological model proposed is based on the mass balance, momentum and energy of the process. The results were satisfactory compared to theoretical and experimental findings in the literature. The model is also used to interpret actual data obtained from commercial plant, pilot and bench dehydration of bioethanol operated by a national company.

ÍNDICE GERAL

| | |
|--|-----|
| ÍNDICE DE FIGURAS | xii |
| ÍNDICE DE TABELAS | xiv |
| NOMENCLATURA | xv |
| Capítulo I | 1 |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 MOTIVAÇÃO | 1 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 4 |
| 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO | 4 |
| Capítulo II | 6 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| 2.1 MATÉRIA-PRIMA..... | 6 |
| 2.2 DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL..... | 7 |
| 2.3 CINÉTICA DO PROCESSO | 14 |
| 2.3.1 POSSÍVEIS REAÇÕES | 15 |
| 2.3.2 MECANISMO DE REAÇÃO | 17 |
| 2.3.3 MODELOS CINÉTICOS | 19 |
| 2.4 DESCRIÇÃO DO PROCESSO | 23 |
| 2.5 REATORES CATALÍTICOS DE LEITO FIXO | 24 |
| Capítulo III | 29 |
| METODOLOGIA | 29 |

| | | |
|--------------------------------------|---|-----------|
| 3.1 | MODELAGEM CINÉTICA | 29 |
| 3.2 | MODELAGEM DO REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO | 34 |
| 3.3 | ADIMENSIONAMENTO DO MODELO | 40 |
| 3.4 | DISCRETIZAÇÃO DA VARIÁVEL ESPACIAL | 44 |
| 3.5 | INTEGRAÇÃO NÚMERICA | 49 |
| Capítulo IV | | 50 |
| RESULTADOS E DISCUSSÕES | | 50 |
| 4.1 | PARÂMETROS DO PROCESSO | 50 |
| 4.1.1 | DADOS ESTRUTURAIS E OPERACIONAIS | 50 |
| 4.1.2 | DADOS ESTRUTURAIS E OPERACIONAIS | 52 |
| 4.1.3 | DADOS CINÉTICOS | 55 |
| 4.1.4 | DADOS FLUIDODINÂMICOS | 55 |
| 4.2 | CONVERGÊNCIA DE MALHA | 55 |
| 4.3 | ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E INTERVALO DE CONFIANÇA .. | 60 |
| 4.4 | SIMULAÇÃO DO PROCESSO | 64 |
| 4.4.1 | SOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA | 64 |
| 4.4.2 | COMPARAÇÃO COM A LITERATURA | 78 |
| 4.4.3 | DISCRIMINAÇÃO DE MODELO | 81 |
| Capítulo V | | 84 |
| CONCLUSÕES E SUGESTÕES | | 84 |
| 5.1 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 84 |

| | | |
|-----|---|------------|
| 5.2 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES | 85 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 86 |
| | APÊNDICE A - FENOMENOLOGIA FLUIDODINÂMICA | 95 |
| | <i>A.1 BALANÇO GLOBAL DE MASSA</i> | <i>97</i> |
| | <i>A.2 BALANÇO POR COMPONENTE DE MASSA</i> | <i>99</i> |
| | <i>A.3 BALANÇO DE ENERGIA</i> | <i>104</i> |
| | <i>A.4 BALANÇO DE QUANTIDADE DE MOVIMENTO</i> | <i>115</i> |
| | APÊNDICE B - TERMODINÂMICA DO PROCESSO | 124 |
| | <i>B.1 CAPACIDADE CALORÍFICA</i> | <i>124</i> |
| | <i>B.2 VARIAÇÃO DA ENTALPIA PADRÃO DE REAÇÃO</i> | <i>128</i> |
| | <i>B.3 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO</i> | <i>131</i> |
| | <i>B.4 EQUAÇÃO DE ESTADO</i> | <i>138</i> |
| | APÊNDICE C – APROXIMAÇÕES POR DIFERENÇAS FINITAS | 141 |
| | <i>C.1 APROXIMAÇÃO PARA A DERIVADA PRIMEIRA</i> | <i>146</i> |
| | <i>C.2 APROXIMAÇÃO PARA A DERIVADA SEGUNDA</i> | <i>147</i> |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 - Esquema simplificado das substâncias químicas derivadas do etanol..... | 7 |
| Figura 2.2 - Artigos selecionados no banco de dados do portal “ <i>Web of Science</i> ” contendo as palavras “ <i>ethanol</i> ” e “ <i>ethylene</i> ”..... | 9 |
| Figura 2.3 - Estado de transição tetra centrado formado na reação de desidratação do etanol. Fonte: PARK <i>et al.</i> (2002)..... | 18 |
| Figura 2.4 - Fluxograma simplificado da desidratação de etanol..... | 24 |
| Figura 2.5 - Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo..... | 25 |
| Figura 2.6 - Campos de Temperatura em um Reator Catalítico de Leito Fixo. | 27 |
| Figura 4.1 - Concentração adimensional de hidrogênio para diferentes malhas..... | 58 |
| Figura 4.2 - Erro relativo para y_6 para diferentes malhas..... | 59 |
| Figura 4.3 - Evolução das frações molares de etanol, eteno e água na saída do reator. | 65 |
| Figura 4.4 - Evolução das frações molares de etoxietano e butenos na saída do reator..... | 65 |
| Figura 4.5 - Evolução das frações molares de etanal e hidrogênio na saída do reator. . | 66 |
| Figura 4.6 - Evolução da conversão de etanol na saída do reator. | 66 |
| Figura 4.7 - Evolução da temperatura e da pressão total na saída do reator. | 67 |
| Figura 4.8 - Evolução da velocidade e da massa específica na saída do reator. | 67 |
| Figura 4.9 - Perfil estacionário axial das frações molares de etanol, eteno, água e etoxietano na saída do reator. | 70 |
| Figura 4.10 - Perfil estacionário axial das frações molares de etanal, hidrogênio e butenos na saída do reator. | 70 |
| Figura 4.11 - Perfil estacionário axial da temperatura e da pressão total na saída do reator..... | 71 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.12 - Perfil estacionário axial da velocidade e da massa específica da mistura na saída do reator..... | 71 |
| Figura 4.13 - Perfil estacionário axial da conversão de etanol na saída do reator. | 72 |
| Figura 4.14 - Perfil estacionário axial dos números de Damköhler na saída do reator. 72 | |
| Figura 4.15 - Perfil estacionário axial das constantes de equilíbrio na saída do reator.73 | |
| Figura 4.16 - Superfície tridimensional da fração de etanol. | 76 |
| Figura 4.17 - Superfície tridimensional da fração de eteno..... | 76 |
| Figura 4.18 - Superfície tridimensional da fração de água..... | 76 |
| Figura 4.19 - Superfície tridimensional da fração de etoxietano..... | 76 |
| Figura 4.20 - Superfície tridimensional da fração de etanal..... | 76 |
| Figura 4.21 - Superfície tridimensional da fração de hidrogênio. | 76 |
| Figura 4.22 - Superfície tridimensional da fração de butenos..... | 77 |
| Figura 4.23 - Superfície tridimensional da velocidade axial. | 77 |
| Figura 4.24 - Superfície tridimensional da massa específica da mistura. | 77 |
| Figura 4.25 - Superfície tridimensional da pressão total..... | 77 |
| Figura 4.26 - Superfície tridimensional da temperatura. | 77 |
| Figura 4.27 - Comparação entre o modelo proposto e os resultados da literatura para o perfil axial de temperatura no estado estacionário. | 79 |
| Figura A.1 - Elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$ | 97 |
| Figura A.2 - Esquema de um reator tubular. | 99 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 - Possíveis reações na desidratação do etanol..... | 15 |
| Tabela 3.1 - Valores para as ordens das reações. | 31 |
| Tabela 3.2 - Unidades dimensionais dos parâmetros cinéticos. | 32 |
| Tabela 3.3 - Coeficientes estequiométricos para cada componente em cada reação..... | 33 |
| Tabela 3.4 - Parâmetros adimensionais do modelo. | 43 |
| Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais..... | 51 |
| Tabela 4.2 – Parâmetros operacionais. | 51 |
| Tabela 4.3 - Parâmetros termodinâmicos das espécies..... | 53 |
| Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos das reações..... | 55 |
| Tabela 4.5 - Parâmetros fluidodinâmicos. | 55 |
| Tabela 4.6 - Máximo Percentual de Erro Relativo absoluto entre as malhas. | 57 |
| Tabela 4.7 - Posição adimensional da norma infinita..... | 57 |
| Tabela 4.8 - Custo computacional para diferentes malhas. | 60 |
| Tabela 4.9 – Estimativas dos parâmetros. | 62 |
| Tabela 4.10 - Predição do modelo ajustado..... | 62 |
| Tabela 4.11 - Matriz de correlação dos parâmetros..... | 64 |
| Tabela 4.12 – Valores mínimos e máximos dos grupos adimensionais. | 73 |
| Tabela 4.13 - Comparação dos resíduos para temperatura entre os modelos..... | 80 |
| Tabela 4.14 - Comparação da conversão e seletividade..... | 80 |

NOMENCLATURA

- a - superfície molhada por unidade de leito (-);
- Λ_i - taxa de reação para cada espécie química "i" ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$);
- A_S - área lateral de troca térmica (m^2);
- A_T - da seção transversal do reator tubular (m^2);
- C - capacidade calorífica (J K^{-1});
- C° - concentração molar padrão (mol m^{-3});
- C_i - concentração molar da espécie "i" (mol m^{-3});
- C_M - concentração molar da mistura (mol m^{-3});
- \hat{C}_{cat} - concentração mássica de catalisador (kg m^{-3});
- $\hat{C}_{P,M}$ - capacidade calorífica específica da mistura à pressão constante ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- $\bar{C}_{P,i}$ - capacidades caloríficas molar da espécie "i" à pressão constante ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- $\bar{C}_{P,M}$ - capacidades caloríficas molar da mistura à pressão constante ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- $\hat{C}_{P,S}$ - capacidade calorífica específica do sólido à pressão constante ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- d_p - diâmetro efetivo da partícula (m);
- D_c - diâmetro característico do sistema (m);
- D_{cat} - diâmetro do catalisador (m);
- D_h - diâmetro hidráulico (m);
- D_T - diâmetro total do leito (m);
- \bar{D}_M - coeficiente efetivo de difusão mássica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$);
- D_{0M} - fator de difusividade mássica efetiva ($\text{m}^2 \text{Pas}^{-1} \text{K}^{-3/2}$);
- $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ - elementos de volume (m);
- ΔG_j° - variação da energia de Gibbs padrão da reação "j" (J mol^{-1});
- $(\Delta \bar{H}_F)_{i,j}$ - calor de formação molar da espécie "i" na reação química "j" (J mol^{-1});
- $\Delta \bar{H}_i^f$ - entalpia molar de formação da espécie "i" (J mol^{-1});

$(\Delta \bar{H}_j)$ - calor de formação molar da reação química "j" (J mol^{-1});
 E_{a_j} - energia de ativação da reação "j" (J mol^{-1});
 \vec{e} - fluxo vetorial de energia ($\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2}$);
 ε - fração de vazio ou porosidade (-);
 ε_R - rugosidade equivalente da parede do tubo (m);
 η - espaçamento máximo da malha;
 F_{OBJ} - função objetivo;
 f - fator de atrito de Darcy (-);
 \hat{f}_i - fugacidade da espécie "i" (-);
 f_i° - fugacidade no estado padrão da espécie "i" (-);
 ϕ - massa específica da mistura adimensional (-);
 Φ_v - função de dissipação viscosa dinâmica (s^{-2});
 $\hat{\Phi}$ - energia potencial específica (J kg);
 $\vec{\Phi}$ - tensor fluxo combinado de momento ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$);
 \vec{g} - vetor da aceleração da gravidade (m s^{-2});
 \hat{H} - entalpia específica do sistema (J kg^{-1});
 \bar{H} - entalpia específica do sistema (J mol^{-1});
 i - índice para componentes (-);
 j - índice para reação (-);
 \vec{J}_i - fluxo difusivo molar da espécie "i" ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$);
 K_j - constante de equilíbrio químico da reação "j" (-);
 K_{C_j} - constante de equilíbrio da reação "j" em termos de concentração ($\text{mol}^{\text{DO}} \text{ m}^{-3\text{DO}}$);
 k_j - velocidade específica de reação ($\text{mol}^{1-\text{OD}} \text{ m}^{3(\text{OD}-1)} \text{ s}^{-1}$);
 k_{0_j} - fator pré-exponencial da reação;
 \vec{k}_H - coeficiente de condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

k_{0H} - fator de condutividade térmica efetiva ($W m K^{-3/2}$);
 K_M - coeficiente de transferência de massa ($m^2 s^{-1}$);
 κ - ponto interno de discretização (-);
 κ_M - viscosidade dilatacional (Pa s);
 L - comprimento total do reator (m);
 L_{cat} - comprimento do catalisador (m);
 m_{cat} - massa de catalisador (kg);
 M_i - massa molar da espécie "i" ($kg mol^{-1}$);
 M_M - massa molar da mistura ($kg mol^{-1}$);
 $\bar{\mu}_i$ - potencial químico molar da espécie "i" ($J mol^{-1}$);
 μ_i - viscosidade dinâmica da espécie "i" (Pa s);
 μ_M - viscosidade dinâmica da mistura (Pa s);
 μ_{0i} - fator de viscosidade dinâmica efetiva ($Pa s K^{-1/2}$);
 \mathcal{N} - número de mols (mol);
 \vec{N} - fluxos de molar ($mol m^{-2} s^{-1}$);
 N - número total de reações (-);
 n - número total de espécies (-);
 $v_{i,j}$ - coeficiente estequiométrico da espécie "i" na reação química "j" (-);
 OD - ordem da reação direta (-);
 OR - ordem da reação reversa (-);
 ω - velocidade axial adimensional (-);
 P - pressão total do sistema (Pa);
 Π - pressão total do sistema adimensional (-);
 $\bar{\pi}$ - tensor de tensão molecular ($kg m^{-1} s^{-2}$);
 ψ - variável de estado genérica;
 Ψ_v - função de dissipação viscosa dilatacional (s^{-2});

Q – calor (J);

\vec{Q}_F - taxa volumétrica de energia de fontes de produção ou consumo ($J s^{-1} m^{-3}$);

\vec{q} – fluxo condutivo de calor ($J m^{-2} s^{-1}$);

R - constante universal dos gases ($J mol^{-1} K^{-1}$);

r_j – taxa cinética adimensional para a reação " j " ($-$);

Re - número de Reynolds ($-$);

R_j - taxa cinética química para a reação química " j " ($mol m^{-3} s^{-1}$);

R_h é o raio hidráulico (m)

R_T - raio máximo do reator (m);

ρ_M - massa específica da mistura reacional ($kg m^{-3}$);

ρ_{cat} - massa específica do catalisador ($kg m^{-3}$);

$S_{i/2,4,5,7}$ – seletividade da espécie " i " ($-$);

t - tempo (s);

T – temperatura do sistema (K);

T_v - temperatura da vizinhança (K);

τ – tempo adimensional ($-$);

τ_R – tempo médio de residência (s);

$\vec{\tau}$ - tensor de tensão viscosa ($kg m^{-1} s^{-2}$).

θ – temperatura do sistema adimensional ($-$);

\hat{U} - energia interna específica ($J kg^{-1}$);

\bar{U} - energia interna molar ($J mol^{-1}$);

U_T - coeficiente global de troca térmica ($W m^{-2} K^{-1}$);

v_z - velocidade média axial ($m s^{-1}$);

\bar{V} - volume molar do fluido ($m^3 mol^{-1}$);

V_{cat} – volume do catalisador ($m^3 mol^{-1}$);

V_T - volume útil total do leito (m^3);

\widehat{V}_M - volume específico do fluido ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$);

W - trabalho (J);

w_i - fração mássica do componente "i" (-);

x - posição axial adimensional (-);

$\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ - conversão do etanol (-);

y_i - concentração adimensional da espécie "i" (-);

Y_i - fração molar da espécie "i";

z - direção axial (m);

Z - fator de compressibilidade (-).

Capítulo I

INTRODUÇÃO

Resumo: Neste capítulo, apresenta-se a motivação deste trabalho de dissertação, através da descrição de seu conteúdo, de seus objetivos e da forma de apresentação.

1.1 MOTIVAÇÃO

Existem várias matérias-primas renováveis para produção de plástico, mas apenas um número limitado de produtos petroquímicos poderia ser produzido a partir de biomassa, por meio de tecnologias comerciais economicamente viáveis (FERREIRA *et al.*, 2009). No entanto, tanto em relação ao mercado de plástico quanto ao de processamento de biomassa, o uso do bioetanol é uma meta razoável a médio e longo prazo de forma a atender às necessidades destes ramos de produção, pois o etileno é a matéria-prima mais utilizada pela indústria de plástico e pode ser produzido por tecnologias disponíveis, tais como a desidratação de bioetanol (MORSCHBACKER, 2009).

O eteno pode ser produzido por pirólise de hidrocarbonetos, que é um processo de consumo elevado de energia, por operar em temperaturas superiores a 850°C, e de baixo rendimento, cerca de 55%. A desidrogenação oxidativa de etano é um método alternativo de produção de eteno que opera a temperaturas inferiores. Contudo, este processo forma muitos produtos secundários devido à presença de oxigênio. A oxidação seletiva de etanol também pode ser utilizada como uma via para a produção de eteno, bem como acetaldeído. No entanto, o catalisador à base de vanádio utilizado neste processo é desativado muito rapidamente, elevando seus custos de operação (ZHANG, *et al.*, 2015). Assim, a produção de eteno por desidratação catalítica de etanol parece ser uma via alternativa importante, uma vez que o etanol pode ser facilmente obtido a partir

de fontes renováveis, como a biomassa (MATACHOWSKI *et al.*, 2012), e o uso da alumina como catalisador proporciona maior estabilidade à desativação (ZHANG *et al.*, 2008) além de um baixo custo.

O polietileno via bioetanol recebeu os certificados de fonte renovável pela comprovação da natureza renovável do plástico “verde”. Fato explicado devido a todos os átomos de carbono do etileno, que acabam formando o polietileno, provêm do CO₂ atmosférico, que foi fixado pela cana-de-açúcar durante seu crescimento no campo. A composição isotópica dos carbonos do polietileno é, portanto, idêntica àquela que é encontrada na atmosfera: o polietileno via bioetanol contém uma quantidade pequena – cerca de 1,2 partes por trilhão – do isótopo instável ¹⁴C que é continuamente formado na atmosfera pela ação dos raios cósmicos. Em comparação, o polietileno obtido a partir de petróleo ou gás – polietileno petroquímico – praticamente não contém o isótopo ¹⁴C, já que as matérias-primas ficaram armazenadas sob o solo por um tempo suficiente para que todos os átomos instáveis decaíssem (CARMO, *et al.*, 2012). Esta propriedade permite a determinação do teor de biocarbono (biobased content) de bioplásticos utilizando métodos padronizados (ASTM, 2011).

A produção de eteno via desidratação do bioetanol ocorre via catálise ácida, usando zeólitas (HZSM-5), zeólitas modificadas, aluminas, alumino-silicatos, alumino-silicatos modificados com metais de transição, na faixa de 180-500°C com conversões e seletividades variáveis e dependentes das condições de operação. A literatura registra o uso predominante da alumina em processos industriais, muito provavelmente devido a sua maior estabilidade (ZHANG *et al.*, 2008). Os estudos na literatura, sobre a transformação do bioetanol em olefinas, dão ênfase à produção seletiva de eteno por desidratação, usando principalmente zeólitas HZSM-5, que são eficazes a temperaturas inferiores a 300°C e modificações destinadas a moderar a força ácida dos sítios, para evitar reações secundárias da conversão de eteno e de atenuar a formação de coque. No entanto, a produção de propeno e buteno ocorre pela transformação de eteno através de um mecanismo de oligomerização-craqueamento que requer temperaturas acima de 350°C, favorecendo também as reações de formação de coque e a consequente desativação do catalisador (SHENG *et al.*, 2013). A desidratação intramolecular de etanol, que produz o eteno, é uma reação endotérmica reversível, no entanto, a desidratação intermolecular, que produz o éter dietílico, é uma reação exotérmica

reversível. Além disso, o éter dietílico desidrata-se a eteno em reação endotérmica reversível. É amplamente relatado na literatura, que em condições reacionais de baixas temperaturas, a produção de éter dietílico é predominante e em elevadas temperaturas a formação de eteno é favorecida. A avaliação das reações principais e secundárias presentes nos reatores de desidratação do bioetanol e suas condições operacionais são fundamentais para o entendimento deste processo e proposição de melhorias na produção de eteno (RAMESH *et al.*, 2012).

O Proálcool, programa desenvolvido no Brasil em 1975, com o objetivo de atenuar a dependência brasileira ao petróleo, impulsionou o desenvolvimento da produção de etanol, incentivando o uso como combustível para automóveis no período entre 1975 a 1989, através de vários investimentos nos setores agrícola e industrial. Houve, com isso, desenvolvimento tecnológico, profissionalização do setor de açúcar, mecanização da colheita e a preparação de usinas para a produção de eletricidade, assegurando uma grande vantagem energética, fazendo da cana-de-açúcar a fonte mais eficiente na produção de etanol. Tudo isso possibilita a ampliação da produção de eteno no Brasil via desidratação de etanol da cana-de-açúcar (GOLDEMBERG, 2004).

Em setembro de 2010 foi inaugurada uma planta da Braskem em Triunfo (RS), a primeira fábrica de eteno verde do mundo, que utiliza 100% de matéria-prima renovável, a partir do álcool da cana-de-açúcar. Esta planta tem capacidade de produzir 200 mil toneladas por ano de eteno, consumindo cerca de 500 milhões de litros de etanol por ano, e pode ser responsável pela produção de uma gama variada de polietilenos, para atender à crescente demanda por produtos cada vez mais sustentáveis.

Além dos benefícios ambientais, o polímero obtido de eteno verde possui as mesmas propriedades daquele obtido pelo eteno de origem fóssil, permitindo que as indústrias de transformação aproveitem sua estrutura para processar resina de fonte renovável.

1.2 OBJETIVOS

O principal propósito dessa dissertação é o desenvolvimento de modelos matemáticos para a simulação da produção de eteno a partir da desidratação do etanol. Dentro desse escopo, os seguintes objetivos específicos devem ser satisfeitos:

- ✓ Modelagem matemática de reatores catalíticos em leito fixo para a desidratação de etanol;
- ✓ Avaliar o efeito da reação exotérmica de conversão de etanol para éter dietílico na produção de eteno;
- ✓ Avaliar o efeito das reações paralelas na seletividade para eteno;
- ✓ Avaliar a influência dos perfis de temperatura e pressão, do tempo de residência e da relação vapor d'água/etanol na conversão e seletividade para eteno.

Como resultado principal desses objetivos, um modelo matemático fenomenológico de um reator catalítico em leito fixo para a desidratação de etanol foi implementado em um código computacional eficiente, capaz de simular plantas industriais ou em escala piloto de produção de eteno. Além disso, estudos da avaliação dos efeitos das condições de operação das plantas na conversão e seletividade para eteno, buscando a otimização do processo de produção, são reportados.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A estrutura do trabalho, dividido em cinco capítulos, é descrita nos parágrafos a seguir:

O Capítulo 1 apresenta um panorama no qual o processo de desidratação de etanol está inserido, apontando as motivações para o estudo desse tema e correlacionados, e elencando os objetivos dessa obra.

No Capítulo 2 é apresentado o estado da arte com relação aos aspectos e contextualização da matéria-prima do processo analisado. Posteriormente, é elaborado um breve histórico da evolução da produção de eteno via etanol, tanto em termos industriais quanto acadêmicos, mostrando o grande número de trabalhos na área de

catálise. Por fim, é apresentada uma breve descrição do processo em escala comercial e trabalhos relacionados aos reatores catalíticos de leito fixo.

O Capítulo 3 externa a metodologia científica empregada, a começar da modelagem cinética e fluidodinâmica, passando por técnicas matemáticas como adimensionamento, discretização e técnicas numéricas de integração.

No Capítulo 4 apresentam-se os resultados mais relevantes, em que os parâmetros utilizados são estimados. Além disso, um teste de convergência de malha é registrado e a solução para o sistema estabelecido é demonstrada, analisada e comparada com soluções encontradas na literatura.

Finalmente, no quinto e último Capítulo estão presentes as principais conclusões alcançadas e sugestões para pesquisas futuras em problemas concatenados.

Na sequência, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para essa dissertação.

Por fim, são apresentados nos APÊNDICES a fundamentação teórica utilizada como alicerce neste trabalho.

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Resumo: Neste capítulo, apresenta-se uma revisão da literatura sobre o contexto no qual está inserida a desidratação catalítica do etanol. São discutidos os aspectos com relação à matéria-prima, histórico, estudos sobre diferentes catalisadores e uma breve descrição do processo.

2.1 MATÉRIA-PRIMA

O etanol, ou álcool etílico, é produzido principalmente através da fermentação de açúcares encontrados em vegetais há, pelo menos, cinco mil anos atrás. Embora, atualmente, também possa ser obtido a partir de eteno derivado do petróleo, ainda hoje grande parte do etanol produzido ainda provém da fermentação.

O Brasil é o maior produtor de etanol de cana-de-açúcar (MACEDO, 2007), responsável por 36,4% da produção mundial e o maior exportador, com 3,1 bilhões de litros em 2007 (FARINELLI *et al.*, 2009). No Brasil, o etanol é produzido, preponderantemente a partir da cana-de-açúcar. Para cada unidade de energia fóssil usada em sua produção, são geradas 9,3 unidades de energia renovável, apresentando balanço energético sete vezes maior que o obtido pelo etanol de milho (Estados Unidos) e quatro vezes maior que o da beterraba ou o do trigo (Europa). O plantio da cana-de-açúcar é responsável pela absorção de 90% do dióxido de carbono produzido pela queima do combustível nos automóveis. O uso de biocombustíveis é uma das maneiras mais efetivas de reduzir a emissão de gases do efeito estufa, sendo o etanol brasileiro, originário da cana-de-açúcar, o que apresenta mais vantagens dentre todos eles em relação à redução de emissões (MACEDO, 2007).

Na Figura 2.1 é apresentado um esquema simplificado das substâncias químicas mais comuns derivadas do etanol. Do etanol pode-se obter primariamente eteno e acetaldeído. A partir de eteno pode-se sintetizar polietilenos de alta e baixa densidade, cloreto de polivinila, epoxietano/etano-1,2-diol, 1,2-diaminoetano, poliestireno e cloreto de polivinila. As substâncias químicas mais comuns derivadas de acetaldeído incluem o ácido acético, os acetatos, ácido monocloroacético, acetato de polivinila, anidrido acético, 2-etil-hexanol, n-butanol e butadieno (WINTER, 1976).

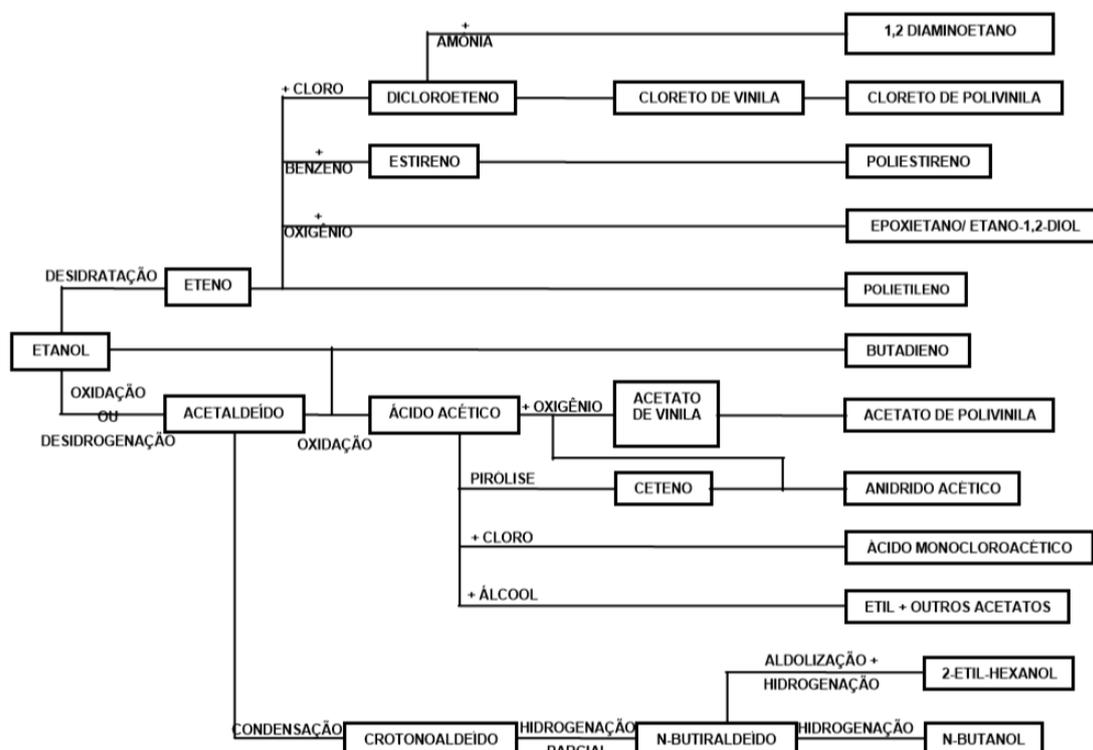


Figura 2.1 - Esquema simplificado das substâncias químicas derivadas do etanol.

A decisão de utilizar o etanol combustível como matéria-prima para a produção do polietileno simplificou os aspectos logísticos pela disponibilidade de uma ampla rede de fornecedores no Brasil em um mercado competitivo regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo.

2.2 DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL

A química da desidratação catalítica do etanol foi descoberta há mais de dois séculos atrás. A exploração comercial do conhecimento científico, entretanto, não começou no

início do século XX. Antes da Primeira Guerra Mundial, a desidratação do etanol era usada na Alemanha para produzir etileno, que era então hidrogenado a etano para diversos usos. De 1930 a 1940, a desidratação do etanol continuou sendo um processo importante para suprir etileno no desenvolvimento químico na Grã-Bretanha e nos Estados Unidos. Depois disso, o processo de pirólise de hidrocarbonetos (*steam cracking*), que emprega frações do petróleo e gás natural como alimentação, emergiu como método dominante para produção de etileno em grande escala. Essa nova fonte de alimentação oferecia etileno a um custo muito menor que a rota alcoolquímica. Como resultado, a tecnologia de etileno baseada em etanol foi largamente substituída pelo processo de pirólise de hidrocarbonetos (LIMA, 2010).

De 1950 até 1980, muitas indústrias (ABB Lumus, Petrobras, Union Carbide) mantinham pequenas plantas (3.000 a 100.000 t/ano) etanol-para-etileno, presentes na Índia, Paquistão, Peru e Brasil. Durante a crise do petróleo em 1970, o interesse na desidratação do etanol cresceu significativamente pela decisão do governo brasileiro em promover e subsidiar a produção doméstica de álcool por fermentação para combustível e para o setor químico. Entretanto, o Brasil fechou sua última planta etanol-para-etileno em 1992 devido à crescente disponibilidade de etileno a partir da pirólise de hidrocarbonetos e da cessação dos subsídios do etanol a partir da cana-de-açúcar (LIMA, 2010).

Com a recente retomada do mercado de álcool combustível, particularmente no Brasil e EUA, o processo de desidratação do etanol tem atraído interesse novamente. Melhorias de produtividade e economia de escala levaram a reduções significativas no custo de produção do etanol, que poderia torná-la mais competitiva como alimentação na produção de etileno. No Brasil, a Braskem opera uma planta de polietileno usando etileno de etanol. Também no Brasil, a Dow e a CrystalSev anunciaram uma *joint venture* para construir um complexo integrado de produção de etanol, etileno e polietileno. Devido à limitada fonte de recursos fósseis e à crescente preocupação mundial com o meio ambiente, pesquisas visando rotas alternativas para a produção de eteno a partir de fontes renováveis, têm atraído a atenção de pesquisadores no mundo todo, especialmente a desidratação catalítica de etanol. Observa-se um aumento considerável do número de artigos nesta área, Figura 2.2.

Um dos fatores mais importantes para que a produção de etileno seja viável é o uso de catalisadores ativos para este processo. A depender das condições experimentais utilizadas, a desidratação catalítica do etanol pode produzir preferencialmente éter etílico e/ou etileno. O tipo de catalisador empregado tem forte influência na seletividade, conversão, temperatura e pressão de operação, bem como na formação de subprodutos. Entre os catalisadores que têm sido estudados na reação de desidratação do etanol, destacam-se os catalisadores de alumina pura ou dopada. No entanto, outros materiais como zeólitas, óxido de magnésio e sílica também têm sido estudados para este processo (CHEN *et al.*, 2007).

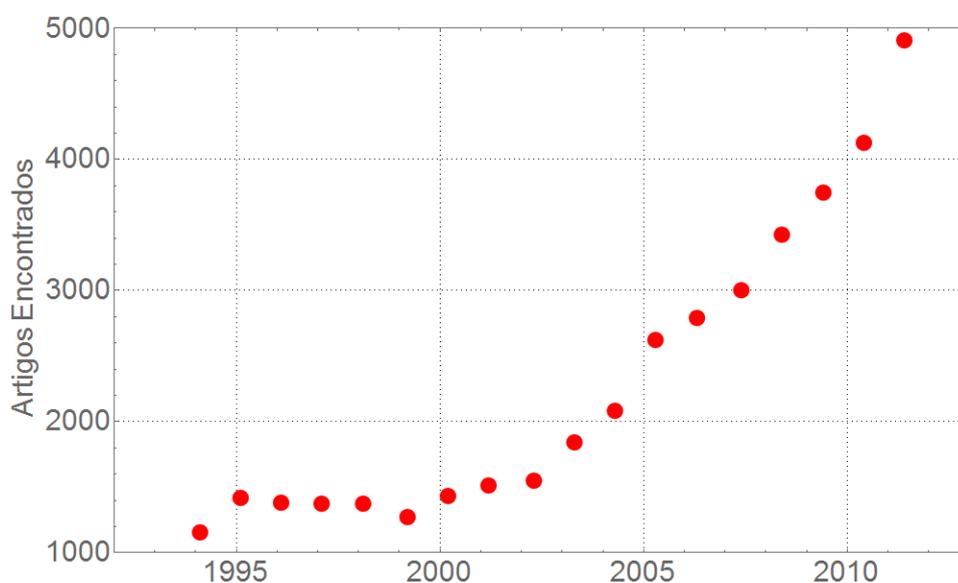


Figura 2.2 - Artigos selecionados no banco de dados do portal “*Web of Science*” contendo as palavras “*ethanol*” e “*ethylene*”.

WHITMORE (1932) e BREY e KRIEGER (1949) demonstraram que a atividade e a seletividade dos catalisadores na desidratação de álcoois estão relacionadas à sua acidez, enquanto a basicidade dos catalisadores contribui para a desidrogenação de álcoois.

Mais recentemente, NAKAJIMA *et al.* (1994) testaram vinte e quatro catalisadores de óxidos na desidratação e/ou desidrogenação de etanol em presença de água e verificaram que óxidos ácidos e básicos promovem desidratação e desidrogenação, respectivamente.

A desidratação consiste na eliminação de uma ou mais moléculas de água de uma molécula de composto orgânico. A desidratação catalítica de etanol produz eteno, etoxietano e água, podendo conter traços de gás carbônico, aldeídos, ácidos orgânicos e hidrocarbonetos de alta massa molar, quando estabelecidas sobre ácido fosfórico, óxidos simples ou mistos, peneiras moleculares e sais metálicos (JEWUR, 1984; HU, 1983; CIOLA, 1981).

INABA *et al.* (2006), empregando diferentes zeólitas (H-Beta, H-ZSM-5, USY e H-mordenita) e adição de metais (Mg, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Ir, Pt e Au), observaram a formação de benzeno, tolueno e xileno, além de eteno, dietil-éter e outros hidrocarbonetos na desidratação de etanol.

MOSTAFA *et al.* (1991) estudaram a desidratação de etanol e de isopropanol empregando alumina, titânia e titânia-alumina. Os autores concluíram que a atividade está mais relacionada ao número de sítios ácidos na superfície do catalisador do que à sua força.

ZAKI (2005) empregou Mn_2O_3 , Fe_2O_3 e misturas calcinadas de diversas composições dos dois óxidos com alumina e sílica gel na desidratação de etanol entre 200 e 500°C. Os resultados indicaram que a reação de desidratação está diretamente relacionada à acidez da superfície do catalisador enquanto a seletividade a eteno depende da composição química dos catalisadores.

ARGOLO *et al.* (2009) empregaram ferritas nano estruturadas ($CuFe_{2-x}Al_xO_4$) como catalisadores na reação de desidratação de etanol e observaram que o aumento do teor de alumínio no catalisador resultava em um aumento da acidez do catalisador, produzindo um aumento da seletividade a eteno, principalmente em temperaturas superiores a 350°C.

PHILLIPS e DATTA (1997) estudaram a desidratação de etanol empregando HZSM-5 a 200°C. Os autores observaram a formação de eteno e dietil-éter. No entanto, mesmo nestas condições brandas, a HZSM-5 apresentou uma forte desativação inicial, atingindo um platô onde a atividade diminuiu muito mais lentamente. Provavelmente, isto é devido à formação de espécies de coque adsorvidas reversivelmente nos sítios

ácidos de Brønsted. No entanto, a atividade pode ser repetidamente restaurada pela regeneração periódica empregando H₂, ar ou um gás inerte.

A desidratação de etanol empregando HZSM-5 e HZSM-12 foi estudada a 300°C por LIMA *et al.* (2005). A HZSM-5 apresentou maior conversão (99%), rendimento a eteno e maior estabilidade durante 60 minutos de reação em relação à HZSM-12. A maior estabilidade foi relacionada à estrutura de poros tridimensionais que diminuiu a formação de coque quando comparada a HZSM-12 que possui poros unidimensionais.

BI *et al.* (2010) avaliaram catalisadores HZSM-5 com diferentes tamanhos de cristais (nanoescala: 50 – 100 nm e microescala: 1–3 mm) na desidratação de etanol. Os autores observaram que a nano HZSM-5 apresentou maior estabilidade, atividade e seletividade a eteno. Na micro HZSM-5 a maior parte dos sítios ácidos fortes de Brønsted está localizada dentro dos canais da zeólita. O caminho difusional de produtos neste catalisador é muito superior ao da nano HZSM-5, produzindo um maior depósito de carbono. Consequentemente, a micro HZSM-5 desativa mais rapidamente.

DAHL *et al.* (1999) estudaram os efeitos do tamanho de cristal do catalisador SAPO-34 na desidratação de etanol e 2-propanol a 400°C. Os álcoois foram rapidamente desidratados a eteno e propeno, respectivamente, e as reações consecutivas destas olefinas nas condições do processo foram investigadas. O eteno formado não foi reativo no catalisador SAPO-34 virgem. No entanto, após ativação do catalisador com propeno, a conversão de eteno foi observada. Isto indica que apenas o eteno não forma carbocátions estáveis e reativos, mas reage com tais íons uma vez que estes tenham sido formados. As reações de eteno não foram limitadas pela difusão para tamanhos de partícula menores que 2,5 mm, embora as reações com propeno tenham apresentado limitações difusionais.

ZHANG *et al.* (2008) avaliaram os catalisadores g-Al₂O₃, HZSM-5, SAPO-34 e NiAPSO-34 na desidratação de etanol. O catalisador NiAPSO-34 apresentou maior atividade e seletividade a eteno que a SAPO-34. A substituição de Al³⁺ por Ni²⁺ na estrutura da peneira molecular SAPO-34 aumentou a força ácida dos sítios ácidos fortes e a quantidade de sítios ácidos fracos resultando em um melhor desempenho. A

atividade de NiAPSO-34 foi comparável à da HZSM-5, além de apresentar uma maior estabilidade.

CHEN *et al.* (2010) estudaram a desidratação de etanol empregando catalisadores SAPOs-11 e SAPO-34s modificados (MnAPSO-11, ZnAPSO-11, MnAPSO-34 e ZnAPSO-34). A introdução de Mn^{2+} e de Zn^{2+} na estrutura de SAPO-11 diminuiu a conversão de etanol bem com a seletividade a eteno. No entanto, a introdução de Mn^{2+} e de Zn^{2+} na estrutura de SAPO-34 aumentou a conversão de etanol e a seletividade do eteno, sendo que o catalisador de SAPO-34 modificado com Mn^{2+} apresentou uma maior atividade do que o modificado com Zn^{2+} . Através da dessorção de amônia a temperatura programada, os autores verificaram que os catalisadores MnAPSO-34 e ZnAPSO-34 apresentaram maior temperatura de dessorção dos sítios ácidos fracos e fortes e apresentavam sítios ácidos mais fracos do que a SAPO-34. Esta diferença na acidez era a responsável pelo melhor desempenho dos catalisadores modificados.

ROCA *et al.* (1969) estudaram a desidratação de etanol a eteno utilizando sílica-alumina. O papel dos sítios ativos foi avaliado através do envenenamento do catalisador com perileno, que se adsorve em sítios ácidos de Lewis, trinitrobenzeno e tetracianoeteno, que se adsorvem em sítios básicos. Os autores observaram que, enquanto a produção de éter está relacionada à presença de grupos OH superficiais, a atividade para a produção de eteno está relacionada principalmente aos sítios ácidos de Brønsted e fracamente ligada à presença de sítios básicos.

DOHEIM *et al.* (2002) estudaram catalisadores Mn_2O_3/Al_2O_3 e verificaram o aumento da atividade em relação à desidratação de etanol e isopropanol com a adição de Na_2O . O aumento de atividade para desidratação foi atribuído à promoção do catalisador de manganês pelo sódio, acarretando maior concentração dos grupos de hidroxilas superficiais. Segundo os autores, esses grupos agem como sítios ativos (ácidos de Brønsted) na reação de desidratação.

Os grupos hidroxila localizados entre o alumínio e o silício adjacente da mordenita (MOR) mostraram ser sítios ácidos fortes de Brønsted. KONDO *et al.* (2005) detectaram um grupo covalente etóxi, um intermediário estável na reação de desidratação de etanol, por espectroscopia na região do infravermelho (IV) nos sítios

ácidos de Brønsted da mordenita durante a desidratação catalítica de etanol. As espécies etóxi foram observadas também por BARTHOS *et al.* (2006) sobre catalisadores modificados de ZSM-5 durante a desidratação de etanol e por VARISLI (2007) sobre catalisadores heteropoliácidos. TAKAHARA *et al.* (2005), usando vários tipos de catalisadores ácidos tais como zeólitas e sílica-alumina na desidratação de etanol, correlacionaram a atividade catalítica durante a desidratação com o número de sítios ácidos fortes de Brønsted.

Estudando a desidratação de etanol nos materiais zeolíticos H-MFI, H-FER e H-MOR, CHIANG e BHAN (2010) observaram que a seletividade a eteno e a DEE é determinada pela estabilidade dos intermediários da reação, tamanho dos canais da zeólita e da localização dos sítios ácidos de Brønsted. Segundo os autores, em zeólitas com poros suficientemente largos para acomodar dímeros de etanol, este se desidrata preferencialmente via rota bimolecular para gerar dietil-éter. Em zeólitas com canais menores, ocorre a desidratação unimolecular do etanol formando eteno.

MADEIRA *et al.* (2009) compararam três zeólitas (H-FAU, H-BEA e H-MFI) com mesma quantidade de sítios de Brønsted, mas com poros de diferentes tamanhos na conversão de etanol a 30 bar e 350°C. Os autores concluíram que o tamanho de poros é um fator importante na transformação de eteno em hidrocarbonetos mais pesados. Nas zeólitas HFAU (poros grandes) e HBEA foi observado um aumento da produção de eteno e de éter etílico em função do tempo, devido à desativação dos sítios ácidos fortes de Brønsted. No entanto, na HZSM-5 houve uma importante formação de hidrocarbonetos C³⁺ e de pequenas quantidades de eteno e dietil-éter. Isto foi atribuído à importante desativação das zeólitas de poros grandes, devido à rápida formação de coque, que elimina os sítios ácidos fortes de Brønsted necessários para a transformação de eteno em hidrocarbonetos mais pesados.

