

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS ANDRÉ MOREIRA DAL BERTO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS ADIMENSIONAIS NO MODELO
MATEMÁTICO DE UM REATOR TUBULAR COM PERFIL PLANO DE
VELOCIDADE**

FRANCISCO BELTRÃO

2023

CARLOS ANDRÉ MOREIRA DAL BERTO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS ADIMENSIONAIS NO MODELO
MATEMÁTICO DE UM REATOR TUBULAR COM PERFIL PLANO DE
VELOCIDADE**

**Analyses of the influence of dimensionless parameters on the mathematical
model of a tubular reactor with flat velocity profile**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador(a): Vilmar Steffen.

FRANCISCO BELTRÃO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

CARLOS ANDRÉ MOREIRA DAL BERTO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS ADIMENSIONAIS NO MODELO
MATEMÁTICO DE UM REATOR TUBULAR COM PERFIL PLANO DE
VELOCIDADE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 26 de Junho de 2023.

Vilmar Steffen

Doutor

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Jeconias Rocha Guimarães

Doutor

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Ana Paula de Oliveira Schmitz

Doutora

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

FRANCISCO BELTRÃO

2023

Aos meus pais, Eloisa e Rainere, por todo amor,
carinho e ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde, bênçãos e por ter guiado meu caminho até.

Aos meu pais, Eloisa e Rainere, pelo apoio incondicional ao longo desta jornada, todo o amor, carinho e lições de vida ensinadas ao longo dos anos. Sempre serei grato por me proporcionarem a realização dos meus sonhos.

Agradeço também, as minhas irmãs Ana Luisa e Elisandra, por serem espelho desde a infância. Aos meus sobrinhos, por serem fonte de amor e pureza. Ao meu cunhado Diego, pela irmandade e companheirismo ao longo dos anos. E aos demais familiares pelo apoio em todas as situações.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vilmar Steffen, pela sabedoria e pela paciência em me guiar nesta trajetória.

Aos amigos de longa data Otávio, Juan, Denis, João e Bruno pela amizade que vive a anos. Aos amigos da Bateria Marrecada, Empresa Júnior EQlibrium, Grupo Samba com Fanta, Pampa y Fronteira e aqueles que fiz ao longo destes anos e que foram essenciais para tornar o caminho mais leve e enriquecedor, pelas conversas e aventuras vividas.

A UTFPR pelo ensino público, gratuito e de qualidade que oportuniza pessoas com as mais diversas histórias obterem o Ensino Superior, pelos professores que são exemplos de dedicação e profissionalismo dentro da universidade.

Enfim, a todos aqueles que quando pedi a mão, me estenderam os braços, vocês foram essenciais.

RESUMO

Reatores Tubulares (PFR) são comumente utilizados na indústria para processamento de reações em fase gasosa, contudo, também é possível fazer sua utilização em processos executados em fase líquida. Para assegurar que sua aplicação seja efetiva, é necessário dimensioná-lo adequadamente, bem como validar se os parâmetros de operação estão adequados para aquilo que ele se propõe. Uma forma de testar seu comportamento em operação é a simulação de processos, que consiste em entender os estímulos causados no reator através da análise dos seus balanços de massa e energia. O objetivo deste trabalho é desenvolver os balanços de massa e energia adimensionais e analisar o efeito da variação de seus parâmetros sobre o comportamento do reator. Desenvolveu-se tais balanços considerando regime transiente, fluxo pistonado, sistema isobárico, reação reversível em fase líquida, propriedades físicas constantes, com a obtenção de sua EDP, foi possível adimensionalizá-lo, resumindo a análise para seis. Para resolver a equação utilizou-se método das linhas, resolvido utilizando Python para gerar seus gráficos. Para cada gráfico gerado, coletou-se a informação da concentração adimensional e tempo adimensional. O primeiro parâmetro, $\frac{1}{Pe_1}$, mostrou que a conversão de reagentes em produto é maior quando a ordem de grandeza da difusão é maior que o produto da velocidade pelo comprimento. P_2 , que à medida que a velocidade de reação é maior, maior a formação de produtos até atingir o equilíbrio. P_3 , que quanto maior é a entalpia de reação maior é a formação de produtos, mas também há um aumento significativo da temperatura. P_4 , que a existe uma região de operação que o processo permanece estável, se seus valores forem muito maiores ou muito menores que a região ótima, a reversibilidade da reação fica em evidência com a formação de reagentes no lugar de produtos. P_5 , a troca térmica com o ambiente é benéfica para o processo, e quando atinge um valor máximo, a troca cessa. P_6 , valores muito pequenos de energia de ativação podem favorecer o processo, uma vez que a existe uma organização maior das moléculas.

Palavras-chave: reator de fluxo pistonado; simulação de processos; método das linhas; Python.

ABSTRACT

Tubular reactors (PFR), commonly used in the industry for gas-phase reactions, can also be utilized for liquid-phase processes. To ensure effective application, proper sizing of the reactor is necessary, along with validation of the operating parameters for the intended purpose. One way to test its performance is through process simulation, which involves analyzing mass and energy balances to understand the stimuli occurring within the reactor. The objective of this work is to develop dimensionless mass and energy balances and to analyze the effect of varying their parameters on the behavior of the reactor. These balances were developed considering transient regime, piston flow, isobaric system, reversible liquid-phase reaction, constant physical properties. By obtaining its PDE (Partial Differential Equation), the reactor was dimensionless, summarizing the analysis into six parameters. The equation was solved using the method of lines, implemented in Python to generate the corresponding graphs. For each generated graph, information on the dimensionless concentration and dimensionless time was collected. The first parameter, $\frac{1}{Pe_i}$, demonstrated that the conversion of reactants to products is higher when the diffusion magnitude is greater than the product of the velocity and length. P_2 indicated that as the reaction rate increases, the formation of products also increases until reaching equilibrium. P_3 revealed that higher enthalpy of reaction leads to increased product formation, but there is also a significant temperature rise. P_4 showed that there is an operating region where the process remains stable; if the values deviate too much from the optimal region, the reversibility of the reaction becomes evident with the formation of reactants instead of products. P_5 indicated that thermal exchange with the environment benefits the process, but once it reaches a maximum value, the exchange ceases. P_6 suggested that very low activation energy values can favor the process, as there is a higher organization of molecules.

Keywords: plug flow reactor; process simulation; line method; Python.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reator Tubular.....	20
Figura 2 - Reator tubular com elementos de volume	21
Figura 3 - Malha de discretização unidimensional	32
Figura 4 - Malha unidimensional de um reator tubular com fluxo axial	33
Figura 5 - Fluxograma de desenvolvimento das simulações	38
Figura 6 - Gráfico de linhas por componente	40
Figura 7 - Gráfico de linhas para temperatura	41
Figura 8 - Influência de Peclet.....	42
Figura 9 - Influência de P2	43
Figura 10 - Influência de P3.....	45
Figura 11 - Influência de P4.....	46
Figura 12 - Influência de P5.....	48
Figura 13 - Influência de P6.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros adimensionais de referência	39
Tabela 2 - Dados de simulação de Peclet.....	41
Tabela 3 - Dados de simulação de P_2	43
Tabela 4 - Dados de simulação de P_3	44
Tabela 5 - Dados de simulação de P_4	45
Tabela 6 - Dados de simulação de P_5	47
Tabela 7 - Dados de simulação de P_6	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo geral.....	12
2.2	Objetivo específico.....	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	Reatores químicos	13
3.2	Reatores de fluxo pistonado	16
3.3	Reação.....	16
3.4	Simulações de processos	18
4	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	20
4.1	Reator tubular isotérmico com perfil plano de velocidade.....	20
4.2	Adimensionalização	24
4.3	Discretização por diferenças finitas	31
4.4	Método das linhas	33
4.5	Discretização dos balanços do reator tubular	33
5	METODOLOGIA	37
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
7	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

Para a aplicação de reatores em escala industrial é necessário projetá-los adequadamente. Para Lobo (2018) isso significa determinar o tamanho (volume), condições operacionais para obtenção do produto desejado em concentrações adequadas, bem como, custos operacionais e de investimentos que viabilizem o processo. Devido à grande competitividade do mercado, indústrias buscam constantemente aumentar a produtividade de suas plantas industriais, melhorar seus resultados e diminuir custos, sendo assim, fazer simulações de suas operações se torna uma ferramenta muito útil, pois facilita o entendimento das variáveis do processo e a forma como o equipamento opera (NOGUEIRA, 2007).

No projeto de processos químicos e estudos de viabilidade, modelos de reatores químicos que são amplamente utilizados podem ser divididos em duas categorias principais de acordo com a forma como operam, reatores batelada ou de fluxo contínuo (LOBO, 2018). Em reatores batelada, o material reagente é colocado no reator e a reação é conduzida sem qualquer fluxo de entrada ou saída, já em reatores de fluxo contínuo, o processo acontece à medida que o reagente percorre o equipamento (SANTOS, et al., 2019). Podemos utilizar reatores CSTR, (do inglês *continuous stirred tank reactor*) reator tanque agitado contínuo, ou PFR (do inglês *plug-flow reactor*) reator de fluxo pistonado, dois tipos de reatores de fluxo contínuo mais comuns (LOBO, 2018).

Os reatores mais básicos utilizados em processos químicos são os CSTR, tanques com agitação mecânica ou magnética, nos quais pode-se considerar que a concentração e a temperatura são iguais em todo o volume reacional (TANG, et al., 2018). Diferente dos outros tipos de reatores onde as concentrações e temperatura podem apresentar gradientes espaciais além de comportamento dinâmico, neste, a concentração diminui rapidamente e pode ser mantida constante com injeção contínua de reagente (TANG, et al., 2018). Já o reator PFR, é comumente utilizado na indústria para processar reações na fase gasosa, contudo, também é possível sua utilização para a fase líquida, usualmente operando em estado estacionário, onde os reagentes fluem ao longo do reator e são consumidos de forma contínua (FOGLER, 2014).

Usualmente o projeto do reator é feito inicialmente considerando um equipamento ideal, o que se torna útil para entender limites superiores e inferiores de

desempenho, contudo, quando utilizam configurações não convencionais, é possível que o engenheiro cuidar de problemas de projeto que não ficam explícitos na utilização de modelos simplificados (RANADE, 2001).

Segundo Froment et al. (1990) em reatores de fluxo pistonado que tem um escoamento idealizado, considera-se que todos os elementos dentro do tubo se movem de forma uniforme, com a mesma velocidade ao longo de linhas paralelas com um fluxo perfeitamente ordenado. Contudo, pode-se observar que zonas de misturas ou turbulências, são fatores que podem modificar o comprimento e o volume efetivo do reator, por consequência irão afetar a conversão do equipamento, já que está intimamente ligado ao quanto o reagente permanece dentro do reator (ISHIDA, 2017).

Ranade (2001) cita que, para entender o comportamento dos reatores é necessário compreender sua fluidodinâmica, que pode ser feita através de uma análise computacional. Esta análise consiste na solução de equações complexas por meio de métodos numéricos robustos de modo a obter resultados significativos, de tal modo que simulações computacionais servem como uma ponte entre a teoria e a realidade.

Uma ferramenta computacional que pode auxiliar na aplicação destes métodos numéricos na simulação de processos químicos é o Python, uma linguagem de programação livre que permite a utilização de “bibliotecas” com rotinas pré-estabelecidas de forma a tornar fácil a implementação de tarefas matemáticas aplicadas (DIAS, 2013).

Por isso, neste trabalho foi obtido um modelo matemático para um reator tubular com perfil plano de velocidade, considerando o balanço de massa e energia, e então adimensionalizado. Foram realizadas várias simulações para demonstrar a influência de alguns parâmetros adimensionais sobre o comportamento das variáveis dependentes do modelo. Utilizou-se parâmetros adimensionais para uma análise mais simples e genérica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência de alguns parâmetros adimensionais sobre o comportamento das variáveis dependentes do modelo, via simulação computacional, para o comportamento de algumas propriedades envolvidas em uma reação sendo conduzida em um reator tubular.

2.2 Objetivo específico

- Desenvolver modelos matemáticos para representar o comportamento da concentração e temperatura em um reator tubular, utilizando um formato que permite avaliar algumas simplificações pela modificação dos valores de alguns parâmetros;
- Desenvolver uma estratégia de solução para o modelo obtido;
- Implementar computacionalmente a estratégia de solução;
- Avaliar de forma comparativa a influência dos parâmetros adimensionais sobre as variáveis dependentes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Reatores químicos

No início do desenvolvimento da Engenharia Química, os conceitos das operações unitárias permitiram o desenvolvimento de estudos analíticos para o projeto de equipamentos dentro da indústria, em paralelo a isso, observou-se a necessidade de desenvolver equipamentos mais eficientes com tais conhecimentos interligados, como a utilização de fluidodinâmica com transferência de calor. No entanto, quando se tratava de reatores químicos, tornava-se mais complexo, pois demandava de conhecimentos da relação entre conversão química, com a operação física, estando ligada a mistura, transferência de calor e massa (COULSON, 1966).