SOUSA *et al.* (2010) testaram três tipos diferentes de peneiras moleculares com diferentes características ácidas e estruturais (HZSM-5, HFER e SAPO-34). Os autores concluíram que a estrutura porosa exerce um papel importante na seletividade da reação. A presença de canais e cavidades com aberturas formadas por anéis com oito membros, como o SAPO-34, gera impedimento estérico e difusional, dificultando a

formação de compostos com maior número de átomos de carbono, aumentando consideravelmente a seletividade a eteno.

2.3 CINÉTICA DO PROCESSO

Uma vez que todos os cálculos associados ao reator dependem das transformações químicas que nele ocorrem, uma condição preliminar, imprescindível ao projeto, é o conhecimento das reações que ocorrem e das expressões cinéticas das reações relevantes envolvidas na rota química. Essas expressões indicam como a velocidade da reação depende das concentrações das espécies envolvidas, e constituem o que se chama “modelo cinético” ou “equação da taxa”.

A situação mais usual é que em um sistema reacional ocorra mais de uma reação, não havendo a formação exclusiva do produto P desejado. Outro aspecto a ser levado em conta é que a reação não é completada nas condições operacionais escolhidas, não havendo o consumo total dos reagentes, além da necessidade que se tem de empregar excessos de determinados reagentes. Assim, quase sempre o que se tem é uma rota química que leva a uma mistura contendo o produto P desejado, produtos considerados secundários, frações de reagentes não convertidos e eventualmente espécies inertes alimentadas juntamente com os reagentes. É imprescindível o conhecimento das expressões cinéticas das reações para fazer um estudo das condições operacionais mais adequadas para a obtenção do produto P de modo otimizado.

Os processos homogêneos são mais simples de analisar, e ocorrem geralmente em uma única fase (gasosa ou líquida). Em determinadas situações, essas reações envolvem duas fases (gás e líquido), mas as condições operacionais podem permitir que tais processos sejam considerados homogêneos para a análise cinética do sistema. A característica marcante dos sistemas heterogêneos é a presença distinta de mais de uma fase, incluindo-se usualmente a presença de um catalisador sólido. É importante ressaltar que os reatores heterogêneos são os principais tipos de reatores utilizados nos processos de síntese da indústria química. O projeto de reatores catalíticos heterogêneos do tipo sólido-fluido demanda conhecimentos de fenômenos de transporte, tendo em vista as resistências difusionais que aparecem devido à ocorrência da reação nos sítios ativos do catalisador, mas inicialmente é preciso saber quais reações serão consideradas.

2.3.1 POSSÍVEIS REAÇÕES

O levantamento das reações possíveis de ocorrer durante e a partir da decomposição do etanol foi feito com base em trabalhos teóricos e experimentais da literatura (ÁVILA NETO, 2009; WANG e WANG, 2008; SILVA *et al.*, 2009; PORTUGAL JUNIOR, 1989; CHEN *et al.*, 2007; VARISLI *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2009) e estão descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Possíveis reações na desidratação do etanol.

| Reação | Equação |
|-----------------------------|---|
| Desidratação | $C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$ |
| | $2C_2H_5OH \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + H_2O$ |
| | $(C_2H_5)_2O \rightleftharpoons 2C_2H_4 + H_2O$ |
| | $3C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_3H_6 + 3H_2O$ |
| | $2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_4H_8 + 2H_2O$ |
| Desidrogenação | $C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4O + H_2$ |
| Reforma do etanol | $C_2H_5OH + 2H_2O \rightleftharpoons 2CO + 4H_2$ |
| Decomposição do acetaldeído | $C_2H_4O \rightleftharpoons CH_4 + CO$ |
| Reforma do metano | $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$ |
| Reação water gas shift | $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$ |
| Hidrogenação | $C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$ |
| | $CO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + C$ |
| | $CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 2H_2O + C$ |
| | $C_3H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8$ |
| | $C_4H_8 + H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10}$ |
| Dimerização | $2 C_2H_4 \rightleftharpoons C_4H_8$ |

Cont. Tabela 2.1 - Possíveis reações na desidratação do etanol

| | |
|---------------------|--|
| Reação de Boudouard | $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ |
| | $\text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{C}$ |
| | $\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{C}$ |
| | $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + 2\text{C}$ |
| | $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons 4\text{H}_2 + 3\text{C}$ |
| Formação de coque | $\text{C}_3\text{H}_6 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + 3\text{C}$ |
| | $\text{C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons 4\text{H}_2 + 4\text{C}$ |
| | $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons 5\text{H}_2 + 4\text{C}$ |
| | $\text{C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons 6\text{H}_2 + 5\text{C}$ |
| | $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons 2\text{C}_3\text{H}_8 + 3/2\text{O}_2$ |
| Decomposição | $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ |
| | $5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons 2\text{C}_5\text{H}_{12} + 3\text{H}_2 + 5/2\text{O}_2$ |
| | $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ |
| Polimerização | $2\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$ |
| | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| Oxidação | $\text{C}_3\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 \rightleftharpoons 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Quebra da água | $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ |

2.3.2 MECANISMO DE REAÇÃO

De acordo com conhecimentos teóricos atuais da cinética química, a maioria das reações que ocorrem na prática se dá segundo um mecanismo, o qual é constituído por uma sequência lógica de etapas elementares, envolvendo interações entre entidades moleculares. Essa ideia de mecanismo de reação, portanto, pressupõe a aceitação da teoria atômica como base de explicação dos fenômenos materiais.

Deve-se buscar o compromisso de que o mecanismo proposto leve a uma equação de taxa de reação concordante com os dados cinéticos. Se isso não ocorrer, deve-se propor um novo mecanismo.

Sendo o mecanismo de reação apenas uma proposição teórica, então é possível conceber vários mecanismos para explicar como uma dada reação ocorre no nível molecular. Havendo a possibilidade de se ter vários mecanismos para explicar uma mesma reação, coloca-se, então, a questão de escolher entre dois (ou mais) mecanismos igualmente representativos. Para tanto, é possível guiar-se pelo *Princípio de economia da natureza*. Sempre houve uma aceitação filosófica de que a natureza na produção de um ato segue o caminho de mínima energia, ou seja, a natureza é econômica nos seus atos (Navalha de Ockham). Assim, se dois mecanismos ou modelos representam as mesmas evidências fenomenológicas, deve-se escolher o mais simples deles.

Devido à grande importância industrial das reações catalíticas, esforços consideráveis têm sido feitos em desenvolver teorias a partir das quais equações cinéticas possam ser racionalmente desenvolvidas. A mais usual supõe que a reação aconteça em um sítio ativo na superfície do catalisador. Cada mecanismo detalhado da reação, com seu fator controlador, tem sua equação correspondente de taxa, envolvendo, um número elevado de constantes arbitrárias. Por razões a serem esclarecidas a posteriori, este trabalho não pretende usar modelos heterogêneos.

A decomposição térmica intermolecular do etanol foi estudada tanto sob o ponto de vista experimental quanto teórico. Há diferentes mecanismos para este processo que levam a diferentes produtos, como metil e hidroximetil ($\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$), etanal e hidrogênio ($\text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2$). Porém, os principais produtos observados foram eteno e água (CH_2CH_2 e H_2O). De acordo com PARK *et al.* (2002), essa reação ocorre passando

por um estado de transição tetra centrado com simetria C1, visível na Figura 2.3, cuja barreira de energia é 278,65 kJ mol⁻¹.

YAMABE *et al.* (1984) investigaram essa reação a partir de cálculos *ab initio* e calcularam uma energia de ativação de 301,67 kJ mol⁻¹. Foi encontrada uma estrutura para o estado de transição semelhante à Figura 2.3, porém com simetria C_s. Contudo, BUTKOVSKAYA *et al.* (1994) a consideraram como um ponto de sela de segunda ordem por possuir duas frequências imaginárias. Nesse último estudo foram realizados experimentos de espectroscopia na região do infravermelho da reação, além de cálculos *ab initio* e cálculos da constante de velocidade. A energia de ativação encontrada nesse estudo foi 280,75 kJ mol⁻¹. LI *et al.* (2004) também conduziram um estudo teórico e experimental sobre a decomposição térmica do etanol em que calcularam as constantes de velocidade da reação em função da temperatura. A energia de ativação calculada foi de 279,91 kJ mol⁻¹.

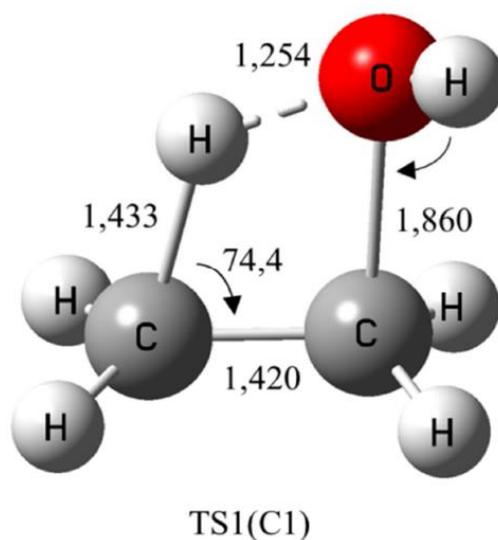
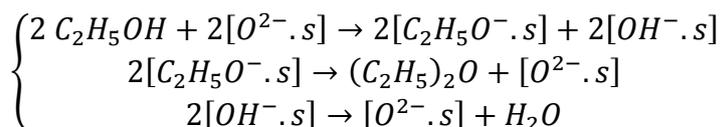
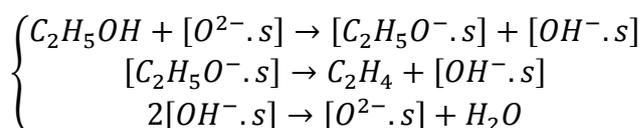


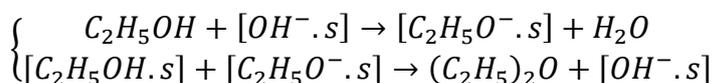
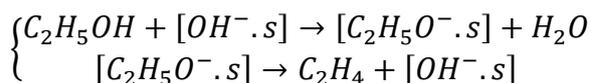
Figura 2.3 - Estado de transição tetra centrado formado na reação de desidratação do etanol. Fonte: PARK *et al.* (2002).

HUSSEIN *et al.* (1991) monitoraram a desidratação de etanol em fase gasosa por espectroscopia na região do infravermelho empregando catalisadores de óxidos metálicos. Esses autores sugeriram os seguintes mecanismos para a desidratação de etanol com participação de uma molécula de etanol (originando a olefina) e de duas moléculas (originando o éter), respectivamente:

Caso I: Superfície livre de OH^-



Caso II: Superfície rica de OH^-



Nos casos acima, $[\cdot \text{s}]$ denota que as espécies estão adsorvidas na superfície. Observa-se que os mecanismos apresentados acima admitem a formação de etóxi como intermediário estável na reação de desidratação de álcoois. Além disso, as equações mostram que a formação do éter ocorre segundo um mecanismo bimolecular, enquanto que a formação de eteno segue um mecanismo unimolecular.

2.3.3 *MODELOS CINÉTICOS*

O estudo da modelagem cinética implica em determinar os parâmetros referentes a uma reação. Logo, é possível estabelecer informações sobre as variáveis que influenciam a velocidade de reação. Isto implica em variações das concentrações de reagentes e também na formação de produto ao longo do tempo.

A modelagem cinética consiste na construção de um modelo, que pode ser definido por uma estrutura que tente descrever de forma aproximada a realidade do experimento, e que permita explicar os eventos passados e prever de alguma forma o comportamento do sistema em condições experimentais ainda não realizadas. Se dadas certas condições experimentais, um observador é capaz de fazer algum tipo de previsão sobre o resultado futuro a ser ainda observado, então o observador dispõe de um modelo (SCHWAAB & PINTO, 2007).

Em termos do tempo de contato ou tempo espacial, a maioria dos dados de conversão catalítica pode ser ajustada adequadamente pelas expressões relativamente simples de taxa de primeira ordem ou de ordem n (Lei de Potência). Para provar que se dispõe de tal mecanismo é necessário mostrar que a família de curvas representando o tipo de equação de taxa do mecanismo preferido ajusta os dados de modo muito melhor que outras famílias, de modo que todas as outras podem ser rejeitadas. Deve-se ter em mente que não é suficiente selecionar o mecanismo que ajuste bem, ou mesmo ajuste melhor, aos dados. Diferenças no ajuste podem ser inteiramente explicadas em termos de erros experimentais. Em termos estatísticos, tais diferenças podem não ser significativas. Infelizmente, se muitos mecanismos alternativos se ajustarem bem aos dados, deve-se reconhecer que o modelo selecionado somente pode ser considerado como um de bom ajuste e não um que represente a realidade. Admitindo-se isto, não há razão para não usar a equação mais simples, que tenha um ajuste satisfatório, de fato, a menos que haja razões positivas para usar a mais complicada de duas equações, deve-se selecionar a mais simples das duas, se ambas se ajustarem estatisticamente iguais aos dados (LEVENSPIEL, 2010).

Os modelos cinéticos disponíveis na literatura para a desidratação catalítica do etanol obtidos, utilizando alumina como catalisador, são descritos a seguir.

AQUINO (2008) propôs um modelo cinético para a reação de desidratação do etanol utilizando alumina como catalisador, considerando a formação de eteno e de etoxietano. As equações da taxa de reação foram deduzidas a partir do mecanismo sugerido por COBO (1985), que indica a formação do etóxido na superfície com o envolvimento de um sítio de natureza ácida e um sítio de natureza básica. Nas expressões, y_i são as frações molares, k_1, k_2, m e n são parâmetros do modelo e K a

constante de equilíbrio. As condições operacionais utilizadas pelo autor foram: vazão volumétrica de etanol-água de 0,05 a 0,2 mL/min, temperaturas de reação de 525 a 545 K, fração molar de etanol de 0,4740 e 0,4547, vazão volumétrica de N₂ de 25 a 100 mL/min, e uma massa de catalisador de alumina de 0,75 a 1,6 g. Os parâmetros encontrados para o modelo apresentaram erros médios entre 5,23 e 27,6%. A seguir o modelo encontrado por esses autores, sendo a primeira reação a de desidratação intramolecular do etanol e a segunda a reação intermolecular:

$$R_1 = \frac{k_1 y_{C_2H_5OH} \left(1 - \frac{y_{C_4H_{10}O} y_{H_2O}}{K y_{C_2H_5OH}^2} \right)}{(y_{C_2H_5OH} + m y_{C_4H_{10}O} + n y_{H_2O})^2} \quad (2.1)$$

$$R_2 = \frac{k_2 y_{C_2H_5OH} \sqrt{y_{H_2O}}}{(y_{C_2H_5OH} + m y_{C_4H_{10}O} + n y_{H_2O})^2} \quad (2.2)$$

BUTT *et al.* (1962) estudaram a desidratação do etanol a eteno e etoxietano, utilizando alumina como catalisador. Utilizou-se alimentação de etanol puro, etoxietano puro e misturas de etanol-água e etanol-eteno, com a pressão variando de 250 a 740 mmHg e temperaturas de 547 a 587 K. Chegaram a seguinte expressão para a taxa, com K_i sendo as constantes de adsorção, P_i as pressões parciais, e k₁ e k₂ as velocidades específicas para a reação monomolecular e bimolecular na superfície, respectivamente:

$$R = \frac{k_1 K_{C_2H_5OH} P_{C_2H_5OH}}{(1 + K_{C_2H_5OH} P_{C_2H_5OH} + K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O} + K_{H_2O} P_{H_2O})} + \frac{k_2 K_{C_2H_5OH}^2 P_{C_2H_5OH}^2}{4(1 + K_{C_2H_5OH} P_{C_2H_5OH} + K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O} + K_{H_2O} P_{H_2O})^2} - \frac{k_3 K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O}}{(1 + K_{C_2H_5OH} P_{C_2H_5OH} + K_{C_4H_{10}O} P_{C_4H_{10}O} + K_{H_2O} P_{H_2O})} \quad (2.2)$$

Segundo BREY e KRIEGER (1949) a taxa de formação de eteno a partir da desidratação do etanol sobre alumina entre 623 e 673 K é representada por um modelo tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson), considerando a reação de superfície como a etapa determinante. Na expressão R representa a taxa molar de formação de eteno por volume de leito catalítico, k a velocidade específica de reação e K_i a constante de equilíbrio de adsorção:

$$R = \frac{kK_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH}}{(K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH} + K_{H_2O}P_{H_2O})} \quad (2.3)$$

YUE e OLAOFE (1984) estudaram a desidratação catalítica do etanol utilizando zeólitas como catalisadores em temperaturas de 543 a 623 K e pressões parciais de etanol acima de 0,6 bar. Para a formação de eteno obtiveram um modelo tipo LHHW, R_1 , em que a reação na superfície é a etapa controladora. Para a formação de etoxietano foram propostos um modelo tipo LHHW, R_2 , em que a reação ocorre na superfície, e um modelo tipo Rideal-Eley, R_3 , em que uma molécula de álcool na fase gasosa reage com outra adsorvida em um sítio.

$$R_1 = \frac{k_1K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH}}{(1 + K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH})} \quad (2.4)$$

$$R_2 = \frac{k_2K_{C_2H_5OH}^2 \left(P_{C_2H_5OH}^2 - P_{H_2O} - \frac{P_{C_2H_4}}{K_{eq}} \right)}{(1 + K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH})^2} \quad (2.5)$$

$$R_3 = \frac{k_3K_{C_2H_5OH} \left(P_{C_2H_5OH} - P_{H_2O} - \frac{P_{C_2H_4}}{K_{eq}} \right)}{(1 + K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH})^2} \quad (2.5)$$

KAGYRMANOVA *et al.* (2011) propõem um modelo cinético em que os principais produtos da desidratação de etanol sobre a superfície do catalisador à base de alumina, são etileno, éter dietílico, acetaldeído, hidrogênio. Em temperaturas mais altas do que 400 °C alguns traços de metano, propileno, buteno, isobutanol, acetaldeído, óxido de carbono e dióxido de carbono foram observados. A regressão matemática dos dados experimentais obtidos permitiu a KAGYRMANOVA *et al.* (2011) sugerirem os seguintes modelos cinéticos semi-empíricos para as taxas das reações:

$$R_1 = k_1C_{C_2H_5OH} \quad (2.6)$$

$$R_2 = k_2C_{C_2H_5OH}^2 \quad (2.7)$$

$$R_3 = k_3C_{C_2H_5OH} \quad (2.8)$$

$$R_4 = k_4 C_{(C_2H_5)_2O} \quad (2.9)$$

$$R_5 = k_5 C_{C_2H_4}^2 \quad (2.10)$$

2.4 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Diversos arranjos de reatores contínuos, como por exemplo, reatores de leito fixo ou de leito fluidizado, podem ser empregados. Como a reação é fortemente endotérmica, pode-se aquecer o reator com um fluido de aquecimento externo para tentar manter a temperatura constante, ou pode-se operar o reator sem troca térmica, operação adiabática, desde que a alimentação do reator seja aquecida até uma temperatura adequada.

O efluente dos reatores é formado principalmente pelos produtos da reação (etileno e água) junto com pequenas quantidades de etanol não reagido e subprodutos derivados seja de reações paralelas, como a desidrogenação do etanol gerando acetaldeído e hidrogênio, seja de reações em série como a hidrogenação do etileno a etano. Além disso, algumas impurezas da matéria-prima, que são aceitáveis quando o etanol é usado como combustível permanecem no efluente do reator ou sofrem reações ao passar pelo leito de catalisador.

O etileno bruto passa por uma série de etapas de purificação para a remoção da água, de hidrocarbonetos e de impurezas oxigenadas, e por uma separação para recuperar e reciclar alguns componentes – por exemplo, o etanol não reagido. Ao se produzir polietileno verde, a pureza do etileno produto deve ser bem elevada, tipicamente acima de 99,9% (MORSCHBACKER, 2009).

Na Figura 2.4 (MORSCHBACKER, 2009) é apresentado um fluxograma simplificado de uma unidade em que o etanol é vaporizado, aquecido em um forno e enviado a um reator de leito fixo. As linhas tracejadas mostram que o processo pode operar seja com troca térmica (usando um fluido de aquecimento), seja de modo adiabático (usando vapor de diluição). O efluente do reator é resfriado para que a maior parte da água seja removida em uma torre de condensação. O etileno bruto sai do topo dessa torre, sofre lavagens para remoção de ácidos e outros componentes solúveis em

água e passa por um leito de secagem, gerando assim etileno de alta pureza. A remoção das impurezas remanescentes é feita por colunas de destilação das quais sai o etileno grau polímero que é enviado às plantas de polimerização (não representadas na figura).

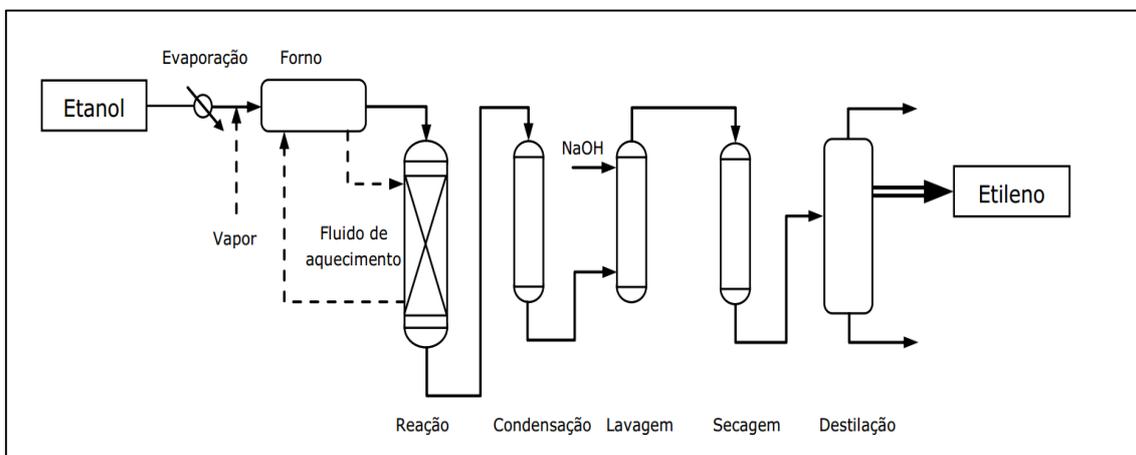


Figura 2.4 - Fluxograma simplificado da desidratação de etanol.

2.5 REATORES CATALÍTICOS DE LEITO FIXO

A descoberta dos catalisadores sólidos e sua aplicação nos processos químicos no início do século XX levaram a indústria química a se modernizar. Desde então, a indústria química tem se diversificado e desenvolvido novos processos ou otimizado os processos existentes. A maior parte desses processos envolvendo reagentes gasosos é realizada em reatores catalíticos de leito fixo (FROMENT e BISCHOFF, 1990). O emprego de novas configurações e modos de operação, a disponibilidade de novas ferramentas matemáticas, o aumento constante no poder computacional e o desenvolvimento de novas técnicas experimentais renovaram o interesse sobre modelagem e simulação de reatores catalíticos de leito fixo (HILL, 1977).

Um reator catalítico de leito fixo consiste, geralmente, em um tubo cilíndrico preenchido por partículas de catalisador de tamanho uniforme que são arranjadas aleatoriamente e mantidas de forma compacta e imóvel (Figura 2.5).

Para o desencadeamento das reações químicas é necessário um contato adequado entre a mistura reagente (fase gasosa) e as partículas de catalisador. Assim, a mistura reagente deve fluir de maneira aleatória entre, ao redor, e no caso de catalisadores

porosos, dentro das partículas, sendo então convertida em produtos (FEYO DE AZEVEDO *et al.*, 1990). O modelo desse tipo de reator é amplamente empregado no ensino de engenharia química, bem como em grande parte dos artigos publicados dentro da área de engenharia de reatores químicos (STANKIEWICZ, 1989).

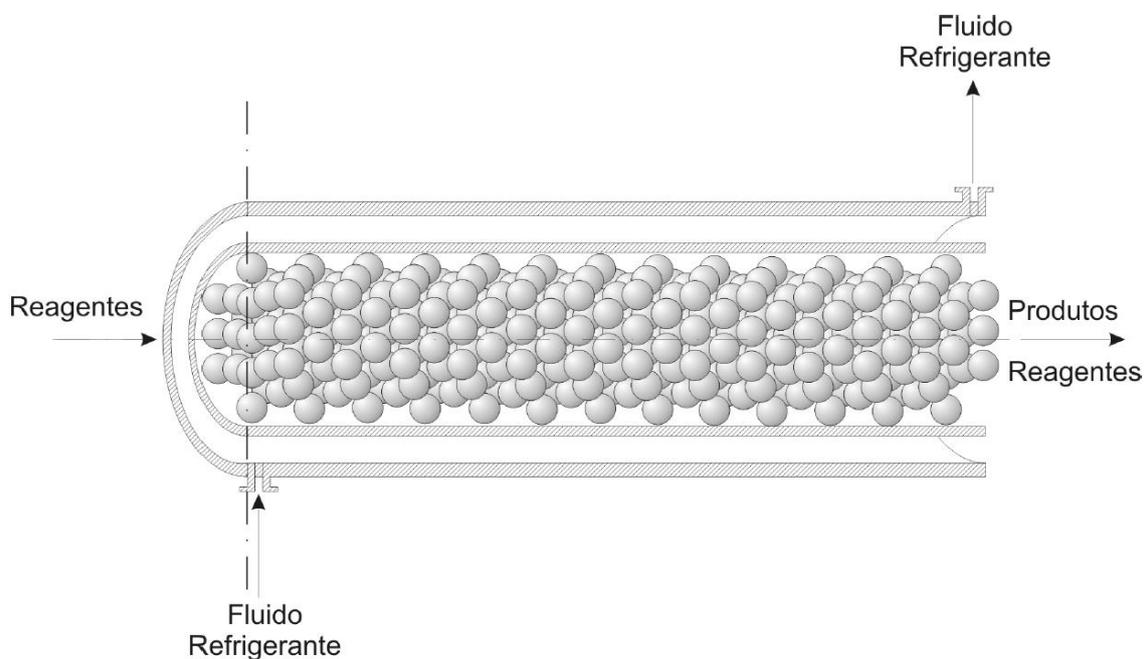


Figura 2.5 - Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo.

A direção frequentemente empregada para o fluxo do gás reagente é a direção descendente através do leito catalítico devido à sua estabilidade, não gerando a fluidização ou suspensão das partículas do leito. Quando as condições de processamento do reator estão sujeitas a grandes variações no fluxo de alimentação ou quando a alimentação é composta por um fluido denso, é obrigatório que o fluxo do gás reagente seja descendente (HILL, 1977).

Como desvantagem, o fluxo descendente tem a tendência de comprimir o leito catalítico e fazer com que as partículas de catalisador mais finas, resultantes do atrito entre as partículas, desçam através do leito por meio da força da gravidade. Ambos os fenômenos podem levar a um aumento na queda de pressão e na formação de canais preferenciais ou má distribuição do fluxo, levando a uma diminuição da eficiência ou seletividade do sistema. O fluxo ascendente do gás reagente tem a vantagem de suspender as partículas de catalisador mais finas ou fragmentadas do leito, evitando, portanto, a formação de canais preferenciais e a obstrução do leito. Contudo, este modo

de operação é desvantajoso porque pode levar a leitos instáveis quando submetido a fluxos altos e em circunstâncias não usuais pode gerar a sua fluidização (HILL, 1977).

Os reatores catalíticos de leito fixo apresentam vantagens únicas e valorizáveis quando comparados a outros tipos de reatores e, conseqüentemente, são empregados de forma muito mais ampla nas indústrias químicas do que qualquer outro tipo de reator. Entre suas principais características está sua relativa simplicidade, com conseqüente baixo custo de construção, operação e manutenção. Esse tipo de reator requer um mínimo de equipamentos auxiliares, sendo particularmente apropriado para a utilização em pequenas unidades comerciais quando grandes somas de investimentos para controle, manipulação do catalisador e serviços de suporte se tornam proibitivos. Outra grande vantagem dos reatores catalíticos de leito fixo está implícita no próprio nome do equipamento, ou seja, com as partículas de catalisador fixas no leito não existe a necessidade de separação das partículas na corrente de saída do reator, enquanto que, em outros tipos de reatores a recuperação do catalisador pode se tornar muito preocupante e exigir custos substanciais com equipamentos de separação. Os reatores catalíticos de leito fixo apresentam ainda outra vantagem importante que é sua flexibilidade de operação.

Segundo HILL (1977), para reações ocorrendo em condições de temperatura extremamente altas ou altas pressões e empregando catalisadores sólidos, as considerações econômicas usualmente impõem que o processo somente se torne rentável quando um reator catalítico de leito fixo for empregado.

As dificuldades usualmente relacionadas com o emprego de reatores catalíticos de leito fixo referem-se principalmente à transferência de calor. Isto se deve ao fato de que a taxa de liberação ou consumo de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator. Em reações exotérmicas, a taxa de reação pode ser relativamente maior na entrada do reator devido à maior concentração dos reagentes, logo a temperatura do reator tende a elevar-se repentinamente em direção a um máximo ou *hot-spot*. Em reatores não adiabáticos com reações exotérmicas a temperatura no centro do leito catalítico pode ser muito diferente do que ocorre na parede do reator, o que tende a aumentar a taxa de reação local e reforçar cada vez mais esta diferença até o

esgotamento local dos reagentes. Na Figura 2.6 é apresentada uma ilustração dos tipos de movimento térmico e mássico que ocorrem, para uma reação exotérmica, quando o reator é resfriado nas paredes (LEVENSPIEL, 2000).

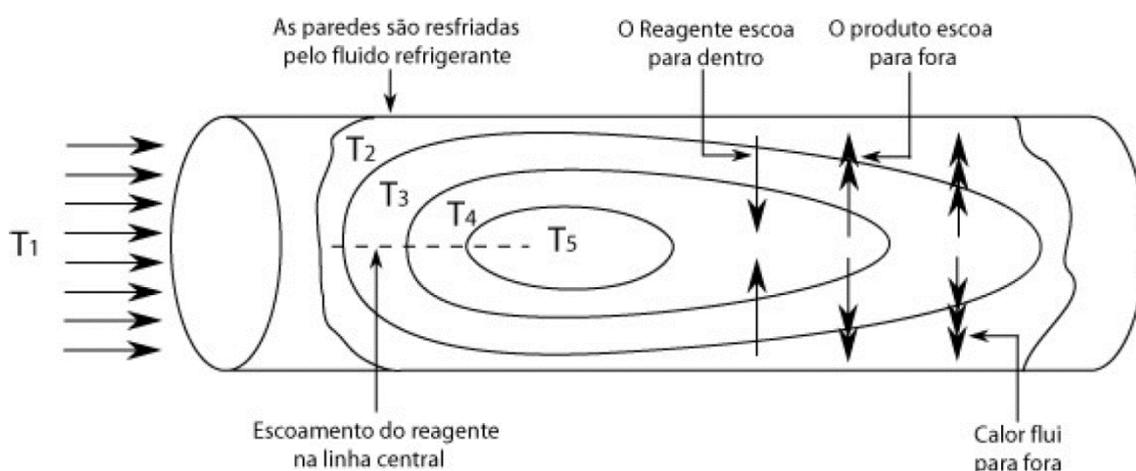


Figura 2.6 - Campos de Temperatura em um Reator Catalítico de Leito Fixo.

Existe uma variedade de técnicas operacionais que podem ser utilizadas para facilitar o controle sobre a temperatura do leito, isso inclui o uso de diluentes inertes na alimentação para moderar as mudanças de temperatura, assim como a diluição do catalisador com material sólido inerte, ambas as técnicas permitem reduzir os efeitos térmicos da reação. O controle da temperatura do fluido refrigerante externo e a divisão do leito em seções independentes permitem também controlar finamente a temperatura interna do reator (BISCAIA JR, 1980).

A manutenção de uma distribuição uniforme do fluxo do gás reagente em reatores catalíticos de leito fixo é um problema frequente, aumentando excessivamente a distribuição do tempo de residência com efeitos adversos no desempenho do reator, particularmente, quando ocorrem reações consecutivas. Podendo agravar os problemas de formação de ponto quente e criando regiões no reator onde reações indesejadas se tornam predominantes. A desintegração ou o atrito na partícula de catalisador podem levar ou agravar os problemas de má distribuição do fluxo do gás reagente (HILL, 1977).

Um problema que deve ser destacado está associado ao fato de que o tamanho mínimo da partícula de catalisador que pode ser utilizada no reator é limitado pela queda de pressão permitida através do leito. Assim, se a reação é potencialmente sujeita

a limitações difusionais dentro da estrutura porosa da partícula de catalisador, pode não ser possível utilizar toda a área do catalisador. Quanto menor a partícula de catalisador, melhor e mais eficiente será a utilização da área interna, porém, com aumento na queda de pressão. Outra desvantagem de operação do reator catalítico de leito fixo é que a regeneração ou substituição do catalisador é relativamente difícil de realizar. Deste modo, se a taxa de desativação do catalisador é suficientemente rápida, custos associados com a regeneração ou substituição do catalisador devem ser considerados do ponto de vista comercial (HILL, 1977).

Se tratando da modelagem de reatores de leito fixo para a desidratação do etanol a eteno poucos trabalhos são encontrados na literatura.

Um trabalho teórico computacional para a modelagem desse processo foi exposto por GOLAY *et al.* (1999), trazendo um modelo pseudo-homogêneo para uma planta em escala de bancada, operando de forma não isotérmica e com reciclo. Cinco reações e quatro espécies são alimentadas. O modelo proposto nesse trabalho apenas descreve qualitativamente os dados experimentais e, segundo os autores, aperfeiçoamentos do modelo são necessários para uma previsão quantitativa dos dados.

KAGYRMANOVA *et al.* (2011) apresentaram um trabalho teórico computacional de uma planta em escala piloto e propuseram uma modelagem para o processo por meio de um modelo heterogêneo não isotérmico com dispersão bidimensional mássica e térmica, em que cinco reações irreversíveis são consideradas para um total de sete espécies. Algumas hipóteses simplificadoras fortes foram adotadas como, por exemplo, velocidade axial, massa específica da mistura e pressão total foram consideradas constantes. Além disso, parâmetros termodinâmicos e fluidodinâmicos são valores médios invariantes.

É notória a necessidade de se contribuir com trabalhos de escopo teórico computacional propondo modelos fluidodinâmicos mais completos para o processo de desidratação do etanol a eteno, além de se averiguar se os modelos cinéticos presentes na literatura simulam, de forma satisfatória, os dados experimentais de uma planta em escala industrial.

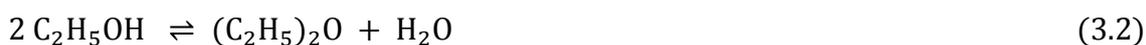
Capítulo III

METODOLOGIA

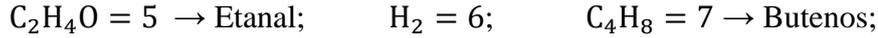
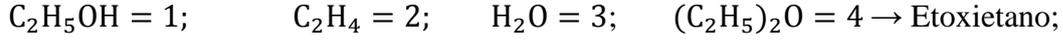
Resumo: Neste capítulo, apresentam-se a modelagem proposta para descrever o fenômeno físico-químico em estudo, além das técnicas matemáticas e numéricas utilizadas com o objetivo de facilitar o entendimento do sistema e resolvê-lo de forma robusta. A fundamentação teórica que serviu de base para a elaboração e entendimento deste capítulo é apresentada nos Apêndices A e B. Os aspectos matemáticos numéricos para resolução do problema posto são detalhados no Apêndice C.

3.1 MODELAGEM CINÉTICA

As reações consideradas no processo de desidratação do etanol e os modelos cinéticos utilizados neste trabalho são baseados no trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011). Os estudos experimentais no seu trabalho revelaram que os principais produtos da desidratação de etanol sobre a superfície do catalisador à base de alumina, são eteno, etoxietano, etanal, hidrogênio e butenos de acordo com o seguinte esquema de reação:



No estudo cinético de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) não foi adotado as reversibilidades das reações supracitadas, no entanto, esses fenômenos são considerados neste trabalho e os resultados apresentados no Capítulo 5 mostram a importância dessa consideração. Com o objetivo de facilitar a notação das espécies químicas a seguinte referência é utilizada:



Os modelos cinéticos para esse sistema são baseados na lei da ação das massas, em que essas reações são consideradas elementares e suas ordens são estabelecidas por seus coeficientes estequiométricos, gerando modelos tipo lei de potência. Portanto, os modelos obtidos para cada uma das cinco reações consideradas são dados por:

$$R_1 = k_{1,D}C_1 - k_{1,R}C_2C_3 = k_{1,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_{C1}} C_2C_3 \right) \quad (3.6)$$

$$R_2 = k_{2,D}C_1^2 - k_{2,R}C_3C_4 = k_{2,D} \left(C_1^2 - \frac{1}{K_{C2}} C_3C_4 \right) \quad (3.7)$$

$$R_3 = k_{3,D}C_1 - k_{3,R}C_5C_6 = k_{3,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_{C3}} C_5C_6 \right) \quad (3.8)$$

$$R_4 = k_{4,D}C_4 - k_{4,R}C_2^2C_3 = k_{4,D} \left(C_4 - \frac{1}{K_{C4}} C_2^2C_3 \right) \quad (3.9)$$

$$R_5 = k_{5,D}C_2^2 - k_{5,R}C_7 = k_{5,D} \left(C_2^2 - \frac{1}{K_{C5}} C_7 \right) \quad (3.10)$$

em que R_j é a taxa de reação ($j = 1, \dots, 5$) em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, k_j é a velocidade específica de reação com os subscritos D e R indicando a reação direta e reversa, respectivamente, e C_i é a concentração de cada espécie ($i = 1, \dots, 7$). A constante de equilíbrio químico em termos de concentração, K_{Cj} , é definida por:

$$K_{Cj} = \frac{k_{j,D}}{k_{j,R}} \quad (3.11)$$

em que sua unidade depende da diferença entre as ordens das reações reversas e diretas. Desta forma, o parâmetro diferença de ordem (DO) é definido por:

$$DO = OR - OD \quad (3.12)$$

tal que OD é a ordem da reação direta e OR é a ordem da reação reversa. É apresentado na os valores de OD, OR e DO.

Tabela 3.1 - Valores para as ordens das reações.

| Reação <i>j</i> | OD | OR | DO |
|-----------------|----|----|----|
| 1 | 1 | 2 | 1 |
| 2 | 2 | 2 | 0 |
| 3 | 1 | 2 | 1 |
| 4 | 1 | 3 | 2 |
| 5 | 2 | 1 | -1 |

A constante de equilíbrio em termos de concentração está relacionada com a constante termodinâmica de equilíbrio químico, K_j , em que:

$$K_{Cj} = K_j C^{\circ DO} \quad (3.13)$$

tal que C° é a concentração padrão ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$). Esta é a concentração do gás ideal na pressão de referência, P° , (1 atm) e temperatura de referência, T° , 298,15 K. A constante termodinâmica de equilíbrio químico é obtida via uso da Equação B.52 e é adimensional. Substituindo-se a Equação B.52 na Equação 4.13, chega-se a expressão para o cálculo de K_{Cj} , dado por:

$$K_{Cj} = \text{Exp} \left(\frac{\Delta \bar{H}_{j,T_0}^\circ - \Delta \bar{G}_{j,T_0}^\circ}{RT_0} - \frac{\Delta \bar{H}_{j,T_0}^\circ}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta \bar{C}_{P,j}^\circ dT + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \Delta \bar{C}_{P,j}^\circ \frac{dT}{T} \right) C^{\circ DO} \quad (3.14)$$

Para a maioria das reações observadas na prática, verifica-se que sua velocidade aumenta com o aumento da temperatura. A regra de van't Hoff estabelece que “a velocidade de uma reação química dobra para cada aumento de 10°C”. Mas esta regra só pode ser empregada para um número reduzido de reações e de situações operacionais. Sua relevância permanece na ideia por ela expressa, ou seja, seu enunciado traduz a influência marcante da temperatura na velocidade das reações químicas. A teoria das colisões e a teoria do estado de transição estabelecem que apenas as moléculas que

possuem certo grau de energia podem reagir. Da Teoria Cinética dos Gases sabe-se que a distribuição de níveis de energia em uma amostra de moléculas, a qual resulta das trocas de energia devidas às colisões aleatórias, tem uma forma exponencial. Pode ser demonstrado que um deslocamento da distribuição, por variação da temperatura, produz como resultado uma fração diferente de moléculas que possuem energia superior, e que esta fração é proporcional a $T e^{-\frac{E_a}{RT}}$. A partir dessas teorias, prediz-se que a velocidade específica de reação é uma função exponencial da temperatura, do tipo lei de Arrhenius e é válida para quase todas as reações, podendo ser expressa por:

$$k_{j,D} = k_{0j,D} e^{-\frac{E_{a,j,D}}{RT}} T^{OD} \hat{C}_{cat} \quad (3.15)$$

$$k_{j,R} = k_{0j,R} e^{-\frac{E_{a,j,R}}{RT}} T^{OR} \hat{C}_{cat} \quad (3.16)$$

em que $E_{a,j}$ é a energia de ativação da reação j em $J \cdot mol^{-1}$, R é constante universal dos gases em $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, T é a temperatura em K , \hat{C}_{cat} é a concentração mássica do catalisador em $kg_{cat} \cdot m^{-3}$ e k_{0j} é o fator pré-exponencial da reação e que tem sua dimensão a depender da reação. A concentração mássica de catalisador é definida em termos da massa de catalisador e o volume útil do leito, portanto:

$$\hat{C}_{cat} = \frac{m_{cat}}{V_T} = \frac{m_{cat}}{A_T L} = \frac{4m_{cat}}{\pi D_T^2 L} \quad (3.17)$$

tal que m_{cat} é a massa de catalisador, V_T é o volume do leito, A_T a seção transversal do leito e D_T é o diâmetro do leito. Na Tabela 3.1 estão presentes as unidades $k_{0j,D}$, $k_{j,D}$, $k_{0j,R}$ e $k_{j,R}$ para cada reação.

Tabela 3.2 - Unidades dimensionais dos parâmetros cinéticos.

| Reação j | $k_{0j,D}$ | $k_{j,D}$ | $k_{0j,R}$ | $k_{j,R}$ |
|---------------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| 1 | $m^3 \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OD} \cdot s^{-1}$ | s^{-1} | $m^6 \cdot mol^{-1} \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OR} \cdot s^{-1}$ | $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ |
| 2 | $m^6 \cdot mol^{-1} \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OD} \cdot s^{-1}$ | $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | $m^6 \cdot mol^{-1} \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OR} \cdot s^{-1}$ | $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ |
| 3 | $m^3 \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OD} \cdot s^{-1}$ | s^{-1} | $m^6 \cdot mol^{-1} \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OR} \cdot s^{-1}$ | $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ |
| 4 | $m^3 \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OD} \cdot s^{-1}$ | s^{-1} | $m^9 \cdot mol^{-2} \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OR} \cdot s^{-1}$ | $m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ |
| 5 | $m^6 \cdot mol^{-1} \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OD} \cdot s^{-1}$ | $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | $m^3 \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot K^{-OR} \cdot s^{-1}$ | s^{-1} |

É possível obter a taxa de reação para cada espécie química pelo uso da seguinte expressão:

$$\Lambda_i = \sum_{j=1}^N v_{i,j} R_j \quad (3.18)$$

em que Λ_i é a taxa de reação para cada espécie química ($\text{mol. m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Na Tabela 3.3 é apresentado a matriz dos coeficientes estequiométricos $v_{i,j}$.