Quando essas temáticas são combinadas é possível descrever principalmente dois tipos de reatores, sendo eles, batelada e fluxo contínuo. Reatores batelada geralmente são utilizados em operações de pequena escala, processos novos ou de alto valor agregado. Reatores de fluxo contínuo, normalmente operam em regime estacionário e são subdivididos em três modelos: CSTR, PFR e PBR (reatores de leito de recheio) (FOGLER, 2014).

A análise matemática do dimensionamento de cada um desses equipamentos parte do estudo de um determinado volume de controle, fazendo um balanço avaliando-se a entrada, saída, material gerado ou consumido e acúmulo, descrito pela Equação (1) (FOGLER, 2012).

$$\left[\begin{array}{c} \text{Vazão molar que} \\ \text{entra no sistema} \\ \left(\frac{\text{mols}}{\text{tempo}} \right) \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Vazão molar que} \\ \text{sai do sistema} \\ \left(\frac{\text{mols}}{\text{tempo}} \right) \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Velocidade de geração} \\ \text{ou consumo} \\ \text{de uma} \\ \text{espécie química} \\ \left(\frac{\text{mols}}{\text{tempo}} \right) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Velocidade de} \\ \text{acúmulo} \\ \left(\frac{\text{mols}}{\text{tempo}} \right) \end{array} \right] \quad (1)$$

Quando o balanço molar é escrito para uma espécie “i”, pode-se reescrever a Equação (1) tal qual a Equação (2), onde F_{i0} representa a vazão molar que entra no sistema, F_i a vazão molar que sai do sistema, G_i o termo de geração ou consumo da espécie química, o termo dN_i representa a variação do número de mols no sistema e dt a variação do tempo.

$$\sum_e F_{i0} l_{\text{entrada}} - \sum_s F_i l_{\text{saída}} + G_i = \frac{dN_i}{dt} \quad (2)$$

Quando se avalia o termo de geração, pode-se perceber que se as variáveis temperatura, atividade catalítica e concentração da espécie química forem uniforme ao longo do sistema, ele será um produto do volume (V) pela velocidade de formação da espécie (r_i). Contudo, a formação de uma nova espécie pode variar uma vez que as condições de reação podem variar de acordo com a sua posição dentro do reator, e para contornar esse problema, é necessário assumir diferentes volumes de tamanho infinitesimais de modo que a geração passe a ser constante, e o volume total possa ser calculado a partir da sua integração, assim, a Equação (2) passa a ser reescrita como Equação (3):

$$\sum_e F_{i0} l_{\text{entrada}} - \sum_s F_i l_{\text{saída}} + \int^V r_i dV = \frac{dN_i}{dt} \quad (3)$$

Sendo assim, a velocidade passa a ser função direta da posição. A partir desta equação pode-se desenvolver equações de projeto para os diferentes tipos de reatores de acordo com a necessidade de conversão de reagentes em produtos (FOGLER, 2014).

De forma similar pode-se observar um balanço de energia para o sistema, onde parte da equação do balanço é obtido pelo produto da energia específica (E_i) pelo fluxo de massa (F_i) que entra no sistema, produto da energia específica (E_i) pelo fluxo de massa (F_i) que sai do sistema, seguindo do fluxo de calor para o sistema a partir da vizinhança (\dot{Q}), bem como o trabalho realizado sobre o sistema (\dot{W}), escritos em igualdade com uma razão entre o diferencial da energia acumulada (\hat{E}_{sis}) sobre o diferencial do tempo (t) conforme Equação (4).

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de entrada de energia} \\ \text{associada à massa} \\ \text{no sistema} \\ \left(\frac{\text{Joule}}{\text{tempo}} \right) \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de saída de energia} \\ \text{associada à massa} \\ \text{no sistema} \\ \left(\frac{\text{Joule}}{\text{tempo}} \right) \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de calor adicionado} \\ \text{ao sistema à partir} \\ \text{da vizinhança} \\ \left(\frac{\text{Joule}}{\text{tempo}} \right) \end{array} \right] \\
 & + \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de trabalho} \\ \text{realizado sobre o sistema} \\ \left(\frac{\text{Joule}}{\text{tempo}} \right) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Acúmulo de} \\ \text{energia no sistema} \\ \left(\frac{\text{Joule}}{\text{tempo}} \right) \end{array} \right] \quad (4)
 \end{aligned}$$

Escrita de forma análoga na Equação (5):

$$\sum_e E_i F_i |_{\text{entrada}} - \sum_s E_i F_i |_{\text{saída}} + \dot{Q} + \dot{W}_e = \frac{d\hat{E}_{\text{sist}}}{dt} \quad (5)$$

A energia que entra e sai do sistema é resultado da soma da energia interna (U_i), energia cinética ($\frac{u_i^2}{2}$), energia potencial (gz_i), ou outras possíveis fontes como energia elétrica, magnética (Equação 6) (FOGLER, 2014). A energia interna de uma substância se refere a energia das moléculas que a compõe independentemente da posição ou de sua movimentação. Já a energia cinética é gerada quando uma molécula é submetida a uma força e se desloca em um intervalo infinitesimal de tempo. A energia potencial oriunda do deslocamento de uma partícula de uma altura inicial a uma altura final (SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2007).

$$E_i = U_i + \frac{u_i^2}{2} + gz_i + \text{outras energias} \quad (6)$$

Para sistemas em que há variação da temperatura, energias cinética, potencial e outras fontes são desprezíveis quando comparada com a energia interna como mostra a Equação (7).

$$E_i \approx U_i \quad (7)$$

Quando o processo em estudo se trata de um sistema líquido a baixas pressões, pode-se aproximar a energia interna da entalpia (H_i), Equação (8).

$$U_i \approx H_i \quad (8)$$

Assim, a Equação (5) pode ser reescrita como Equação (9).

$$\sum_e F_i H_i |_{\text{entrada}} - \sum_s F_i H_i |_{\text{saída}} + \dot{Q} + \dot{W}_e = \frac{d\hat{E}_{\text{sist}}}{dt} \quad (9)$$

3.2 Reatores de fluxo pistonado

Dos reatores de escoamento contínuo podemos citar o PFR. Segundo Levenspiel (2000) ele usualmente opera em regime estacionário, com os reagentes sendo consumidos à medida que avançam ao longo do equipamento, mantendo um mesmo tempo de residência para todos os elementos envolvidos no processo.