Tabela 3.3 - Coeficientes estequiométricos para cada componente em cada reação.

| Reação j \ Espécie i | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------|----|----|----|----|----|
| 1 | -1 | -2 | -1 | 0 | 0 |
| 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | -2 |
| 3 | -1 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 4 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |

As taxas cinéticas para cada um destes componentes podem ser obtidas pelo balanço de massa em termos molares para cada espécie, ou seja, através do uso da Equação 3.18 e dos valores presentes na Tabela 3.3, logo:

$$\Lambda_1 = -k_{1,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_1 C^\circ} C_2 C_3 \right) - 2k_{2,D} \left(C_1^2 - \frac{1}{K_2} C_3 C_4 \right) - k_{3,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_3 C^\circ} C_5 C_6 \right) \quad (3.19)$$

$$\Lambda_2 = k_{1,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_1 C^\circ} C_2 C_3 \right) + 2k_{4,D} \left(C_4 - \frac{1}{K_4 C^{\circ 2}} C_2^2 C_3 \right) - 2k_{5,D} \left(C_2^2 - \frac{C^\circ}{K_5} C_7 \right) \quad (3.20)$$

$$\Lambda_3 = k_{1,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_1 C^\circ} C_2 C_3 \right) + k_{2,D} \left(C_1^2 - \frac{1}{K_2} C_3 C_4 \right) + k_{4,D} \left(C_4 - \frac{1}{K_4 C^{\circ 2}} C_2^2 C_3 \right) \quad (3.21)$$

$$\Lambda_4 = k_{2,D} \left(C_1^2 - \frac{1}{K_2} C_3 C_4 \right) - k_{4,D} \left(C_4 - \frac{1}{K_4 C^{\circ 2}} C_2^2 C_3 \right) \quad (3.22)$$

$$\Lambda_5 = k_{3,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_3 C^\circ} C_5 C_6 \right) \quad (3.23)$$

$$\Lambda_6 = k_{3,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_3 C^o} C_5 C_6 \right) \quad (3.24)$$

$$\Lambda_7 = k_{5,D} \left(C_2^2 - \frac{C^o}{K_5} C_7 \right) \quad (3.25)$$

Com um modelo cinético estabelecido é feito a seguir a modelagem matemático de todo o sistema em análise.

3.2 MODELAGEM DO REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO

Nesta parte, busca-se desenvolver o alicerce matemático para a solução de um sistema reacional que ocorre em um reator tubular de leito fixo com dispersão axial mássica e térmica, operando sobre troca térmica, para a produção de eteno a partir da desidratação do etanol. A descrição e dedução do modelo que caracteriza um reator tubular de leito fixo são realizadas com base em um modelo dinâmico, pseudo-homogêneo e unidimensional. O modelo final será constituído por um sistema algébrico-diferencial com equações diferenciais parciais, não lineares, resultantes dos balanços de massa, energia e quantidade de movimento, além de equações constitutivas.

As hipóteses simplificadoras mais relevantes adotadas para a elaboração do modelo são as seguintes:

- ✓ Modelo unidimensional: considera que as variações das variáveis de estado e das propriedades ocorrem apenas na direção axial (z), desprezando-se as variações radiais e angulares;
- ✓ Modelo pseudo-homogêneo: não faz distinção entre as fases sólida e gasosa, utilizando-se parâmetros mássicos, térmicos e cinéticos efetivos;
- ✓ Temperatura do fluido refrigerante (T_v) constante: a resposta da camisa de resfriamento é virtualmente instantânea;
- ✓ Perfil de velocidade axial é empistonado;
- ✓ Difusão mássica efetiva e condução de calor expressas por relações tipo 1ª lei de Fick e lei de Fourier, respectivamente;

- ✓ Coeficiente efetivo de difusão mássica (D_M), de condutividade térmica (k_H) e viscosidade dinâmica da mistura (μ_M) dados por correlações semi-empíricas;
- ✓ Gás Ideal;
- ✓ Solução Ideal;
- ✓ Fluido newtoniano;
- ✓ Dissipação de calor pelas forças viscosas desprezíveis;
- ✓ Calor gerado pela difusão mássica é ínfimo;
- ✓ Atividade do catalisador constante;
- ✓ Fluxo viscoso de momento usando o conceito do fator de atrito de Fanning;
- ✓ Fator de atrito (f) dado pela equação empírica de Ergun;
- ✓ A fração de vazios do leito (ε) é uniforme.

Com base nas hipóteses simplificadoras consideradas, o modelo utilizado é representado por:

- Balanço de Massa Global

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_M v)}{\partial z} = 0 \quad (3.26)$$

- Balanço de Massa por Componente

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(vC_i)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_M \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^5 v_{ij} R_j \quad (3.27)$$

- Balanço de Energia

$$\begin{aligned} [(1 - \varepsilon)\rho_S \hat{C}_{P,S} + \varepsilon \rho_M \hat{C}_{P,M}] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_M v \hat{C}_{P,M} \frac{\partial T}{\partial z} \\ = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_H \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{4U}{D_t} (T_v - T) + \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^5 (-\Delta \bar{H}_j) R_j \end{aligned} \quad (3.28)$$

- Balanço de Quantidade de Movimento

$$\rho_M \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_M v \frac{\partial v}{\partial z} = -150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu_M v}{D_p^2} \right) - \frac{7(1 - \varepsilon)}{4 \varepsilon^3} \left(\frac{\rho_M v^2}{D_p} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_M g_z \quad (3.29)$$

- Equação de Estado

$$\rho_M = \frac{PM_M}{RT} \quad (3.30)$$

Ressalta-se que o índice i faz referência as espécies ($i = 1, 2, \dots, 7$) e o índice j faz referência ao número da reação ($j = 1, 2, \dots, 5$).

Uma hipótese adicional considerada para a simulação deste sistema supracitado é a aproximação de quase estado estacionário, conhecido como QSS (*quasi-stationary state*), para a variável massa específica da mistura (ρ_M) e para a variável velocidade média axial (v). Logo, os termos transientes das Equações 3.26 e 3.29 são retirados do modelo. Isso não significa que suas derivadas temporais são nulas, apenas que as constantes de tempo destes termos são muito menores que as dos outros termos de acúmulo do sistema. Desta forma, essas variáveis possuem respostas instantâneas quando comparado com as outras variáveis de estado e suas derivadas temporais tendem ao infinito.

O grau de liberdade dinâmico do sistema, adotando-se a hipótese QSS, é de $n + 1$, em que n é igual ao número total de espécies envolvidas, logo, o grau de liberdade dinâmico é igual a oito. Isso significa, por se tratar de um sistema de índice diferencial unitário, que são necessárias oito condições iniciais, para satisfazer o sistema, sendo sete em relação a cada uma das espécies e uma em relação à temperatura.

Condições Iniciais:

$$C_i(z, t) = C_{i0}(z) \quad (3.31)$$

$$T(z, t) = T_0(z) \quad (3.32)$$

em que $C_{i0}(z)$ é o perfil de concentração da espécie i e $T_0(z)$ é o perfil da temperatura no tempo inicial t_0 . O cuidado adicional que se deve ter para este tipo de problema é a inicialização consistente, pois as restrições algébricas devem ser satisfeitas em $t = t_0$.

Para as concentrações molares das espécies e para a temperatura, o sistema apresenta ordem diferencial espacial igual a dois, logo são necessárias duas condições de contorno para cada uma dessas variáveis. Já para a pressão total e para a velocidade

axial média a ordem diferencial espacial é apenas igual um, e, portanto, uma única condição de contorno deve ser especificada.

As condições de contorno para a concentração e para a temperatura, na entrada e na saída do reator são baseadas no trabalho de LANGMUIR (1908), deduzidas intuitivamente por DANCKWERTS (1953), cuja dedução rigorosa foi realizada por BISCHOFF (1961) e são dadas por:

$$z = 0; \quad vC_{if}(t) = vC_A(0, t) - D_M \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0}; \quad \forall t \quad (3.33)$$

$$z = L; \quad \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad \forall t \quad (3.34)$$

$$z = 0; \quad \rho_M v \hat{C}_P T_f(t) = \rho_M v \hat{C}_P T(0, t) - k_H \frac{\partial T(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0}; \quad \forall t \quad (3.35)$$

$$z = L; \quad \frac{\partial T(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad \forall t \quad (3.36)$$

em que $C_{if}(t)$ é a concentração da espécie i e $T_f(t)$ é a temperatura na alimentação. As condições de contorno em $z = 0$ indicam que os processos de transporte considerados são de advecção mais dispersão axial na entrada do reator, gerando condições de contorno do terceiro tipo (Condições de *Robin*). Já as condições de contorno em $z = L$, significa a inexistência de dispersão axial mássica e térmica após a saída do reator (L^+) e a igualdade dos fluxos axiais advectivo de massa e calor entre L^- e L^+ , isso implica na nulidade da dispersão axial em L^- (tanto de calor quanto de massa), gerando condições do segundo tipo (Condições de *Neumann*).

As condições para a velocidade média axial e para a pressão total são especificadas na entrada e dadas por:

$$z = 0; \quad P(0, t) = P_f(t); \quad \forall t \quad (3.37)$$

$$z = 0; \quad v(0, t) = v_f(t); \quad \forall t \quad (3.38)$$

em que $P_f(t)$ é a pressão total e $v_f(t)$ é a velocidade axial média na alimentação. As condições de contorno em $z = 0$ indicam que os perfis temporais destas variáveis são

especificados, gerando condições de contorno do primeiro tipo (Condições de *Dirichlet*).

Além do sistema de equações algébrico-diferencial e suas condições iniciais e de contorno são necessárias algumas equações constitutivas, a saber.

Especificando-se a composição na alimentação e usando a Equação B.13 pode-se calcular a massa molar da mistura na alimentação (M_{Mf}). Quando especificada a pressão total na alimentação (P_f) e a temperatura na alimentação (T_f), a massa específica da mistura na alimentação (ρ_{Mf}) é calculada via Equação 3.30. Por fim, a velocidade axial média na alimentação (v_f) pode ser obtida pela definição da vazão mássica (\dot{m}), considerada constante neste trabalho (efeito da hipótese de quase estado estacionário), de forma que:

$$v_f = \frac{\dot{m}}{\rho_{Mf}A_T} \quad (3.39)$$

Os termos referentes à cinética química do processo (R_j e $v_{i,j}$) são referidos na Seção 3.1 deste texto.

As propriedades termodinâmicas, capacidade calorífica específica da mistura ($\hat{C}_{P,M}$) e variação da entalpia padrão para cada reação j ($\Delta\bar{H}_j$), são obtidas pela Equação B.14 e pela Equação B.24, respectivamente, presentes no APÊNDICE B deste texto.

O diâmetro equivalente da partícula (D_p) é o diâmetro de uma esfera perfeita com o mesmo volume da partícula do catalisador (V_{cat}), portanto:

$$D_p = \left(\frac{6V_{cat}}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.40)$$

tal que:

$$V_{cat} = \frac{\pi D_{cat}^2}{4} L_{cat} \quad (3.41)$$

em que D_{cat} é o diâmetro do catalisador e L_{cat} é o comprimento do catalisador.

A fração de vazios do leito (ε) é obtida via a equação empírica de *Haugley e Beveridge* (FROMENT e BISCHOFF, 1990), expressa por:

$$\varepsilon = 0,38 + 0,078 \left[1 + \frac{\left(\frac{D_t}{D_p} - 2\right)^2}{\left(\frac{D_t}{D_p}\right)^2} \right] \quad (3.42)$$

no qual D_t é o diâmetro do leito.

O coeficiente efetivo de difusão mássica (D_M) para gases escoando em meios porosos apresenta, em teoria, uma dependência funcional com as propriedades da matriz porosa (porosidade, esfericidade, tortuosidade, etc.), composição, temperatura e pressão (CHAPMAN e COWLING, 1961). Diversas correlações empíricas para o coeficiente efetivo de difusão mássica, com base na teoria cinética dos gases, foram propostas e de forma geral elas apresentam a seguinte expressão semi-empírica:

$$D_M = D_{0M} \frac{T^{3/2}}{P} \quad (3.43)$$

em que D_{0M} é fator de difusividade mássica efetiva ($m^2 \cdot Pa \cdot s^{-1} \cdot K^{-3/2}$) que deve ser relacionada com a composição química e com as propriedades da matriz porosa, sendo considerado constante. O valor usado para esse fator foi estimado neste trabalho.

O coeficiente efetivo de condutividade térmica (k_H) apresenta também, em teoria, uma dependência funcional com as propriedades da matriz, composição, temperatura e pressão, entretanto, sua relação funcional com a temperatura é o mais significativo (FROMENT e BISCHOFF, 1990). Várias expressões semi-empíricas estão presentes na literatura, sendo que a mais comum é representada por:

$$k_H = k_{0H} T^{1/2} \quad (3.44)$$

no qual k_{0H} é o fator de condutividade térmica efetiva ($W \cdot m \cdot K^{-3/2}$) que deve ser relacionada com a composição química e com as propriedades da matriz porosa, sendo considerado constante. O valor usado para esse fator também foi estimado neste trabalho.

A viscosidade da mistura (μ_M) para gases é calculada usando uma regra de mistura, baseada no trabalho de WILKE (1950), dada por uma média ponderada pela fração molar, no qual:

$$\mu_M = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \mu_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (3.45)$$

tal que μ_i é a viscosidade da espécie i (Pa.s). A viscosidade para uma espécie pura tem uma dependência forte com a temperatura e fraca com a pressão, porém neste trabalho essas dependências são negligenciáveis.

A determinação do sistema de equações algébrico-diferenciais, suas condições de contorno e iniciais, além das equações constitutivas apresentadas, permite que o problema seja solucionado, porém o grande número de parâmetro e a complexidade inerente do processo dificultam sua resolução. A maneira mais simples e elegante de reduzir esses aspectos é por meio das técnicas de adimensionamento de modelos, o que é apresentado a seguir.

3.3 ADIMENSIONAMENTO DO MODELO

O adimensionamento de variáveis e equações de modelos de processos tem como objetivos básicos simplificar a notação, dar um significado às variáveis que não seja atrelado a um determinado sistema de unidades, introduzir grupamentos adimensionais relevantes e facilitar, em alguns casos, a implementação de métodos numéricos para a resolução das equações, para facilitar a estimação de parâmetros diminuindo os limites de busca. Deseja-se que o adimensionamento do modelo facilite sua análise e não o contrário, e que os grupos adimensionais possam dar uma ideia mais clara de ordens de grandeza entre os termos presentes em uma dada equação ou entre equações.

Por meio do adimensionamento das variáveis independentes e dependentes por valores de referência, dados por:

$$\tau = \frac{t}{\tau_R}; \quad x = \frac{z}{L}; \quad y_i = \frac{C_i}{C_{ref}}; \quad \theta = \frac{T}{T_{ref}}; \quad \Pi = \frac{P}{P_{ref}}; \quad \omega = \frac{v}{v_{ref}}; \quad \phi = \frac{\rho_M}{\rho_{ref}} \quad (3.46)$$

(tal que $\tau_R = L/v_{ref}$) os princípios de conservação de massa global e por componente, energia e quantidade de movimento quando aplicados ao sistema dinâmico em estudo resultam no seguinte sistema de equações algébrico-diferenciais:

- Balanço de Massa Global

$$\frac{\partial(\phi\omega)}{\partial x} = 0 \quad (3.47)$$

- Balanço de Massa por Componente

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} + \frac{\partial(\omega y_i)}{\partial x} = \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\theta^3}{\Pi} \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) + \sum_{j=1}^5 v_{ij} Da_j r_j \quad (3.48)$$

- Balanço de Energia

$$\begin{aligned} [(1 - \varepsilon)C_S + \varepsilon \phi] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \omega \phi \frac{\partial \theta}{\partial x} \\ = \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta^2 \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \beta_T(\theta_v - \theta) + \mathbb{C} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right) + \sum_{j=1}^5 B_j Da_j r_j \end{aligned} \quad (3.49)$$

- Balanço de Quantidade de Movimento

$$\omega \phi \frac{\partial \omega}{\partial x} = -BK\omega - BP\phi\omega^2 - Eu \frac{\partial \Pi}{\partial x} + \frac{1}{Fr} \phi \quad (3.50)$$

- Equação de Estado

$$\phi = \frac{\Pi}{\theta} \frac{M_M}{M_{Mref}} \quad (3.51)$$

Essas equações têm como condições iniciais as seguintes relações:

$$y_i(x, 0) = y_{i0}(x) \quad (3.52)$$

$$\theta(x, 0) = \theta_0(x) \quad (3.53)$$

$$\Pi(x, 0) = \Pi_0(x) \quad (3.54)$$

$$\omega(x, 0) = \omega_0(x) \quad (3.55)$$

As condições de contorno para a concentração e para a temperatura, na entrada e na saída do reator tornam-se:

$$y_{if}(\tau) = y_i(0, \tau) - \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial y_i(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (3.56)$$

$$\frac{\partial y_i(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0 \quad (3.57)$$

$$\theta_f(\tau) = \theta(0, \tau) - \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial \theta(y, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (3.58)$$

$$\frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0 \quad (3.59)$$

As demais condições de contorno são:

$$\Pi(0, \tau) = \Pi_f(\tau) \quad (3.60)$$

$$\omega(0, \tau) = \omega_f(\tau) \quad (3.61)$$

Os modelos cinéticos adimensionais representados por r_j são descritos por:

$$r_1 = \left[y_1 - \left(\frac{C_{ref}}{C^\circ} \right) \frac{1}{K_1} y_2 y_3 \right] \quad (3.62)$$

$$r_2 = \left[y_1^2 - \frac{1}{K_2} y_3 y_3 \right] \quad (3.63)$$

$$r_3 = \left[y_1 - \left(\frac{C_{ref}}{C^\circ} \right) \frac{1}{K_3} y_5 y_6 \right] \quad (3.64)$$

$$r_4 = \left[y_4 - \left(\frac{C_{ref}}{C^\circ} \right)^2 \frac{1}{K_4} y_2^2 y_3 \right] \quad (3.65)$$

$$r_5 = \left[y_2^2 - \left(\frac{C^\circ}{C_{ref}} \right) \frac{1}{K_5} y_7 \right] \quad (3.66)$$

Os parâmetros adimensionais obtidos estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros adimensionais do modelo.

| Nome | Símbolo | Definição | Descrição |
|---|--------------|---|---|
| Nº de Péclet Mássico | Pe_M | $\frac{L v_{ref}}{D_{Mref}}$ | Advecção vs, Difusão (mássica) |
| Nº de Péclet Térmico | Pe_H | $\frac{L \rho_{ref} v_{ref} \hat{C}_{P,M}^\circ}{k_{H,ref}}$ | Advecção vs, Difusão (térmica) |
| Nº de Damköhler | Da_j | $\frac{L}{v_{ref}} k_{0,j,D} T_{ref}^{OD} \theta^{OD} e^{-\frac{Y_j}{\theta}} \hat{C}_{cat} C_{ref}^{OD-1}$ | Reacional vs. Transporte (tempo) |
| Energia de ativação adimensional | γ_j | $\frac{E_{a_j}}{R T_{ref}}$ | - |
| Temperatura adiabática adimensional | B_j | $\frac{(-\Delta \bar{H}_j^\circ) C_{ref}}{\rho_{ref} \hat{C}_{P,M}^\circ T_{ref}}$ | Reacional vs. Capacidade (térmica) |
| Coefficiente de troca térmica adimensional | β_T | $\frac{4 U_T L}{D_t \rho_{ref} v_{ref} \hat{C}_{P,M}^\circ}$ | Troca vs. Capacidade (térmica) |
| Nº de Froude | Fr | $\frac{v_{ref}^2}{g_z L}$ | Cinética vs. Gravitacional (energia) |
| Nº de Euler | Eu | $\frac{P_{ref}/\rho_{ref}}{v_{ref}^2}$ | Mecânica vs. Cinética (energia) |
| Eq. de Blake-Kozeny | BK | $150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_M}{\rho_{ref} v_{ref} D_p} \frac{L}{D_p}$ | Região Laminar |
| Eq. de Burke-Plummer | BP | $\frac{7(1-\varepsilon)L}{4\varepsilon^3 D_p}$ | Região Turbulenta |
| - | \mathbb{C} | $\frac{P_{ref}/\rho_{ref}}{\hat{C}_{P,M}^\circ T_{ref}}$ | Mecânica vs. Térmica (energia) |
| - | C_S | $\frac{\rho_S \hat{C}_{P,S}}{\rho_{ref} \hat{C}_{P,M}^\circ}$ | Capacidade térmica relativa do leito |

Algumas definições provenientes do adimensionamento merecem atenção. O coeficiente efetivo de difusão mássica de referência ($D_{M_{ref}}$) é definido por:

$$D_{M_{ref}} = D_{0M} \frac{T_{ref}^{3/2}}{P_{ref}} \quad (3.67)$$

O coeficiente efetivo de condutividade térmica de referência ($k_{H_{ref}}$) é definido por:

$$k_{H_{ref}} = k_{0H} T_{ref}^{1/2} \quad (3.68)$$

A massa molar da mistura de referência ($M_{M_{ref}}$) é definida por:

$$M_{M_{ref}} = \sum_{i=1}^7 Y_{i_{ref}} M_i \quad (3.69)$$

em que a $Y_{i_{ref}}$ é a fração molar de referência do componente "i".

Com a estrutura do adimensionamento feita ao modelo, o próximo passo é escolher valores de referência adequados. Esse tema é tratado no Capítulo IV deste texto. Após o adimensionado, seguindo a abordagem do método das linhas, a variável espacial, direção axial, é discretizada para então resolver o sistema resultante.

3.4 DISCRETIZAÇÃO DA VARIÁVEL ESPACIAL

A solução numérica escolhida para este sistema de EDPs é o conhecido “método das linhas” que consiste em aplicar uma aproximação (ou discretização) à dependência da variável de estado com a variável espacial z (ou y no caso adimensionado), transformando uma EDP original em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) no tempo, com condições iniciais conhecidas, que é posteriormente resolvido numericamente, por integração numérica.

Discretizar, no domínio de cálculo, consiste em definir ao longo de um domínio em quais pontos se deseja conhecer a variável dependente. Para isso é necessário

construir sobre o domínio uma malha, que conterà um conjunto de nós posicionados onde se deseja determinar a variável dependente.

As técnicas de resíduos ponderados, tais como o método dos elementos finitos, o método dos momentos e os métodos de colocação, colocação ortogonal e colocação ortogonal em elementos finitos, além das técnicas de volumes finitos e diferenças finitas, constituem exemplos de discretização. Um tratamento completo dos métodos de colocação e de técnicas de resíduos ponderados foi apresentado por VILLADSEN e MICHELSEN (1978). No presente trabalho optou-se por utilizar um método de diferenças finitas de alta ordem.

Neste trabalho a forma utilizada é a de diferenças finitas centrais de quarta ordem. O domínio do problema é dividido em v segmentos iguais, $x_k = \kappa/v$, $\eta = \Delta x_k = x_{k+1} - x_k$, para $\kappa = 0, 1, \dots, v$. Em cada ponto interno de discretização κ consideram-se, para uma variável dependente genérica ψ :

$$\psi(x_k, \tau) \approx \psi_k(\tau); \quad (3.70)$$

$$\frac{\partial \psi(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=x_k} \approx \frac{\psi_{k-2}(\tau) - 8\psi_{k-1}(\tau) + 8\psi_{k+1}(\tau) - \psi_{k+2}(\tau)}{12\eta} \quad (3.71)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x, \tau)}{\partial x^2} \Big|_{x=x_k} \approx \frac{\psi_{k-2}(\tau) - 16\psi_{k-1}(\tau) + 30\psi_k(\tau) - 16\psi_{k+1}(\tau) + \psi_{k+2}(\tau)}{12\eta^2} \quad (3.72)$$

para $\kappa = 1, \dots, v-1$.

Nas derivadas presentes nas condições de contorno $x=0$ e $x=1$, o procedimento tem certa diferença, a saber. No intervalo entre $0 = x_0 < x < x_1$ considera-se:

$$\frac{\partial \psi(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=x_0=0} \approx -\frac{25\psi_0(\tau) - 48\psi_1(\tau) + 36\psi_2(\tau) - 16\psi_3(\tau) + 3\psi_4(\tau)}{12\eta} \quad (3.73)$$

No intervalo entre $x_{v-1} < x < x_v = 1$ considera-se:

$$\frac{\partial \psi(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=x_v=1} \approx \frac{3\psi_{v-4}(\tau) - 16\psi_{v-3}(\tau) + 36\psi_{v-2}(\tau) - 48\psi_{v-1}(\tau) + 25\psi_v(\tau)}{12\eta} \quad (3.74)$$

Nos pontos internos ($\kappa = 1, \dots, \nu - 1$), obriga-se as equações discretizadas a satisfazer o sistema de equações originais, isto é:

- Balanço de Massa Global

$$0 = \phi_k \omega_k - \phi_f \omega_f \quad (3.75)$$

- Balanço de Massa por Componente

$$\begin{aligned} \frac{dy_{i_k}}{d\tau} = & \left(\frac{v^2 \theta_k^{3/2}}{Pe_M \Pi_k} - \frac{v^2 \sqrt{\theta_k} (3(\theta_{\nu k}) \Pi_k - 2\theta_k (\Pi_{\nu k}))}{24 Pe_M \Pi_k^2} - v \omega_k \right) \frac{y_{i_{k-2}}}{12} \\ & + \left(-\frac{16v^2 \theta_k^{3/2}}{Pe_M \Pi_k} + \frac{v^2 \sqrt{\theta_k} (3(\theta_{\nu k}) \Pi_k - 2\theta_k (\Pi_{\nu k}))}{3 Pe_M \Pi_k^2} + 8v \omega_k \right) \frac{y_{i_{k-1}}}{12} \\ & + \left(\frac{30v^2 \theta_k^{3/2}}{Pe_M \Pi_k} + v(\omega_{\nu k}) \right) \frac{y_{i_k}}{12} \\ & + \left(\frac{v^2 \theta_k^{3/2}}{Pe_M \Pi_k} - \frac{v^2 \sqrt{\theta_k} (3(\theta_{\nu k}) \Pi_k - 2\theta_k (\Pi_{\nu k}))}{3 Pe_M \Pi_k^2} - 8v \omega_k \right) \frac{y_{i_{k+1}}}{12} \\ & + \left(-\frac{16v^2 \theta_k^{3/2}}{Pe_M \Pi_k} + \frac{v^2 \sqrt{\theta_k} (3(\theta_{\nu k}) \Pi_k - 2\theta_k (\Pi_{\nu k}))}{24 Pe_M \Pi_k^2} + v \omega_k \right) \frac{y_{i_{k+2}}}{12} \\ & + \sum_{j=1}^5 v_{i,j} Da_{j_k} r_{j_k} \end{aligned} \quad (3.76)$$

- Balanço de Energia (com $C_S = 0$, pois o interesse está no estado estacionário)

$$\begin{aligned}
\frac{d\theta_\kappa}{d\tau} = & \sqrt{\theta_\kappa} \left(\frac{v^2\theta_{\kappa+1}}{12\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} - \frac{4v^2\theta_{\kappa+2}}{3\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} \right) + \frac{1}{\sqrt{\theta_\kappa}} \left(\frac{2v^2\theta_{\kappa+1}^2}{9\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} - \frac{v^2\theta_{\kappa+1}\theta_{\kappa+2}}{18\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} + \frac{v^2\theta_{\kappa+2}^2}{288\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} \right) \\
& + \frac{v^2\theta_{\kappa-2}^2}{288\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\sqrt{\theta_\kappa}\phi_\kappa} + \frac{2v^2\theta_{\kappa-1}^2}{9\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\sqrt{\theta_\kappa}\phi_\kappa} + \frac{5v^2\theta_\kappa^{3/2}}{2\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} - \frac{2}{3}v\theta_{\kappa+1}\omega_\kappa \\
& + \frac{1}{12}v\theta_{\kappa+2}\omega_\kappa \\
& + \theta_{\kappa-2} \left(\frac{1}{\sqrt{\theta_\kappa}} \left(\frac{v^2\theta_{\kappa+1}}{18\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} - \frac{v^2\theta_{\kappa+2}}{144\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} \right) - \frac{v^2\theta_{\kappa-1}}{18\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\sqrt{\theta_\kappa}\phi_\kappa} \right. \\
& \left. + \frac{v^2\sqrt{\theta_\kappa}}{12\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} - \frac{v\omega_\kappa}{12} \right) \\
& + \theta_{\kappa-1} \left(\frac{1}{\sqrt{\theta_\kappa}} \left(-\frac{4v^2\theta_{\kappa+1}}{9\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} + \frac{v^2\theta_{\kappa+2}}{18\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} \right) - \frac{4v^2\sqrt{\theta_\kappa}}{3\text{Pe}_{\text{H}_\kappa}\phi_\kappa} + \frac{2v\omega_\kappa}{3} \right) \\
& + \frac{\mathbb{C}_\kappa}{\phi_\kappa} \left(\frac{d\Pi_\kappa}{d\tau} + \frac{1}{12}v(\Pi_{v\kappa})\omega_\kappa \right) + \frac{\beta_{T\kappa}}{\phi_\kappa} (\theta_v - \theta_\kappa) \\
& + \sum_{j=1}^5 B_{j\kappa} \text{Da}_{j\kappa} r_{j\kappa} \tag{3.77}
\end{aligned}$$

- Balanço de Quantidade de Movimento

$$\begin{aligned}
0 = & -\frac{1}{12}v\text{Eu}\Pi_{v\kappa} + \frac{\phi_\kappa}{\text{Fr}} - \frac{1}{12}v\phi_\kappa\omega_{\kappa-2}\omega_\kappa + \frac{2}{3}v\phi_\kappa\omega_{\kappa-1}\omega_\kappa - \text{B}\text{P}\phi_\kappa\omega_\kappa^2 \\
& + \omega_\kappa \left(-\text{B}\text{K}_\kappa - \frac{2}{3}v\phi_\kappa\omega_{\kappa+1} + \frac{1}{12}v\phi_\kappa\omega_{\kappa+2} \right) \tag{3.78}
\end{aligned}$$

- Equação de Estado

$$0 = \phi_\kappa\theta_\kappa - \Pi_\kappa \frac{M_{M\kappa}}{M_{M\text{ref}}} \tag{3.79}$$

em que:

$$(\omega_{v\kappa}) = \omega_{\kappa+2} - 8\omega_{\kappa+1} + 8\omega_{\kappa-1} - \omega_{\kappa-2};$$

$$(\theta_{v\kappa}) = \theta_{\kappa+2} - 8\theta_{\kappa+1} + 8\theta_{\kappa-1} - \theta_{\kappa-2};$$

$$(\Pi_{v\kappa}) = \Pi_{\kappa+2} - 8\Pi_{\kappa+1} + 8\Pi_{\kappa-1} - \Pi_{\kappa-2}.$$

As condições iniciais tornam-se:

$$y_{i_\kappa}(0) = y_{i_{0\kappa}} \quad \kappa = 0, \dots, v \quad (3.80)$$

$$\theta_\kappa(0) = \theta_{0\kappa} \quad \kappa = 0, \dots, v \quad (3.81)$$

$$\Pi_\kappa(0) = \Pi_{0\kappa} \quad \kappa = 0, \dots, v \quad (3.82)$$

$$\omega_\kappa(0) = \omega_{0\kappa} \quad \kappa = 0, \dots, v \quad (3.83)$$

As condições tornam-se:

$$y_{i_0} = \frac{48\eta y_{i_1} - 36\eta y_{i_2} + 16\eta y_{i_3} - 3\eta y_{i_4} + 12Pe_M y_{if}}{25\eta + 12Pe_M} \quad \kappa = 0 \quad (3.84)$$

$$y_{i_v} = \frac{48y_{i_{v-1}} - 36y_{i_{v-2}} + 16y_{i_{v-3}} - 3y_{i_{v-4}}}{25} \quad \kappa = v \quad (3.85)$$

$$\theta_0 = \frac{48\eta\theta_1 - 36\eta\theta_2 + 16\eta\theta_3 - 3\eta\theta_4 + 12Pe_H\theta_f}{25\eta + 12Pe_H} \quad \kappa = 0 \quad (3.84)$$

$$\theta_v = \frac{48\theta_{v-1} - 36\theta_{v-2} + 16\theta_{v-3} - 3\theta_{v-4}}{25} \quad \kappa = v \quad (3.87)$$

$$\Pi_0(\tau) = \Pi_f(\tau) \quad \kappa = 0 \quad (3.88)$$

$$\omega_0(\tau) = \omega_f(\tau) \quad \kappa = 0 \quad (3.89)$$

O método implementado foi o mesmo demonstrado, ou seja, diferenças finitas com aproximações de quarta ordem centradas (espaçamento uniforme).

3.5 INTEGRAÇÃO NÚMERICA

Após a etapa de discretização o sistema de EDPs torna-se um sistema de equações algébrico-diferenciais e neste momento faz-se necessário um processo de integração numérica para obter os perfis das variáveis de estado. Existem diferentes algoritmos de integração numérica desenvolvidos para obter a solução de sistemas de EDOs e EADs.

A ideia por trás da resolução de sistemas EAD através de métodos numéricos foi introduzida por GEAR (1971) e consiste em aproximar por diferenças as derivadas do sistema e resolver o sistema resultante para uma aproximação da variável dependente. Entre as principais classes de métodos desenvolvidos encontram-se os que utilizam as fórmulas BDF (*Backward differentiation formulas*), os métodos Explícitos de Runge-Kutta (ERK) (*Explicit Runge-Kutta Methods*), os métodos Implícitos de Runge-Kutta (IRK) (*Implicit Runge-Kutta Methods*) (PETZOLD, 1989). Entre as rotinas que utilizam as fórmulas BDF estão a DASSL (*Differential-Algebraic System Solver*) (PETZOLD, 1982) e a DASSLC (*Differential-Algebraic System Solver in C*) (SECCHI, 1992).

Para o modelo dinâmico foi utilizado o “método das linhas”, em que a variável espacial foi discretizada por diferenças finitas centrais de quarta ordem e a etapa de integração foi feita a partir de um método tipo BDF utilizando o pacote SUNDIALS (BROW *et al.*, 1994; BROW *et al.*, 1998; HINDMARSH e TAYLOR, 1999).

Para o modelo estacionário, o problema de valor de contorno é adaptado para um problema de valor inicial através de uma mudança de variável e então o método de “Single Shooting” é usado, com a etapa de integração também feita a partir de um método tipo BDF utilizando o pacote SUNDIALS.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resumo: Neste capítulo são discutidos resultados gerados pelo modelo implementado de um sistema reacional que ocorre em um reator tubular de leito fixo, com troca térmica, para desidratação de etanol a eteno.

4.1 PARÂMETROS DO PROCESSO

Diversos parâmetros são necessários para a simulação do processo e comparação com os dados experimentais da planta piloto do trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011), alguns desses foram obtidos do trabalho supracitados, outros foram definidos e alguns foram calculados a partir de outros parâmetros e variáveis.

4.1.1 DADOS ESTRUTURAIS E OPERACIONAIS

Alguns dados estruturais e operacionais foram usados com base no trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011), esses estão apresentados nas Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

O catalisador empregado no trabalho experimental de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) foi o de sílica-alumina na estrutura de *pellets* com formato cilíndrico.

O valor adotado para a aceleração da gravidade (g) foi de $9,80665 \text{ m s}^{-2}$ e para a constante universal dos gases (R) foi de $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais.

| Parâmetros | Valor | Unidade |
|---|------------------------|--------------------|
| Massa de catalisador - m_{cat} | 0,330 | kg |
| Massa específica do catalisador - ρ_{cat} | 500 | kg m ⁻³ |
| Diâmetro do catalisador - D_{cat} | 3×10^{-3} | m |
| Comprimento do catalisador - L_{cat} | $5,5 \times 10^{-3}$ | m |
| Comprimento do leito - L | 1,209 | m |
| Diâmetro do leito - D_t | $4,077 \times 10^{-2}$ | m |

Tabela 4.2 – Parâmetros operacionais.

| Parâmetros | Valor | Unidade |
|--|------------------------|--------------------|
| Vazão mássica de etanol virgem - \dot{m} | 3.611×10^{-4} | kg s ⁻¹ |
| Temperatura do refrigerante - T_V | 711,15 | °C |
| Temperatura de alimentação - T_f | 711,15 | °C |
| Temperatura Inicial - T_0 | 711,15 | °C |
| Pressão de alimentação - P_f | 121590 | Pa |
| Pressão de alimentação - P_0 | 121590 | Pa |
| Fração mássica do etanol na alimentação - w_{1f} | 0,96 | – |
| Fração mássica do etanol inicial - w_{10} | 0,96 | – |
| Fração mássica do eteno na alimentação - w_{2f} | 0,00 | – |
| Fração mássica do eteno inicial - w_{20} | 0,00 | – |
| Fração mássica da água na alimentação - w_{3f} | 0,04 | – |
| Fração mássica da água inicial - w_{30} | 0,04 | – |
| Fração mássica do etoxietano na alimentação - w_{4f} | 0,00 | – |
| Fração mássica do etoxietano I inicial - w_{40} | 0,00 | – |

Cont. Tabela 4.2 – Parâmetros operacionais

| Parâmetros | Valor | Unidade |
|--|-------|---------|
| Fração mássica do etanal na alimentação - w_{6f} | 0,00 | – |
| Fração mássica do etanal inicial - w_{60} | 0,00 | – |
| Fração mássica do hidrogênio na alimentação - w_{6f} | 0,00 | – |
| Fração mássica do hidrogênio inicial - w_{60} | 0,00 | – |
| Fração mássica dos butenos na alimentação - w_{7f} | 0,00 | – |
| Fração mássica dos butenos inicial - w_{70} | 0,00 | – |

Os valores em termos de frações molares podem ser obtidos a partir da massa molar de cada espécie e suas frações mássicas na mistura, de forma que:

$$Y_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} \quad (4.1)$$

tal que Y_i é a fração molar do componente "i", w_i é a fração mássica do componente "i" e M_i é a massa molar do componente "i". Para se obter as concentrações molares dos componentes deve-se usar a seguinte definição, baseada na Equação 3.30, de forma que:

$$C_i = \frac{P Y_i}{RT} \quad (4.2)$$

4.1.2 DADOS ESTRUTURAIS E OPERACIONAIS

Algumas informações referentes aos componentes foram obtidas de bancos de dados termodinâmicos, com *Wolfram Alpha* sendo a principal fonte destas informações. Na Tabela 4.3 estão disponíveis os valores utilizados para alguns parâmetros termodinâmicos.

Tabela 4.3 - Parâmetros termodinâmicos das espécies.

| Parâmetros | Etanol | Eteno | Água | Etoxietano | Etanal | Hidrogênio | Butenos |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| Massa molar (kg mol ⁻¹) $M_{M_i} \times 10^3$ | 46,06844 | 28,05316 | 18,01528 | 74,1216 | 44,05256 | 2,01588 | 56,10632 |
| 1º coeficientes da capacidade calorífica (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹) α_i | 9,014 | 3,806 | 0,3224 | 21,42 | 7,71 | 34,74 | 3,3181 |
| 2º coeficientes da capacidade calorífica (J. mol ⁻¹ . K ⁻²) β_i | $2,141 \times 10^{-1}$ | $1,566 \times 10^{-1}$ | $1,924 \times 10^{-3}$ | $3,359 \times 10^{-1}$ | $1,82 \times 10^{-1}$ | $3,067 \times 10^{-2}$ | $2,9528 \times 10^{-1}$ |

| | | | | | | | |
|--|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|
| 3º coeficientes da capacidade calorífica (J. mol ⁻¹ . K ⁻³) γ_i | -8,39x10 ⁻⁵ | -8,348x10 ⁻⁵ | 1,055x10 ⁻⁵ | -1,035x10 ⁻⁴ | -10 ⁻⁴ | -6,418x10 ⁻⁵ | -1,2872x10 ⁻⁴ |
| 4º coeficientes da capacidade calorífica (J. mol ⁻¹ . K ⁻⁴) δ_i | 1,373x10 ⁻⁹ | 1,755x10 ⁻⁸ | -3,596x10 ⁻⁹ | -9,357x10 ⁻⁹ | 2,38x10 ⁻⁸ | 5,753x10 ⁻⁸ | 1,5894x10 ⁻⁸ |
| Entalpia molar da espécie (J. mol ⁻¹) $\Delta\bar{H}_{i,T_0}^\circ$ | -167910 | 68000 | -241765 | -252088 | -166244 | 0 | -4481 |
| Energia de Gibbs molar da espécie (J. mol ⁻¹) $\Delta\bar{G}_{i,T_0}^\circ$ | -234811 | 52403 | -228600 | -120700 | -129000 | 0 | 63781 |
| Viscosidade dinâmica (Pa. s ⁻¹) $\mu \times 10^5$ | 1,96365 | 1,51083 | 2,58859 | 176,743 | 210,976 | 6,98646 | 1,67706 |

4.1.3 DADOS CINÉTICOS

Os valores para os parâmetros cinéticos são baseados no trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2010). Na Tabela 4.4 encontram-se os valores para a constante do fator pré-exponencial e a energia de ativação para cada uma das cinco reações consideradas.

Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos das reações.

| Reações "j" | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| $k_{0j,D}$ | $4,4 \times 10^2$ | $6,4 \times 10^{-1}$ | $2,3 \times 10^2$ | $2,3 \times 10^6$ | $9,8 \times 10^{-5}$ |
| $Ea_{j,D}$ (J mol ⁻¹) | 147700 | 101000 | 138400 | 135000 | 113700 |

As unidades para os parâmetros $k_{0j,D}$ estão presentes na Tabela 3.2.

4.1.4 DADOS FLUIDODINÂMICOS

Três parâmetros fluidodinâmicos tiveram inicialmente seus valores definidos com base na melhor adequação da simulação aos dados experimentais. Esses parâmetros são o fator da difusividade mássica efetiva (D_{0M}), o fator de condutividade térmica efetiva (k_{0H}) e o coeficiente global de troca térmica no tubo (U_T) com seus valores presentes na Tabela 4.5 para cada um dos reatores.

Tabela 4.5 - Parâmetros fluidodinâmicos.

| Parâmetros | Valor | Unidade |
|------------|--------------------|--------------------------|
| D_{0M} | 3×10^{-2} | $m^2 s^{-1} Pa K^{-1,5}$ |
| k_{0H} | 4×10^{-1} | $W m^{-1} K^{-1,5}$ |
| U_T | 25 | $W m^{-2} K^{-1}$ |

4.2 CONVERGÊNCIA DE MALHA

Quando se busca uma solução numérica aproximada por diferenças finitas três tipos de erro podem ocorrer: erro de truncamento, erro de arredondamento e erro herdado. O erro de truncamento é proveniente da aproximação feita para as diversas derivadas via diferenças finitas, é, portanto o erro no processo de discretização. O erro de arredondamento é proveniente da falta de capacidade dos computadores representarem

os números reais com uma precisão infinita, entretanto, este erro é usualmente pequeno e se o algoritmo não provocar um acúmulo desses, ele é desprezível. O erro herdado é característico do processo de integração dos problemas de valor inicial, podendo chegar a valores apreciáveis, pois é resultado do acúmulo do erro local. Quanto maior o número de problemas de valor inicial, maior será esse tipo de erro (PINTO e LAGE, 2001).

Para minimizar o erro de truncamento duas estratégias são utilizadas. A primeira consiste em utilizar uma melhor aproximação para as derivadas, isso quer dizer, usar uma aproximação de maior ordem. Esse tema foi tratado com detalhes na Seção 3.4 e no APÊNDICE C. A outra maneira é reduzir o passo de discretização (η), entretanto haverá um aumento do número de equações a serem resolvidas e, portanto um maior custo computacional, além do aumento do erro do tipo herdado. Logo, deve-se buscar uma discretização que atenda uma determinada precisão e acurácia com certo custo computacional. Para atender esse critério um estudo de convergência da malha foi realizado.

Um método numérico é convergente se a solução da equação discretizada se aproxima da solução exata da equação diferencial quando o tamanho do maior elemento de malha tende a zero ($\eta \rightarrow 0$). Para o problema em estudo não há solução analítica para o sistema de equações e a convergência da malha é garantida a partir de um critério quantitativo. O critério adotado foi o da norma infinita do erro relativo entre malhas ($\|I\|_\infty$) com diferentes números de discretização, tendo como referência uma malha com 800 pontos de discretização (extremamente refinada para o caso em estudo).

Em termos matemáticos o critério utilizado é definido por:

$$\|I_\psi^N\|_\infty = \max \left| \frac{\psi_{800}(x, 5\tau_R) - \psi_N(x, 5\tau_R)}{\psi_{800}(x, 5\tau_R)} 100 \right| \leq 5\% \quad (5.3)$$

tal que $\psi_{800}(x, 5\tau_R)$ é qualquer variável de estado adimensional na posição adimensional axial x para um tempo adimensional $5\tau_R$ (5 vezes o tempo de residência). A variável $\|I_\psi^N\|_\infty$ é, portanto, o máximo percentual de erro relativo absoluto entre as malhas para a variável adimensional de estado ψ .

O número de pontos de discretizações (N) estudado foi: 25, 50, 100, 200, 400 e 800. Foi utilizado um método de otimização para encontrar o valor da posição adimensional axial x que apresentava o máximo percentual de erro relativo absoluto entre as malhas para todas as variáveis adimensionais de estado. Na Tabela 4.6 é apresentado o máximo percentual de erro relativo absoluto entre as malhas para todas as variáveis adimensionais de estado e na Tabela 4.7 a posição adimensional axial x referente a esse máximo.