Para a modelagem matemática do reator PFR, considera-se que o fluido se desloca apenas na direção axial, com cada parte do volume dividido em pedaços infinitesimais, apresentando uma composição diferente da anterior, assume-se que o fluido está perfeitamente misturado na direção radial, mas não na direção axial (TORE, JAKOBSEN, 2016).

Fogler (2014) cita que partindo da Equação (3), pode-se tratar o volume como um diferencial ΔV , suficientemente pequeno de modo que não haja variação na velocidade de reação dentro do volume, como pode ser visto na Equação (10).

$$\sum_e F_{i0} |_{\text{entrada}} - \sum_s F_i |_{\text{saída}} + r_i \Delta V = \frac{dN_i}{dt} \quad (10)$$

Vale ressaltar que em modelos convencionais aplicam uma expressão para cinética, de modo a conhecer a conversão química, contudo, no desenvolvimento de um novo processo químico nem sempre ela é conhecida ou bem desenvolvida (TORE, JAKOBSEN, 2016).

3.3 Reação

Uma transformação química ocorre a medida com que reagentes são consumidos e produtos são formados, ou seja, as ligações químicas existentes são

quebradas originando novas ligações. Podem ser influenciadas por diversos fatores como a natureza dos compostos, concentração de reagentes, temperatura, presença de catalisadores ou a capacidade desses materiais entrarem em contato entre si. Tais características podem tornar uma reação mais rápida ou mais lenta (JESPERSEN; HYSLOP; BRADY, 2017).

Segundo Jespersen, Hyslop e Brady (2017) a velocidade da reação raramente é constante durante todo o processo, isso porque depende da concentração dos reagentes e estes variam à medida que a reação avança, e a maneira de sintetizar esse conceito é a utilização de expressões que relacionem as substâncias envolvidas, as Leis de Velocidade.

Para Fogler (2014), a velocidade de reação depende das concentrações e temperatura, podendo ser escrita como um produto entre uma constante de velocidade de reação (que é função da temperatura) pela concentração das espécies envolvidas, ou seja, para o consumo de uma determinada espécie temos a Equação (11).

$$-r = [k(T)] \prod (C_A, C_B, \dots) \quad (11)$$

A constante “k” também chamada de velocidade específica de reação, pode depender da presença de catalisador e caso a reação seja em fase gasosa, pode ser função da pressão total também. Contudo, Svante Arrhenius (1859-1927) correlacionou essa variável com a temperatura, conforme apresentado na Equação (12), também conhecida como Equação de Arrhenius.

$$k(T) = A \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \quad (12)$$

A Equação é composta pelo fator de frequência (A), energia de ativação (E) que é a energia necessária para que a reação ocorra (J/mol), a constante dos gases R (8,314 J/mol K) e a temperatura T (K).

Em situações em que se tem o conhecimento da velocidade específica de reação para uma temperatura de referência T_0 , a equação de Arrhenius pode apresentada pela Equação (13):

$$k(T) = k(T_0) \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (13)$$

Um grande número de reações não segue leis de velocidade elementares e quando tratam-se de reações reversíveis, é necessário observar a relação termodinâmica da concentração das espécies no equilíbrio, assim, à partir de uma reação geral dada pela Equação (14), na qual as letras minúsculas representam os coeficientes estequiométricos (que indicam a proporção de cada molécula dentro da reação), e as maiúsculas os elementos químicos envolvidas na reação.



Sabe-se que quando a variação no número total de mols é nula e o termo de capacidade térmica, $\Delta C_p = 0$, assim, pode-se correlacionar um novo termo, K_c , a constante de equilíbrio químico, que pode ser enunciada, considerando a variação da temperatura pela Equação de Vant Hoff (15), para a entalpia de padrão de reação constante:

$$K_c(T) = K_c(T_0) \exp \left[\frac{\Delta H_{R_x}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (15)$$

Na qual, T é a temperatura (K), T_0 é a temperatura de referência (K), $\Delta H_{R_x}^\circ$ é a entalpia padrão de reação (J/mol) que quantifica quanta energia está envolvida na reação, e R a constante dos gases (8,314 J/mol K)

Sabendo isso, pode-se escrever a cinética da reação como uma diferença entre a reação direta e a reação inversa, Equação (16).

$$-r_A = k \left(C_A^a C_B^b - \frac{C_C^c C_D^d}{K_c} \right) \quad (16)$$

3.4 Simulações de processos

Simulações computacionais tem sido um pilar fundamental para o melhor entendimento de reações químicas e sistemas complexos. Através do estudo das simulações é possível encontrar respostas para diferentes estímulos na operação de

equipamentos, resultando na descoberta de novas vias de reação que possam favorecer a seletividade, reatividade e maior eficiência. Estas análises podem ser aplicadas em diferentes ramos da indústria, tais como farmacêutica, bioquímica, polímeros e catálise (CHAVEZ, HASEGAWA, 2021).

Ko et al. (2020) sugere que a utilização de simulações em estado transiente permite uma análise mais precisa do processo químico quando comparadas ao processo em estado estacionário, uma vez que em processos reais variáveis como, pressão, vazão e temperatura podem variar além das expectativas mesmo com o processo em condições normais.

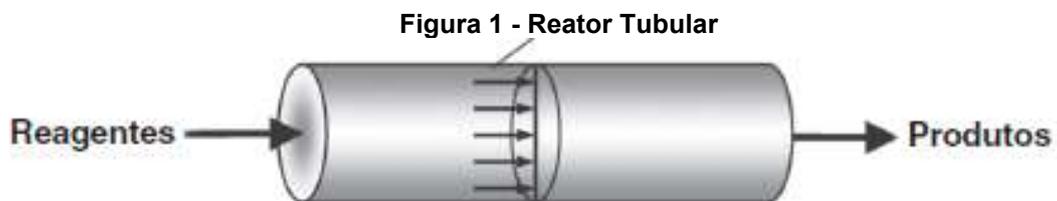
Segundo Merget et al. (2021) o conhecimento mais aprofundado, ou seja, a compreensão das características que alteram a dinâmica do processo relacionando com a resposta da saída, tem um papel fundamental no projeto de ferramentas que possam mitigar desvios, e permite ao engenheiro projetar sistemas de segurança mais eficientes.