Tabela 4.6 - Máximo Percentual de Erro Relativo absoluto entre as malhas.

| Variáveis adimensionais | N | | | | | Média aritmética |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 25 | 50 | 100 | 200 | 400 | |
| y_1 | $1,818 \cdot 10^1$ | $9,535 \cdot 10^{-1}$ | $1,010 \cdot 10^0$ | $6,986 \cdot 10^{-2}$ | $1,007 \cdot 10^{-4}$ | $4,043 \cdot 10^0$ |
| y_2 | $1,761 \cdot 10^1$ | $3,566 \cdot 10^0$ | $4,121 \cdot 10^{-1}$ | $8,921 \cdot 10^{-2}$ | $8,747 \cdot 10^{-3}$ | $4,338 \cdot 10^0$ |
| y_3 | $1,767 \cdot 10^1$ | $5,395 \cdot 10^0$ | $9,494 \cdot 10^{-1}$ | $4,469 \cdot 10^{-2}$ | $1,768 \cdot 10^{-3}$ | $4,812 \cdot 10^0$ |
| y_4 | $3,691 \cdot 10^0$ | $1,376 \cdot 10^1$ | $3,217 \cdot 10^0$ | $2,818 \cdot 10^{-1}$ | $6,007 \cdot 10^{-3}$ | $4,191 \cdot 10^0$ |
| y_5 | $2,422 \cdot 10^1$ | $6,605 \cdot 10^0$ | $8,438 \cdot 10^{-1}$ | $2,231 \cdot 10^{-2}$ | $9,787 \cdot 10^{-3}$ | $6,341 \cdot 10^0$ |
| y_6 | $2,422 \cdot 10^1$ | $6,605 \cdot 10^0$ | $8,438 \cdot 10^{-1}$ | $2,231 \cdot 10^{-2}$ | $9,787 \cdot 10^{-3}$ | $6,341 \cdot 10^0$ |
| y_7 | $3,161 \cdot 10^0$ | $1,918 \cdot 10^0$ | $7,000 \cdot 10^{-1}$ | $8,416 \cdot 10^{-2}$ | $3,159 \cdot 10^{-3}$ | $1,173 \cdot 10^0$ |
| θ | $7,668 \cdot 10^{-1}$ | $1,734 \cdot 10^{-1}$ | $2,623 \cdot 10^{-2}$ | $1,287 \cdot 10^{-2}$ | $3,832 \cdot 10^{-5}$ | $1,959 \cdot 10^{-1}$ |
| Π | $3,379 \cdot 10^{-4}$ | $1,887 \cdot 10^{-4}$ | $4,491 \cdot 10^{-5}$ | $4,768 \cdot 10^{-6}$ | $2,882 \cdot 10^{-7}$ | $1,153 \cdot 10^{-4}$ |
| ϕ | $2,670 \cdot 10^0$ | $7,330 \cdot 10^{-1}$ | $1,480 \cdot 10^{-2}$ | $2,838 \cdot 10^{-3}$ | $5,433 \cdot 10^{-4}$ | $6,842 \cdot 10^{-1}$ |
| ω | $2,600 \cdot 10^0$ | $7,328 \cdot 10^{-1}$ | $1,480 \cdot 10^{-2}$ | $2,838 \cdot 10^{-3}$ | $5,433 \cdot 10^{-4}$ | $6,692 \cdot 10^{-1}$ |

Tabela 4.7 - Posição adimensional da norma infinita.

| Variáveis adimensionais | N | | | | |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 25 | 50 | 100 | 200 | 400 |
| y_1 | $5 \cdot 10^{-3}$ | 1 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $8 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-1}$ |
| y_2 | 0 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $8 \cdot 10^{-3}$ | 0 | 0 |
| y_3 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $7 \cdot 10^{-5}$ |
| y_4 | $9 \cdot 10^{-1}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| y_5 | 0 | 0 | 0 | $9 \cdot 10^{-2}$ | 0 |
| y_6 | 0 | 0 | 0 | $9 \cdot 10^{-2}$ | 0 |
| y_7 | $5 \cdot 10^{-1}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $1 \cdot 10^{-1}$ |
| θ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-2}$ |
| Π | $9 \cdot 10^{-1}$ | $9 \cdot 10^{-1}$ | $8 \cdot 10^{-1}$ | $8 \cdot 10^{-1}$ | $6 \cdot 10^{-1}$ |
| ϕ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-1}$ | $8 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| ω | $4 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-1}$ | $8 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |

O motivo pelo qual diversos valores da norma infinita têm seu maior valor próximo à entrada do reator é consequência da condição de contorno na entrada (Condição do terceiro tipo), na qual a difusividade é responsável por uma mudança relativamente brusca nos valores das variáveis de estado, em função das altas taxas de reação, entre as posições de zero à esquerda e zero à direita. Essas variações abruptas causam aumento de erro de truncamento em processo de discretização por diferenças finitas.

As únicas variáveis adimensionais de estado que apresentam valores para a média aritmética da norma infinita superior a 5% são y_5 e y_6 , logo foram as variáveis de referência para o estudo de convergência da malha. Devido a seus valores para a norma infinita serem iguais não há distinção no uso para esse estudo e assim a variável utilizada foi y_6 (concentração adimensional de hidrogênio). Na Figura 4.1 é ilustrado o perfil axial estacionário ($5\tau_R$) da concentração adimensional de hidrogênio para diferentes números de discretizações (apenas os 10% iniciais do perfil é ilustrado, região de maior variação).

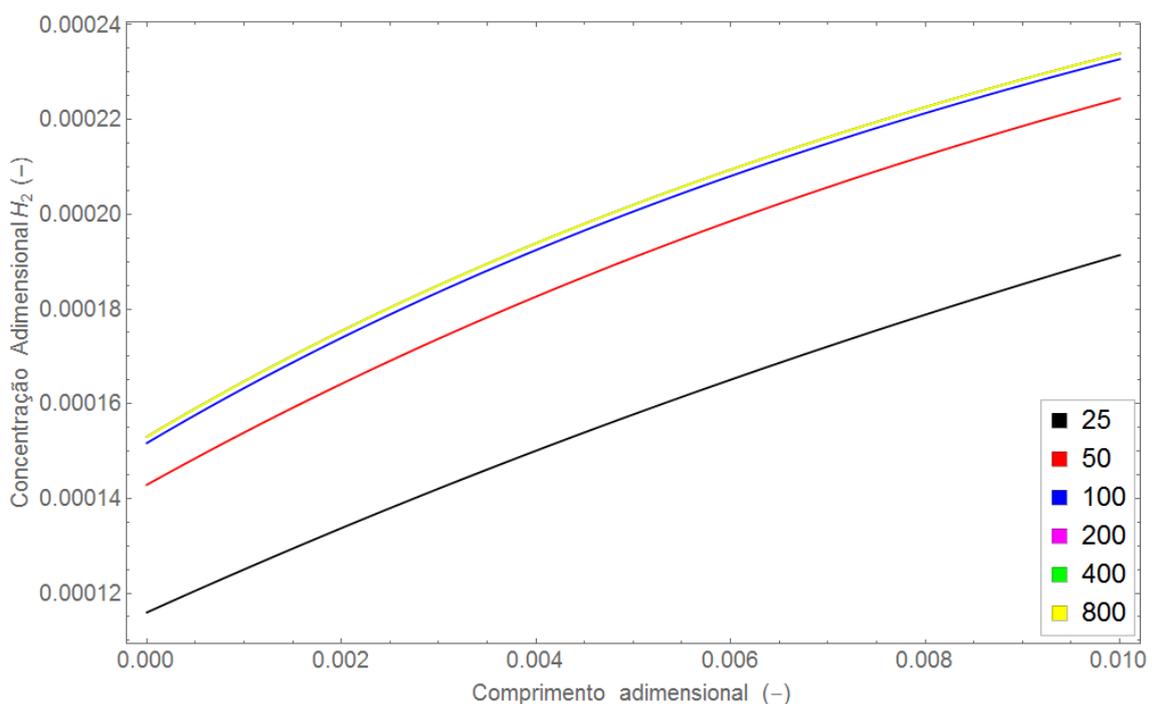


Figura 4.1 - Concentração adimensional de hidrogênio para diferentes malhas.

Ao observar a Figura 4.1 é possível constatar que malhas com mais de 200 pontos não apresentam notáveis diferenças entre si e, portanto depreende-se que a malha

apresenta convergência com esse número de pontos de discretizações. No entanto, uma malha com 100 pontos é suficiente para atender ao critério quantitativo estabelecido da norma infinita, no qual $\left\|I_{y_6}^{100}\right\|_{\infty} < 1\%$ (isso quer dizer que o máximo erro relativo à malha de 800 pontos para a variável y_6 com 100 pontos é inferior a 1%). Esse resultado também é notável ao observar a Figura 4.2.

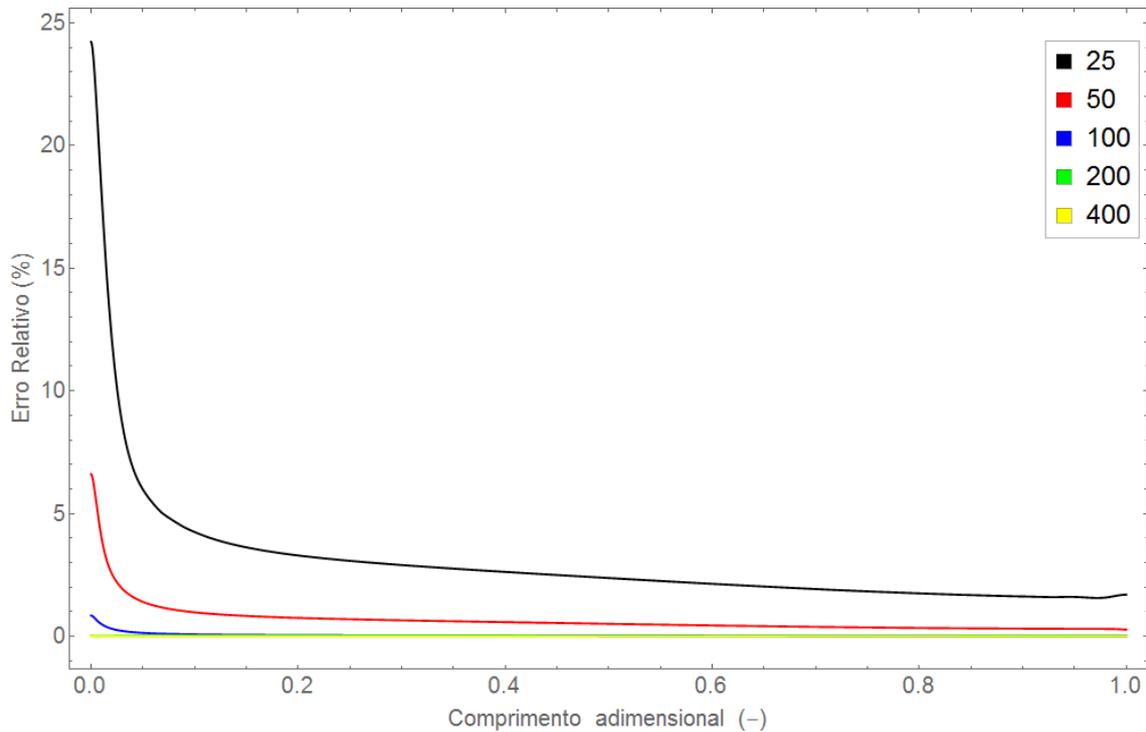


Figura 4.2 - Erro relativo para y_6 para diferentes malhas.

Ademais da análise do erro de truncamento relativo entre as malhas, outro critério observado para a escolha do número de pontos de discretizações é o custo computacional para obter a solução do sistema de equações. Esse custo é referido ao tempo de computação e ao número de etapas de integração, sendo o primeiro mais importante nesta análise. Na Tabela 4.8 são apresentadas as médias do tempo computacional e o número de etapas de integração obtidas para cada malha de discretização estudada. O tempo adimensional avaliado foi de $5\tau_R$ (19,49 s). A ferramenta computacional no qual esses resultados foram obtidos possui um processador Intel Core i7-4770 3,4 GHz, memória RAM 8 GB e SO W8 64 bits.

Tabela 4.8 - Custo computacional para diferentes malhas.

| N | 25 | 50 | 100 | 200 | 400 | 800 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Tempo Computacional (s) | 10,48 | 14,06 | 25,85 | 37,64 | 61,26 | 128,08 |
| Etapas de Integração (-) | 247 | 348 | 326 | 303 | 336 | 372 |
| Tempo relativo a N = 800 (%) | 8,18 | 10,98 | 20,18 | 29,39 | 47,83 | 100 |

O tempo de computacional pode ser bem inferior aos apresentados, pois não é necessário um tempo adimensional igual a $5 t_R$ para que as variáveis de estado alcancem o estado estacionário (esse tópico é discutido mais adiante). Por todos os resultados e discussões apresentados nessa seção, o número de pontos de discretização para a malha espacial utilizado neste trabalho foi igual a 100.

4.3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E INTERVALO DE CONFIANÇA

Estimar parâmetros consiste fundamentalmente em inferir os valores dos parâmetros que não podem ser medidos nem avaliados *a priori*, a partir de uma comparação estabelecida entre dados experimentais e um modelo disponível para o processo, cujo desempenho é afetado pelo parâmetro de interesse.

O problema de estimação de parâmetros é segmentado em três subproblemas. O primeiro subproblema consiste em definir uma métrica (função objetivo) adequada para o problema. O segundo subproblema consiste em achar o ponto de ótimo da métrica formulada. O terceiro subproblema consiste finalmente em formular uma interpretação estatística precisa dos parâmetros obtidos e da qualidade da previsão efetuada com o auxílio do modelo.

Portanto, deseja-se minimizar a função objetivo (F_{OBJ}):

$$F_{OBJ} = \sum_{k=1}^{NE} (\psi_k^e - \psi_k^m)^2 \quad (4.4)$$

que é uma métrica com interpretação estatística precisa, definida como função objetivo de mínimos quadrados. A função objetivo definida na Equação 4.4 é uma medida do erro experimental, se as hipóteses do experimento bem feito e do modelo perfeito forem

adequadas. Além disso, admite-se que a distribuição de probabilidade do erro experimental é normal. Portanto, minimizar essa função objetivo é o mesmo que dizer que o erro experimental não deve ser superior ao menor valor possível, em consonância com a hipótese do experimento bem feito. A função dos mínimos quadrados definida pela Equação 4.4 é bastante limitada porque admite implicitamente que todas as variáveis analisadas pertencem a um mesmo conjunto amostral; ou seja, são medidas de uma mesma variável, obtidas com a mesma precisão em qualquer condição experimental.

Os dados experimentais necessários para estimação de parâmetros são provenientes de uma planta piloto descrita no trabalho experimental de KAGYRMANOVA *et al.* (2011). Esses dados são referentes ao estado de estacionário da planta, sendo as temperaturas em diferentes posições axiais as variáveis inferidas e usadas no processo de estimação de parâmetros. Não foi encontrado na literatura referenciada, um maior número de dados experimentais ou dados para as outras variáveis de estado.

Os parâmetros estimados foram o fator pré-exponencial das reações (k_{0j}), o fator de difusividade mássica efetiva (D_{0M}) e o fator de condutividade térmica efetiva (k_{0H}). A estimação foi realizada a partir do *software Mathematica 10.1* usando o método de métrica variável *Levenberg-Marquardt* com um nível de confiabilidade de 95%.

Não houve caracterização estatística dos dados experimentais, pois esses não apresentavam réplica, ou seja, grau de liberdade nulo. Consequentemente, a média aritmética dos dados são os próprios dados, sua variância amostral (σ^2) é igual a zero e a região de confiança dos dados é nula. Na Tabela 4.9 são apresentados os valores obtidos para os parâmetros, o erro padrão e o intervalo de confiança dos mesmos.

Analisando a Tabela 4.9 verifica-se que os valores dos parâmetros utilizados na etapa de convergência da malha são boas estimativas iniciais. Os valores encontrados para o erro padrão são ínfimos e os parâmetros são considerados estatisticamente significativos já que nenhum deles inclui o zero dentro do seu intervalo.

Tabela 4.9 – Estimativas dos parâmetros.

| Parâmetros | Estimativa | Erro Padrão | Intervalo de confiança |
|------------|--------------------------|-----------------------|---|
| $k_{0,1}$ | $4,54452 \times 10^2$ | $1,16 \times 10^{-2}$ | $4,54452 \times 10^2$; $4,66766 \times 10^2$ |
| $k_{0,2}$ | $6,42981 \times 10^{-1}$ | $1,83 \times 10^{-4}$ | $6,4271 \times 10^{-1}$; $6,43253 \times 10^{-1}$ |
| $k_{0,3}$ | $2,38707 \times 10^3$ | $4,37 \times 10^{-3}$ | $2,36315 \times 10^3$; $2,41123 \times 10^3$ |
| $k_{0,4}$ | $2,18858 \times 10^6$ | $1,03 \times 10^{-2}$ | $2,13742 \times 10^6$; $2,24096 \times 10^6$ |
| $k_{0,5}$ | $6,84695 \times 10^{-3}$ | $1,33 \times 10^{-2}$ | $6,64007 \times 10^{-3}$; $7,06027 \times 10^{-3}$ |
| D_{0M} | $7,562 \times 10^{-3}$ | $2,36 \times 10^{-4}$ | $7,558 \times 10^{-3}$; $7,566 \times 10^{-3}$ |
| k_{0H} | $4,250 \times 10^{-1}$ | $1,73 \times 10^{-4}$ | $4,248 \times 10^{-1}$; $4,252 \times 10^{-1}$ |
| U_T | $2,3565 \times 10^1$ | $6,98 \times 10^{-4}$ | $2,3528 \times 10^1$; $2,3602 \times 10^1$ |

Prontamente, os valores preditos e observados pelo modelo para temperatura no estado estacionário, em determinadas posições axiais, além das suas análises estatísticas podem ser observados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Predição do modelo ajustado.

| Variável [°C] | Predito | Observado | Resíduo | Intervalo de confiança |
|---------------|---------|-----------|---------|------------------------|
| T(0) | 427,87 | 427,84 | -0,03 | 426,92; 427,88 |
| T(0,1) | 389,65 | 389,35 | -0,30 | 389,37; 390,77 |
| T(0,2) | 385,65 | 386,33 | +0,68 | 385,02; 386,37 |
| T(0,3) | 387,85 | 387,94 | +0,09 | 386,62; 387,93 |
| T(0,4) | 390,79 | 390,96 | +0,17 | 389,67; 390,92 |
| T(0,5) | 395,75 | 394,70 | -1,05 | 393,34; 394,73 |
| T(0,6) | 398,87 | 398,89 | +0,02 | 397,55; 398,89 |
| T(0,7) | 402,90 | 403,32 | +0,42 | 401,94; 403,36 |
| T(0,8) | 407,68 | 407,78 | +0,10 | 406,46; 407,94 |
| T(0,9) | 411,90 | 412,08 | +0,18 | 411,20; 412,30 |
| T(1,0) | 415,94 | 416,08 | +0,14 | 415,58; 416,72 |
| T(1,1) | 419,98 | 419,73 | -0,25 | 419,74; 420,72 |
| T(1,2) | 422,98 | 422,38 | -0,60 | 421,44; 424,44 |

O valor final para a função objetivo foi de 4,75652. Já a variância final dos desvios de predição ($\hat{\sigma}^2$) foi de $3,1014 \times 10^{-6}$, destarte estatisticamente igual à variância amostral. Por conseguinte, o modelo pode ser considerado satisfatório e não há motivos aparentes para ser descartado (nem a hipótese do modelo perfeito). Portanto, o modelo consegue representar a contento os dados experimentais. Isso significa que os erros de predição não são significativamente maiores que os erros experimentais considerados e que o modelo não leva a previsões melhores do que os dados usados para gerá-lo. Logo, não é necessário esforço para aperfeiçoar o modelo e pode se

conceituar que os erros experimentais considerados não estão subestimados tampouco superestimados.

Outra forma de se avaliar o quanto satisfatório é o modelo e os parâmetros estimados, é através do coeficiente de correlação (R^2) entre os valores experimentais, obtido pela expressão:

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^{NE} (\psi_k^e - \bar{\psi}_k^e)(\psi_k^m - \bar{\psi}_k^m)}{\sqrt{\left[\sum_{k=1}^{NE} (\psi_k^e - \bar{\psi}_k^e)^2 \right] \left[\sum_{k=1}^{NE} (\psi_k^m - \bar{\psi}_k^m)^2 \right]}} \quad (4.5)$$

o que indica quão proximamente os dados calculados acompanham os dados experimentais. Contudo, o valor encontrado para o coeficiente de correlação (R^2) obtido no processo de estimação foi de 0,999998, que representa um ótimo ajuste do modelo aos dados empíricos. Usualmente, se o coeficiente de determinação é superior a 0,99, o modelo é considerado satisfatório, indicando que os valores preditos pelo modelo variam de forma aproximadamente linear e proporcional com as medidas experimentais.

Outra análise estatística quanto à qualidade dos parâmetros estimados é obtida através da verificação da matriz de correlação dos parâmetros. Dessa maneira, a correlação paramétrica indica que flutuações de alguns parâmetros podem ser acomodadas por variações de outros parâmetros, de forma que talvez seja possível reduzir o número de parâmetros do modelo. A matriz de correlação dos parâmetros é dada por:

$$\rho_{ij} = \frac{\sigma_{ij}^2}{\sigma_i \sigma_j} \quad (4.6)$$

em que ρ_{ij} representa a correlação, σ_{ij}^2 é a covariância e $\sigma_{i/j}$ é o desvio padrão dos parâmetros. Esses valores são obtidos com a matriz de covariância dos parâmetros apresentada anteriormente. A matriz de correlação dos parâmetros está apresentada na Tabela 4.11. Quanto mais próximos de zero estiverem os coeficientes de correlação paramétrica fora da diagonal principal, mais eficientes serão os procedimentos de estimação dos parâmetros e mais precisa será a identificação dos diferentes efeitos no

modelo. Verifica-se que os parâmetros apresentam baixa correlação entre si. Tal resultado é satisfatório pelos motivos já mencionados.

Tabela 4.11 - Matriz de correlação dos parâmetros.

| Parâmetros | k_{0_1} | k_{0_2} | k_{0_3} | k_{0_4} | k_{0_5} | D_{0_M} | k_{0_H} | U_T |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| k_{0_1} | 1,00 | 0,80 | -0,86 | -0,82 | -0,82 | -0,40 | 0,69 | -0,91 |
| k_{0_2} | 0,80 | 1,00 | -0,90 | -0,89 | -0,97 | -0,20 | 0,69 | -0,54 |
| k_{0_3} | -0,86 | -0,90 | 1,00 | 0,84 | 0,90 | 0,00 | -0,57 | 0,65 |
| k_{0_4} | -0,82 | -0,89 | 0,84 | 1,00 | 0,83 | 0,45 | -0,91 | 0,72 |
| k_{0_5} | -0,82 | -0,97 | 0,90 | 0,83 | 1,00 | 0,11 | -0,60 | 0,53 |
| D_{0_M} | -0,40 | -0,20 | 0,00 | 0,45 | 0,11 | 1,00 | -0,76 | 0,60 |
| k_{0_H} | 0,69 | 0,69 | -0,57 | -0,91 | -0,60 | -0,76 | 1,00 | -0,74 |
| U_T | -0,91 | -0,54 | 0,65 | 0,72 | 0,53 | 0,60 | -0,74 | 1,00 |

4.4 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Neste trabalho a implementação computacional numérica foi realizada no pacote computacional *Mathematica* 10.1[©], no qual algumas rotinas numéricas foram especificamente desenvolvidas. A seguir são apresentados os resultados gráficos das variáveis de estado e alguns parâmetros. Posteriormente, é apresentado uma comparação entre os resultados alcançados neste trabalho e os provenientes do trabalho experimental e de simulação computacional de KAGYRMANOVA *et al.*, (2011). Por fim, critérios para discriminação de modelos são usados para ratificar hipóteses simplificadoras utilizadas.

4.4.1 SOLUÇÃO NUMÉRICA DO SISTEMA

O sistema de equações obtidas foi resolvido por duas metodologias distintas, sendo uma para o modelo dinâmico e outra para o modelo estacionário. Nos dois modelos obtidos o índice diferencial é igual a 1. Para o modelo dinâmico foi utilizado o “métodos das linhas”, em que a variável espacial foi discretizada por diferenças finitas centrais de quarta ordem em 100 pontos de malha e a etapa de integração foi feita a partir de um método tipo BDF utilizando o pacote SUNDIALS, com tolerância absoluta de 10^{-6} e relativa de 10^{-9} . Inicialmente, foram avaliadas as variáveis de estado na saída do reator ($z = L$) desde o tempo inicial ($t = 0$) até um tempo final ($t = 5$). Esta avaliação pode ser observada nas figuras a seguir:

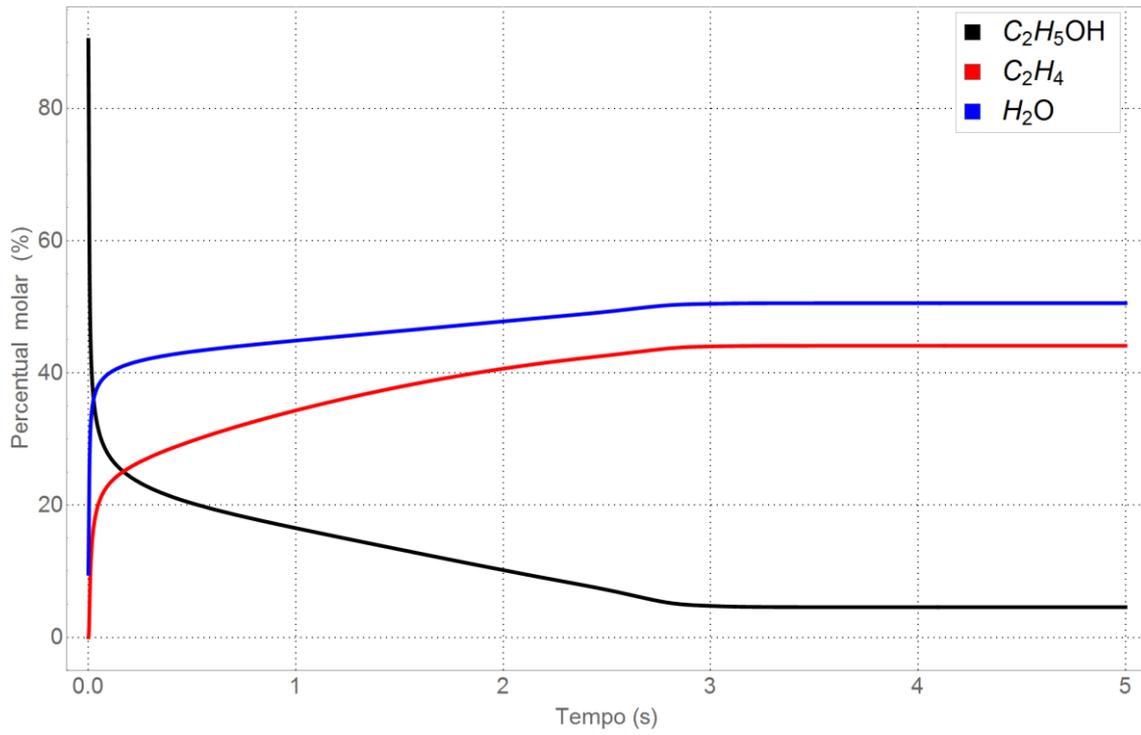


Figura 4.3 - Evolução das frações molares de etanol, eteno e água na saída do reator.

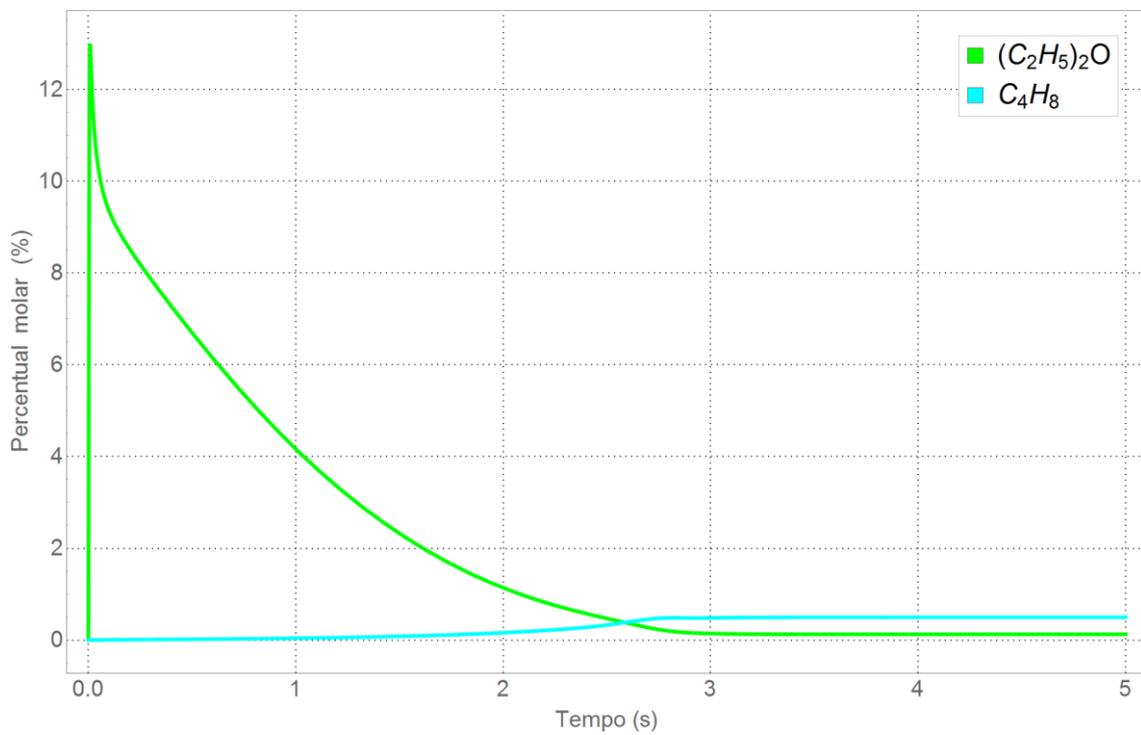


Figura 4.4 - Evolução das frações molares de etoxietano e butenos na saída do reator.

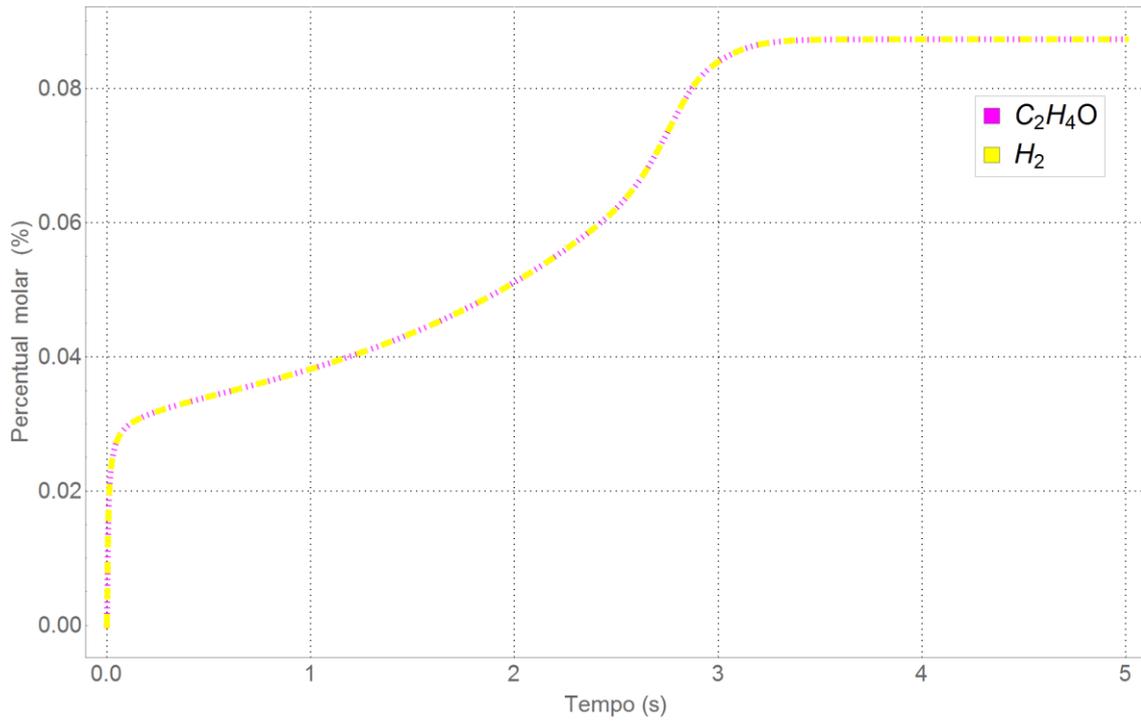


Figura 4.5 - Evolução das frações molares de etanal e hidrogênio na saída do reator.

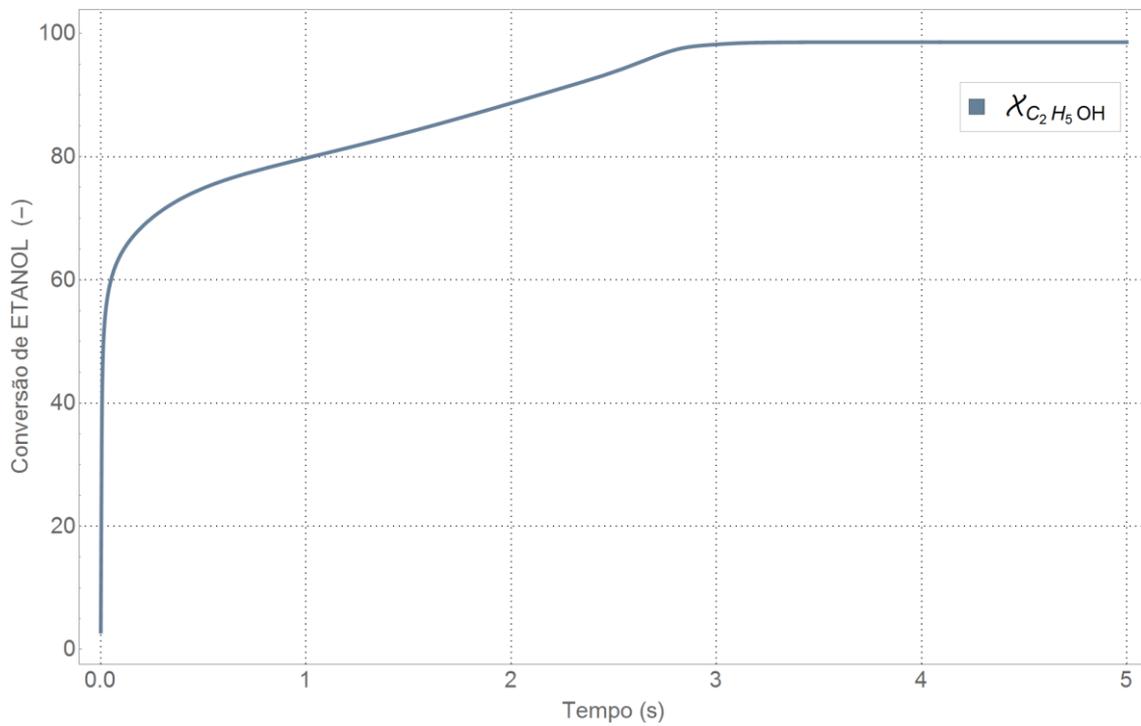


Figura 4.6 - Evolução da conversão de etanol na saída do reator.

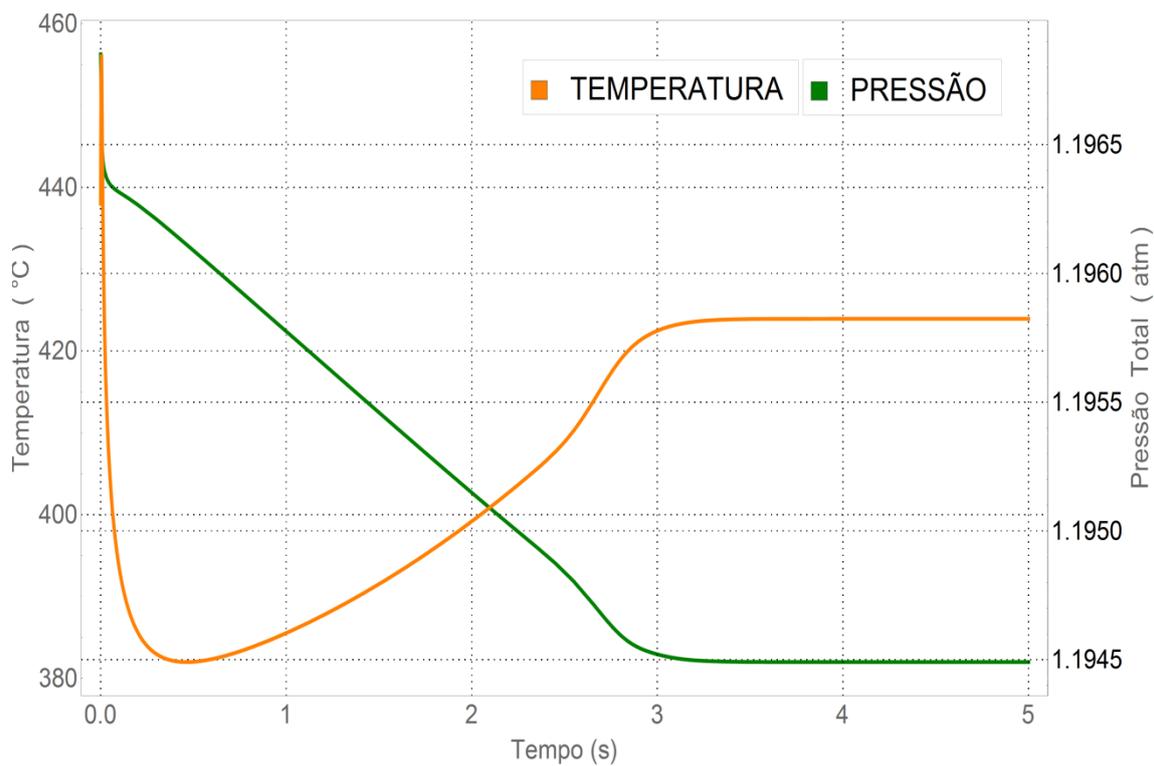


Figura 4.7 - Evolução da temperatura e da pressão total na saída do reator.

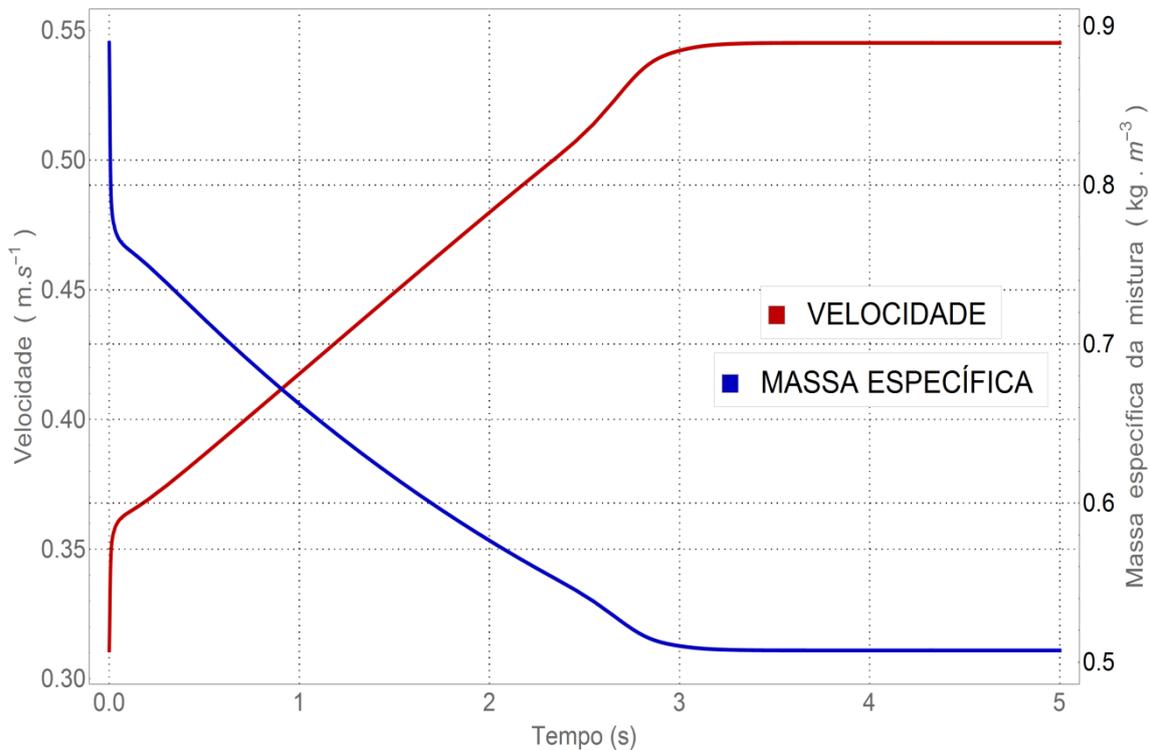


Figura 4.8 - Evolução da velocidade e da massa específica na saída do reator.

Ao observar as figuras anteriores nota-se que a dinâmica para as variáveis de estado é extremamente rápida e o estado estacionário na saída do reator é obtido com menos de cinco segundos. Esse resultado é consequência das altas taxas de reação.

É possível verificar na Figura 4.3 que o etanol não é consumido por completo, mesmo com a temperatura em um patamar favorável à reação, o que pode ser identificado na Figura 4.7. Essa evidência sugere que um reator com um tamanho maior poderia ser utilizada para aumentar a conversão de etanol ou que o etanol atingiu sua concentração de equilíbrio químico.

Na Figura 4.4 é ilustrado o etoxietano sendo formado rapidamente e em grande quantidade, por meio da desidratação intramolecular do etanol, porém sofre desidratação a eteno atingindo valores ínfimos de fração molar no final do processo. Os butenos apenas apresentam uma quantidade apreciável quando a concentração de eteno é bastante significativa.

O etanal e hidrogênio apresentam a mesma composição molar, o que era esperado, pois são formados na mesma proporção pela mesma reação e possuem concentrações iniciais nulas no sistema. Essa condição é comprovada na Figura 4.5.

Analisando a Figura 4.7 nota-se um pico de temperatura nos instantes iniciais do processo, decorrente da alta taxa de reação R_2 , fortemente exotérmica para a reação direta. Essa ocorrência caracteriza uma resposta inversa da temperatura, no entanto, extremamente rápida. A redução da pressão total evidencia a expansão volumétrica da mistura reacional durante o processo.

Essa expansão também pode ser verificada ao analisar a Figura 4.8, no qual a massa específica diminui. O processo apresenta variação molar decorrente do sistema de reações químicas e verificando-se que a velocidade axial aumenta é possível afirmar que há um aumento significativo no número de mols.

Em regime permanente o modelo utilizado é o mesmo que o modelo apresentado na etapa de simulação transiente, porém sem a taxa de acúmulo para todas as variáveis de estado (ψ) e suas condições iniciais. Isso equivale dizer que: $\partial\psi/\partial\tau = 0$.

Para o modelo estacionário o problema de valor de contorno é adaptado para um problema de valor inicial através de uma mudança de variável e então o método de

“Single Shooting” é usado, com a etapa de integração também feita a partir de um método tipo BDF utilizando o pacote SUNDIALS, com tolerância absoluta de 10^{-6} e relativa de 10^{-9} .

De forma resumida o método “*Single Shooting*” funciona a partir de estimativas para as condições de contorno, reduzindo o problema de contorno (PVC) a um problema de valor inicial (PVI). A vantagem do método é que se utiliza da velocidade e adaptabilidade de métodos para problemas de valor inicial. Em caso de problemas de valor de contorno, não há nenhuma garantia de unicidade da solução como há no caso problema de valor inicial. Portanto, é necessária uma boa estimativa inicial para que a trajetória de cálculo seja convergente. A estratégia utilizada foi obter os valores das variáveis de estado do processo dinâmico para um tempo cinco vezes o tempo de residência ($5\tau_R$), pois neste instante o regime transiente já podia ser caracterizado como um processo em regime permanente. Os valores utilizados no método de “Single Shooting” foram os valores das variáveis de estado e sua primeira derivada na saída do reator e então é feita a integração até a entrada do reator. Essa escolha se deve a natureza do problema que apresenta na condição de contorno na saída do reator derivada nula (Condição de Contorno de *Danckwerts*). Caso fossem utilizadas as condições de contorno na entrada do reator como estimativa inicial o método deveria convergir numericamente para a condição de contorno na saída do reator, o que implica em relativa dificuldade de convergência numérica.