As dinâmicas dos sistemas são descritas por equações diferenciais parciais (EDPs), que avaliam o comportamento de propriedades como temperatura e concentração através de derivadas temporais (HASTIR, WINKIN, DOCHAIN, 2020). A grande motivação para estes estudos, são, de fato, necessidade de frisar fenômenos encontrados realidade (DOCHAIN, 2016).

4 MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 Reator tubular isotérmico com perfil plano de velocidade

Para descrever matematicamente um reator tubular (Figura 1) pode-se assumir que uma reação genérica está acontecendo, logo, pode-se sugerir uma reação irreversível (Equação 17).



Fonte: Adaptado de Fogler, 2014.



Também, é possível propor condições que descrevam a operação do equipamento:

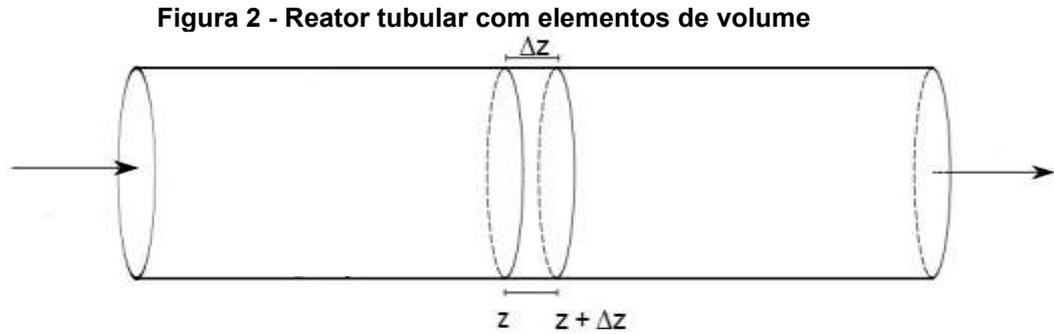
- Regime transiente;
- Fluxo pistonado;
- Sistema isotérmico e isobárico;
- Reação reversível em fase líquida;
- Propriedades físicas constantes;

Inicialmente é necessário reescrever a reação química de modo que o reagente limitante seja base para cálculo, usualmente o reagente A, Equação (18).



Partindo do balanço molar, o modelo que representa o comportamento das concentrações das espécies da reação ao longo do volume como função do tempo. Como o escoamento turbulento pode ser simplificado em um gradiente de

concentração apenas na direção axial, o elemento de volume é formado por um disco de espessura Δz . Assim, o elemento de volume de entrada é z e saída $z + \Delta z$, tanto para convecção como difusão, como mostra a Figura 2.



Fonte: Autoria Própria, 2022.

O balanço molar para uma espécie "i" é composto pela taxa de acúmulo em igualdade com a entrada e saída por convecção, entrada e saída por difusão e a taxa de geração como produto do volume.

A equação diferencial parcial que relaciona a variação da concentração da espécie i (C_i) com as variáveis independentes do tempo (t) e comprimento do reator (z), é representada pela Equação (19), que apresenta também, o coeficiente estequiométrico de cada espécie (ϑ_i).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -v_z \frac{\partial}{\partial z}(C_i) + D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + \vartheta_i r \quad (19)$$

Deve-se, então, escrever a Equação (19) para cada componente da reação com suas respectivas leis de velocidade, incluindo componentes que possam ser adicionados ao processo, mas que não participam da reação, os inertes. Assim, é possível obter as Equações (20) a (24).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -v_z \frac{\partial}{\partial z}(C_A) + D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - k \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_C} \right) \quad (20)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -v_z \frac{\partial}{\partial z}(C_B) + D_B \left(\frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} \right) - \frac{b}{a} k \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_C} \right) \quad (21)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = -v_z \frac{\partial}{\partial z}(C_C) + D_C \left(\frac{\partial^2 C_C}{\partial z^2} \right) + \frac{c}{a} k \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_C} \right) \quad (22)$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = -v_z \frac{\partial}{\partial z}(C_D) + D_D \left(\frac{\partial^2 C_D}{\partial z^2} \right) + \frac{d}{a} k \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_C} \right) \quad (23)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = -v_z \frac{\partial}{\partial z}(C_I) + D_I \left(\frac{\partial^2 C_I}{\partial z^2} \right) \quad (24)$$

Assim, este modelo descreve o comportamento das concentrações tendo como variáveis independentes o tempo e a coordenada axial do reator. Como condição inicial pode-se citar a Equação (25), o momento inicial do reator, em que todas as espécies tem a concentração inicial C_i^0 .

$$C_i(z, t = 0) = C_i^0 \quad (25)$$

De tal modo, pode-se escrever para cada componente, como apresentadoas Equações (26) a (30).

$$C_A(z, t = 0) = C_A^0 \quad (26)$$

$$C_B(z, t = 0) = C_B^0 \quad (27)$$

$$C_C(z, t = 0) = C_C^0 \quad (28)$$

$$C_D(z, t = 0) = C_D^0 \quad (29)$$

$$C_I(z, t = 0) = C_I^0 \quad (30)$$

Como condições de contorno para solucionar a EDO de segunda ordem, considera-se que a corrente de entrada do reator possui a concentração C_i^E para qualquer instante de tempo (Equação 31).

$$C_i(z = 0, t) = C_i^E \quad (31)$$

Dessa maneira, quando expandimos para cada elemento envolvido na reação, obtém-se as Equações (32) a (36).

$$C_A(z=0, t) = C_A^E \quad (32)$$

$$C_B(z=0, t) = C_B^E \quad (33)$$

$$C_C(z=0, t) = C_C^E \quad (34)$$

$$C_D(z=0, t) = C_D^E \quad (35)$$

$$C_I(z=0, t) = C_I^E \quad (36)$$

Considera-se também, que a reação ocorre somente dentro do reator, Equação (37), ou seja, ao sair do reator no ponto final do seu comprimento (L), a reação cessa.

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (37)$$

Assim, para resolver as equações diferenciais para cada componente envolvido no processo, obtém-se as Equações (38) a (42).

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (38)$$

$$\left. \frac{\partial C_B}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (39)$$

$$\left. \frac{\partial C_C}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (40)$$

$$\left. \frac{\partial C_D}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (41)$$

$$\left. \frac{\partial C_I}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (42)$$

De forma análoga pode-se obter o modelo que representa a variação da temperatura com as coordenadas z e t à partir do balanço de energia para o reator tubular, Equação (43), considerando v_z e D_i constantes, k sendo a condutividade térmica dos componentes, U_{TC} o coeficiente global de troca térmica, na lateral do

reator, que troca calor com um fluido a uma temperatura T_∞ , ΔH_{RX} a entalpia de reação, ou seja, a energia térmica envolvida na reação química, e T_∞ a temperatura da vizinhança do reator.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{[-\Delta H_{RX}]r_i - v_z \sum C_i C_{pi} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\sum D_i C_{pi} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \frac{\partial T}{\partial z} + k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{2U_{TC}}{R_T} (T_\infty - T)}{\sum C_i C_{pi}} \quad (43)$$

Como condição inicial, pode-se utilizar a temperatura no tempo zero, Equação (44).

$$T(t = 0, z) = T_0 \quad (44)$$

Como trata-se de uma equação diferencial parcial de segunda ordem, são necessárias duas condições de contorno, assim, para o tempo maior que zero é analisada temperatura na entrada do reator, como sugere a Equação (45).

$$T(t > 0, z = 0) = T_E \quad (45)$$

A segunda condição de contorno, Equação (46), a variação da temperatura ao final do comprimento do reator seja igual a zero, ou seja, está sendo feita a análise apenas ao longo do reator.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (46)$$

4.2 Adimensionalização

Durante pesquisas que envolvem métodos matemáticos determina-se variáveis relevantes do problema estudado e a modelagem de um dado fenômeno leva em conta o desempenho deste graças as variáveis mensuráveis, contudo, alguns parâmetros devem ser reinterpretados (BARROS, 2010). Uma forma de ressignificar estes parâmetros sem perder a generalidade e tornar os modelos mais simples é a adimensionalização (DOCHAIN, 2016).

Para adimensionalizar o balanço de massa, é necessário dar atenção as variáveis, “z”, “t”, e “ C_i ”, e representa-las por um termo onde seja possível desenvolver uma função adimensional, de tal modo que possamos escrevê-las como as Equações

(47), (48), (49), respectivamente.

$$\lambda = \frac{z}{L} \quad (47)$$

$$\tau = \frac{v_z t}{L} \quad (48)$$

$$\Psi_i = \frac{C_i}{C_A^E} \quad (49)$$

Rearranjando as equações, obtém-se as Equações (50) a (52).

$$z = \lambda L \quad (50)$$

$$t = \frac{\tau L}{v_z} \quad (51)$$

$$C_i = \Psi_i C_A^E \quad (52)$$

Derivando as Equações, obtém-se (53) a (55).

$$\partial z = L \partial \lambda \quad (53)$$

$$\partial t = \frac{L \partial \tau}{v_z} \quad (54)$$

$$\partial C_i = C_A^E \partial \Psi_i \quad (55)$$

Substituindo os termos isolados acima na Equação (19), encontra-se a Equação (56).

$$\frac{C_A^E \partial \Psi_i}{L \frac{\partial \tau}{v_z}} = -v_z \frac{C_A^E \partial \Psi_i}{L \partial \lambda} + D_i \left(\frac{C_A^E \partial^2 \Psi_i}{L^2 \partial \lambda^2} \right) + \vartheta_i r \quad (56)$$

Dividindo ambos os lados pelo termo $\left(\frac{v_z C_A^E}{L} \right)$, é possível encontrar a Equação (57).

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \tau} = - \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} + \frac{D_i}{L v_z} \left(\frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial \lambda^2} \right) + \vartheta_i r \left(\frac{L}{v_z C_A^E} \right) \quad (57)$$

Assim, é possível encontrar o primeiro termo adimensional no

desenvolvimento do balanço de massa $\frac{D_i}{L v_z}$, nota-se que ele é o inverso do número de Peclet (Pe), uma grandeza que determina a proporção do transporte difusivo e convectivo de partículas em escoamento (MARDANOV, ZARAPOV, SHARAFUDINOV, 2022), assim, reescrevendo a Equação (57), obtém-se a Equação (58).

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \tau} = - \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} + \frac{1}{Pe_i} \left(\frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial \lambda^2} \right) + \vartheta_i r \left(\frac{L}{v_z C_A^E} \right) \quad (58)$$

Abrindo a lei de velocidade substituindo os termos adimensionais, é possível chegar na Equação (59).

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \tau} = - \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} + \frac{1}{Pe_i} \left(\frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial \lambda^2} \right) + \vartheta_i C_A^E k \left(C_A^E \Psi_A C_A^E \Psi_B - \frac{C_A^E \Psi_C C_A^E \Psi_D}{K_C} \right) \left(\frac{L}{v_z C_A^E} \right) \quad (59)$$

Rearranjando, obtém-se Equação (60).

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \tau} = - \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} + \frac{1}{Pe_i} \left(\frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial \lambda^2} \right) + \vartheta_i \left(\frac{k L C_A^E}{v_z} \right) \left(\Psi_A \Psi_B - \frac{\Psi_C \Psi_D}{K_C} \right) \quad (60)$$

Assim, é possível obter o segundo termo adimensional, e reescrevê-lo como $P_2 = \frac{k L C_A^E}{v_z}$, chegando ao balanço adimensional (61).

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \tau} = - \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} + \frac{1}{Pe_i} \left(\frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial \lambda^2} \right) + \vartheta_i P_2 \left(\Psi_A \Psi_B - \frac{\Psi_C \Psi_D}{K_C} \right) \quad (61)$$

De forma análoga, pode-se realizar a adimensionalização do balanço de energia encontrando uma expressão que permita a temperatura não ter dimensão, Equação (62).

$$\Gamma = \frac{T}{T_E} \quad (62)$$

Rearranjando a equação, pode-se obter a temperatura em cada ponto como função da temperatura de entrada e gama, Equação (63), derivando obtém-se Equação (64).

$$T = \Gamma T_E \quad (63)$$

$$\partial T = T_E \partial \Gamma \quad (64)$$

Substituindo os termos adimensionais no balanço de energia (23), encontra-se a Equação (65).

$$\frac{T_E \partial \Gamma}{\frac{L \partial \tau}{v_z}} = \frac{[-\Delta H_{RX}]r_i - v_z \sum \Psi_i C_A^E C_{pi} \frac{T_E \partial \Gamma}{L \partial \lambda} + \left(\sum D_i C_{pi} \frac{C_A^E \partial \Psi_i}{L \partial \lambda} \right) \frac{T_E \partial \Gamma}{L \partial \lambda} + \kappa \frac{T_E \partial^2 \Gamma}{L^2 \partial \lambda^2} + \frac{2U_{TC} T_E}{R_T} (\Gamma_\infty - \Gamma)}{\sum \Psi_i C_A^E C_{pi}} \quad (65)$$

Dividindo ambos os lados pelo termo $\left(\frac{v_z T_E}{L}\right)$, e expandindo a lei de velocidade, é possível encontrar a Equação (66).