O estado estacionário também foi obtido por meio do uso do modelo dinâmico para um tempo igual a cinco vezes o tempo de residência ($t = 5\tau_R$). Esse instante de tempo utilizado foi necessário para que todas as variáveis de estado tivessem sua derivada temporal, em qualquer posição axial, inferior a 10^{-15} , caracterizando numericamente a consecução do estado estacionário. Ambas as estratégias para atingir o regime permanente apresentaram resultados idênticos para todas as variáveis de estado.

Para esta etapa, foram avaliadas as variáveis de estado ao longo de todo o reator ($0 \leq z \leq L$). A seguir são apresentados os gráficos dos perfis espaciais em regime estacionário das variáveis dependentes e de alguns parâmetros adimensionais característicos do sistema.

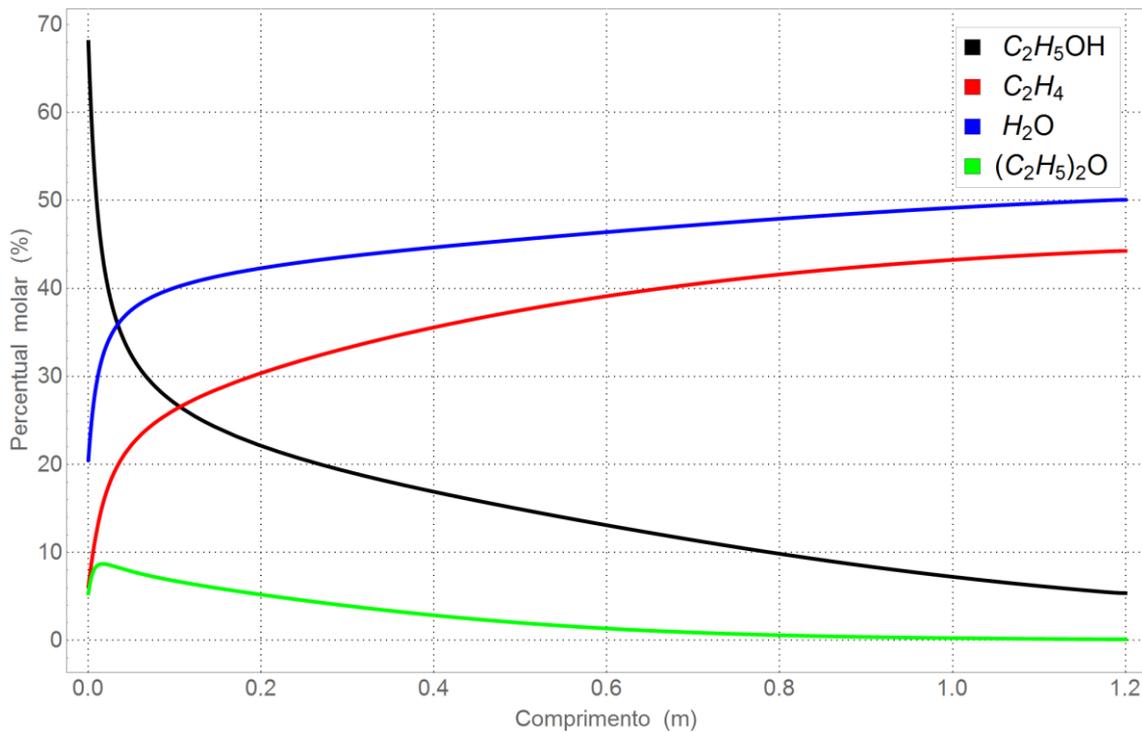


Figura 4.9 - Perfil estacionário axial das frações molares de etanol, eteno, água e etoxietano na saída do reator.

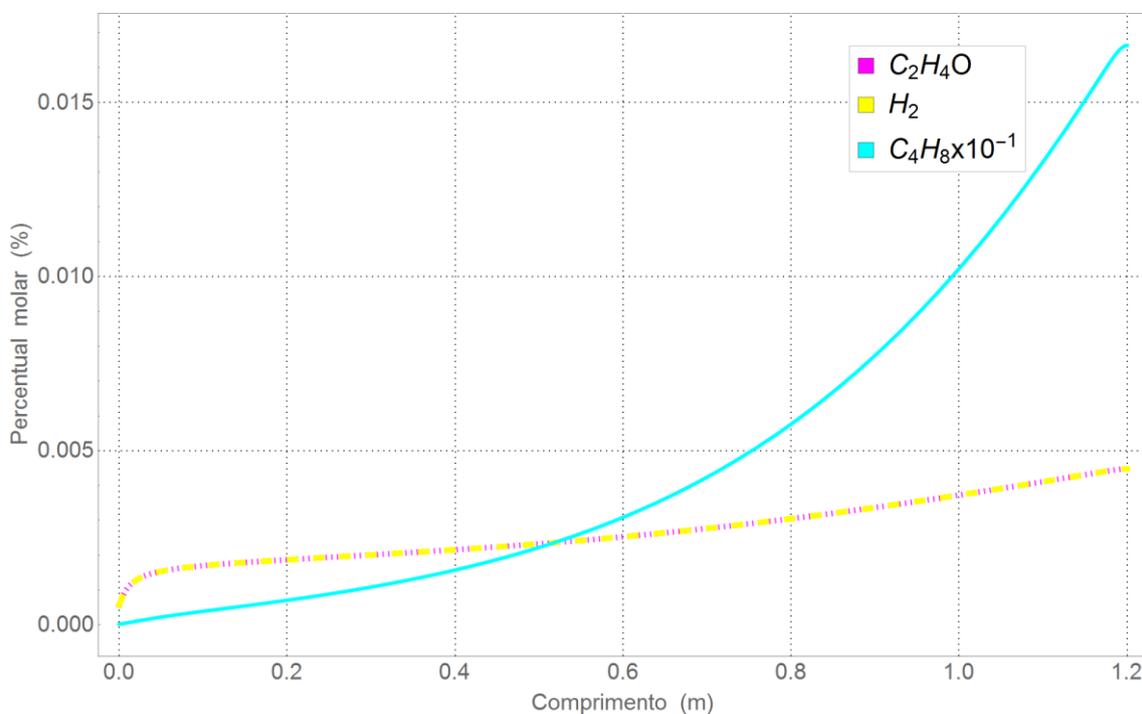


Figura 4.10 - Perfil estacionário axial das frações molares de etanal, hidrogênio e butenos na saída do reator.

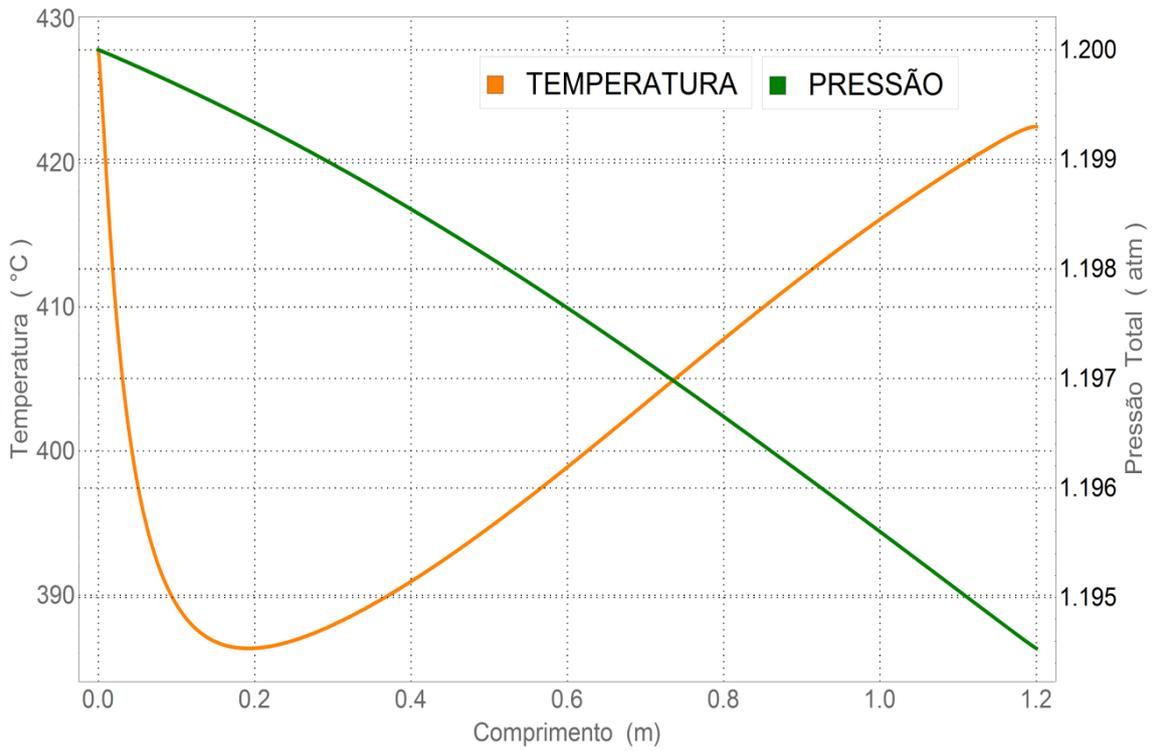


Figura 4.11 - Perfil estacionário axial da temperatura e da pressão total na saída do reator.

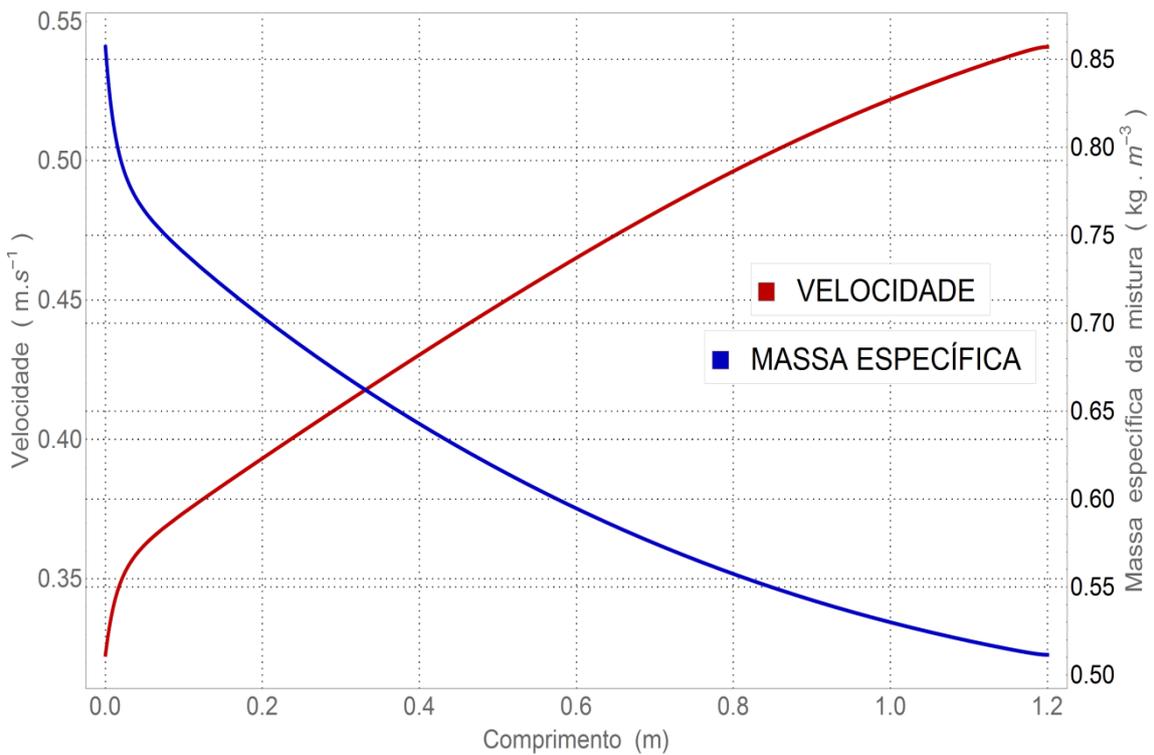


Figura 4.12 - Perfil estacionário axial da velocidade e da massa específica da mistura na saída do reator.

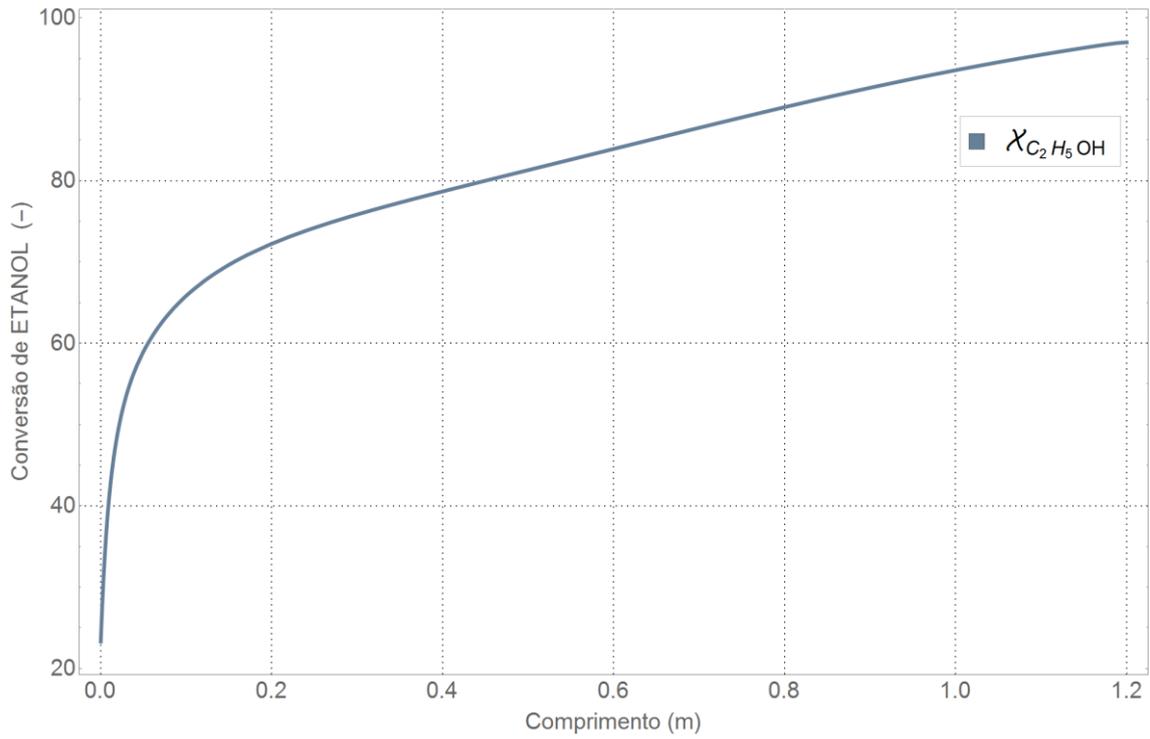


Figura 4.13 - Perfil estacionário axial da conversão de etanol na saída do reator.

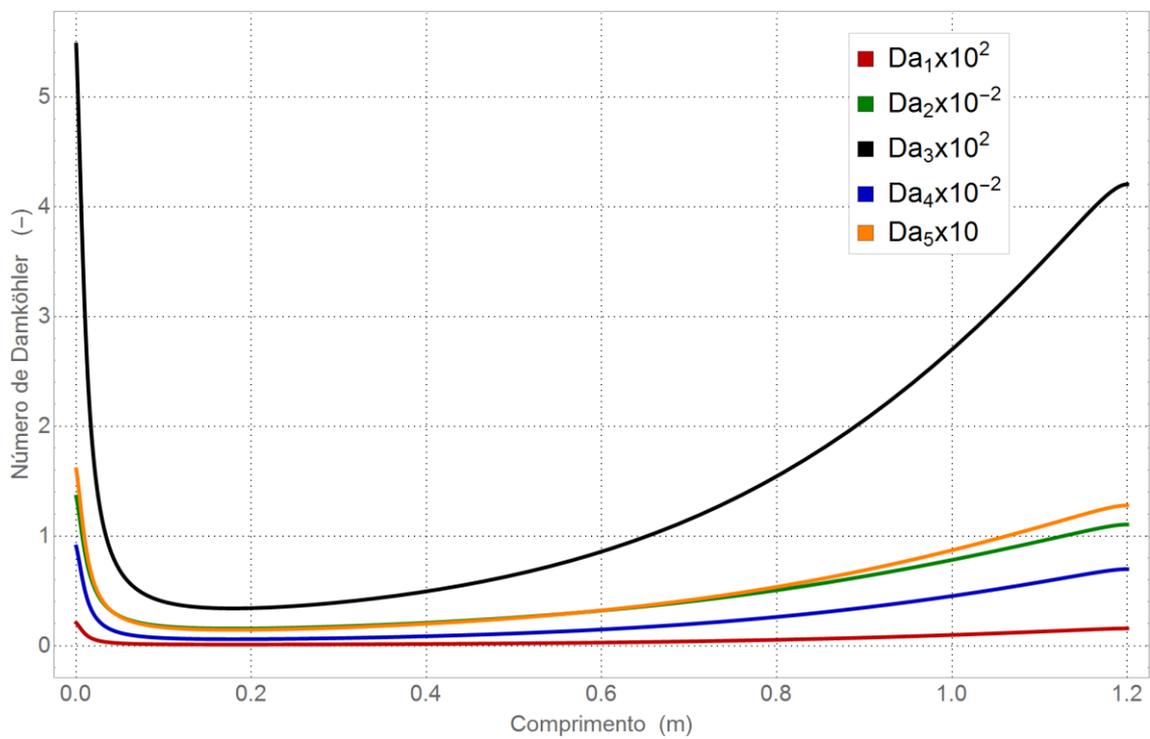


Figura 4.14 - Perfil estacionário axial dos números de Damköhler na saída do reator.

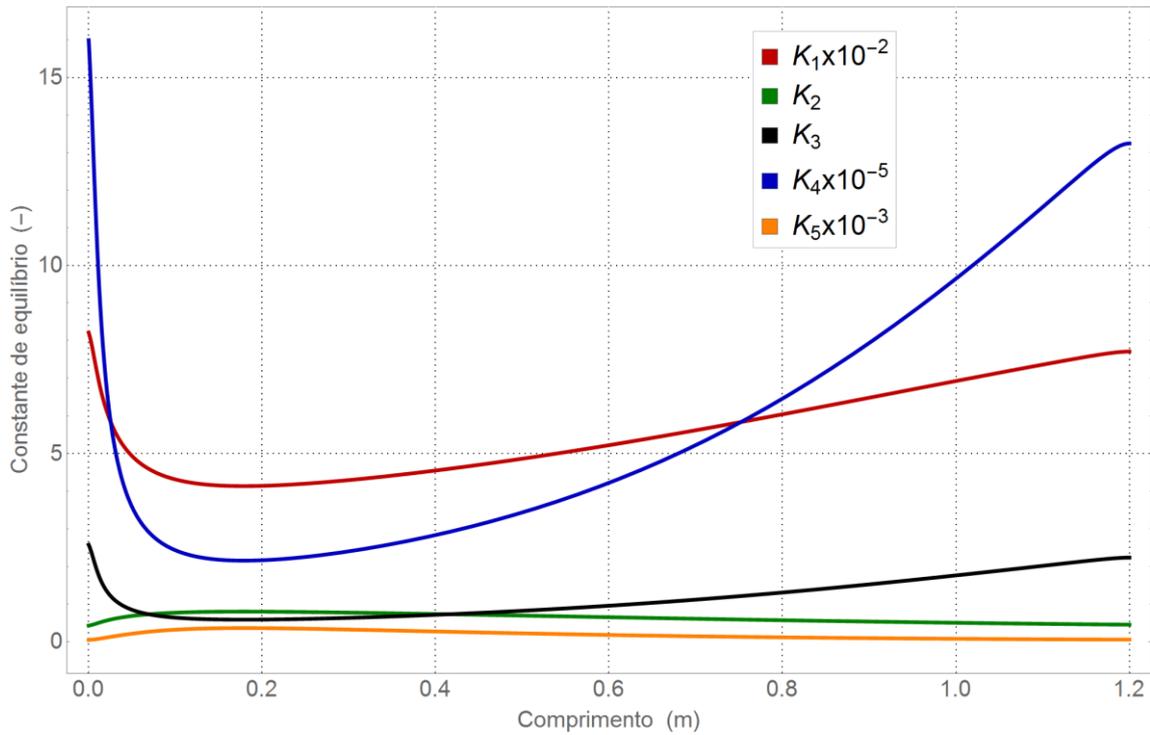


Figura 4.15 - Perfil estacionário axial das constantes de equilíbrio na saída do reator.

Tabela 4.12 – Valores mínimos e máximos dos grupos adimensionais.

| Parâmetros | Mínimo | Máximo |
|------------|--------|--------|
| Pe_M | 317,9 | 317,9 |
| Pe_H | 53,5 | 70,4 |
| β_T | 4,23 | 5,57 |
| ζ | 0,08 | 0,11 |

Por meio da análise da Figura 4.14 é possível observar que as reações R_2 e R_4 apresentam magnitudes muito superiores às reações, R_1 , R_3 e R_5 , o que é confirmado ao se observar a Figura 4.9 e que está de acordo com a literatura referenciada. No início do leito a formação de éter etílico é maior que a de eteno, o que é explicado com base na comparação entre os valores dos números de Damköhler da primeira e da segunda reação, em que Da_2 é maior que Da_1 em quase todo o leito. Entretanto, a formação do produto principal torna-se maior que a do éter etílico logo após os primeiros 1% do comprimento do leito, observação justificada por diversos fatores, ente eles, pela decomposição desse subproduto em eteno pela reação R_4 que é praticamente irreversível. As condições operacionais da simulação também contribuem para este efeito, por meio de temperatura elevada, baixa concentração de etanol e pressão total ordinária, características que favorece a reação direta principal, endotérmica e de primeira ordem.

A partir da observação da Figura 4.15 verifica-se que apenas as reações R_2 e R_3 apresentam considerável reversibilidade. Essa é uma constatação importante, pois nessas reações o etanol é convertido em subprodutos de menor interesse. Além disso, nas reações R_1 e R_4 , em que o eteno é formado, a reversibilidade dessas reações é praticamente nula.

Analisando a natureza endotérmica das reações R_1 , R_3 e R_4 e a natureza exotérmica das reações R_2 e R_5 e devido à diminuição da temperatura no início do reator, o que pode ser observado na Figura 4.11, verifica-se um caráter globalmente endotérmico do sistema reacional. Porém, depois que a concentração de etanol é reduzida, diminuindo as taxas reacionais, a temperatura volta aumentar por efeito da troca térmica com a camisa, principalmente, e devido à formação de butenos. A energia de ativação da reação R_1 é maior do que a energia de ativação da reação R_2 , logo uma maior temperatura favorecerá a diminuição dos efeitos desta diferença a favor da reação R_1 .

Também na Figura 4.11 é possível notar um perfil praticamente linear para a pressão, o que é comum em problemas com velocidades relativamente baixas. Examinando ainda a Figura 4.11 é constatada uma magnitude moderada, em torno de 0,5%, para a queda de pressão. Essa constatação indica que o gradiente de pressão,

presente no balanço de energia, pouco influencia o perfil de temperatura neste sistema analisado.

Na Figura 4.12 são apresentados os perfis de massa específica da mistura e de velocidade axial com variações inversas, o que é esperado, pois o produto entre essas duas variáveis deve ser constante ao longo de todo o leito no estado estacionário, caracterizando o não acúmulo de massa no leito. A massa específica da mistura reduz 43%, enquanto a velocidade axial aumenta 76%, resultados que corroboram para justificativa destas variáveis não serem consideradas constantes no processo.

O número de Péclet térmico, apresentado na Tabela 4.12, calculado com magnitude em torno de 60 justifica a não simplificação da desconsideração do efeito da condutividade térmica no sistema em análise. Porém, o valor encontrado para o Péclet mássico (em torno de 300) apresenta evidências que os efeitos mássicos de natureza difusiva, poderiam ser desconsiderados neste sistema em análise. Isso significa que os efeitos advectivo possam ser predominantes no transporte de massa. No entanto, ao observar a Figura 4.13 verifica-se que a conversão de etanol na entrada do reator é maior que 20% indicando a importância dos efeitos mássicos difusivos e a relevância de considerar esse termo na modelagem.

O coeficiente de troca térmica adimensional, ilustrado na Tabela 4.12, apresenta um aumento ao longo do reator devido à redução da capacidade calorífica específica da mistura reacional. Isso indica que uma maior quantidade de energia é fornecida pela camisa de troca térmica ao longo do tubo reacional. Também é ilustrado na Tabela 4.12, o aumento do valor ao longo do reator do grupo adimensional \mathbb{C} , o que sugere um aumento da contribuição da energia mecânica em relação à térmica.

A seguir são apresentadas as superfícies tridimensionais das variáveis de estado em termos da posição axial adimensional e do tempo adimensional.

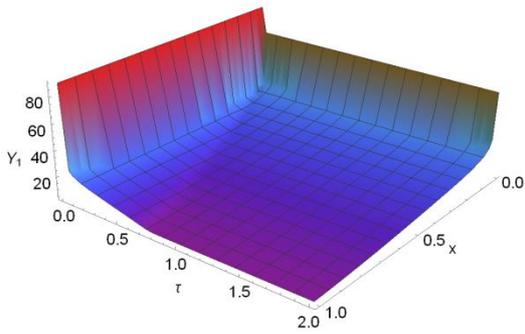


Figura 4.16 - Superfície tridimensional da fração de etanol.

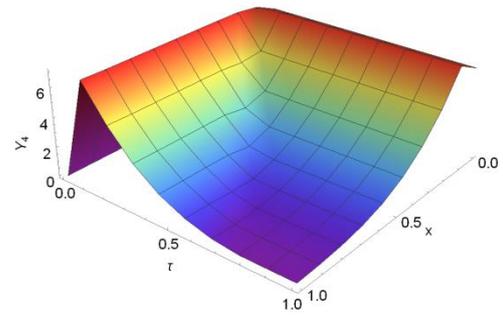


Figura 4.19 - Superfície tridimensional da fração de etoxietano

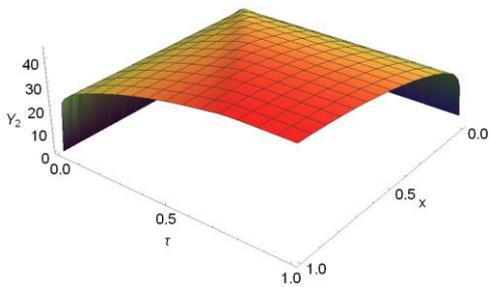


Figura 4.17 - Superfície tridimensional da fração de eteno.

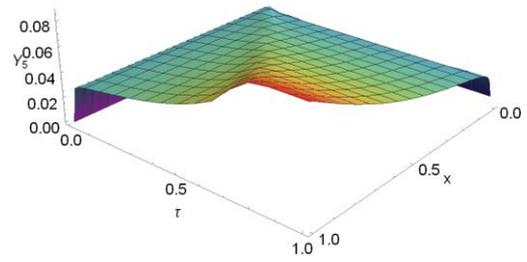


Figura 4.20 - Superfície tridimensional da fração de etanal.

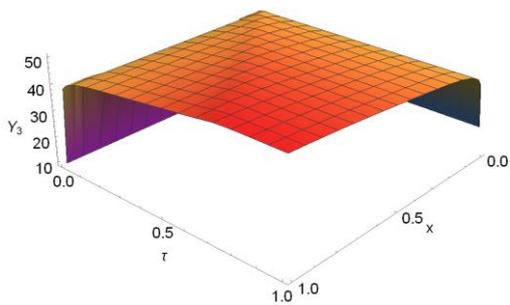


Figura 4.18 - Superfície tridimensional da fração de água.

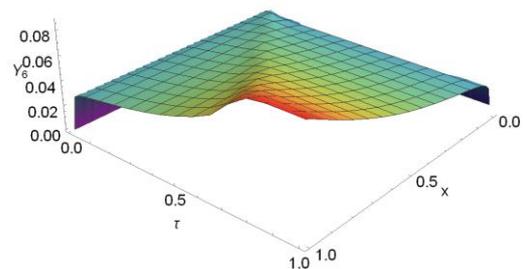


Figura 4.21 - Superfície tridimensional da fração de hidrogênio.

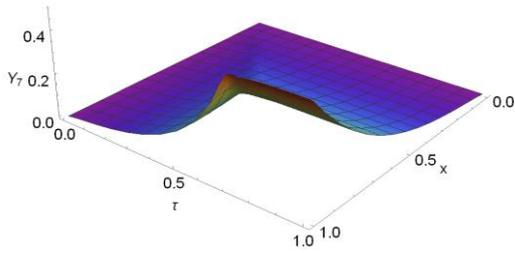


Figura 4.22 - Superfície tridimensional da fração de butenos.

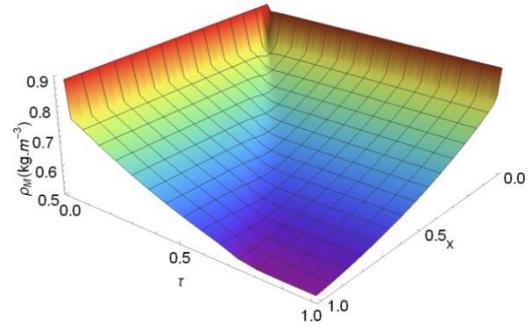


Figura 4.24 - Superfície tridimensional da massa específica da mistura.

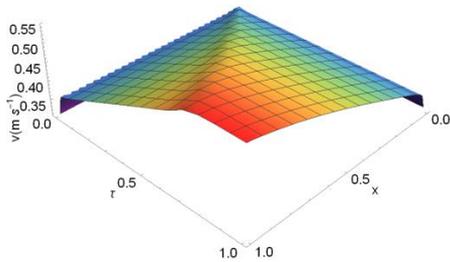


Figura 4.23 - Superfície tridimensional da velocidade axial.

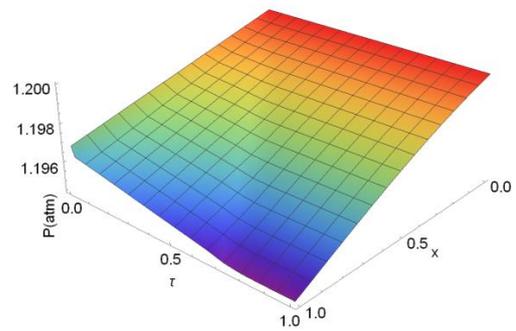


Figura 4.25 - Superfície tridimensional da pressão total.

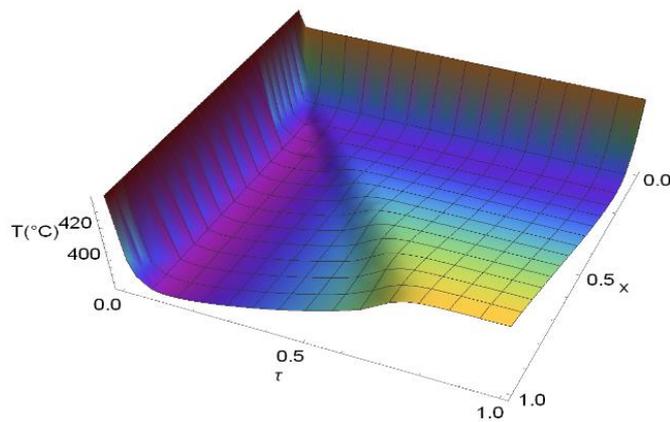


Figura 4.26 - Superfície tridimensional da temperatura.

As superfícies das variáveis de estado apresentam tendências comuns para as evoluções dinâmicas e axiais. É possível notar como a dispersão axial provoca uma

diferença apreciável entre os valores das condições iniciais e os valores na entrada do leito catalítico.

4.4.2 COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

O artigo de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) é a base dos modelos cinéticos utilizados neste trabalho e por esse artigo tratar de uma obra com caráter experimental e teórico computacional serviu para comparação dos resultados alcançados na simulação do modelo proposto.

Os dados experimentais presentes no artigo da literatura referenciada são do perfil axial de temperatura no estado estacionário, além da conversão do etanol e a seletividades de certos componentes.

Para o perfil de temperatura são no total 14 pontos experimentais, sendo um deles a medida da temperatura de alimentação. Além do trabalho experimental, KAGYRMANOVA *et al.* (2011) apresentam um modelo fluidodinâmico do processo de desidratação do etanol, com detalhes desse modelo no trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2007). As principais características do modelo apresentado são: modelo heterogêneo com dispersão bidimensional mássica e térmica; reações químicas irreversíveis; velocidade axial, massa específica da mistura e pressão total constantes; parâmetros fluidodinâmicos e termodinâmicos invariantes com a temperatura.

A conversão de etanol ($\chi_{C_2H_5OH}$) foi obtida pela relação a seguir:

$$\chi_{C_2H_5OH}(\%) = \left(\frac{\dot{n}_f Y_{1f} - \dot{n}_{out} Y_{1out}}{\dot{n}_f Y_{1f}} \right) 100 \quad (4.7)$$

em que \dot{n}_f , \dot{n}_{out} , Y_{1f} e Y_{1out} são as vazões molares e as frações molares de etanol na alimentação e saída, respectivamente.

Para seletividade ($S_{i/2,4,5,7}$) foram considerados, no trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011), apenas eteno, etoxietano, etanal e butenos como produtos e portanto a relação utilizada para o cálculo dessa variável é dada por:

$$S_{i/2,4,5,7}(\%) = \frac{Y_{iout}}{(Y_{2out} + Y_{4out} + Y_{5out} + Y_{7out})} 100 \quad (4.8)$$

Na Figura 4.18 é ilustrada a comparação para o perfil axial de temperatura, entre o modelo proposto nesse trabalho, o modelo utilizado e os dados empíricos do trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011).

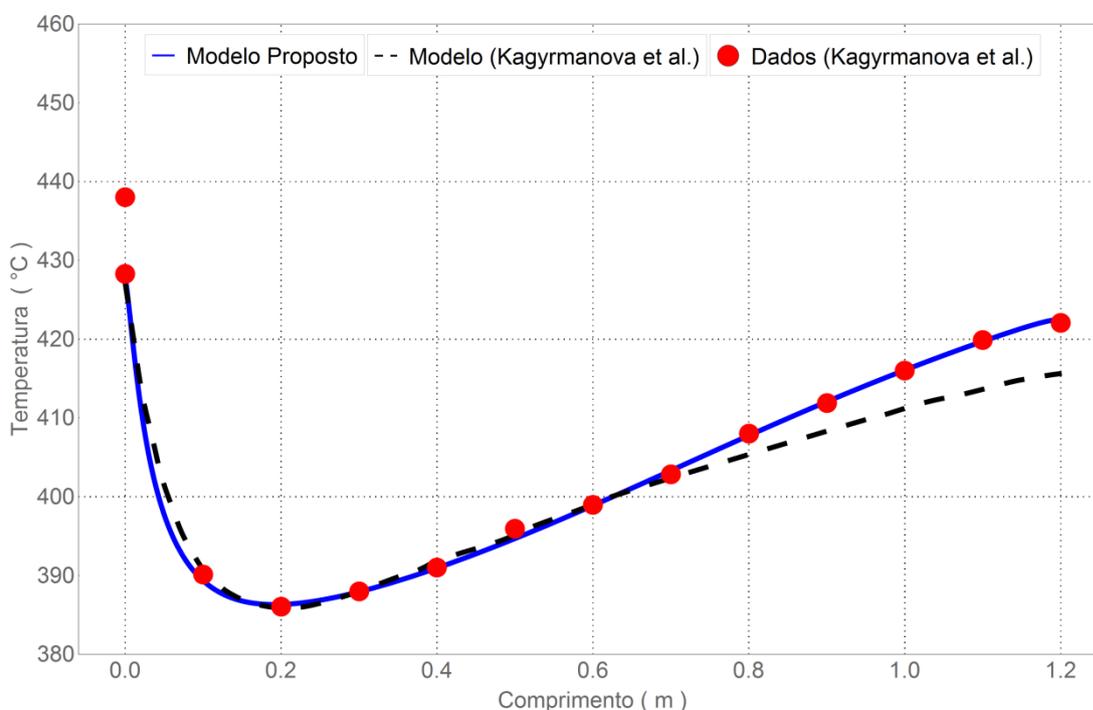


Figura 4.27 - Comparação entre o modelo proposto e os resultados da literatura para o perfil axial de temperatura no estado estacionário.

Ao examinar a Figura 4.27 constata-se que o modelo proposto apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, principalmente na região final do reator. Uma forma de quantificar a diferença entre os ajustes para os dois modelos aos dados experimentais é por meio de uma métrica do tipo somatório dos quadrados dos resíduos, em que o modelo que possui o valor para essa métrica mais próximo de zero, é o que melhor se ajusta aos dados. Na Tabela 4.13 estão expostos os valores do resíduo para cada ponto experimental, ademais o somatório do quadrado dos resíduos para ambos os modelos.

Os valores dos resíduos encontrados para o modelo proposto são em todos os pontos inferiores aos obtidos com modelo utilizado por KAGYRMANOVA *et al.* (2011), com uma única exceção para a temperatura na posição 0,5 m. O valor da métrica alcançada no modelo proposto é 0,5°C maior do que pelo modelo presente na literatura referenciada, indicando uma melhor acomodação aos elementos empíricos.

Tabela 4.13 - Comparação dos resíduos para temperatura entre os modelos.

| Variável [°C] | Modelo proposto | Modelo (Kagyrmanova) |
|---------------------------------|-----------------|----------------------|
| T(0) | -0,03 | +0,69 |
| T(0,1) | -0,30 | -2,10 |
| T(0,2) | +0,68 | +0,37 |
| T(0,3) | +0,09 | -0,09 |
| T(0,4) | +0,17 | -0,80 |
| T(0,5) | -1,05 | -0,54 |
| T(0,6) | +0,02 | -0,73 |
| T(0,7) | +0,42 | +0,97 |
| T(0,8) | +0,10 | +2,45 |
| T(0,9) | +0,18 | +3,76 |
| T(1,0) | +0,14 | +3,42 |
| T(1,1) | -0,25 | +6,07 |
| T(1,2) | -0,60 | +6,77 |
| $\sum_{k=1}^{13} (T^e - T^m)^2$ | 2,35 | 121,98 |

Os valores para a conversão de etanol e a seletividade dos produtos estão dispostos na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Comparação da conversão e seletividade.

| | Modelo (Kagyrmanova) | Dados (Kagyrmanova) | Modelo proposto |
|-----------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|
| $\chi_{C_2H_5OH}(\%)$ | 98,5 | 98,9 | 98,7 |
| $S_{1/2,4,5,7}(\%)$ | 98,8 | 98,6 | 98,5 |
| $S_{2/2,4,5,7}(\%)$ | 0,21 | 0,11 | 0,21 |
| $S_{3/2,4,5,7}(\%)$ | 0,26 | 0,17 | 0,18 |
| $S_{4/2,4,5,7}(\%)$ | 0,90 | 1,10 | 1,10 |

Mais uma vez o modelo proposto exibiu igual ou superior correlação aos dados experimentais do que o modelo exposto no trabalho KAGYRMANOVA *et al.* (2011).

Possivelmente o modelo proposto apresentou melhores resultados devido às diferentes hipóteses simplificadoras consideradas.

Portanto, depreende-se que a reversibilidade das reações químicas é efetiva na cinética em estudo, que a variação da pressão total, velocidade axial e massa específica da mistura influênciam significativamente os perfis, que as dependências funcionais dos parâmetros com as variáveis de estado são relevantes, que a dispersão radial mássica e térmica é desprezível, devido ao ínfimo diâmetro e que as resistências à transferência de massa e calor intrapartícula e interfacial podem ser negligenciadas.

Destarte, o sistema teórico apresentado por KAGYRMANOVA *et al.* (2011) exibe certa complexidade por tratar de um modelo heterogêneo bidimensional sem acrescentar uma melhor conformidade aos experimentos, além disso, as hipóteses simplificadoras adotadas estão fortemente dissonantes com o sistema real.

Para reforçar essas argumentações critérios presentes na literatura são utilizados e são descritos com mais detalhes a seguir.

4.4.3 DISCRIMINAÇÃO DE MODELO

Com o objetivo de verificar se as hipóteses adotadas para a formulação do modelo proposto são adequadas para representar o sistema em estudo, foram usados critérios presentes na literatura que quantificam as resistências ao transporte de massa e calor. Todos os critérios foram obtidos no estado estacionário.

Para comprovar a necessidade do uso de um modelo heterogêneo, é necessário verificar duas etapas críticas no processo: a transferência de massa externa à partícula (interfacial) e a transferência de massa interna à partícula (intrapartícula). Dessa maneira, foi usado o critério de WEISZ E PRATER (1954) para verificação quanto à resistência intrapartícula e o critério de MEARS (1971) para a verificação da resistência interfacial. O critério para a resistência intrapartícula é dado por:

$$\frac{R_p^2 \rho_{\text{cat}} (-\Lambda_1)_{\text{obs}}}{D_M C_1} < 1 \quad z = 0 \quad (4.9)$$

tal que $(-\Lambda_1)_{\text{obs}}$ é a taxa de reação observada para o etanol, R_p é o raio equivalente da partícula, D_M é o coeficiente de difusividade mássica efetiva, C_1 é a concentração molar de etanol e ρ_{cat} é a massa específica do catalisador. Todas essas variáveis foram calculadas na entrada do reator ($z = 0$). O resultado encontrado na Equação 4.9 foi: $119 < 1$, portanto o critério de WEISZ E PRATER (1954) não foi satisfeito e a resistência à transferência de massa interna à partícula pode ser negligenciada.

O critério para a resistência interfacial é dado por:

$$\frac{(-\Lambda_1)R_p\rho_{\text{cat}}OD_1}{K_M C_1} < 0,15 \quad (z = 0) \quad (4.10)$$

em que OD é a ordem da reação 1 direta, K_M é o coeficiente de transferência de massa. O resultado encontrado na Equação 4.10 foi: $70 < 0,15$, portanto o critério de MEARS (1971) não foi satisfeito e a resistência à transferência de massa externa à partícula pode ser negligenciada.

Com base nos resultados obtidos nos critérios apresentados, verifica-se que o modelo pseudo-homogêneo utilizado neste trabalho representa satisfatoriamente o processo em estudo.

Optando-se por um modelo pseudo-homogêneo, deve-se ainda fazer algumas verificações quanto aos desvios no comportamento de fluxo empistonado, pois podem existir variações de velocidade na direção radial em virtude do efeito de mistura causado pela presença de partículas do catalisador. HILL (1977) considera que, se a razão entre o comprimento do reator e o diâmetro da partícula do catalisador for maior ou igual a 100, a dispersão axial pode ser desprezada. Já FROMENT E BISCHOFF (1990) citam que para velocidades de escoamento usadas na prática industrial, a dispersão axial é negligenciável quando o comprimento do reator exceder em 50 vezes o valor do diâmetro das partículas do catalisador. Para o caso em estudo, a razão comprimento do reator/diâmetro da partícula é igual a 246, porém tais critérios são baseados nas práticas industriais e uma investigação mais aprofundada, baseada em fundamentos teóricos deve ser feita, além do mais o processo analisado refere-se a uma planta em escala piloto, com fluxos mássicos e térmicos bem menores do que em uma planta em escala comercial.

Além dos critérios de HILL (1977) e FROMENT E BISCHOFF (1990), foram utilizados os critérios de YOUNG E FINLAYSON (1973) para a verificação quanto à dispersão axial e o critério de MEARS (1971) para a verificação quanto à condução térmica radial. O critério de YOUNG E FINLAYSON (1973) é dividido em dois, sendo um para a transferência axial de massa e outro para a transferência axial de calor. O critério para a dispersão axial mássica é dado por:

$$\frac{(-\Lambda_1)_{\text{obs}} \rho_{\text{cat}} D_p}{v C_1} < \frac{v D_p}{D_M} = \text{Pe}_{M_{\text{cat}}} \quad (z = 0) \quad (4.11)$$

em que D_p é o diâmetro equivalente da partícula, v é a velocidade média axial, $\text{Pe}_{M_{\text{cat}}}$ é o número de Péclet mássico baseado no diâmetro da partícula do catalisador. O resultado encontrado na Equação 4.11 foi: $1,33 < 357$, portanto o critério de YOUNG E FINLAYSON (1973) foi satisfeito e a dispersão axial de massa deve ser considerada.