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} = \frac{L}{v_z T_E \sum \Psi_i C_A^E C_{pi}} \left[\begin{aligned} & [-\Delta H_{RX}] C_A^E k \left(\Psi_A \Psi_B - \frac{\Psi_C \Psi_D}{K_C} \right) - v_z \sum \Psi_i C_A^E C_{pi} \frac{T_E \partial \Gamma}{L \partial \lambda} + \\ & \left(\sum D_i C_{pi} \frac{C_A^E \partial \Psi_i}{L \partial \lambda} \right) \frac{T_E \partial \Psi_i}{L \partial \lambda} + \\ & \kappa \frac{T_E \partial^2 \Gamma}{L^2 \partial \lambda^2} + \frac{2U_{TC} T_E}{R_T} (\Gamma_\infty - \Gamma) \end{aligned} \right] \quad (66)$$

Rearranjando, obtém-se a Equação (67):

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} = \left[\begin{aligned} & \frac{LC_A^E [-\Delta H_{RX}] k}{v_z T_E \sum X_i C_{pi}} \left(\Psi_A \Psi_B - \frac{\Psi_C \Psi_D}{K_C} \right) - \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda} + \\ & \frac{1}{v_z L \sum \Psi_i C_{pi}} \left(\sum D_i C_{pi} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda} + \\ & \frac{\kappa}{v_z LC_A^E \sum \Psi_i C_{pi}} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \lambda^2} + \\ & \frac{2LU_{TC}}{v_z R_T C_A^E \sum \Psi_i C_{pi}} (\Gamma_\infty - \Gamma) \end{aligned} \right] \quad (67)$$

Para que o procedimento de adimensionalização possa ser feito de maneira mais efetiva, é necessário reescrever a difusividade e a capacidade calorífica de forma adimensional, para tal, pode-se propor as variáveis adimensionais capacidade calorífica relativa, função da capacidade calorífica sobre a constante dos gases, Equação (68), e difusividade relativa, função da difusividade sobre a velocidade multiplicada pelo comprimento, desta maneira, é possível visualizar novamente o número de Peclet na Equação (69).

$$C_{\text{pri}} = \frac{C_{\text{pi}}}{R} \quad (68)$$

$$D_{\text{ri}} = \frac{D_i}{v_z L} = \frac{1}{\text{Pe}_i} \quad (69)$$

Rearranjando, obtém-se as Equações (70) e (71).

$$C_{\text{pi}} = C_{\text{rpi}} R \quad (70)$$

$$D_i = \frac{v_z L}{\text{Pe}_i} \quad (71)$$

Substituindo no balanço (66), encontra-se a Equação (72).

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} = \left[\begin{array}{l} \frac{LC_A^E[-\Delta H_{\text{RX}}]k}{v_z T_{\text{ER}} \sum \Psi_i C_{\text{rpi}}} \left(\Psi_A \Psi_B - \frac{\Psi_C \Psi_D}{K_C} \right) - \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda} + \\ \frac{1}{v_z LR \sum \Psi_i C_{\text{rpi}}} \left(R v_z L \sum \frac{1}{\text{Pe}_i} C_{\text{rpi}} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda} + \\ \frac{k}{v_z LC_A^E R \sum \Psi_i C_{\text{rpi}}} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \lambda^2} + \\ \frac{2LU_{\text{TC}}}{v_z R_T C_A^E R \sum \Psi_i C_{\text{rpi}}} (\Gamma_{\infty} - \Gamma) \end{array} \right] \quad (72)$$

Cada parâmetro adimensional pode ser agrupado em uma variável, bem como, mostram as Equações (73) a (76), facilitando a escrita do balanço completo, posteriormente.

$$P_3 = \frac{LC_A^E[-\Delta H_{\text{RX}}]k}{v_z T_{\text{ER}}} = \frac{P_2[-\Delta H_{\text{RX}}]}{T_{\text{ER}}} \quad (73)$$

$$P_4 = \frac{k}{v_z LC_A^E R} \quad (74)$$

$$P_5 = \frac{2LU_{\text{TC}}}{v_z R_T C_A^E R} \quad (75)$$

$$\alpha = \frac{1}{\sum \Psi_i C_{\text{rpi}}} \quad (76)$$

O balanço de energia adimensionalizado, pode ser escrito, por fim, como Equação (77).

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} = P_3 \left(\Psi_A \Psi_B - \frac{\Psi_C \Psi_D}{K_C} \right) - \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda} + \alpha \left(\sum \frac{C_{rpi}}{P_{e_i}} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda} + P_4 \alpha \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \lambda^2} + P_5 \alpha (\Gamma_\infty - \Gamma) \quad (77)$$

Da mesma maneira, deve acontecer com as condições de contorno e condição inicial citadas na seção 4.1, elas devem passar a ser funções adimensionais, assim, deve-se realizar a substituição das variáveis z , t , C_i e T por suas respectivas funções adimensionais mostradas nas Equações (50) a (62). De tal forma, a Equações (25) a (30), passam a ser escritas como Equações (78) a (83).

$$\Psi_i (\lambda, \tau = 0) = \Psi_i^0 \quad (78)$$

$$\Psi_A (\lambda, \tau = 0) = \Psi_A^0 \quad (79)$$

$$\Psi_B (\lambda, \tau = 0) = \Psi_B^0 \quad (80)$$

$$\Psi_C (\lambda, \tau = 0) = \Psi_C^0 \quad (81)$$

$$\Psi_D (\lambda, \tau = 0) = \Psi_D^0 \quad (82)$$

$$\Psi_I (\lambda, \tau = 0) = \Psi_I^0 \quad (83)$$

As Equações (31) a (36) e Equações (37) a (42) referentes as condições de contorno para o diferencial de concentração com relação ao tempo, passam a ser escritas como as Equações (83) a (88) e Equações (89) a (93).