O critério para a condutividade axial térmica é apresentado a seguir:

$$\frac{|\Delta \bar{H}_1| (-\Lambda_1) D_p}{(T - T_v) v \hat{C}_{P,M} \rho_M} < \frac{v \hat{C}_{P,M} \rho_M D_p}{k_H} = \text{Pe}_{M_{\text{cat}}} \quad (z = 0) \quad (4.12)$$

tal que T_v é a Temperatura do fluido refrigerante, T é a temperatura da mistura reacional, $(\Delta \bar{H}_1)$ é a entalpia da reação 1, $\hat{C}_{P,M}$ é o calor específico da mistura à pressão constante, ρ_M é a massa específica da mistura, k_H é o coeficiente de condutividade axial térmica e $\text{Pe}_{M_{\text{cat}}}$ é o número de Peclet térmico baseado no diâmetro da partícula do catalisador. O resultado encontrado na Equação 4.11 foi: $0,29 < 11,05$, portanto o critério de YOUNG E FINLAYSON (1973) foi satisfeito e a dispersão axial de calor deve ser considerada.

A partir dos valores encontrados critérios de YOUNG E FINLAYSON (1973), comprovam-se que os efeitos axiais difusivos de massa e calor são expressivos e, portanto, devem estar presentes na modelagem do processo, exatamente a decisão deliberada.

Por fim, é apresentado o critério de MEARS (1971) para verificação quanto à condutividade térmica radial, de forma que:

$$\frac{|\Delta \bar{H}_1| (-r_1) R_p^2}{T_v k_H} < 0,4 \frac{R T_v}{E a_1} \quad (z = 0) \quad (4.13)$$

tal que $E a_1$ é a energia de ativação da reação 1. O resultado encontrado na Equação 4.13 foi: $0,017 < 0,002$, portanto o critério de MEARS (1971) não foi satisfeito e a condutividade radial de calor pode ser desprezada, logo não há necessidade de um modelo bidimensional.

Capítulo V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma modelagem cinética e fluidodinâmica de um reator catalítico de leito fixo foi desenvolvida para o processo de desidratação do etanol a eteno, mediante um modelo dinâmico pseudo-homogêneo unidimensional. Foram considerados efeitos de dispersão axial de massa e calor, além da reversibilidade das reações químicas.

O processo de adimensionamento mostrou-se robusto e adequado para o problema numérico gerado, pois as variáveis de estado adimensionais ficaram na mesma ordem de grandeza, facilitando a resolução do sistema de equações algébrico-diferencial.

A discretização da variável axial por aproximações de quarta ordem centradas apresentou erro máximo de $\frac{3}{640} \eta^4 \frac{d^5 \psi(\chi_k)}{d\chi^5}$ e foram utilizados 100 pontos para atingir a convergência de malha necessária. O pacote de integração SUNDIALS foi apropriado e hábil com resultados efetivos e eficazes, em que para o tempo adimensional avaliado de $5\tau_R$ (19,49 s), levou cerca de 8 segundos, em uma máquina com um processador Intel Core i7-4770 3,4 GHz, memória RAM 8 GB e SO W8 64 bits.

Na etapa de estimação de parâmetros o coeficiente de determinação (R^2) obtido no processo foi de 0,999998, utilizando o método de *Levenberg-Marquardt* com um nível de confiabilidade de 95% e verificou-se que os parâmetros apresentaram baixa correlação entre si.

A dinâmica para as variáveis de estado é extremamente rápida, porém o reagente não é consumido por completo. Um pico de temperatura nos instantes iniciais é observado, caracterizando uma rápida resposta inversa.

As condições operacionais da simulação contribuem para a seletividade do eteno, por meio de temperatura elevada, baixa concentração de etanol e pressão total ordinária, características que favorece a reação direta principal, endotérmica e de primeira ordem. As reações em que o etanol é convertido em outros subprodutos, R_2 e R_3 , apresentam considerável reversibilidade. Já a massa específica da mistura reduz 43%, enquanto a velocidade axial aumenta 76%, resultados que indicam que essas variáveis não devem ser consideradas constantes.

O modelo proposto exibiu igual ou superior correlação aos dados experimentais do que o modelo exposto no trabalho KAGYRMANOVA *et al.* (2011). Possivelmente o modelo proposto apresentou melhores resultados devido às diferentes hipóteses simplificadoras consideradas. Critérios para discriminação de modelos corroboram com essas justificativas.

Conseqüentemente, o modelo pode ser usado para descrever e otimizar operações em escala comercial.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Para trabalhos posteriores, sugere-se considerar um número maior de reações paralelas da desidratação do bioetanol, além de conceber mecanismos para explicar como ocorre a desidratação do bioetanol em nível molecular, com objetivo de se obter melhores modelos cinéticos heterogêneos.

Comtemplar a desativação catalítica, principalmente por formação de coque, e os efeitos que esse fenômeno provoca no rendimento do processo, nos perfis de concentração e temperatura nos reatores.

Estudar diferentes configurações e condições de operação do processo buscando a otimização do processo de produção de eteno e outros produtos de interesse.

Por fim, recomenda-se a aplicação do modelo proposto para simular e otimizar plantas em escala comercial, fazendo comparativos dos resultados alcançados com os dados industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AQUINO, A. D., “Desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno em alumina”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia de Campinas, Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.
- ARGOLO, F.; ALVES, A. P. A.; BRITO, M. M.; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C. Reações do bioetanol sobre catalisadores $\text{CuFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ preparados pelo método de combustão. In: 15º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE/5º CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 2009, Armação dos Búzios. *Anais...* Armação dos Búzios: SBCat, 2009, p. 1 – 6.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM D 6866–11: Standard test methods for determining the biobased content of solid, liquid, and gaseous samples using radiocarbon analysis. Philadelphia, p. 13, 2011.
- ÁVILA NETO, C. N., “Análise termodinâmica das reformas do metano (oxidativa e autotérmica), do etanol e do nafta”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- BI, J.; GUO, X.; LIU, M.; WANG, X. “High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts”. *Catalysis Today*, v. 149, p. 143 – 147, 2010.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E. e LIGHTFOOT, E. N., *Fenômenos de Transporte*. 2 ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2004.
- BISCAIA JR., E. C., “Análise das Características Operacionais de Reatores Multitubulares Catalíticos de Leito Fixo”. Tese de Doutorado em Engenharia Química, UFRJ, Brasil, 1980.

- BISCHOFF, K. B. "A note on boundary conditions for flow reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 16, p. 131-133, 1961.
- BREY, W. S.; KRIEGER, K. A. "The surface area and catalytic activity of aluminum oxide". *Journal of Chemical American Society*, v. 71, p. 3637 – 3641, 1949.
- BROWN, P. N., HINDMARSH, A. C.; PETZOLD, L. R. "Using Krylov Methods in the Solution of Large-Scale Differential-Algebraic Systems." *SIAM Journal Science Computer*. v. 15, p. 1467–1488, 1994.
- BROWN, P. N., HINDMARSH, A. C.; PETZOLD, L. R. "Consistent Initial Condition Calculation for Differential-Algebraic Systems." *SIAM Journal Science Computer*. v. 19, p. 1495–1512, 1998.
- BUTKOVSKAYA, N.I.; ZHAO, Y.; SETSER, D.W., "Decomposition of Chemically Activated Ethanol". *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98 (42), p. 10779-10786, 1994.
- BUTT, J. B.; BLISS, H. e WALKER, C. A. "Rates of reaction in a recycling system – Dehydration of ethanol and diethyl ether over alumina". *AIChE J.*, v.8, p. 42-47, 1962.
- CARMO, R. W; BELLOLI, R; MORSCHBACKER, A. "Polietileno verde". *Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens*, v. 24, n. 1, 2012.
- CHAPMAN, S.; COWLING, T. G. *The mathematical theory of non-uniform gases*. Nova York: Cambridge University Press, 1961.
- CHEN, G., LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q. "Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/γ – Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors". *Catalysis Today*, v. 125, p. 111-119, March 2007.
- CHIANG, H.; BHAN, A. "Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites". *Journal of Catalysis*, v. 271, p. 251 – 261, 2010.
- CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo: USP: Moderna, 1981.

- COBO, A. J. G., “Desidratação catalítica do etanol a éter etílico em alumina”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia de Campinas, Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1985.
- DAHL, I. M.; WENDELBO, R.; ANDERSEN, A.; AKPORIAYE, D.; MOSTAD, H.; FUGLERUD, T. “The effect of crystallite size on the activity and selectivity of the reaction of ethanol and 2-propanol over SAPO-34”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 159 – 171, 1999.
- DANCKWERTS, P. V. “Continuous flow systems. Distribution of residence times”. *Chemical Engineering Science*, v.1, p. 1-13, 1953.
- DOHEIM, M. M.; HANAFY, S. A.; EL-SHOBAKY, G. A. “Catalytic conversion of ethanol and isopropanol over the Mn_2O_3/Al_2O_3 system doped with Na_2O ”. *Materials Letters*, v. 55, p. 304 – 311, 2002.
- FARINELLI, B.; CARTER, C. A.; LIN, C.-Y. C.; SUMNER, D. A. “Import demand for Brazilian ethanol: a cross-country analysis”. *Journal of Cleaner Production*, v. 17, p. S9 – S17, 2009.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA F. C. “Potentiality and opportunity in the chemistry of sucrose and other sugars”. *Química Nova*, v. 32, n.3, 2009.
- FEYO DE AZEVEDO, S., ROMERO-OGAWA, M. A. e WARDLE, A. P. “Modeling of tubular fixed bed catalytic reactors: A brief review”. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 68(A6), 483–502, 1990.
- FOGLER, H.S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3 ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002
- FORNBERG, B. “Calculation of weights in finite difference formulas”. *Society for Industrial Applied Mathematical*, v.40, n. 3, p. 685-691, 1998
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2th ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.

- GEAR, C. W. “The simultaneous numerical solution of differential–algebraic equations”. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, pp. 89–95, 1971.
- GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; NASTARI, P. M.; LUCON, O. “Ethanol learning curve – the Brazilian experience”. *Biomass and Bioenergy*, v. 26, p. 301 – 304, 2004.
- HILL, C. G. Jr., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- HINDMARSH, A; TAYLOR, A. “User Documentation for IDA: A Differential-Algebraic Equation Solver for Sequential and Parallel Computers”. Lawrence Livermore National Laboratory report, UCRL-MA-136910, December 1999.
- HUSSEIN, G. A. M.; SHEPPARD, N.; ZAKI, M. I.; FAHIM, R. B. “Infrared spectroscopic studies of the reactions of alcohols over group IVB metal oxide catalysts. Part 3. – Ethanol over TiO₂, ZrO₂ and HfO₂, and general conclusions from parts 1 to 3”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 87, p. 2661 – 2668, 1991.
- HU, Y. C. “Unconventional olefin processes”. *Hydrocarbon Processing*, v. 62, p. 113 – 116, 1983.
- INABA, M.; MURATA, K.; SAITO, M.; TAKAHARA. “Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts”. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 88, p. 135 – 142, 2006.
- JEWUR, S. S. “Conversão catalítica do etanol”. *Química Nova*, v. 7, p. 67 – 78, 1984.
- KAGYRMANOVA, A. P.; ZOLOTARSKII I.A.; SMIRNOV E.I.; VERNIKOVSKAYA N.V.; “Optimum dimensions of shaped steam reforming catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, v. 134, p. 228–234, 2007.
- KAGYRMANOVA, A.P; CHUMACHENKO, V.A, KOROTKIKH, V.N; KASHKIN, V.N; NOSKOV, A.S. “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation”. *Chemical Engineering Journal*, v. 176–177, p. 188–194, 2011.

- KONDO, J. N.; ITO, K.; YODA, E.; WAKABAYASHI, F.; DOMEN, K. “An ethoxy intermediate in ethanol dehydration on Brønsted acid sites in zeolite”. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 10969 – 10972, 2005.
- KUNII, D.; SMITH, J. M., “Heat Transfer Characteristics of Porous Rocks”. *American Institute of Chemical Engineers*, v. 6, n. 1, p. 71-78, 1960.
- LAGMUIR, I. “The velocity of reactions in gases moving through heated vessels and the effect of convection and diffusion”. *Journal America Chemical Society*, v. 30, p. 1742-1754, 1908.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. 3a ed., Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2000.
- LIMA, A. M. “Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio”, Dissertação de mestrado, Uberlândia, 2010.
- LIMA, A. M., SILVA, L. C.; ASSIS, A. J. “Otimização da produção de hidrogênio pela reforma do metano em reatores com membrana”. *Horizonte Científico*, v. 1, n. 8, 2008.
- LI, J.; KAZAKOV, A.; DRYER, F.L., “Experimental and Numerical Studies of Ethanol Decomposition Reactions”. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 108(38): p. 7671-7680, 2004.
- LIMA, S. H.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J.; DE CARVALHO, J. M.; SILVA, A. J. N. Síntese, caracterização e aplicação catalítica das zeólitas HZSM-5 e HZSM-12 na desidratação de etanol. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 2005, Salvador. *Trabalhos Técnicos...* Salvador: IBP, 2005.
- MACEDO, I. C. “The current situation and prospects for ethanol”. *Estudos Avançados*, v. 21, p. 157 – 165, 2007.

- MACIEL FILHO, R. e DOMINGUES, A. “A multitubular reactor for obtention of acetaldehyde by oxidation of ethyl alcohol”. *Chemical Engineering Science*, v. 47(9-11), 2571–2576, 1992.
- MADEIRA, F. F.; GNEP, N. S.; MAGNOUX, P.; MAURY, S.; CADRAN, N. “Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity”. *Applied Catalysis A: General*, v. 367, p. 39 – 46, 2009.
- MATACHOWSKI, L; ZIMOWSKA, M; D. MUCHA, MACHEJ, T. “Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over Ag- β zeolite salt in nitrogen and air atmospheres”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 123-124, p. 448–456, 2012.
- MEARS, D. E., “Tests for Transport Limitation in Experimental Catalytic Reactors”. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.10, n.4, p.541-547, 1971.
- MORSCHBACKER, A. Bio-ethanol based ethylene. *Pol. Rev.*, v. 49, n. 2, p. 79-84, 2009.
- MOSTAFA, M. R.; YOUSSEF, A. M.; HASSAN, S. M. “Conversion of ethanol and isopropanol on alumina, titania and alumina-titania catalysts”. *Materials Letters*, v. 12, p. 207 – 213, 1991.
- NAKAJIMA, T.; NAMETA, H.; MISHIMA, S.; MATSUZAKI, I.; TANABE, K. “A highly active and highly selective oxide catalyst for the conversion of ethanol to acetone in the presence of water vapor”. *Journal of Materials Chemistry*, v. 4, p. 853 – 858, 1994.
- PARK, J.; ZHU, R.S.; LIN, M.C., “Thermal decomposition of ethanol. I. Ab Initio molecular orbital/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus prediction of rate constant and product branching ratios”. *The Journal of Chemical Physics*, v. 117(7), p. 3224-3231, 2002.
- PETZOLD, L. R., 1982. *A Description of DASSL: A Differential/Algebraic System Solver*. Sandia National Laboratories, Livermore CA.

- PETZOLD, L. R., 1989, *DASSL code, version 1989*, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, PO Box 808, Livermore, CA 94559.
- PHILLIPS, C. B.; DATTA, R. “Production of ethylene from hydrous ethanol on H-ZSM-5 under mild conditions”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p.4466 – 4475, 1997.
- PINTO, J.C.; LAGE, P.L.C., *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. Rio de Janeiro. E-papers, 2001.
- PORTUGAL JUNIOR, U. L. “Contribuição ao estudo cinético da desidratação catalítica do etanol sobre alumina comercial”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1989.
- RAMESH, K; WHITE, T. BORGNA, A. “Ethanol dehydration activity on hydrothermally stable LaP_xO_y catalysts synthesized using CTAB template”. *Journal of Porous Materials*, v. 19, p. 423-431, 2012.
- REID R., J. PRAUZNITS Y B. POLING; “The properties of gases and Liquids”, 4th. Ed. Mc Graw Hill, New York (1987).
- ROCA, F. F.; DE MOURGUES, L.; TRAMBOUZE, Y. “Catalytic dehydration of ethanol over silica-alumina”. *Journal of Catalysis*, v. 14, p. 107 – 113, 1969.
- SANDLER, S.I., *Chemical And Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1989.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J.C., *Análise de Dados Experimentais I - Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. E-Papers, Rio de Janeiro, 2007.
- SECCHI, A.R., 1992-2013. *DASSLC User's Manual version 3.8*. GIMSCOP, Porto Alegre, Brasil.

- SHENG, Q; LING, K; LIB, Z; LIB; ZHAO, L. “Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene”. *Fuel Processing Technology*, v. 110, p. 73-78, 2013.
- SILVA, A. L.; MALFATTI, C. F.; MÜLLER, I. L. “Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition”. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 4321-4330, 2009.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.
- SOUSA, Z. S. B.; ZOTIN, F. M. Z.; SILVA, V. T.; HENRIQUES, C. A. Conversão de etanol em olefinas leves catalisada por peneiras moleculares de poros médios e pequenos. In: 22º CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 2010, Concón. *Anais...* Concón: FISOCat e SOCHIQUI, p. 1 – 9, 2010.
- STANKIEWICZ, A. “Advances in modeling and design of multitubular fixed-bed reactors. Part i: Description of interaction between reactants and coolant”. *Chem. Eng. Technol.*, (12), 113–130, 1989a.
- TAKAHARA, I.; SAITO, M.; INABA, M.; MURATA, K. Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. *Catalysis Letters*, v. 105, p. 249 – 252, 2005.
- VARISLI, D.; DOGU, T.; DOGU, G. “Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts”. *Chemical Engineering Science*, v 62, p. 5349-5352, 2007.
- VARISLI, D. *Kinetic studies for dimethyl ether and diethyl ether production*. 2007. 206p. Tese de Doutorado. Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara.
- VILLADSEN, J; MICHELSEN, M.L. *Solution of differential equation models by polynomial approximation*, Prentice Hall, 1978.

- WANG, W.; WANG, Y. “Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol”. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 5035-5044, 2008.
- WEISZ, P. B.; PRATER, C. D., “Interpretation of Measurement in Experimental Catalysis”. *Advances in Catalysis*, v.6, 143, 1954.
- WHITMORE, F. C. “The common basis of intramolecular rearrangements”. *Journal of American Chemical Society*, v. 54, p. 3274 – 3283, 1932.
- WILKE, C. R. “A Viscosity Equation for Gas Mixtures”. *Journal Chemical Physical*, v. 18, p. 517-519, 1950.
- WINTER, O.; ENG, M. “Make ethylene from ethanol”. *Petrochemical Developments*, v. 55, p. 125 – 133, 1976.
- YAMABE, T.; KOIZUMI, M.; YAMASHITA, K.; TACHIBANA, A., “Reaction ergodography for unimolecular decomposition of ethanol”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 106(8), p. 2255-2260, 1984.
- YOUNG, L. C.; FINLAYSON, B. A., “Axial Dispersion in Non-Isothermal Packed Bed Chemical Reactor”. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v.12, p.412, 1973.
- ZAKI, T. “Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 606 – 613, 2005.
- ZHANG, D; WANG, R; YANG, X. “Effect of P Content on the Catalytic Performance of P-modified HZSM-5 Catalysts in Dehydration of Ethanol to Ethylene”. *Catalysis Letters*, v. 124, p. 384-391, 2008.
- ZHANG, X.; WANG, R.; YANG, X.; ZHANG, F. “Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 116, p. 210 – 215, 2008b.

APÊNDICE A - FENOMENOLOGIA FLUIDODINÂMICA

Os fenômenos que ocorrem em um reator químico podem ser divididos em reação, transferência de massa, calor e quantidade de movimento. Portanto, a modelagem e o projeto de reatores estão baseados nas equações que descrevem estes fenômenos: as equações das taxas de reação, da continuidade (balanços de massa), do balanço de energia e de quantidade de movimento e suas respectivas relações constitutivas. A forma e a complexidade destas equações dependem das considerações impostas sobre o modelo.

Para estudar, projetar e analisar o desempenho de um reator catalítico de leito fixo, bem como otimizar sua operação, é fundamental dispor de um modelo matemático suficientemente representativo do processo. Este constitui importante ferramenta, pois facilita o entendimento sobre o comportamento do sistema e possibilita a simulação do desempenho em diferentes condições operacionais de maneira mais rápida, barata e segura do que se fossem feitos testes em planta industrial. Para modelar o comportamento hidrodinâmico de sistemas reais, podem-se utilizar combinações e/ou modificações de reatores ideais. A tarefa de modelagem nesse caso consiste em combinar de forma apropriada a desejada simplicidade matemática com necessário realismo físico.

FOGLER (2002) sugere as seguintes orientações gerais para que se desenvolvam modelos cinéticos e hidrodinâmicos de reatores não ideais:

- O modelo precisa ser matematicamente tratável. As equações utilizadas para descrever o reator químico devem ser resolvidas de forma eficiente sem dispêndio computacional excessivo;
- O modelo precisa descrever realisticamente as características do reator não ideal;

- O modelo não deve depender de muitos parâmetros ajustáveis, já que o número excessivo de parâmetros pode transformar o processo de modelagem em um mero exercício de ajuste de curva.

O modelo para um reator catalítico de leito fixo pode ser heterogêneo, que inclui as equações dos balanços de massa e energia para ambas as fases (sólida e fluida), ou pseudo-homogêneo, em que são consideradas que a temperatura e as concentrações dos reagentes são idênticas em ambas as fases.

Embora o modelo heterogêneo seja mais completo, em muitos casos um modelo pseudo-homogêneo representa adequadamente o comportamento de um determinado reator, envolvendo menor número de parâmetros e menor tempo computacional.

Em um sistema de reação heterogêneo, em que um fluido reage na superfície de um catalisador sólido, existem sete etapas que podem determinar a velocidade da reação:

- transporte dos reagentes até a superfície do sólido;
- difusão dos reagentes no interior dos poros do catalisador;
- adsorção dos reagentes nos sítios ativos;
- reação entre as espécies envolvidas;
- dessorção dos produtos;
- difusão dos produtos para a superfície da partícula;
- transporte dos produtos da superfície das partículas até o seio do fluido.

A velocidade da reação será determinada pela etapa mais lenta dentre as citadas ou por uma combinação de duas ou mais etapas cujas velocidades estejam na mesma ordem de grandeza. Quando as etapas de transporte de massa interno e externo à partícula contribuem significativamente para a velocidade total do processo, faz-se necessária uma modelagem heterogênea.

A.1 BALANÇO GLOBAL DE MASSA

A equação da continuidade é desenvolvida efetuando-se um balanço de massa sobre um elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$, como o presente na Figura A.1, fixo no espaço, através do qual um fluido está escoando:

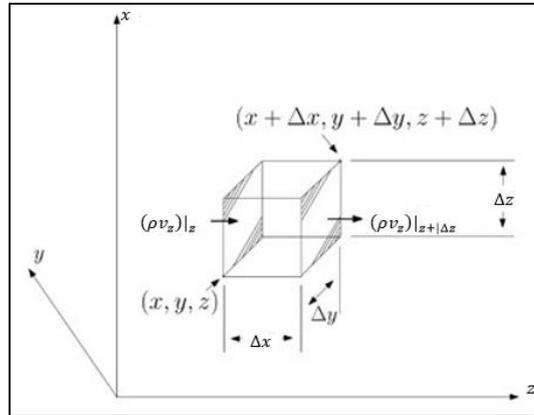


Figura A.1 - Elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$.

As setas indicam o fluxo de massa para dentro e para fora do volume nas duas faces sombreadas, localizadas em z e em $z + \Delta z$. A taxa de entrada de massa no elemento de volume através da área sombreada em z é $(\rho_g v_z)|_z \Delta x \Delta y$ e a taxa de saída de massa através da área sombreada em $z + \Delta z$ é $(\rho_M v_z)|_{z+\Delta z} \Delta x \Delta y$.

O acúmulo de massa no interior do elemento de volume é dado por: $\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho_g}{\partial t}$.

O balanço massa fica então:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de} \\ \text{massa} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{entrada de} \\ \text{massa} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{saída de} \\ \text{massa} \end{array} \right\} \quad (\text{A. 1})$$

Escrevendo expressões similares para os dois outros pares de face e transformando essa afirmação física em linguagem matemática:

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho_M}{\partial t} = & \Delta y \Delta z [(\rho_M v_x)|_x - (\rho_M v_x)|_{x+\Delta x}] + \Delta x \Delta z [(\rho_M v_y)|_y - (\rho_M v_y)|_{y+\Delta y}] \\ & + \Delta x \Delta y [(\rho_M v_z)|_z - (\rho_M v_z)|_{z+\Delta z}] \end{aligned} \quad (\text{A. 2})$$

em que ρ_M é a massa específica do fluido em escoamento, espécie pura ou mistura, ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e $v_{x,y,z}$ é a velocidade média ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) deste fluido nas direções x, y e z.

Dividindo a Equação A.2 por $\Delta x \Delta y \Delta z$ e tomando o limite quando Δx , Δy e Δz tendem a zero, obtém-se a Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \left(\frac{\partial(\rho_M v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_M v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho_M v_z)}{\partial z} \right) = 0 \quad (\text{A. 3})$$

Essa equação descreve a taxa de variação temporal da massa específica do fluido em posição fixa no espaço (BIRD *et al.* 2004). A mesma equação em notação vetorial torna-se:

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \nabla(\rho_M \vec{v}) = 0 \quad (\text{A. 4})$$

O vetor $\rho_M \vec{v}$ é o fluxo de massa, e seu divergente é a taxa líquida de saída de massa por unidade de volume. Dois casos especiais e muito importantes, baseados em hipóteses, da Equação da Continuidade são:

I – Massa específica constante (fluido incompressível), em que a Equação A.4 assume a forma:

$$\nabla(\vec{v}) = 0 \quad (\text{A. 5})$$

II – Fluxo de massa unidirecional, por exemplo, em z, em que a Equação A.4 assume a forma:

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_M v)}{\partial z} = 0 \quad (\text{A. 6})$$

A última hipótese simplificadora é comumente aplicada para reatores tubulares quando o fluido é compressível.

A.2 BALANÇO POR COMPONENTE DE MASSA

Diferentes da massa global, os componentes químicos não são conservados. Se ocorrerem reações químicas em um sistema, a quantidade de um componente individual aumentará se ele for produto de reações ou diminuirá se ele for reagente.

Partindo do balanço de massa em termos molares para a espécie “*i*” na reação “*j*” no volume de controle (VC), tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de} \\ \text{mols no VC} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Fluxo} \\ \text{molar} \\ \text{líquido no VC} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{geração ou} \\ \text{consumo} \\ \text{de mols no VC} \end{array} \right\} \quad (\text{A. 7})$$

A dedução é feita para um reator tubular no elemento entre $z = a$ até $z = b$ e posteriormente é feita a integração de cada elemento de volume. Uma ilustração do volume de controle está presente na Figura A.2.

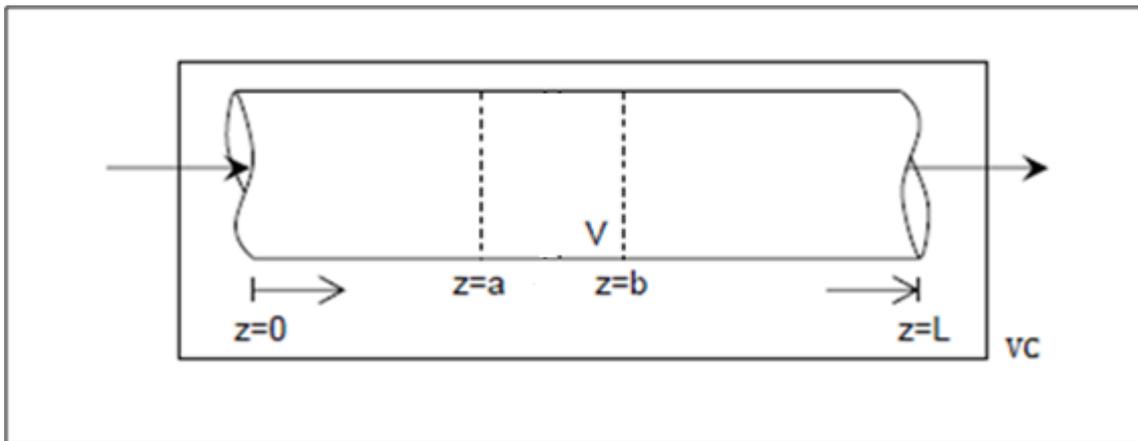


Figura A.2 - Esquema de um reator tubular.

A taxa de acúmulo de mols no volume de controle pode ser expressa por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de} \\ \text{mols no VC} \end{array} \right\} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_i dV \quad (\text{A. 8})$$

tal que C_i é a concentração molar ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) da espécie “*i*” e V é o volume (m^3) útil no vaso de processo

Admitindo-se a hipótese que a área da seção transversal do reator tubular A_T (m^2), é constante, a Equação A.8, torna-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de} \\ \text{mols no VC} \end{array} \right\} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_i dV = A_T \frac{\partial}{\partial t} \int_a^b C_i dz \quad (\text{A. 9})$$

Os fluxos de massa (\vec{N}) são considerados exclusivamente pelos fenômenos convectivos e difusivos e são dados por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fluxo molar} \\ \text{entrando no VC} \\ \text{(z = a)} \end{array} \right\} = \vec{N}|_{z=a} = A_T \vec{v} C_i|_{z=a} + A_T \vec{J}_i|_{z=a} \quad (\text{A. 10})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fluxo molar} \\ \text{saindo no VC} \\ \text{(z = b)} \end{array} \right\} = \vec{N}|_{z=b} = A_T \vec{v} C_i|_{z=b} + A_T \vec{J}_i|_{z=b} \quad (\text{A. 11})$$

em que \vec{J}_i é o fluxo difusivo molar ($\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) da espécie “i”.

A partir das Equações A.10 e A.11 obtém-se o fluxo molar líquido dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fluxo molar} \\ \text{líquido no} \\ \text{VC} \end{array} \right\} = \vec{N}|_{z=a} - \vec{N}|_{z=b} = -A_T \int_a^b (\nabla(\vec{v} C_i) + \nabla \cdot \vec{J}_i) dz \quad (\text{A. 12})$$

A taxa de consumo ou geração é dada em termos da taxa de reação química para a espécie “i”:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{geração/consumo} \\ \text{de mols no VC} \end{array} \right\} = A_T \int_a^b \sum_{j=1}^N v_{i,j} R_j dz \quad (\text{A. 13})$$

de forma que $v_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie “i” na reação química “j”, N é o número total de reações e R_j é a taxa cinética química ($\text{mol. m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) para a reação química “j”.

Substituindo as Equações A.9, A.12 e A.13 na Equação A.7, tem-se:

$$A_T \frac{\partial}{\partial t} \int_a^b C_i dz = -A_T \int_a^b (\nabla(\vec{v}C_i) + \nabla \cdot \vec{J}_i) dz + A_T \int_a^b \sum_{j=1}^N v_{i,j} R_j dz \quad (\text{A. 14})$$

Por uso da hipótese de que os limites de integrações (a, b) são independentes do tempo, a seguinte expressão pode ser obtida:

$$A_T \int_a^b \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(\vec{v}C_i) + \nabla \cdot \vec{J}_i - \sum_{j=1}^N v_{i,j} R_j \right) dz = 0 \quad (\text{A. 15})$$

Para uma área de seção transversal não nula a Equação A.15 assume como única solução a consequência que o integrando é nulo. Portanto o balanço de massa para a espécie i é expresso por:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(\vec{v}C_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + \sum_{j=1}^N v_{i,j} R_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A. 16})$$

Deve-se notar que a Equação A.16 é bastante generalizada e que a hipótese mais relevantes é:

- ✓ Área da seção transversal do reator (A_T) é constante;

Para um número de espécies envolvidas iguais a n , quando as n Equações A.16 são somadas membro a membro, o resultado é:

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} + \nabla(\vec{v}C_M) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N v_{i,j} R_j \quad (\text{A. 17})$$

que é a forma da equação da continuidade para uma mistura com reação química em termos molares, sendo C_M a concentração molar da mistura ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) do fluido em escoamento.

Nessa última expressão, é possível notar que o termo da reação química não desaparece devido ao fato de que, em uma reação química, o número de mols não é necessariamente conservado.

Multiplicando a Equação A.16 pela massa molar da espécie “i” (M_i) e somando membro a membro as n equações, o resultado obtido é:

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \nabla(\rho_M \vec{v}) = 0 \quad (\text{A. 18})$$

que é a equação da continuidade para uma mistura com reação química em termos mássicos. Essa equação é idêntica à equação da continuidade para um fluido puro, como visto anteriormente e apresentada na Equação A.4.

Os termos dos fluxos por convecção e difusão na Equação A.16 para que sejam explorados precisam que um sistema de coordenadas seja especificado e que algumas hipóteses sejam consideradas.

Para o fluxo líquido por convecção dois sistemas de coordenadas são usualmente utilizados, sendo o segundo mais usual em reatores tubulares:

- Em Coordenadas Cartesianas:

$$\nabla(\vec{v}C_i) = \frac{\partial(v_x C_i)}{\partial x} + \frac{\partial(v_y C_i)}{\partial y} + \frac{\partial(v_z C_i)}{\partial z} \quad (\text{A. 19})$$

- Em Coordenadas Cilíndricas:

$$\nabla(\vec{v}C_i) = \frac{1}{r} \frac{\partial(rv_r C_i)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(v_\phi C_i)}{\partial \phi} + \frac{\partial(v_z C_i)}{\partial z} \quad (\text{A. 20})$$

O termo relacionado com o fluxo líquido por difusão pode ser expresso por uma relação tipo 1ª lei de Fick, dada por:

$$\vec{j}_i = -\vec{D}_M \nabla C_i \quad (\text{A. 21})$$

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = \nabla \cdot (-\vec{D}_M \nabla C_i) \quad (\text{A. 22})$$

tal que \vec{D}_M é o coeficiente efetivo de difusão mássica ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) em todas as direções. O sinal negativo indica que o fluxo mássico está em sentido oposto ao gradiente da concentração molar.

Para o fluxo líquido por difusão (Equação A.22) dois sistemas de coordenadas são usualmente utilizados, sendo o segundo mais usual em reatores tubulares:

- Em Coordenadas Cartesianas:

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = \left(\frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} \right) \left[-\vec{D}_M \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial C_i}{\partial y} + \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \right] \quad (\text{A. 23})$$

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = - \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{M,x} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{M,y} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{M,z} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \right] \quad (\text{A. 24})$$

- Em Coordenadas Cilíndricas:

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r)}{\partial r} \hat{i} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} \right) \left[-\vec{D}_M \left(\frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \phi} + \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \right] \quad (\text{A. 25})$$

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{M,r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(D_{M,\phi} \frac{\partial C_i}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{M,z} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \right] \quad (\text{A. 26})$$

Para um coeficiente efetivo de difusão mássica com propriedades isotrópicas e constantes, os fluxos líquidos por difusão tornam-se os laplacianos da concentração molar da espécie “*i*”:

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = -D_M \nabla^2 C_i \quad (\text{A. 27})$$

- Em Coordenadas Cartesianas:

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = -D_M \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) \quad (\text{A. 28})$$

- Em Coordenadas Cilíndricas:

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = -D_M \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial C_i}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right] \quad (\text{A. 29})$$

A rigor, o coeficiente efetivo de difusão mássica é uma função da temperatura, pressão, composição química da mistura e propriedades físicas do meio, porém a hipótese que assume que esse é constante, é bastante usual. Quando isso não for possível, o valor para esse coeficiente pode ser obtido por meio de experimento, correlações teóricas ou correlações semi-empíricas, como, por exemplo, a Equação de Stefan-Maxwell, bastante empregada no cálculo do coeficiente de difusão de uma mistura gasosa.

Por meio da substituição da Equação A.22 na Equação A.16, obtém-se a equação do balanço de massa em base molar para espécie “*i*” na forma mais citada na literatura especializada (BIRD, 2004), dada por:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(\bar{v}C_i) = \nabla \cdot (\bar{D}_M \nabla C_i) + \sum_{j=1}^N v_{i,j} R_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A. 30})$$

A última hipótese considerada foi a de que o fluxo líquido por difusão mássica é dado por uma relação do tipo 1ª lei de Fick.

Para obter o balanço de massa da espécie “i” no formato do modelo mais aplicado na literatura da Engenharia das Reações Químicas, são necessárias algumas hipóteses simplificadoras a partir da Equação A.30, tais como:

- ✓ Não há variação significativa das variáveis e dos parâmetros nas direções radial e angular, logo variação espacial unidimensional na direção axial (z);
- ✓ Massa específica constante (fluido incompressível) e, conseqüentemente, velocidade constante;
- ✓ $\frac{\partial \rho_M}{\partial t} = 0 \Rightarrow \nabla(\bar{v}) = 0$;
- ✓ Coeficiente efetivo de difusão mássica com propriedades isotrópicas e constantes:
- ✓ $\frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} = -D_M \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}$;

Desta forma é obtido o modelo clássico do reator tubular com dispersão axial transiente:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_M \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \sum_{j=1}^N v_{i,j} R_j \quad (\text{A. 31})$$

A.3 BALANÇO DE ENERGIA

A equação de balanço é obtida aplicando-se a lei de conservação de energia a um pequeno elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$. A lei de conservação de energia é uma extensão da primeira lei da termodinâmica clássica, que diz respeito à diferença de energia de dois estados de equilíbrio de um sistema fechado devida à adição de calor (Q) e trabalho (W) feito sobre um sistema, matematicamente dada por:

$$(\Delta\rho_M\hat{U} + \frac{1}{2}\rho_M\vec{v}^2 + \rho_M\hat{\Phi}) = Q + W \quad (\text{A. 32})$$

Tanto a energia cinética ($\frac{1}{2}\rho_M\vec{v}^2$), a energia potencial ($\rho_M\hat{\Phi}$) quanto à energia interna ($\Delta\rho_M\hat{U}$) pode entrar e sair do sistema por condução de calor. A condução de calor é um processo fundamentalmente molecular. Trabalho pode ser feito no fluido em escoamento pelas tensões, e este é, também um processo molecular. Este termo inclui o trabalho feito pelas forças de pressão e pelas forças viscosas.

O parágrafo precedente pode ser resumido escrevendo a conservação de energia em palavras como segue:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{de energia interna,} \\ \text{cinética e potencial} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de líquida} \\ \text{de energia interna,} \\ \text{cinética e potencial por} \\ \text{transporte convectivo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de líquida} \\ \text{de calor por} \\ \text{transporte molecular} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de trabalho} \\ \text{feito no sistema por} \\ \text{mecanismo molecular} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{produção/consumo} \\ \text{por fontes de energia} \end{array} \right\} \quad (\text{A. 33})$$

A energia cinética é a energia associada ao movimento observável do fluido, já a energia interna é a energia associada ao movimento das moléculas constituintes do fluido, calculadas em um referencial que se move a velocidade \vec{v} , somadas as energias associadas ao movimento de vibração e rotação das moléculas e também as energias de interação entre todas as moléculas.

Supõe-se que a energia interna U para um fluido em escoamento seja uma função da temperatura e da massa específica de forma igual ao um fluido em equilíbrio, analogamente a mesma suposição feita para a pressão termodinâmica para um fluido em escoamento.

A Equação A.33 pode ser escrita em termos matemáticos como:

$$\begin{aligned}
\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho_M v^2 + \rho_M \hat{\Phi} + \rho_M \hat{U} \right) \\
= \Delta y \Delta z (e_x|_x - e_x|_{x+\Delta x}) + \Delta x \Delta z (e_y|_y - e_y|_{y+\Delta y}) \\
+ \Delta y \Delta z (e_z|_z - e_z|_{z+\Delta z}) + \Delta x \Delta y \Delta z (Q_{F,x} + Q_{F,y} + Q_{F,z}) \quad (A.34)
\end{aligned}$$

Na expressão anterior \hat{U} é a energia interna por unidade de massa ($J \cdot kg^{-1}$), conhecida como energia interna específica. O produto $\rho_M \hat{U}$ é a energia interna por unidade de volume ($J \cdot m^{-3}$). O termo $\frac{1}{2} \rho_M v^2$ é a energia cinética por unidade de volume ($J \cdot m^{-3}$). O termo $\rho_M \hat{\Phi}$ é a energia potencial por unidade de volume ($J \cdot m^{-3}$). O termo \bar{Q}_F refere-se à taxa de energia proveniente de fontes de produção ou consumo por unidade de volume ($J \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$). Os termos de fonte energia (\bar{Q}_F) podem ser de origem química, elétrica, nuclear, difusivo, troca térmica e etc.

O vetor \vec{e} inclui o transporte convectivo de energia interna, cinética e potencial, além da condução de calor e trabalho associado aos processos moleculares.

Quando $\Delta x \Delta y$ e Δz tendem a zero obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho_M v^2 + \rho_M \hat{\Phi} + \rho_M \hat{U} \right) = - \left(\frac{\partial e_x}{\partial x} + \frac{\partial e_y}{\partial y} + \frac{\partial e_z}{\partial z} \right) + (Q_{F,x} + Q_{F,y} + Q_{F,z}) \quad (A.35)$$

Essa equação em notação vetorial torna-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho_M \vec{v}^2 + \rho_M \hat{\Phi} + \rho_M \hat{U} \right) = -(\nabla \cdot \vec{e}) + \bar{Q}_F \quad (A.36)$$

Em que a expressão para o vetor \vec{e} dada por:

$$\vec{e} = \underbrace{\left(\frac{1}{2} \rho_M v^2 + \rho_M \hat{\Phi} + \rho_M \hat{U} \right) \vec{v}}_{\text{Fluxo vetorial convectivo de energia}} + \underbrace{[\bar{\boldsymbol{\pi}} \cdot \vec{v}]}_{\text{Fluxo vetorial de trabalho molecular}} + \underbrace{\bar{\mathbf{q}}}_{\text{Fluxo vetorial molecular de calor}} \quad (A.37)$$

sendo $\bar{\boldsymbol{\pi}}$ o tensor de tensão molecular ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$).

O fluxo vetorial de trabalho molecular pode ser expresso por:

$$[\vec{\pi} \cdot \vec{v}] = \underbrace{P \cdot \vec{v}}_{\substack{\text{Fluxo vetorial feito} \\ \text{sobre o fluido pelas} \\ \text{forças de pressão}}} + \underbrace{[\vec{\tau} \cdot \vec{v}]}_{\substack{\text{Fluxo vetorial feito} \\ \text{sobre o fluido pelas} \\ \text{forças de viscosas}}} \quad (\text{A. 38})$$

tal que P é a pressão do sistema (Pa) e $\vec{\tau}$ é o tensor de tensão viscosa ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$).

Substituindo do se a Equação A.38 na Equação A.37, tem-se:

$$\vec{e} = \left(\frac{1}{2} \rho_M v^2 + \rho_M \hat{\Phi} + \rho_M \hat{U} \right) \vec{v} + P \cdot \vec{v} + [\vec{\tau} \cdot \vec{v}] + \vec{q} \quad (\text{A. 39})$$

Com a substituição da Equação A.39 na Equação A.36, obtém-se a Equação da Energia por unidade de volume:

$$\begin{aligned} & \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho_M v^2 + \rho_M \hat{\Phi} + \rho_M \hat{U} \right)}_{\text{taxa de acúmulo da energia}} \\ &= - \underbrace{\left(\nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho_M v^2 + \rho_M \hat{\Phi} + \rho_M \hat{U} \right) \vec{v} \right)}_{\substack{\text{taxa de energia por} \\ \text{transporte convectivo}}} - \underbrace{\left(\nabla \cdot (P \cdot \vec{v}) \right)}_{\substack{\text{taxa de trabalho feita} \\ \text{sobre o fluido pelas} \\ \text{forças de pressão}}} \\ &- \underbrace{\left(\nabla \cdot [\vec{\tau} \cdot \vec{v}] \right)}_{\substack{\text{taxa de trabalho feita} \\ \text{sobre o fluido pelas} \\ \text{forças de viscosas}}} - \underbrace{\left(\nabla \cdot \vec{q} \right)}_{\substack{\text{taxa de energia por} \\ \text{condução de calor}}} + \underbrace{\vec{Q}_F}_{\substack{\text{taxa de energia} \\ \text{pelas fontes}}} \quad (\text{A. 40}) \end{aligned}$$

A partir da Equação da Energia podemos chegar à equação de balanço para energia interna (conhecida também como Equação da Energia Térmica), subtraindo da Equação A.40 a Equação da Energia Mecânica (que não será deduzida aqui). O balanço da energia mecânica por unidade de volume é dado por:

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho_M v^2 + \rho_M \hat{\Phi} \right)}_{\text{taxa de acúmulo da energia cinética e potencial}} \\
&= - \underbrace{\left(\nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho_M v^2 + \rho_M \hat{\Phi} \right) \vec{v} \right)}_{\text{taxa de energia por transporte convectivo}} - \underbrace{(\nabla \cdot P \cdot \vec{v})}_{\text{taxa de trabalho feita sobre o fluido pelas forças de pressão}} \\
&- \underbrace{P (-\nabla \cdot \vec{v})}_{\text{Taxa de conversão reversível de energia mecânica em energia térmica}} - \underbrace{(\nabla \cdot [\vec{\tau} \cdot \vec{v}])}_{\text{taxa de trabalho feita sobre o fluido pelas forças de viscosas}} \\
&- \underbrace{(-\vec{\tau} : \nabla \cdot \vec{v})}_{\text{Taxa de conversão irreversível de energia mecânica em energia térmica}} \tag{A.41}
\end{aligned}$$

A subtração da Equação A.40 pela Equação A.41 resulta na Equação da Energia Térmica em termos da energia interna:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_M \hat{U}) + \nabla \cdot (\rho_M \vec{v} \hat{U}) = -P(\nabla \cdot \vec{v}) - (\nabla \cdot \vec{q}) - (\vec{\tau} : \nabla \cdot \vec{v}) + \vec{Q}_F \tag{A.42}$$

Os termos $P(\nabla \cdot \vec{v})$ e $(\vec{\tau} : \nabla \cdot \vec{v})$ aparecem em ambas as equações, mas com sinais opostos. Portanto, esses termos descrevem a conversão de energia mecânica em energia térmica.

O termo $P(\nabla \cdot \vec{v})$ pode ser positivo ou negativo dependendo se o fluido está em processo de expansão ou compressão, sendo assim um modo reversível de interação. Por outro lado, para fluidos newtonianos, a quantidade $\{-(\vec{\tau} : \nabla \cdot \vec{v})\}$ é sempre positiva e portanto representa uma degradação irreversível de energia mecânica em energia térmica. Para fluido viscoelástico, a quantidade $\{-(\vec{\tau} : \nabla \cdot \vec{v})\}$ não tem que ser necessariamente positiva, uma vez que parte da energia pode ser armazenada como energia elástica.

De forma a escrever a Equação A.42 de forma mais útil e compacta alguns “algebrismos” são necessários, a notar:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}(\rho_M \hat{U}) + \nabla \cdot (\rho_M \vec{v} \hat{U}) &= \rho_M \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} + \hat{U} \frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \hat{U} [\nabla \cdot (\rho_M \vec{v})] + \rho_M \vec{v} (\nabla \cdot \hat{U}) \\
&= \rho_M \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} + \rho_M \vec{v} (\nabla \cdot \hat{U}) + \hat{U} \underbrace{\left[\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_M \vec{v}) \right]}_{=0} = \rho_M \left[\frac{\partial \hat{U}}{\partial t} + \vec{v} (\nabla \cdot \hat{U}) \right]
\end{aligned}$$

Equação da Continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_M \hat{U}) + \nabla \cdot (\rho_M \vec{v} \hat{U}) = \rho_M \frac{D\hat{U}}{Dt} \quad (\text{A. 43})$$

tal que operador derivada substantiva representa: $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla$. Substituindo-se Equação A.43 na Equação A.42, obtém-se:

$$\rho_M \frac{D\hat{U}}{Dt} + P(\nabla \cdot \vec{v}) = -(\nabla \cdot \vec{q}) - (\vec{\tau} : \nabla \cdot \vec{v}) + \vec{Q}_F \quad (\text{A. 44})$$

É conveniente obter a Equação da Energia Térmica em termos da entalpia (H). Uma estratégia para isso ocorre com o uso de dois recursos. Primeiramente a manipulação da equação da continuidade dada pela Equação A.18:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_M \vec{v}) = 0 &\Rightarrow \frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \vec{v} \nabla \rho_M + \rho_M \nabla \cdot \vec{v} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \vec{v} \nabla \rho_M = -(\rho_M \nabla \cdot \vec{v}) \Rightarrow \\
\frac{D\rho_M}{Dt} &= -(\rho_M \nabla \cdot \vec{v}) \quad (\text{A. 45})
\end{aligned}$$

Posteriormente faz-se o uso da transformada de *Legendre* da energia interna em termos da entropia (S), da pressão (P) e do número de mol (N), obtendo assim a definição de entalpia:

$$\hat{U} = \hat{H} - P\hat{V}_M \Rightarrow \hat{U} = \hat{H} - \frac{P}{\rho_M} \quad (\text{A. 46})$$

em que \hat{H} é a entalpia específica do sistema ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$) e \hat{V}_M é o volume específico do fluido em escoamento ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$).

Por meio da substituição da Equação A.46 no lado esquerdo da Equação A.44, tem-se:

$$\begin{aligned}
\rho_M \frac{D\hat{U}}{Dt} + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) &= \rho_M \frac{D}{Dt} \left(\hat{H} - \frac{P}{\rho_M} \right) + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) = \rho_M \left[\frac{D\hat{H}}{Dt} - \frac{D}{Dt} \left(\frac{P}{\rho_M} \right) \right] + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) \\
&= \rho_M \left[\frac{D\hat{H}}{Dt} - \frac{1}{\rho_M^2} \left(\rho_M \frac{DP}{Dt} - P \frac{D\rho_M}{Dt} \right) \right] + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) \Rightarrow \\
\rho_M \frac{D\hat{U}}{Dt} + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) &= \rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} - \frac{DP}{Dt} + \frac{P}{\rho_M} \frac{D\rho_M}{Dt} + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) \tag{A.47}
\end{aligned}$$

Aplicando a substituição da Equação A.45 na Equação A.47, chega-se ao resultado:

$$\begin{aligned}
\rho_M \frac{D\hat{U}}{Dt} + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) &= \rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} - \frac{DP}{Dt} + \frac{P}{\rho_M} \frac{D\rho_M}{Dt} + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) \\
&= \rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} - \frac{DP}{Dt} - \frac{P}{\rho_M} (\rho_M \mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) \Rightarrow \\
\rho_M \frac{D\hat{U}}{Dt} + P(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) &= \rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} - \frac{DP}{Dt} \tag{A.48}
\end{aligned}$$

Por fim, fazendo a substituição da Equação A.48 na Equação A.44, obtém-se o Balanço de Energia Térmica em termo entálpico:

$$\rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} - \frac{DP}{Dt} = -(\mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{q}}) - (\vec{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{v}}) + \vec{\mathbf{Q}}_F \tag{A.49}$$

A Equação A.49 ainda não se apresenta em uma forma efetivamente usual, pois ainda possui variáveis dependentes diretamente imensuráveis, portanto é necessário obter o balanço de energia em termos da temperatura T (K).

É importante salientar que a partir de agora a hipótese que o fluido em estudo é um fluido newtoniano será considerada e, em consequência, a entalpia do fluido é uma função apenas da pressão e temperatura.

Para o cálculo da temperatura em termos de variáveis mensuráveis, empregam-se as fórmulas tradicionais da termodinâmica do equilíbrio, por meio da definição do diferencial total de \hat{H} , como segue:

$$\rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} = \rho_M \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P \frac{DT}{Dt} + \rho_M \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \right)_T \frac{DP}{Dt} \quad (\text{A. 50})$$

Fazendo uso da definição de capacidade calorífica específica à pressão constante e uma das equações de *Maxwell*, apresentadas na forma de:

$$\hat{C}_P = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P \quad (\text{A. 51})$$

$$\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \right)_T = \hat{V}_M + T \left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \right)_T = \hat{V}_M - T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T} \right)_P \quad (\text{A. 52})$$

sendo \hat{C}_P a capacidade calorífica específica à pressão constante ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Feita a substituição das Equações A.52 e A.53 na Equação A.50, tem-se:

$$\rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} = \rho_M \hat{C}_P \frac{DT}{Dt} + \rho_M \left[\hat{V}_M - T \left(\frac{\partial \hat{V}_M}{\partial T} \right)_P \right] \frac{DP}{Dt} \quad (\text{A. 53. A})$$

$$\rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} = \rho_M \hat{C}_P \frac{DT}{Dt} + \rho_M \left\{ \frac{1}{\rho_M} - T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\rho_M} \right) \right]_P \right\} \frac{DP}{Dt} \quad (\text{A. 53. B})$$

$$\rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} = \rho_M \hat{C}_P \frac{DT}{Dt} + \left[1 + \frac{T}{\rho_M} \left(\frac{\partial \rho_M}{\partial T} \right)_P \right] \frac{DP}{Dt} \quad (\text{A. 53. C})$$

$$\rho_M \frac{D\hat{H}}{Dt} = \rho_M \hat{C}_P \frac{DT}{Dt} + \left\{ 1 + \left[\frac{\partial (\ln \rho)}{\partial (\ln T)} \right]_P \right\} \frac{DP}{Dt} \quad (\text{A. 53. D})$$

Todas as quatro equações são equivalentes. Ao substituir a Equação A.53.C na Equação A.49, o resultado é a equação de balanço de energia para a temperatura:

$$\rho_M \hat{C}_P \frac{DT}{Dt} = -(\mathbf{V} \cdot \bar{\mathbf{q}}) - (\bar{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{V} \cdot \bar{\mathbf{v}}) + \bar{\mathbf{Q}}_F - \frac{T}{\rho_M} \left(\frac{\partial \rho_M}{\partial T} \right)_P \frac{DP}{Dt} \quad (\text{A. 54. A})$$

$$\rho_M \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_M \bar{\mathbf{v}} \hat{C}_P (\mathbf{V} \cdot \mathbf{T}) = -(\mathbf{V} \cdot \bar{\mathbf{q}}) - (\bar{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{V} \cdot \bar{\mathbf{v}}) + \bar{\mathbf{Q}}_F - \frac{T}{\rho_M} \left(\frac{\partial \rho_M}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial t} + \bar{\mathbf{v}}(\mathbf{V} \cdot \mathbf{P}) \right) \quad (\text{A. 54. B})$$

A Equação A.54 é a mais importante das equações para o balanço de energia deduzida até o momento, tanto por se apresentar de forma útil, ou seja, em termos de

variáveis mensuráveis (pressão e temperatura), quanto devido a sua generalidade, pois a única hipótese utilizada, relativamente forte, é que o fluido necessariamente deve ser newtoniano.

Para o uso específico na Engenharia das Reações Químicas os termos da taxa por condução de calor ($\nabla \cdot \vec{q}$), da taxa de dissipação de energia por efeitos viscosos ($\vec{\tau} : \nabla \cdot \vec{v}$) e o termo de fontes de energia (\vec{Q}_F) necessitam de expressões conhecidas.

A seguir são apresentadas as hipóteses adotadas para alguns dos termos da Equação A.54:

I. Lei de Fourier para a taxa por condução de calor:

$$\vec{q} = -\vec{\kappa}_H \nabla T \quad (\text{A. 55})$$

tal que $\vec{\kappa}_H$ é o coeficiente de condutividade térmica ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

II. A taxa dissipação de energia por efeitos viscosos é dada pela lei de Newton:

$$(\vec{\tau} : \nabla \cdot \vec{v}) = -(\mu_M \Phi_v + \kappa \Psi_v) \quad (\text{A. 56})$$

tal que μ_M é a viscosidade dinâmica da mistura em escoamento ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), κ é a viscosidade dilatacional ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), Φ_v e Ψ_v são funções de dissipação viscosa (s^{-2}).

III. O termo \vec{Q}_F diz respeito a diversas fontes de energia como: elétrica, radioativa, nuclear, calor por difusão mássica, troca térmica com o ambiente e etc. Para a Engenharia das Reações Química Clássica as fontes mais usuais são:

✓ Calor de formação pela reação química, que pode ser representado por:

$$Q_R = - \sum_{j=1}^N v_{i,j} (\Delta \bar{H}_F)_{i,j} R_j = \sum_{j=1}^N (-\Delta \bar{H}_j) R_j \quad (\text{A. 57})$$

sendo $v_{i,j}$ o coeficiente estequiométrico da espécie “i” na reação química “j”, $(\Delta \bar{H}_F)_{i,j}$ é o calor de formação molar ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) da espécie “i” na reação química “j”, R_j é a taxa cinética ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) da reação química “j”, e $(-\Delta \bar{H}_j)$ é o calor de formação molar ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) gerado ou consumido na reação química “j” (com o sinal oposto).

✓ Troca de calor com as vizinhanças (em um reator cilíndrico):

$$Q_T = \frac{4U_T}{D} (T_v - T) \quad (\text{A. 58})$$

em que U_T é o coeficiente global de troca térmica ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$), A_S é a área lateral de troca térmica (m^2), L é o comprimento total do reator (m), R é o raio máximo do reator, T_V é a temperatura da vizinhança (Obs.: As hipóteses seguintes foram utilizadas: a curvatura da parede é negligenciável e suas quinas podem ser ignoradas, a condutividade térmica da parede é extremamente elevada e a capacidade calorífica da parede é desprezível).

- ✓ Calor gerado pela difusão mássica das espécies (assume-se que o fluxo mássico de difusão é dado por uma relação do tipo 1ª lei de Fick):

$$Q_D = \sum_{i=1}^n [\Delta \bar{H}_i \nabla \cdot (\bar{\mathbf{D}}_M \nabla C_i)] \quad (A.59)$$

tal que $\Delta \bar{H}_i$ é a entalpia molar da espécie “i”.

Ao fazer a substituição das Equações A.55 a A.59 na Equação A.54 obtemos o balanço de energia mais usual na Engenharia das Reações Químicas:

$$\begin{aligned} \rho_M \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_M \bar{\mathbf{v}} \hat{C}_P (\nabla \cdot \mathbf{T}) &= (\nabla \cdot \bar{\kappa}_H \nabla \cdot \mathbf{T}) + (\mu_g \Phi_v + \kappa \Psi_v) + \sum_{i=1}^n [\Delta \bar{H}_i \nabla \cdot (\bar{\mathbf{D}}_M \nabla C_i)] + \frac{U_T}{R/2} (T_V - T) \\ &+ \sum_{j=1}^N (-\Delta \bar{H}_j) R_j - \frac{T}{\rho_M} \left(\frac{\partial \rho_M}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial t} + \bar{\mathbf{v}} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) \right) \end{aligned} \quad (A.60)$$

A partir da Equação A.60 diversas simplificações podem ser feitas com base em hipóteses teóricas ou análise experimental.

Em seguida é apresentado diversas hipóteses simplificadoras, as quais geram inúmeras versões especiais restritas para o balanço de energia:

- Para a dissipação de calor pelas forças viscosas desprezíveis, o termo $(\mu_M \Phi_v + \kappa \Psi_v) = 0$. Essa parcela do balanço de energia só apresenta significância quando o escoamento possui grande gradiente de velocidade.
- Para uma geração ínfima de calor pela difusão mássica, o termo $\sum_{i=1}^n [\Delta \bar{H}_i \nabla \cdot (\bar{\mathbf{D}}_M \nabla C_i)] = 0$. Esse efeito só é considerável quando os fenômenos térmicos devido à difusão molecular forem apreciáveis.
- Para um gás ideal, o termo $\frac{T}{\rho_M} \left(\frac{\partial \rho_M}{\partial T} \right)_P = -1$. Em baixas pressões e altíssimas temperaturas esse pressuposto é bastante aceitável (Obs.: Essa hipótese só é verdadeira quando se assume que a variação da massa molar da mistura

reacional é insignificante). Caso a variação da massa molar da mistura reacional seja significativa, $\frac{T}{\rho_M} \left(\frac{\partial \rho_M}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{M_M} \left(\frac{\partial M_M}{\partial T} \right)_P - 1$, em que M_M é massa molar ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) da mistura.

- Para fluidos com massa específica constante, o termo $\left(\frac{\partial \rho_M}{\partial T} \right)_P = 0$. Isso é possível quando o fluido é incompressível, geralmente líquido, ou em gases em que a pressão e temperatura possuem modesta variação.
- Para fluido escoando em um sistema a pressão constante $\left(\frac{\partial P}{\partial t} + \vec{v} \cdot (\nabla \cdot P) \right) = 0$. É uma presunção admitida quando não há fenômenos de expansão, contração, ou perda de carga estimável.
- Se o processo for adiabático, o termo $\frac{U_T}{R/2} (T_v - T) = 0$. Isso significa que não há uma quantidade troca térmica com as vizinhanças relevante.
- Se o coeficiente de condutividade térmica tem propriedades isotrópicas e é constante, o termo $\nabla \cdot \vec{\kappa}_H \nabla T = k_H \nabla^2 T$.
- Por último, para o caso de um reator tubular, onde as variações radiais e angulares são desprezíveis, o termo $\nabla = \frac{\partial}{\partial z}$ e o termo $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Sendo assim, apenas as variações axiais são meritórias.

Se todas essas hipóteses anteriores forem utilizadas na Equação A.60, o resultado obtido é o modelo do balanço de energia para o reator tubular com dispersão axial operando no modo adiabático de forma transiente, como segue:

$$\rho_M \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_M v \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial z} = k_H \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \sum_{j=1}^N (-\Delta \bar{H}_j) R_j \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A. 61})$$

Sendo um balanço de energia para um reator é necessário obter também os modelos cinéticos que descrevem como as taxas químicas dependem da concentração das espécies, da pressão e temperatura.

A.4 BALANÇO DE QUANTIDADE DE MOVIMENTO

Para obter a equação do movimento efetuamos um balanço de momento sobre o elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$, fixo no espaço, através do qual um fluido está escoando, na seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de} \\ \text{momento} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{entrada de} \\ \text{momento} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{saída de} \\ \text{momento} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa externa} \\ \text{sobre o} \\ \text{fluido} \end{array} \right\} \quad (\text{A. 62})$$

Primeiro consideremos as taxas de momento de direção z para dentro e fora de um elemento de volume. O momento entra e sai de $\Delta x \Delta y \Delta z$ por dois mecanismos: transporte molecular e transporte convectivo. A dedução para a equação do movimento será feita para a componente z de cada termo da Equação A.62, as componentes x e y podem ser tratadas analogamente.

A taxa com que a componente de momento de direção z entra através da face z por todos os mecanismo – convectivo e molecular – é $\Phi_{zz}|_z \Delta x \Delta y$ e a taxa com que ela sai pela face $z + \Delta z$ é $\Phi_{zz}|_{z+\Delta z} \Delta x \Delta y$. As taxas com que o momento de direção z entra e sai nas faces x e $x + \Delta x$ são, respectivamente, $\Phi_{xz}|_x \Delta y \Delta z$ e $\Phi_{xz}|_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z$. Similarmente, as taxas com momento de direção z entram e saem através das faces y e $y + \Delta y$ são, respectivamente, $\Phi_{yz}|_y \Delta x \Delta z$ e $\Phi_{yz}|_{y+\Delta y} \Delta x \Delta z$. Quando essas contribuições são somadas obtemos a taxa líquida de adição de momentos de direção z através de todos os três pares de faces, dada por:

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y (\Phi_{zz}|_z - \Phi_{zz}|_{z+\Delta z}) + \Delta y \Delta z (\Phi_{xz}|_x - \Phi_{xz}|_{x+\Delta x}) \\ + \Delta x \Delta z (\Phi_{yz}|_y - \Phi_{yz}|_{y+\Delta y}) \end{aligned} \quad (\text{A. 63})$$

tal que $\bar{\Phi}$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) é o tensor fluxo combinado de momento.

A notação usada aqui representa, por exemplo, que Φ_{xz} é o fluxo combinado de momento de direção z através de uma superfície perpendicular à direção x , por mecanismo molecular e convectivo.

A força externa, geralmente a força gravitacional, que age sobre o fluido no elemento de volume, tem sua componente z dada por:

$$\rho_M \mathbf{g}_z \Delta x \Delta y \Delta z \quad (\text{A. 64})$$

As Equações A.63 e A.64 correspondem às componentes na direção z dos três termos no lado direito da Equação A.62. A soma desses termos deve então ser igualados à taxa de acúmulo de momento de direção z no interior do elemento de volume: $\Delta x \Delta y \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial t}$. Quando isso é feito, tem-se o balanço da componente de momento de direção z. Quando essa equação é dividida por $\Delta x \Delta y \Delta z$ e toma-se o limite quando Δx , Δy e Δz tendem a zero, a seguinte equação resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_M v_z) = - \left(\frac{\partial}{\partial x} \Phi_{xz} + \frac{\partial}{\partial y} \Phi_{yz} + \frac{\partial}{\partial z} \Phi_{zz} \right) + \rho_M g_z \quad (\text{A. 65})$$

Equações similares são desenvolvidas para as componentes x e y do balanço de momento:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_M v_x) = - \left(\frac{\partial}{\partial x} \Phi_{xx} + \frac{\partial}{\partial y} \Phi_{yx} + \frac{\partial}{\partial z} \Phi_{zx} \right) + \rho_M g_x \quad (\text{A. 66})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_M v_y) = - \left(\frac{\partial}{\partial x} \Phi_{xy} + \frac{\partial}{\partial y} \Phi_{yy} + \frac{\partial}{\partial z} \Phi_{zy} \right) + \rho_M g_y \quad (\text{A. 67})$$

Usando a notação vetorial – tensorial, essas três equações podem ser escritas como segue:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_M v_i = - [\nabla \cdot \Phi]_i + \rho_M g_i \quad (\text{A. 68})$$

isto é, fazendo i , sucessivamente igual a x, y e z, as Equações A.65, A.66 e A.67 são reproduzidas. As grandezas ρv_i são as componentes do vetor $\rho_M \vec{v}$, que é o momento por unidade de volume em um ponto no fluido. Similarmente as grandezas $\rho_M g_i$ são as componentes do vetor $\rho_M \vec{g}$, que a força externa por unidade de volume. O termo $-[\nabla \cdot \Phi]_i$ é o i -ésimo componente do vetor $-\nabla \cdot \Phi$.

Quando o i -ésimo componente da Equação A.68 é multiplicado pelo vetor unitário da direção i e os três componentes são somados vetorialmente, obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_M \vec{v} = -[\nabla \cdot \vec{\Phi}] + \rho_M \vec{g} \quad (\text{A. 69})$$

que é a forma clássica diferencial da lei da conservação de momento. Ela é a versão da Equação A.62 através do uso dos símbolos matemáticos.

O tensor fluxo combinado de momento $\vec{\Phi}$, é a soma do tensor fluxo convectivo de momento e do tensor fluxo molecular de momento, da forma que:

$$\vec{\Phi} = \underbrace{\rho_M \vec{v}\vec{v}}_{\text{tensor fluxo convectivo de momento}} + \underbrace{\vec{\pi}}_{\text{tensor fluxo molecular de momento}} \quad (\text{A. 70})$$

O tensor fluxo molecular de momento, $\vec{\pi}$, é definido como a soma do tensor fluxo viscoso de momento e da força de pressão, dada por:

$$\vec{\pi} = \underbrace{P\vec{\delta}}_{\text{tensor fluxo de força de pressão}} + \underbrace{\vec{\tau}}_{\text{tensor fluxo viscoso de momento}} \quad (\text{A. 71})$$

tal que $\vec{\delta}$ é o tensor unitário.

Quando a Equação A.71 é substituída na Equação A.70 e essa na Equação 69, obtém-se a equação do movimento, ou seja, o Balanço da Quantidade de Movimento por unidade de volume:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \rho_M \vec{v}}_{\text{taxa de acúmulo do momento}} = \underbrace{-[\nabla \cdot \rho_M \vec{v}\vec{v}]}_{\text{taxa de momento por convecção}} \underbrace{-\nabla P - [\nabla \cdot \vec{\tau}]}_{\text{taxa de momento por transporte molecular}} + \underbrace{\rho_M \vec{g}}_{\text{força externa sobre o fluido}} \quad (\text{A. 72})$$

Nesta Equação ∇P é um vetor chamado gradiente de P, sendo P um escalar. O símbolo $[\nabla \cdot \vec{\tau}]$ é um vetor chamado divergente de $\vec{\tau}$ e $[\nabla \cdot \rho_M \vec{v}\vec{v}]$ é um vetor chamado divergente de $\rho_M \vec{v}\vec{v}$, que é um produto diádico.

Essa equação é equivalente à segunda lei de Newton do movimento aplicada a uma pequena porção de fluido que se move localmente com velocidade \vec{v} do fluido.

A Equação A.72 pode ser escrita em termos da derivada temporal substantiva, de forma que:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \rho_M \vec{v} + [\nabla \cdot \rho_M \vec{v} \vec{v}] &= \rho_M \frac{\partial}{\partial t} \vec{v} + \vec{v} \frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \vec{v} \nabla \cdot \rho_M \vec{v} + \rho_M [\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}] \\ &= -[\nabla \cdot \vec{\tau}] - \nabla P + \rho_M \vec{g}\end{aligned}$$

$$\rho_M \frac{D\vec{v}}{Dt} + \vec{v} \left(\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_M \vec{v} \right) = -[\nabla \cdot \vec{\tau}] - \nabla P + \rho_M \vec{g} \quad (\text{A. 73})$$

Substituindo-se a Equação A.18 (Equação da Continuidade) na Equação A.73, tem-se:

$$\rho_M \frac{D\vec{v}}{Dt} = -[\nabla \cdot \vec{\tau}] - \nabla P + \rho_M \vec{g} \quad (\text{A. 74. A})$$

$$\rho_M \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho_M [\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}] = -[\nabla \cdot \vec{\tau}] - \nabla P + \rho_M \vec{g} \quad (\text{A. 74. B})$$

São apresentadas a seguir cinco simplificações mais comumente utilizadas para o Balanço da Quantidade de Movimento.

i. Para ρ_M e μ_M constantes, é feita a inserção da expressão para fluidos newtonianos para $\vec{\tau}$, escrita na forma:

$$\vec{\tau} = -\mu_M (\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T) + \left(\frac{2}{A} \mu_M - \kappa \right) (\nabla \cdot \vec{v}) \vec{\delta} \quad (\text{A. 75})$$

em que para o caso de ρ_M constante ($\nabla \cdot \vec{v} = 0$), tem-se:

$$\vec{\tau} = -\mu_M \nabla \vec{v} \quad (\text{A. 76})$$

Para μ_M constante a substituição da Equação A.76 na Equação A.74.B resulta em:

$$\rho_M \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho_M [\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}] = \mu_M \nabla^2 \vec{v} - \nabla P + \rho_M \vec{g} \quad (\text{A. 77})$$

A Equação A.77 é a famosa Equação de *Navier-Stokes*, desenvolvida originalmente por *Navier* com base em argumentos moleculares e por *Stokes* a partir do conceito de contínuo.

Se for feita a simplificação de escoamento unidirecional com variação apenas na direção z, a Equação de Navier-Stokes torna-se:

$$\rho_M \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_M v \frac{\partial v}{\partial z} = \mu_M \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_M g_z \quad (\text{A. 78})$$

A equação obtida anteriormente é bastante usual em problemas de processos apenas com variações axiais com ρ_M e μ_M constante.

ii. Os termos de aceleração na Equação de *Navier-Stokes* são desprezados – isto é, $\rho_M \frac{D\vec{v}}{Dt} = 0$ – obtém-se:

$$\nabla P = \mu_M \nabla^2 \vec{v} + \rho_M \vec{g} \quad (\text{A. 79})$$

que é chamada equação do escoamento de Stokes, às vezes chamada equação do escoamento lento, porque o termo $\rho_M [\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}]$, que é quadrático na velocidade, pode ser desprezado quando o escoamento é extremamente lento. A equação do escoamento de Stokes é importante na teoria da lubrificação, em estudos do movimento da partícula em suspensão e do escoamento através de meios porosos (BIRD, 2004).

iii. Quando as forças viscosas são desprezadas – isto é, $[\nabla \cdot \vec{\tau}] = 0$ – a equação do movimento torna-se:

$$\rho_M \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho_M [\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}] = -\nabla P + \rho_M \vec{g} \quad (\text{A. 80})$$

que é a equação de Euler para fluidos “invíscidos”. De fato não existem fluidos verdadeiramente invíscidos, mas existem muitos escoamentos nos quais as forças viscosas têm pouca importância, como por exemplo, alguns problemas de dinâmica de gases compressíveis.

iv. Para escoamento unidirecional com variações apenas na direção axial (z), a Equação do Balanço da Quantidade de Movimento, torna-se:

$$\rho_M \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_M v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial \tau}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_M g_z \quad (\text{A. 81})$$

Relacionando-se o termo advectivo do fluxo viscoso de momento com a definição do fator de atrito de Fanning, tem-se:

$$\frac{\partial \tau}{\partial z} = 2f \frac{\rho_M v^2}{D_c} \quad (\text{A. 82})$$

em que f é o fator de atrito de Darcy e D_c (m) é o diâmetro característico do sistema.

Substituindo-se a Equação A.82 na Equação A.83, tem-se:

$$\rho_M \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_M v \frac{\partial v}{\partial z} = -2f \frac{\rho_M v^2}{D_c} - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_M g_z \quad (\text{A. 83})$$

O uso prático da Equação A.83 depende de uma definição apropriada para o fator de atrito. Existem inúmeras correlações empíricas para descrever o fator de atrito, como por exemplo, a clássica Equação Colebrook-White:

$$f = -2 \log \left(\frac{\varepsilon_R}{3,7D_h} + \frac{2,51}{Re\sqrt{f}} \right) \quad (\text{A. 84})$$

em que ε_R rugosidade equivalente da parede do tubo (m), D_h é o diâmetro hidráulico e Re é o número de Reynolds em relação ao diâmetro hidráulico.

Porém essas definições são para tubos não preenchidos e no caso de colunas recheadas (reatores catalíticos de leito fixo empacotado) outras definições são necessárias. Para tal, a coluna recheada é visualizada como um feixe de tubos emaranhados, com seções transversais irregulares, a teoria é então desenvolvida aplicando-se os resultados obtidos para um tubo reto, ao feixe de tubos recurvados. Na discussão que se segue supõe-se que o recheio é uniforme, de modo que não ocorrem “caminhos preferenciais”, além da suposição que o diâmetro das partículas de recheio é pequeno em comparação com o diâmetro da coluna onde o recheio está contido, que o diâmetro da coluna é uniforme e que a porosidade do leito é constante.

Define-se o fator de atrito para uma coluna recheada através do método de feixes de tubo, como:

$$f = \frac{1}{4\varepsilon^2} \frac{d_p}{R_h} f_{\text{tubo}} \quad (\text{A. 85})$$

sendo ε a fração de vazio, mais frequentemente referida como porosidade, d_p é o diâmetro efetivo da partícula (m) presente do recheio e R_h é o raio hidráulico (m). O raio hidráulico pode ser expresso em termos da fração de vazios e da superfície molhada por unidade de leito, a , conforme segue:

$$\begin{aligned}
 R_h &= \left(\frac{\text{seção transversal disponível para escoamento}}{\text{perímetro molhado}} \right) \\
 &= \left(\frac{\text{volume disponível para o escoamento}}{\text{superfície molhada total}} \right) \\
 &= \left(\frac{\left(\frac{\text{volume de vazios}}{\text{volume de leito}} \right)}{\left(\frac{\text{superfície molhada total}}{\text{volume de leito}} \right)} \right) = \frac{\varepsilon}{a}
 \end{aligned} \tag{A.86}$$

A grandeza a relaciona-se à superfície específica, a_v (área total da superfície das partículas por volume das partículas) por:

$$a_v = \frac{a}{1 - \varepsilon} \tag{A.87}$$

A grandeza a_v é usada para definir o tamanho médio do diâmetro efetivo das partículas, conforme segue:

$$d_p = \frac{6}{a_v} \tag{A.88}$$

Essa definição anterior é baseada na premissa de que para uma população de esferas idênticas, d_p , é exatamente o diâmetro de uma esfera. Após a substituição das Equações A.87 e A.88 na Equação A.86, chega-se:

$$R_h = \frac{d_p \varepsilon}{6(1 - \varepsilon)} \tag{A.89}$$

Quando essa expressão é substituída na Equação A.85, obtém-se:

$$f = \frac{3}{2} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) f_{\text{tubo}} \tag{A.90}$$

Esse resultado pode ser adaptado para um escoamento laminar e turbulento, inserindo-se na Equação A.85 expressões apropriadas para f_{tubo} em cada caso.

(a) Escoamento na região laminar. Para o escoamento laminar em tubos, $f_{\text{tubo}} = 16/Re_h$, onde $Re_h = 4R_h v \rho_M / \varepsilon \mu_M$. Esse resultado é exato apenas para tubos circulares. Para em conta o fato de que o fluido escoava através de tubos não circulares e que sua trajetória é razoavelmente tortuosa, mostrou-se que a substituição de 16 por 100/3 permite que o modelo de feixe tubular descreva os dados de coluna recheada. Quando essa expressão modificada do fator de atrito em tubos é usada, a Equação A.90, torna-se:

$$f = 75 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_M}{\rho_M v d_p} \quad (\text{A. 91})$$

que é a Equação de Blake-Kozeny para o fator de atrito. Essa é equação é geralmente boa para $\rho_M v d_p / \mu_M (1 - \varepsilon) < 10$ e $\varepsilon \cong 0,5$.

(b) Escoamento da região altamente turbulenta. Um tratamento similar ao anterior pode ser feito. Partindo da expressão que define o fator de atrito para o escoamento em um tubo circular, nota-se que para o escoamento turbulento em tubos com rugosidade apreciável, o fator de atrito é uma função apenas da rugosidade, sendo independentemente do número de Reynolds. Supondo que os tubos em todas as colunas recheadas têm característica similares de rugosidade, então f_{tubo} pode ser tomado como uma constante para todos os sistemas. O valor $f_{\text{tubo}} = 7/12$ provou ser uma escolha aceitável para escoamentos altamente turbulentos. Quando essa expressão modificada do fator de atrito em tubos é usada, a Equação A.90, torna-se:

$$f = \frac{7}{8} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (\text{A. 92})$$

que é a Equação de Burke-Plummer para o fator de atrito. Essa é equação é válida para $\rho_M v d_p / \mu_M (1 - \varepsilon) > 1000$.

(c) Para uma região de transição, pode-se superpor as expressões para o fator de atrito (a) e (b) anteriores, de forma que se obtém:

$$f = 75 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_M}{\rho_M v d_p} + \frac{7(1 - \varepsilon)}{8 \varepsilon^3} \quad (\text{A. 93})$$

que é a Equação de Ergun para o fator de atrito. A equação obtida em velocidades muito pequenas é simplificada para Equação de Blake-Kozeny e para velocidades muito grandes é simplificada para Equação de Burke-Plummer. Tal superposição empírica de assíntotas frequentemente fornece resultados satisfatórios, tendo sucesso no uso em escoamento de gases através de colunas recheadas. A Equação de Ergun é apenas uma de muitas que têm propostas para descrever colunas recheadas.

Definido um fator de atrito para o escoamento em uma coluna recheada, pode substituir a Equação A.93 na Equação A.83 para a obtenção Balanço da Quantidade de Movimento para um leito fixo (considerando-se que $D_c = d_p$):

$$\rho_M \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_M v \frac{\partial v}{\partial z} = - \left[150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu_M v}{d_p^2} \right) + \frac{7(1 - \varepsilon)}{4 \varepsilon^3} \left(\frac{\rho_M v^2}{d_p} \right) \right] - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_M g_z \quad (\text{A. 94})$$

v. Os termos de aceleração na Equação A.94 são desprezados – isto é, $\rho_M \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} \right) = 0$ – além da força gravitacional sobre o fluido serem negligenciáveis – isto é, $|\rho_M g_z| \ll \left| - \frac{\partial P}{\partial z} \right|$ – a Equação A.94 torna-se:

$$- \frac{\partial P}{\partial z} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu_M v}{d_p^2} \right) + \frac{7(1 - \varepsilon)}{4 \varepsilon^3} \left(\frac{\rho_M v^2}{d_p} \right) \quad (\text{A. 95})$$

essa é a clássica Equação de Ergun para a queda de pressão ou perda de carga, bastante usual em inúmeros problemas da engenharia. Essas constantes presentes na Equação de Ergun são determinadas a partir de dados experimentais, portanto conforme dados experimentais mais precisos tornem-se disponíveis, a modelagem pode ser melhorada.

APÊNDICE B - TERMODINÂMICA DO PROCESSO

A análise de viabilidade termodinâmica das reações químicas é de fundamental importância no projeto de reatores. A termodinâmica indica as condições mais favoráveis para que determinada reação ocorra e qual será a composição do sistema no estado de equilíbrio. Apesar do conhecimento de como a temperatura influencia na produção de eteno, não há na literatura trabalhos relevantes sobre a termodinâmica das reações envolvidas na desidratação do etanol.

B.1 CAPACIDADE CALORÍFICA

A moderna visão do calor como energia em trânsito foi procedida pela ideia de que um corpo tinha uma capacidade para armazenar calor. Quanto menor a variação de temperatura em um corpo causada pela transferência de uma quantidade de calor, maior seria a sua capacidade.

Dessa forma, a capacidade calorífica C ($J \cdot K^{-1}$) pode ser definida como:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (B.1)$$

em que Q é a quantidade de calor transferido (J).

A forma mais útil para a capacidade específica é quando ela é apresentada em termos específicos ou molares, a pressão constante. Essas capacidades são definidas por:

$$\hat{C}_P = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P \quad (B.2)$$

$$\bar{C}_P = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P \quad (\text{B. 3})$$

tal que \hat{C}_P ($\text{J. kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) e \bar{C}_P ($\text{J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) são as capacidades caloríficas específica e molar a pressão constante, respectivamente, \hat{H} (J. kg^{-1}) e \bar{H} (J. mol^{-1}) são as entalpias específica e molar, respectivamente.

A relação entre as capacidades caloríficas específica e molar é dada em termo da massa molar M (kg. mol^{-1}) da espécie (ou da mistura), de forma que:

$$\bar{C}_P = \hat{C}_P M \quad (\text{B. 4})$$

A dependência da capacidade calorífica com a temperatura é normalmente fornecida por uma equação empírica. Neste trabalho a expressão utilizada será a apresentada em REID *et al.* (43), em que:

$$\bar{C}_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 \quad (\text{B. 6})$$

em que α ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), β ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$), γ ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-3}$) e δ ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$) são constantes características de uma substância particular.

Para gases a capacidade calorífica de gás ideal é usada em vez da capacidade calorífica real. A avaliação de propriedades termodinâmicas é efetuada de modo mais conveniente em duas etapas: primeiro, cálculo para um estado de gás ideal hipotético, no qual as capacidades caloríficas de gás ideal são utilizadas; segunda, correção dos valores de estado de gás ideal para os valores de gás real. Um gás real se torna ideal limite quando $P \rightarrow 0$; se ele permanece ideal quando comprimido até certa pressão, ele existiria em um estado de gás ideal hipotético. Em tais estados, os gases possuem propriedades que refletem suas estruturas moleculares assim como ocorre com os gases reais. Consequentemente, as capacidades caloríficas de gás ideal (do estado de gás ideal) – (identificado por \bar{C}_P^{gi} ou $\bar{C}_{P,i}^\circ$) – são diferentes para gases distintos; e, embora funções da temperatura, elas são independentes da pressão.

As capacidades caloríficas de gás ideal aumentam suavemente com o aumento da temperatura até um valor limite superior, que é atingido quando todas as formas

translacionais, rotacionais e vibracionais do movimento molecular estão completamente excitadas. A dependência da capacidade calorífica molar a pressão constante da espécie "i", para o gás ideal, em função temperatura é representada analiticamente por equações na forma:

$$\bar{C}_{P,i}^{gi} = \bar{C}_{P,i}^{\circ} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \delta_i T^3 \quad (\text{B. 7})$$

Os efeitos da temperatura sobre \bar{C}_P^{gi} são determinados através de experimentos, mais frequentemente a partir de dados espectroscópicos e do conhecimento da estrutura molecular através de cálculos com base em métodos da mecânica estatística. Quando dados experimentais não são disponíveis, métodos de estimação são empregados, conforme descrito por REID *et al* (43).

Embora as capacidades caloríficas de gás ideal sejam exatamente corretas para gases reais somente quando a pressão é nula, o afastamento da idealidade dos gases reais é raramente significativo a pressões moderadas e neste caso \bar{C}_P^{gi} são normalmente boas aproximações para as suas verdadeiras capacidades caloríficas. Portanto, a capacidade calorífica considerada neste trabalho para gases reais será a dada pela Equação 6, desta forma considera-se implicitamente que $\bar{C}_P = \bar{C}_P^{gi} = \bar{C}_{P,i}^{\circ}$. O sobrescrito "gi" será suprimido com o objetivo de não sobrecarregar a notação.

Misturas gasosas com composição constante se comportam exatamente como o fazem gases puros. Em uma mistura de gases ideais não há influência de uma molécula sobre a outra, e cada gás existe na mistura de forma independente dos outros (SMITH, 2007). Conseqüentemente, a capacidade calorífica de gás ideal da mistura é a soma ponderada pelas frações molares das capacidades caloríficas de cada gás da mistura, dessa forma, a capacidade calorífica molar da mistura ($\bar{C}_{P,M}^{\circ}$) no estado de gás ideal é:

$$\bar{C}_{P,M}^{\circ} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{C}_{P,i}^{\circ} \quad (\text{B. 8})$$

em que $\bar{C}_{P,i}$ é a capacidade calorífica molar da espécie "i" e Y_i é a fração molar da espécie "i". A fração molar pode ser expressa por:

$$Y_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (\text{B. 9})$$

em que C_i é a concentração de molar ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) da espécie "i". Substituindo-se a Equação B.9 na Equação B.8, tem-se:

$$\bar{C}_{P,M}^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \bar{C}_{P,i}^{\circ}}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (\text{B. 10})$$

A substituição da Equação B.7 na Equação B.10 resulta na equação para o cálculo da capacidade calorífica molar a pressão constante de uma mistura. Esta equação é notável na Engenharia das Reações Química por trazer de forma explícita a dependência da capacidade calorífica molar com a composição da mistura reacional. Esta equação tem a forma:

$$\bar{C}_{P,M}^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \alpha_i + T \sum_{i=1}^n C_i \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^n C_i \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^n C_i \delta_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (\text{B. 11})$$

Os balanços de energia para vasos de processos com reações químicas apresentam a capacidade calorífica geralmente em termos específicos, portanto é necessária a substituição da Equação B.11 na Equação B.4, obtendo:

$$\hat{C}_{P,M}^{\circ} = \frac{1}{M_M} \frac{\sum_{i=1}^n C_i \alpha_i + T \sum_{i=1}^n C_i \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^n C_i \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^n C_i \delta_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (\text{B. 12})$$

A massa molar da mistura (M_M) pode ser expressa por:

$$M_M = \sum_{i=1}^n Y_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^n C_i M_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (\text{B. 13})$$

Para obter a equação que expressa a capacidade calorífica específica usual nos balanços de energia em termos da temperatura, presentes na Engenharia das Reações Químicas, faz-se a substituição da Equação B.13 na Equação B.12, resultando em:

$$\hat{C}_{P,M}^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \alpha_i + T \sum_{i=1}^n C_i \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^n C_i \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^n C_i \delta_i}{\sum_{i=1}^n C_i M_i} \quad (\text{B. 14})$$

B.2 VARIAÇÃO DA ENTALPIA PADRÃO DE REAÇÃO

Assim como em processos físicos, as reações químicas também são acompanhadas de transferência de calor ou de variações de temperatura durante o curso da reação – em alguns casos, por ambas. Esses efeitos são manifestações das diferenças na estrutura molecular e, conseqüentemente, na energia dos produtos e dos reagentes.

A organização e apresentação de todos os efeitos térmicos possíveis para todas as reações existentes é improvável. Conseqüentemente, calcula-se os efeitos térmicos das reações conduzidas de diversas formas a partir de dados para as reações realizadas de uma forma padrão. Isso reduz os dados necessários a uma quantidade mínima.

O calor associado a uma reação química específica depende das temperaturas dos reagentes e dos produtos. Uma base consistente (padrão) para o tratamento dos efeitos térmicos em reações aparece quando os produtos da reação e os reagentes estão na mesma temperatura.

O calor de reação é definido como a variação de entalpia quando um número de mols de certos reagentes nos seus estados padrões à temperatura T reage para formar certo número de mols de produtos nos seus estados padrões à temperatura T.

Todas as condições no estado padrão para um estado padrão são fixas, com exceção da temperatura, que sempre é a temperatura do sistema. O estado padrão escolhido para os gases é hipotético, pois à pressão de 1 bar os gases reais não são ideais. Contudo, eles raramente se desviam muito da idealidade, e, em muitos casos, as entalpias para o estado real do gás a 1 bar e no estado de gás ideal apresentam pequena diferença.

O calor padrão de qualquer reação pode ser calculado, se forem conhecidos os calores de formação padrões dos compostos que participam da reação. Uma reação de formação é definida como a reação que forma um único composto a partir dos elementos que a constituem (SMITH, 2007).

Entende-se que as reações de formação produzem 1 mol do produto; conseqüentemente, o calor de formação é baseado em 1 mol do composto formado.

A reação química geral pode ser escrita na forma:

$$\sum_i v_{i,j} \xi_i = 0 \quad (\text{B.15})$$

tal que $v_{i,j}$ representa o coeficiente estequiométrico da espécie "i" na reação "j" e ξ_i representa a fórmula química da espécie "i". A conversão para o sinal de $v_{i,j}$ consideranda é a seguinte:

positivo (+) para os produtos negativo (-) para os reagentes

Os $v_{i,j}$ com seus sinais correspondentes são chamados de número estequiométrico. Essa conversão de sinal permite expressar matematicamente a definição do calor padrão pela equação simples:

$$\Delta \bar{H}_j^\circ = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \bar{H}_i^f \quad (\text{B.16})$$

em que \bar{H}_i^f é a entalpia molar ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) de formação da espécie "i" no seu estado padrão e o somatório abrange todos os produtos e reagentes. A entalpia no estado padrão de um composto químico é igual ao somatório das entalpias no estado padrão dos seus constituintes. Se estipularmos, arbitrariamente, as entalpias no estado padrão de todos os elementos iguais a zero como base para os cálculos, então a entalpia no estado padrão de cada composto será o seu calor de formação. Nesse caso, $\bar{H}_i^f = \Delta \bar{H}_i^f$, e a Equação 15, transforma-se em:

$$\Delta \bar{H}_j^\circ = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \Delta \bar{H}_i^f \quad (\text{B.17})$$

Para reações padrões, os produtos e os reagentes estão na pressão padrão igual a 1 bar. Consequentemente, as entalpias no estado padrão são funções somente da temperatura, logo:

$$d\bar{H}_i^\circ = \bar{C}_{P,i}^\circ dT \quad (\text{B.18})$$

Multiplicando $v_{i,j}$ e somando para todos os produtos e os reagentes, tem-se:

$$\sum_{i=1}^n v_{i,j} d\bar{H}_i^f = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \bar{C}_{P,i}^{\circ} dT \Rightarrow d\left(\sum_{i=1}^n v_{i,j} \bar{H}_i^f\right) = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \bar{C}_{P,i}^{\circ} dT \Rightarrow$$

$$d\Delta\bar{H}_j^{\circ} = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \bar{C}_{P,i}^{\circ} dT \quad (\text{B.19})$$

Define-se:

$$\Delta\bar{C}_{P,j}^{\circ} = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \bar{C}_{P,i}^{\circ} \quad (\text{B.20})$$

em que $\Delta\bar{C}_{P,j}^{\circ}$ é a capacidade calorífica molar da reação "j" no estado padrão.

Após a substituição da Equação B.20 na Equação B.19 e fazendo a integração da mesma, obtém-se:

$$\Delta\bar{H}_j^{\circ} = \Delta\bar{H}_{j,T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta\bar{C}_{P,j}^{\circ} dT \quad (\text{B.21})$$

em que $\Delta\bar{H}_j^{\circ}$ e $\Delta\bar{H}_{j,T_0}^{\circ}$ são os calores de reação na temperatura T e na temperatura de referência T_0 , respectivamente. Sendo a dependência com a temperatura das capacidades caloríficas de cada produto e cada reagente dada pela Equação B.7, então a substituição da Equação B.7 na Equação B.20, torna-se:

$$\Delta\bar{C}_{P,j}^{\circ} = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \alpha_i + T \sum_{i=1}^n v_{i,j} \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^n v_{i,j} \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^n v_{i,j} \delta_i \quad (\text{B.22})$$

sendo por definição:

$$\Delta\alpha_j = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \alpha_i; \quad \Delta\beta_j = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \beta_i; \quad \Delta\gamma_j = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \gamma_i; \quad \Delta\delta_j = \sum_{i=1}^n v_{i,j} \delta_i$$

Após a substituição dessas definições na Equação B.22, obtém-se:

$$\Delta\bar{C}_{P,j}^{\circ} = \Delta\alpha_j + \Delta\beta_j T + \Delta\gamma_j T^2 + \Delta\delta_j T^3 \quad (\text{B.23})$$

Finalmente, após a substituição da Equação B.22 na Equação B.21 e resolvendo a integral presente na mesma, chega-se a expressão para o calor reação, dado por:

$$\Delta \bar{H}_j^\circ = \Delta \bar{H}_{j,T_0}^\circ + \Delta \alpha_j (T - T_0) + \frac{\Delta \beta_j}{2} (T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta \gamma_j}{3} (T^3 - T_0^3) + \frac{\Delta \delta_j}{4} (T^4 - T_0^4) \quad (\text{B. 24})$$

B.3 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Dada a Primeira Lei da Termodinâmica Clássica:

$$d\bar{U} = Td\bar{S} - Pd\bar{V} + \sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dn_i \quad (\text{B. 25})$$

em que $\bar{\mu}_i$ é o potencial químico molar da espécie "i".

Aplicando a transformada de Legendre em relação a $\bar{U}(S, V, N)$ para obter um potencial termodinâmico a T, P e N, obtém-se:

$$d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT + \sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dn_i \quad (\text{B. 26})$$

No caso de variações nos números de moles n_i como resultado de várias reações químicas "j", tem-se:

$$dn_i = \nu_{i,j} d\varepsilon_c \quad (\text{B. 27})$$

em que ε_c (mol) é conhecida como coordenada de reação. Desta forma a Equação B.26, torna-se:

$$d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT + \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{\mu}_i d\varepsilon_c \quad (\text{B. 28})$$

Por \bar{G} ser uma função de estado, o lado direito dessa equação é uma expressão diferencial exata, logo:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \varepsilon_c}\right)_{T,P} = \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{\mu}_i \quad (\text{B.29})$$

Dessa forma, a grandeza $\sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{\mu}_i$ representa, a taxa de variação da energia de Gibbs molar do sistema em relação à coordenada de reação a T e P constantes.

O critério de equilíbrio em reações químicas é:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \varepsilon_c}\right)_{T,P} = 0 \quad (\text{B.30})$$

Logo:

$$\sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{\mu}_i = 0 \quad (\text{B.31})$$

Da definição de fugacidade de uma espécie em solução, em que:

$$\bar{\mu}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (\text{B.32})$$

tal que $\Gamma_i(T)$ é a constante de integração e \hat{f}_i é a fugacidade da espécie "i" em solução.

Pode se escrever uma equação para a espécie pura "i" no seu estado padrão de forma que:

$$\bar{G}_i^f = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^\circ \quad (\text{B.33})$$

tal que \bar{G}_i^f é a energia livre de Gibbs molar de formação da espécie "i" no estado padrão e f_i° é a fugacidade no estado padrão.

Combinando-se a Equação B.33 com a Equação B.32, chega-se:

$$\bar{\mu}_i = \bar{G}_i^f + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right) \quad (\text{B.34})$$

E após a substituição da Equação B.34 na Equação B.31, obtém-se:

$$\sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \left(\bar{G}_i^f + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right) \right) = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{G}_i^f + RT \sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{\nu_{i,j}} = 0 \Rightarrow$$

$$\ln \prod_{i=1}^n \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{\nu_{i,j}} = - \frac{\sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{G}_i^f}{RT} \quad (\text{B.35})$$

Por definição sabe-se que:

$$K_j = \prod_{i=1}^n \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{\nu_{i,j}} \quad (\text{B.36})$$

$$\Delta G_j^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{G}_i^f \quad (\text{B.37})$$

sendo K_j (–) chamada constante de equilíbrio da reação "j" (apesar do termo constante esta é uma função da temperatura) e ΔG_j° (J/mol) é a variação da energia de Gibbs padrão da reação "j".

Finalmente, após a substituição das Equações B.36 e B.37 na Equação B.35, chega-se:

$$\Delta G_j^\circ = -RT \ln K_j \quad (\text{B.38})$$

A expressão obtida anteriormente é extremamente importante, pois apresenta a relação entre a variação da energia de Gibbs padrão com a constante de equilíbrio.

As razões de fugacidades na equação B.36 fornece a conexão entre o estado de equilíbrio de interesse e os estados padrões das espécies individuais. Os estados padrões são arbitrários, mas devem sempre estar na temperatura de equilíbrio T. Os estados padrões selecionados não necessitam ser os mesmos para todas as espécies que participam da reação. Contudo, para uma espécie em particular, o estado padrão representado por \bar{G}_i^f deve ser o mesmo estado que para a fugacidade f_i° .

A função descrita na Equação B.37 é a diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes (ponderadas por seus coeficientes estequiométricos), quando

cada um está no seu estado padrão como uma substância pura na pressão do estado padrão, mas na temperatura do sistema. Assim, uma vez especificada a temperatura, o valor de ΔG_j° é estabelecido para uma dada reação "j", e é independente da pressão do equilíbrio e sua composição (SMITH, 2007).

A relação entre o calor de reação padrão e a variação da energia de Gibbs padrão é descrita para a espécie "i" no seu estado padrão, como:

$$\bar{H}_i^\circ = -RT^2 \frac{d\left(\frac{\bar{G}_i^\circ}{RT}\right)}{dT} \quad (\text{B. 39})$$

As derivadas totais são apropriadas por que as propriedades no estado padrão são funções apenas da temperatura. Multiplicando ambas os lados da Equação B. 39 por $v_{i,j}$ e somando sobre todas as espécies, obtém-se:

$$\sum_{i=1}^n v_{i,j} \bar{H}_i^\circ = -RT^2 \frac{d\left(\frac{\sum_{i=1}^n v_{i,j} \bar{G}_i^\circ}{RT}\right)}{dT} \quad (\text{B. 40})$$

Com base nas definições descritas nas Equações B. 16 e B. 37 a Equação B. 40, torna-se:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G_j^\circ}{RT}\right)}{dT} = -\frac{\Delta \bar{H}_j^\circ}{RT^2} \quad (\text{B. 41})$$

Substituindo-se a Equação B. 38 na Equação B. 41, obtém-se:

$$\frac{d \ln K_j}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_j^\circ}{RT^2} \quad (\text{B. 42})$$

A Equação B. 42 é conhecida como Equação de Van' Hoff.

Essa equação fornece o efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio, e assim sobre a conversão no equilíbrio. Se $\Delta \bar{H}_j^\circ$ for negativo, isto é, se a reação for exotérmica, a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura.

Inversamente uma reação endotérmica ($\Delta\bar{H}_j^\circ > 0$), onde a constante de equilíbrio diminui aumenta com a temperatura (SANDLER, 45).

A dedução do efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio está baseada na definição da energia de Gibbs escrita para uma espécie química em seu estado padrão:

$$\bar{G}_i^\circ = \bar{H}_i^\circ - T\bar{S}_i^\circ \quad (\text{B. 43})$$

Multiplicando ambas os lados da Equação B. 43 por $\nu_{i,j}$ e somando sobre todas as espécies, obtém-se:

$$\sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{G}_i^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{H}_i^\circ - T \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \bar{S}_i^\circ \quad (\text{B. 44})$$

Como um resultado da definição de uma variação de propriedades padrão de reação, essa expressão se reduz a:

$$\Delta\bar{G}_j^\circ = \Delta\bar{H}_j^\circ - T\Delta\bar{S}_j^\circ \quad (\text{B. 45})$$

O calor de reação padrão é relacionado com a temperatura por meio da Equação B. 21, dado por:

$$\Delta\bar{H}_j^\circ = \Delta\bar{H}_{j,T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta\bar{C}_{P,j}^\circ dT \quad (\text{B. 21})$$

A dependência com a temperatura da variação da entropia padrão de reação é deduzida de forma similar. A equação a seguir é escrita para a entropia no estado padrão da espécie "i", na pressão do estado padrão P° constante:

$$d\bar{S}_i^\circ = \bar{C}_{P,i}^\circ \frac{dT}{T} \quad (\text{B. 46})$$

Multiplicando ambas os lados da Equação B. 46 por $\nu_{i,j}$ e somando sobre todas as espécies e fazendo uso da definição de uma variação de propriedades padrão de reação, tem-se:

$$d\Delta\bar{S}_j = \Delta\bar{C}_{P,j} \frac{dT}{T} \quad (\text{B. 47})$$

Integrando-se a Equação B. 47:

$$\Delta\bar{S}_j = \Delta\bar{S}_{j,T_0} + \int_{T_0}^T \Delta\bar{C}_{P,j} \frac{dT}{T} \quad (\text{B. 48})$$

em que $\Delta\bar{S}_j$ e $\Delta\bar{S}_{j,T_0}$ são variações da entropia padrão da reação "j" na temperatura T e na temperatura de referência T_0 , respectivamente.

Substituindo-se as Equações B.21 e B. 48 na Equação B.45, tem-se:

$$\Delta\bar{G}_j = \Delta\bar{H}_{j,T_0} + \int_{T_0}^T \Delta\bar{C}_{P,j} dT - T\Delta\bar{S}_{j,T_0} - T \int_{T_0}^T \Delta\bar{C}_{P,j} \frac{dT}{T} \quad (\text{B. 49})$$

Da definição da Equação B.45, obtém-se:

$$\Delta\bar{S}_{j,T_0} = \frac{\Delta\bar{H}_{j,T_0} - \Delta\bar{G}_{j,T_0}}{T_0} \quad (\text{B. 50})$$

Substituindo-se a Equação B.50 na Equação B.49 obtém-se a relação funcional entre a variação da energia de Gibbs padrão com a temperatura, dada por:

$$\Delta\bar{G}_j = \Delta\bar{H}_{j,T_0} + \frac{T}{T_0} (\Delta\bar{G}_{j,T_0} - \Delta\bar{H}_{j,T_0}) + \int_{T_0}^T \Delta\bar{C}_{P,j} dT - T \int_{T_0}^T \Delta\bar{C}_{P,j} \frac{dT}{T} \quad (\text{B. 51})$$

Por fim, faz-se a substituição da Equação B.38 na Equação B.51, obtém-se a relação funcional da constante de equilíbrio com a temperatura, dada por:

$$\ln K_j = \frac{\Delta\bar{H}_{j,T_0} - \Delta\bar{G}_{j,T_0}}{RT_0} - \frac{\Delta\bar{H}_{j,T_0}}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta\bar{C}_{P,j} dT + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \Delta\bar{C}_{P,j} \frac{dT}{T} \quad (\text{B. 52})$$

Se for considerada a dependência funcional da variação da capacidade calorífica molar da reação "j" no estado padrão com a temperatura dada pela relação empírica apresentada na Equação B.23, a Equação B.52, torna-se:

$$\ln K_j = \frac{\Delta\bar{H}^\circ_{j,T_0} - \Delta\bar{G}^\circ_{j,T_0}}{RT_0} - \frac{\Delta\bar{H}^\circ_{j,T_0}}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T (\Delta\alpha_j + \Delta\beta_j T + \Delta\gamma_j T^2 + \Delta\delta_j T^3) dT$$

$$+ \frac{1}{R} \int_{T_0}^T (\Delta\alpha_j + \Delta\beta_j T + \Delta\gamma_j T^2 + \Delta\delta_j T^3) \frac{dT}{T} \quad (\text{B.53})$$

Resolvendo as integrais, tem-se:

$$\ln K_j = \frac{\Delta\bar{H}^\circ_{j,T_0} - \Delta\bar{G}^\circ_{j,T_0}}{RT_0} - \frac{\Delta\bar{H}^\circ_{j,T_0}}{RT} + \frac{\Delta\alpha_j}{RT} \left[T \left(\ln \frac{T}{T_0} - 1 \right) + T_0 \right]$$

$$+ \frac{\Delta\beta_j}{RT} \left[\frac{T^2}{2} + T_0 \left(\frac{T_0}{2} - T \right) \right] + \frac{\Delta\gamma_j}{RT} \left[\frac{T^3}{6} + T_0^2 \left(\frac{T_0}{3} - \frac{T}{2} \right) \right]$$

$$+ \frac{\Delta\delta_j}{RT} \left[\frac{T^4}{12} + T_0^3 \left(\frac{T_0}{4} - \frac{T}{3} \right) \right] \quad (\text{B.54})$$

tal que $\Delta\bar{G}^\circ_{j,T_0} = \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \Delta\bar{G}^\circ_{i,T_0}$, sendo $\Delta\bar{G}^\circ_{i,T_0}$ a variação da energia de Gibbs molar ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) de formação da espécie "i" no seu estado padrão na temperatura de referência T_0 .

Se a variação da entalpia padrão (calor) de reação é, por hipótese simplificadora, considerada constante em relação à temperatura, a Equação B.52 apresenta o seguinte resultado simples:

$$\ln K_j = \frac{\Delta\bar{H}^\circ_{j,T_0}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta\bar{G}^\circ_{j,T_0}}{RT_0} \quad (\text{B.55})$$

Para um processo isotérmico a constante de equilíbrio será de fato uma constante dada por:

$$K_{j,T_0} = \text{Exp} \left(- \frac{\Delta\bar{G}^\circ_{j,T_0}}{RT_0} \right) \quad (\text{B.56})$$

B.4 EQUAÇÃO DE ESTADO

As quantidades de calor e trabalho necessárias para realizar processos industriais são calculadas a partir do conhecimento de propriedades termodinâmicas como a energia interna e a entalpia. Para fluidos, essas propriedades são frequentemente avaliadas a partir de medidas do volume molar como uma função da temperatura e da pressão, fornecendo relações pressões/volume molar /temperatura ($P\bar{V}T$), as quais podem ser expressas matematicamente como equações de estado.

A equação com o menor grau de complexidade, a equação do gás ideal, fornece o modelo mais simples do comportamento de fluidos, porém com grandes aplicações práticas. Equações de estado também servem para a medição de fluidos e o dimensionamento de vasos e tubulações (SMITH, 2007).

Isotermas para gases e vapores, são curvas relativamente simples nas quais o volume molar diminui na medida em que a pressão aumenta. O produto $P\bar{V}$, para uma dada T, deveria ter um comportamento mais próximo do constante do que cada uma de suas parcelas, e, conseqüentemente, ser analiticamente representado mais facilmente como uma função da pressão. Isso sugere a representação de $P\bar{V}$ para uma isoterma através de série de potência em P, tal forma que:

$$P\bar{V} = a(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad (\text{B.57})$$

no qual a, B', C', etc., são constantes para uma dada temperatura e uma da espécie química. Em princípio, a Equação B.57 é uma série infinita, contudo, na prática um número finito de termos é utilizado. Na realidade, dados $P\bar{V}T$ mostram que baixas pressões o truncamento após dois termos fornece resultados satisfatórios. Os parâmetros B', C', etc., são funções da temperatura e dependem da espécie química, mas o parâmetro "a", segundo dados experimentais, é a mesma função de temperatura para todas as espécies químicas. Isso é verificado por medidas de volume como função da pressão para vários gases à temperatura constante. O valor limite de $P\bar{V}$ quando $P \rightarrow 0$ é o mesmo para todos os gases. Nesse limite (indicado por asterisco) a Equação B.57, torna-se:

$$(P\bar{V})^* = a = f(T) \quad (\text{B.58})$$

Deve se fazer uma fixação arbitrária da relação funcional $f(T)$ e uma definição específica para um único ponto na escala. O procedimento mais simples, e usual, consiste em supor $(P\bar{V})^*$ diretamente proporcional a T , tendo uma constante de proporcionalidade e estabelecer o valor de 273,16 K para a temperatura do ponto triplo da água. Desta forma, a Equação B.58, torna-se:

$$(P\bar{V})^* = a = RT \quad (\text{B. 59})$$

no qual a constante de proporcionalidade R é a constante universal dos gases. À medida que a pressão diminui, as moléculas que constituem um gás se tornam cada vez mais afastadas uma das outras, e o volume das próprias moléculas que constituem um gás se torna uma fração cada vez menor do volume total ocupado pelo gás. Além disso, as forças de atração entre as moléculas ficam progressivamente menores por causa do aumento da distância entre elas. No limite $P \rightarrow 0$, as moléculas estão separadas por uma distância infinita e o volume das moléculas torna-se desprezível em face do volume total do gás, e as forças intermoleculares se aproximam de zero. Essas condições definem um estado de gás ideal.

Uma propriedade termodinâmica auxiliar útil é definida pela equação:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (\text{B. 60})$$

tal que Z é o fator de compressibilidade. Com essa definição e com $a = RT$ a Equação B.57 se torna:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (\text{B. 61})$$

Uma expressão alternativa para Z é também normalmente utilizada:

$$Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} + \dots \quad (\text{B. 62})$$

Essas duas expressões são chamadas de expansões do tipo virial, e os parâmetros B', C', \dots , e B, C, \dots , são chamados de coeficientes do tipo virial. Para um dado gás os coeficientes do tipo virial são somente funções de temperatura. Muitas outras equações de estado foram propostas para gases, mas as equações do tipo virial são únicas que têm

uma firme base na mecânica estatística, que fornece significado físico para os coeficientes do tipo virial. Assim, na expansão em $1/\bar{V}$, o termo B/\bar{V} surge em função das interações entre pares de moléculas; o termo C/\bar{V}^2 em função das interações entre três corpos; etc. Devido as interações entre dois corpos são muitas vezes mais comuns do que as interações entre três corpo, e as interações entre três corpos são muito mais numerosas que as interações entre quatro corpos, etc., as contribuições para os termos com ordens sucessivamente superiores diminuem rapidamente. Devido os termos B/\bar{V} , C/\bar{V}^2 , etc., de a expansão virial aparecerem em função das interações moleculares, os coeficientes do tipo virial B, C, etc., deveriam ser nulos onde tais interações não existam, e a expansão do tipo virial se reduziria a:

$$Z = 1 \quad (\text{B. 63})$$

De fato, as interações moleculares existem e exercem influência sobre o comportamento observado de gases reais. À medida que a pressão é reduzida a temperatura constante, o volume molar aumenta e a contribuição dos coeficientes dos termos da expansão do tipo virial diminui. No limite de $P \rightarrow 0$, Z aproxima-se da unidade, não porque não haja nos coeficientes do virial, mas se porque \bar{V} se torna infinito, assim, nesse limite, a equação de estado assume a mesma forma simples do caso hipotético dos coeficientes do virial nulos, isto é:

$$Z \rightarrow 1 \quad (\text{B. 64})$$

A partir da regra das fases, sabe-se que a energia interna de um gás real é uma função da pressão e temperatura. Essa dependência da pressão resulta das forças entre as moléculas. Se essas forças não existissem, nenhuma força seria necessária para alterar a distância intermolecular média, e, conseqüentemente, nenhuma energia seria requerida para causar variações no volume e a pressão em um gás a temperatura constante. Dessa forma, na ausência de interações intermoleculares, a energia interna de um gás é apenas função da temperatura. Essas considerações sobre o comportamento de um gás hipotético, no qual não existam forças intermoleculares, e de um gás real no limite quando a pressão se aproxima de zero levam à definição de um gás ideal. E a equação de estado para tal, é dada por:

$$P\bar{V} = RT \quad (\text{B. 65})$$

APÊNDICE C – APROXIMAÇÕES POR DIFERENÇAS FINITAS

O método numérico das linhas é uma técnica para a solução de equações diferenciais parciais (EDP) por discretização de todas as variáveis independentes, menos uma, integrando em seguida, o problema semi-discreto como um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) ou um sistema de equações algébrico-diferenciais (EADs). Uma vantagem significativa do método é que ele permite que a solução tire vantagem dos sofisticados e consagrados métodos que têm sido desenvolvidos para a integração numérica de sistemas de EDO e EAD. Para os sistemas de EDP nos quais o método de linhas é aplicável, o método geralmente prova ser muito eficaz.

É necessário que o problema do sistema de EDP seja colocado como um problema de valor inicial (PVI) – Problema de *Cauchy* – em pelo menos uma dimensão, uma vez que os integradores de sistemas de EDO e EAD utilizados são agentes de resolução de problemas de valor inicial. Isto exclui equações puramente elípticas, como a Equação de Laplace, mas deixa uma grande classe de equações que podem ser resolvidas de forma bastante eficiente.

Apesar das discretizações em diferenças finitas serem as mais comuns, não há dúvida de que discretizações para o método das linhas podem também ser feitas com volumes finitos ou elementos finitos.

A essência do conceito de diferenças finitas está incorporada na definição padrão da diferenciação:

$$\psi'(\chi_k) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\psi(\eta + \chi_k) - \psi(\chi_k)}{\eta} \quad (\text{C. 1})$$

em que $\chi_{k+1} = \eta + \chi_k$, logo:

$$\psi'(\chi_k) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\psi(\chi_{k+1}) - \psi(\chi_k)}{\eta} \quad (\text{C. 2})$$

A fórmula de diferença também pode ser derivada a partir de uma expansão da função em série de Taylor, de forma que:

$$\psi(\chi_{k+1}) = \psi(\chi_k) + \eta \psi'(\chi_k) + \frac{1}{2} \eta^2 \psi''(\xi_k); \quad \chi_k < \xi_k < \chi_{k+1} \quad (\text{C. 3})$$

O que é mais útil, uma vez que proporciona uma estimativa de erro (ξ_k), portanto:

$$\psi'(\chi_k) = \frac{\psi(\chi_{k+1}) - \psi(\chi_k)}{\eta} - \frac{1}{2} \eta \psi''(\xi_k) \quad (\text{C. 4})$$

Um aspecto importante desta fórmula é que ξ_k deve estar entre χ_k e χ_{k+1} de modo que o erro é local, no intervalo delimitado pelos pontos de amostragem. Tipicamente, para a convergência e outras análises, o erro é expresso na forma assintótica:

$$\psi'(\chi_k) = \frac{\psi(\chi_{k+1}) - \psi(\chi_k)}{\eta} + O(\eta) \quad (\text{C. 5})$$

Essa fórmula é mais geralmente referida como sendo a diferença para frente de primeira ordem. A diferença para trás usaria χ_{k-1} .

A expansão de uma função em série de Taylor pode ser facilmente utilizada para derivar aproximações de ordem superior. Por exemplo, subtraindo:

$$\psi(\chi_{k+1}) = \psi(\chi_k) + \eta \psi'(\chi_k) + \frac{1}{2} \eta^2 \psi''(\chi_k) + O(\eta^3) \quad (\text{C. 6})$$

a partir de:

$$\psi(\chi_{k-1}) = \psi(\chi_k) - \eta \psi'(\chi_k) + \frac{1}{2} \eta^2 \psi''(\chi_k) + O(\eta^3) \quad (\text{C. 7})$$

E colocando em evidência $\psi'(\chi_k)$ obtém-se a fórmula diferença finitas centrada de segunda ordem para a derivada primeira:

$$\psi'(\chi_k) = \frac{\psi(\chi_{k+1}) - \psi(\chi_{k-1})}{2\eta} + O(\eta^2) \quad (\text{C. 8})$$

Se as expansões das funções em série de Taylor apresentadas, são adicionadas, obtém-se uma fórmula centrada para a segunda derivada:

$$\psi''(\chi_k) = \frac{\psi(\chi_{k+1}) - 2\psi(\chi_k) + \psi(\chi_{k-1}))}{\eta^2} + O(\eta^2) \quad (\text{C. 9})$$

Note-se que apesar do tamanho do passo uniforme η entre os pontos, o que torna conveniente para escrever as fórmulas, não é necessariamente uma exigência. Por exemplo, as aproximações de segunda ordem para a primeira e segunda derivada podem ser escritas, em geral por:

$$\psi'(\chi_k) = \frac{\psi(\chi_{k-1}) - \psi(\chi_k)}{\chi_{k-1} - \chi_k} + \frac{\psi(\chi_{k+1}) - \psi(\chi_{k-1}))}{\chi_{k-1} - \chi_{k+1}} + \frac{\psi(\chi_k) - \psi(\chi_{k+1}))}{\chi_k - \chi_{k+1}} + O(\eta) \quad (\text{C. 10})$$

$$\psi''(\chi_k) = 2 \frac{(\chi_k - \chi_{k-1})\psi(\chi_{k+1}) + (\chi_{k+1} - \chi_{k-1})\psi(\chi_k) + (\chi_k - \chi_{k+1})\psi(\chi_{k-1}))}{(\chi_k - \chi_{k-1})(\chi_{k+1} - \chi_{k-1})(\chi_k - \chi_{k+1})} + O(\eta) \quad (\text{C. 11})$$

em que η corresponde ao espaçamento máximo da malha. Note-se que a ordem assintótica da fórmula de três pontos caiu para primeira ordem, que era de segunda ordem em uma malha uniforme, devido aos cancelamentos fortuitos.

Em geral, as fórmulas para aproximações de derivadas com erro assintótico de qualquer ordem podem ser obtidas a partir da fórmula de Taylor, desde que seja utilizado um número suficiente de pontos de amostragem. No entanto, este método torna-se complicado e ineficiente, além dos exemplos mostrados. Uma formulação alternativa é baseada em interpolação polinomial, uma vez que as fórmulas de Taylor são exatas para polinômios com ordens suficientemente baixas. As fórmulas de diferença finita são equivalentes às diferenciações das interpolações polinomiais. Por exemplo, uma maneira simples de obter a fórmula de diferenças finitas de segunda ordem para a derivada segunda é através da interpolação quadrática e, a seguir, a determinação de sua segunda derivada.

Outra propriedade evidenciada por considerar fórmulas por meio de interpolação é que o ponto de aproximação da derivada não precisa estar na malha. Um uso comum é com malhas escalonadas, onde a derivada pode ser obtida por pontos médios entre os pontos da malha.

Em seguida é exposta uma forma para obter uma aproximação de quarta ordem para a primeira derivada e posteriormente para a segunda derivada, utilizando o software *Mathematica*[®] 10.0, com uma malha deslocada uniformemente η :

D[InterpolatingPolynomial[Table[{ $\chi_k + \kappa \eta$, $\psi[\chi_{i+\kappa}]$ }, { $\kappa, -2, 2, 1$ }], ω], ω]

$$\psi'(\chi_k) \cong \frac{\psi(\chi_{k-2}) - 8\psi(\chi_{k-1}) + 8\psi(\chi_{k+1}) - \psi(\chi_{k+2})}{12\eta} \quad (\text{C. 12})$$

D[InterpolatingPolynomial[Table[{ $\chi_k + \kappa \eta$, $\psi[\chi_{i+\kappa}]$ }, { $\kappa, -2, 2, 1$ }], ω], ω , ω]

$$\psi''(\chi_k) \cong \frac{\psi(\chi_{k-2}) - 16\psi(\chi_{k-1}) + 30\psi(\chi_k) - 16\psi(\chi_{k+1}) + \psi(\chi_{k+2})}{12\eta^2} \quad (\text{C. 13})$$

A magnitude do erro de quarta ordem é acentuadamente menor quando comparado ao erro de segunda ordem. A aproximação da primeira derivada por quarta ordem apresenta um erro de $\frac{1}{30}\eta^4 \frac{d^5\psi(\chi_k)}{d\chi^5}$ contra $\frac{1}{6}\eta^2 \frac{d^3\psi(\chi_k)}{d\chi^3}$ obtido por aproximação de segunda ordem, já a aproximação da segunda derivada por quarta ordem apresenta um erro de $\frac{1}{90}\eta^4 \frac{d^6\psi(\chi_k)}{d\chi^6}$ contra $\frac{1}{12}\eta^2 \frac{d^4\psi(\chi_k)}{d\chi^4}$ obtido por aproximação de segunda ordem, (FORNBERG, 1998).

É possível obter uma aproximação de quarta ordem com uma magnitude de erro ainda menor quando comparada às apresentadas anteriormente. Para isso, utiliza-se uma malha não uniforme centrada ou mesmo uma malha não uniforme e não centrada, de forma que a primeira derivada pode ser aproximada por:

D[InterpolatingPolynomial[Table[{ $\chi_k + \kappa \eta/2$, $\psi[\chi_{i+\kappa/2}]$ }, { $\kappa, -3, 3, 2$ }], ω], ω]

$$\psi'(\chi_k) \cong \frac{\psi\left(\chi_{k-\frac{3}{2}}\right) - 27\psi\left(\chi_{k-\frac{1}{2}}\right) + 27\psi\left(\chi_{k+\frac{1}{2}}\right) - \psi\left(\chi_{k+\frac{3}{2}}\right)}{24\eta} \quad (\text{C. 14})$$

E a e segunda derivadas pode ser aproximada, por exemplo:

D[InterpolatingPolynomial[Table[{ $\chi_k + \kappa \eta/2$, $\psi[\chi_{i+\kappa/2}]$ }, { $\kappa, -5, 5, 2$ }], ω], ω , ω]

$$\psi''(\chi_k) \cong -\frac{5\psi\left(\chi_{k-\frac{5}{2}}\right) - 39\psi\left(\chi_{k-\frac{3}{2}}\right) + 34\psi\left(\chi_{k-\frac{1}{2}}\right) + 34\psi\left(\chi_{k+\frac{1}{2}}\right) - 39\psi\left(\chi_{k+\frac{3}{2}}\right) + 5\psi\left(\chi_{k+\frac{5}{2}}\right)}{48\eta^2} \quad (C.15)$$

Essas são aproximações de quarta ordem com uma malha não uniforme centrada, com o erro para a primeira derivada de $\frac{3}{640}\eta^4 \frac{d^5\psi(\chi_k)}{d\chi^5}$, já para a segunda derivada o erro é de $-\frac{259}{5760}\eta^4 \frac{d^6\psi(\chi_k)}{d\chi^6}$. A redução do erro é atribuída à redução do espaçamento máximo da malha.

Em geral, uma fórmula de diferenças finitas usando n pontos será exata para funções que são polinômios de grau $n - 1$ e têm ordem assintótica $n - m$, em que m é o grau da diferenciação que se deseja a aproximação. Em malhas uniformes, é esperada uma ordem assintótica superior, especialmente para as diferenças centradas. Usar técnicas de interpolação polinomiais eficientes é uma forma razoável de gerar coeficientes, mas B. Fornberg desenvolveu um algoritmo rápido para geração dos coeficientes das fórmulas de diferenças finitas explícitas (FORNBERG, 1998) que é substancialmente mais rápido. A seguir é apresentada a fórmula de Fornberg para gerar pesos numa rede uniforme. Ela foi ligeiramente modificada, tornando-a uma definição de função:

$$\text{UFDWeights}[m,n,s] := \text{CoefficientList}\left[\text{Normal}\left[\frac{\text{Series}[x^s \text{Log}[x]^m, \{x, 1, n\}]}{h^m}\right], x\right]$$

tal que m é a ordem da derivada que se deseja ter uma aproximação, n é o número de pontos na malha, e s é o espaçamento máximo entre os pontos da malha. Não é necessário que s seja um número inteiro, valores não inteiros simplesmente levam a aproximações com malhas deslocadas. Quando se define s igual a $n/2$ gera-se sempre uma fórmula centrada. A seguir, é utilizada a fórmula Fornberg para gerar os pesos para uma escalonada de quarta ordem de aproximação à primeira derivada. Isto é o mesmo que anteriormente calculado com *InterpolatingPolynomial*.

$$\text{UFDWeights}\left[1, 3, \frac{3}{2}\right]; \quad \left\{\frac{1}{24h}, -\left(\frac{9}{8h}\right), \frac{9}{8h}, -\left(\frac{1}{24h}\right)\right\}.$$

Outras aproximações para a primeira e segunda derivada e seus respectivos erros, via diferença finitas, estão presentes a seguir.

C.1 APROXIMAÇÃO PARA A DERIVADA PRIMEIRA

| APROXIMAÇÃO | ERRO |
|---|----------------------------------|
| $\psi'(x_k) \approx \frac{\psi(x_k) - \psi(x_{k-1}))}{\eta}$ | $-\frac{\eta\psi''}{2}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{\psi(x_{k-2}) - 4\psi(x_{k-1}) + 3\psi(x_k)}{2\eta}$ | $-\frac{1}{3}\eta^2\psi^{(3)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{\psi(x_{k+1}) - \psi(x_{k-1}))}{2\eta}$ | $\frac{1}{6}\eta^2\psi^{(3)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{-2\psi(x_{k-3}) + 9\psi(x_{k-2}) - 18\psi(x_{k-1}) + 11\psi(x_k)}{6\eta}$ | $-\frac{1}{4}\eta^3\psi^{(4)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{\psi(x_{k-2}) - 6\psi(x_{k-1}) + 3\psi(x_k) + 2\psi(x_{k+1}))}{6\eta}$ | $\frac{1}{12}\eta^3\psi^{(4)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{3\psi(x_{k-4}) - 16\psi(x_{k-3}) + 36\psi(x_{k-2}) - 48\psi(x_{k-1}) + 25\psi(x_k)}{12\eta}$ | $-\frac{1}{5}\eta^4\psi^{(5)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx -\frac{\psi(x_{k-3}) - 6\psi(x_{k-2}) + 18\psi(x_{k-1}) - 10\psi(x_k) - 3\psi(x_{k+1}))}{12\eta}$ | $\frac{1}{20}\eta^4\psi^{(5)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{\psi(x_{k-2}) - 8\psi(x_{k-1}) + 8\psi(x_{k+1}) - \psi(x_{k+2}))}{12\eta}$ | $-\frac{1}{30}\eta^4\psi^{(5)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{-12\psi(x_{k-5}) + 75\psi(x_{k-4}) - 100(2\psi(x_{k-3}) - 3\psi(x_{k-2}) + 3\psi(x_{k-1})) + 137\psi(x_k)}{60\eta}$ | $-\frac{1}{6}\eta^5\psi^{(6)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{3\psi(x_{k-4}) - 20\psi(x_{k-3}) + 60\psi(x_{k-2}) - 120\psi(x_{k-1}) + 65\psi(x_k) + 12\psi(x_{k+1}))}{60\eta}$ | $\frac{1}{30}\eta^5\psi^{(6)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{-2\psi(x_{k-3}) + 15\psi(x_{k-2}) - 60\psi(x_{k-1}) + 20\psi(x_k) + 30\psi(x_{k+1}) - 3\psi(x_{k+2}))}{60\eta}$ | $-\frac{1}{60}\eta^5\psi^{(6)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{10\psi(x_{k-6}) - 72\psi(x_{k-5}) + 5(45\psi(x_{k-4}) - 80\psi(x_{k-3}) + 90\psi(x_{k-2}) - 72\psi(x_{k-1})) + 147\psi(x_k)}{60\eta}$ | $-\frac{1}{7}\eta^6\psi^{(7)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{-2\psi(x_{k-5}) + 15\psi(x_{k-4}) - 50\psi(x_{k-3}) + 100\psi(x_{k-2}) - 150\psi(x_{k-1}) + 77\psi(x_k) + 10\psi(x_{k+1}))}{60\eta}$ | $\frac{1}{42}\eta^6\psi^{(7)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{\psi(x_{k-4}) - 8\psi(x_{k-3}) + 30\psi(x_{k-2}) - 80\psi(x_{k-1}) + 35\psi(x_k) + 24\psi(x_{k+1}) - 2\psi(x_{k+2}))}{60\eta}$ | $-\frac{1}{105}\eta^6\psi^{(7)}$ |
| $\psi'(x_k) \approx \frac{-\psi(x_{k-3}) + 9\psi(x_{k-2}) - 9(5\psi(x_{k-1}) - 5\psi(x_{k+1}) + \psi(x_{k+2})) + \psi(x_{k+3}))}{60\eta}$ | $\frac{1}{140}\eta^6\psi^{(7)}$ |

C.2 APROXIMAÇÃO PARA A DERIVADA SEGUNDA

| APROXIMAÇÃO | ERRO |
|---|------------------------------------|
| $\psi''(\chi_k) \simeq \frac{\psi(\chi_{k-2}) - 2\psi(\chi_{k-1}) + \psi(\chi_k)}{\eta^2}$ | $-\eta\psi^{(3)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq \frac{\psi(\chi_{k-1}) - 2\psi(\chi_k) + \psi(\chi_{k+1})}{\eta^2}$ | $\frac{1}{12}\eta^2\psi^{(4)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq -\frac{\psi(\chi_{k-3}) - 4\psi(\chi_{k-2}) + 5\psi(\chi_{k-1}) - 2\psi(\chi_k)}{\eta^2}$ | $-\frac{11}{12}\eta^2\psi^{(4)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq \frac{\psi(\chi_{k-1}) - 2\psi(\chi_k) + \psi(\chi_{k+1})}{\eta^2}$ | $\frac{1}{12}\eta^2\psi^{(4)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq \frac{11\psi(\chi_{k-4}) - 56\psi(\chi_{k-3}) + 114\psi(\chi_{k-2}) - 104\psi(\chi_{k-1}) + 35\psi(\chi_k)}{12\eta^2}$ | $-\frac{5}{6}\eta^3\psi^{(5)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq -\frac{\psi(\chi_{k-3}) - 4\psi(\chi_{k-2}) - 6\psi(\chi_{k-1}) + 20\psi(\chi_k) - 11\psi(\chi_{k+1})}{12\eta^2}$ | $\frac{1}{12}\eta^3\psi^{(5)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq -\frac{\psi(\chi_{k-2}) - 16\psi(\chi_{k-1}) + 30\psi(\chi_k) - 16\psi(\chi_{k+1}) + \psi(\chi_{k+2})}{12\eta^2}$ | $-\frac{1}{90}\eta^4\psi^{(6)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq \frac{-10\psi(\chi_{k-5}) + 61\psi(\chi_{k-4}) - 156\psi(\chi_{k-3}) + 214\psi(\chi_{k-2}) - 154\psi(\chi_{k-1}) + 45\psi(\chi_k)}{12\eta^2}$ | $-\frac{137}{180}\eta^4\psi^{(6)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq \frac{\psi(\chi_{k-4}) - 6\psi(\chi_{k-3}) + 14\psi(\chi_{k-2}) - 4\psi(\chi_{k-1}) - 15\psi(\chi_k) + 10\psi(\chi_{k+1})}{12\eta^2}$ | $\frac{13}{180}\eta^4\psi^{(6)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq -\frac{\psi(\chi_{k-2}) - 16\psi(\chi_{k-1}) + 30\psi(\chi_k) - 16\psi(\chi_{k+1}) + \psi(\chi_{k+2})}{12\eta^2}$ | $-\frac{1}{90}\eta^4\psi^{(6)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq \frac{137\psi(\chi_{k-6}) - 972\psi(\chi_{k-5}) + 2970\psi(\chi_{k-4}) - 5080\psi(\chi_{k-3}) + 5265\psi(\chi_{k-2}) - 3132\psi(\chi_{k-1}) + 812\psi(\chi_k)}{180\eta^2}$ | $-\frac{7}{10}\eta^5\psi^{(7)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq -\frac{13\psi(\chi_{k-5}) - 93\psi(\chi_{k-4}) + 285\psi(\chi_{k-3}) - 470\psi(\chi_{k-2}) + 255\psi(\chi_{k-1}) + 147\psi(\chi_k) - 137\psi(\chi_{k+1})}{180\eta^2}$ | $\frac{11}{180}\eta^5\psi^{(7)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq \frac{2\psi(\chi_{k-4}) - 12\psi(\chi_{k-3}) + 15\psi(\chi_{k-2}) + 200\psi(\chi_{k-1}) - 420\psi(\chi_k) + 228\psi(\chi_{k+1}) - 13\psi(\chi_{k+2})}{180\eta^2}$ | $-\frac{1}{90}\eta^5\psi^{(7)}$ |
| $\psi''(\chi_k) \simeq \frac{2\psi(\chi_{k-3}) - 27\psi(\chi_{k-2}) + 270\psi(\chi_{k-1}) - 490\psi(\chi_k) + 270\psi(\chi_{k+1}) - 27\psi(\chi_{k+2}) + 2\psi(\chi_{k+3})}{180\eta^2}$ | $\frac{1}{560}\eta^6\psi^{(8)}$ |