$$\Psi_i (\lambda = 0, \tau) = \Psi_i^E \quad (83)$$

$$\Psi_A (\lambda = 0, \tau) = \Psi_A^E \quad (84)$$

$$\Psi_B (\lambda = 0, \tau) = \Psi_B^E \quad (85)$$

$$\Psi_C (\lambda = 0, \tau) = \Psi_C^E \quad (86)$$

$$\Psi_D (\lambda = 0, \tau) = \Psi_D^E \quad (87)$$

$$\Psi_I (\lambda = 0, \tau) = \Psi_I^E \quad (88)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi_I}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 0 \quad (89)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi_A}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 0 \quad (90)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi_B}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 0 \quad (91)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi_C}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 0 \quad (92)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi_D}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 0 \quad (93)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi_I}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 0 \quad (94)$$

O mesmo ocorre para as condições de contorno e condição inicial do balanço de energia. Em que as Equações (44) a (46), são reescritas aplicando as funções adimensionais descritas anteriormente, obtendo, assim, as Equações (95) a (97).

$$\Gamma (\tau = 0, \lambda) = \Gamma_0 \quad (95)$$

$$\Gamma (\tau > 0, \lambda = 0) = \Gamma_E \quad (96)$$

$$\left. \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 0 \quad (97)$$

Para a resolução dos balanços adimensionais é necessário utilizar um método matemático apropriado.

Outra equação que pode-se adimensionalizar é a Equação (15). Pode-se Substituir as Temperaturas pela Equação (63), chegando à Equação (98).

$$K_C(T) = K_C(\Gamma_0) \exp \left[\frac{-\Delta H_{RX}^\circ}{RT_E} \left(\frac{1}{\Gamma_0} - \frac{1}{\Gamma} \right) \right] \quad (98)$$

Utilizando os elementos que foram adimensionalizados é possível estabelecer uma nova relação, rearranjando a Equação (73) é possível chegar à Equação (99), que aplicada a Equação (98), resulta na Equação (100).

$$\frac{P_3 T_E}{P_2} = \frac{[-\Delta H_{RX}]}{R} \quad (99)$$

$$K_C(\Gamma) = K_C(\Gamma_0) \exp\left[\frac{P_3}{P_2} \left(\frac{1}{\Gamma_0} - \frac{1}{\Gamma}\right)\right] \quad (100)$$

Assim como, a Equação de Arrhenius pode ser escrita de forma adimensional, utilizando a mesma lógica aplicada a Equação (98), resultando na Equação (101).

$$k(\Gamma) = k(\Gamma_0) \exp\left[\frac{E}{RT_E} \left(\frac{1}{\Gamma_0} - \frac{1}{\Gamma}\right)\right] \quad (101)$$

Ao analisar a última equação, nota-se, por fim, o último termo adimensional, que pode ser chamado de P6, evidenciado na Equação (102).

$$P_6 = \frac{E}{RT_E} \quad (103)$$

Aplicando a Equação (103) em (102), obtém-se a Equação de Arrhenius adimensional (104).

$$k(\Gamma) = k(\Gamma_0) \exp\left[P_6 \left(\frac{1}{\Gamma_0} - \frac{1}{\Gamma}\right)\right] \quad (104)$$

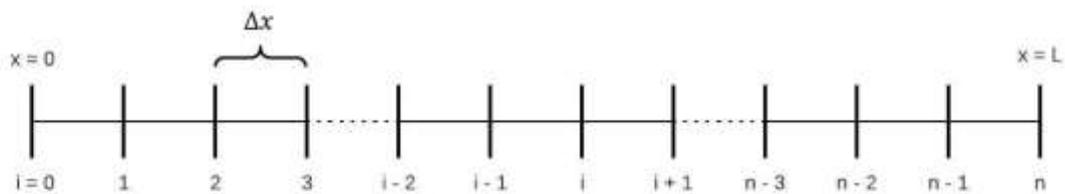
4.3 Discretização por diferenças finitas

De forma geral, pode-se descrever fenômenos de engenharia através de Equações Diferenciais Ordinárias ou Equações Diferenciais Parciais, que descrevem o comportamento de propriedades em um domínio de variáveis independentes (temporais e/ou espaciais) de forma contínua (CHAPRA, CANALE, 2016). Para chegar a soluções aproximadas destes modelos, pode-se utilizar a discretização, ou seja, substituir o domínio contínuo das variáveis independente por um número finito de forma a tornar o domínio contínuo em um domínio discreto (FERZIGER, PERIC, 2002).

Para tal, define-se uma malha, um conjunto finito de pontos pertencentes a um domínio, chamando de nós da malha. Cada um será uma incógnita do problema e ao obter uma solução aproximada, que representará o comportamento da propriedade de forma contínua.

Para Ferziger e Peric (2002), em uma malha unidimensional contendo $n + 1$ nós (o espaçamento pode ser o mesmo para cada intervalo) a distância entre dois pontos de discretização pode ser representada por um Δx . Como cada modelo matemático representa uma propriedade, uma malha representa um conjunto de $n + 1$ incógnitas para cada variável dependente, e quanto maior o número de nós, menor será o erro de aproximação.

Figura 3 - Malha de discretização unidimensional



Fonte: Autoria Própria, 2021.

Em uma malha de discretização em que os nós são igualmente espaçados, a distância entre tais pontos é dada pela razão entre o comprimento total (L) do elemento e o número de sub-elementos com comprimento Δx , Equação (105).

$$\Delta x = \frac{L}{n} \quad (105)$$

A discretização pode ocorrer em diferentes dimensões, inclusive no tempo. Assim as equações diferenciais são escritas de forma aproximada, geradas a partir da série de Taylor, para primeira ordem com diferença finita central e segunda ordem, Equações (106) e (107), respectivamente. (FERZIGER, PERIC, 2002).

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2h} + O(h^2) \quad (106)$$

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{\Delta x^2} + O(h^2) \quad (107)$$

Como trata-se de uma aproximação numérica existe um erro associado aos cálculos, para este caso na ordem de h^2 .

4.4 Método das linhas

O método das linhas é aplicado na resolução de Equações diferenciais parciais com variáveis independentes sendo temporais e espaciais. Discretiza-se o domínio das variáveis espaciais para aproximar suas coordenadas de modo a transformar a(s) EDP('s) em um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias. Assim, a cada ponto da discretização serão associadas as propriedades correspondentes aos valores das soluções das propriedades no respectivo ponto, sendo que o comportamento destas propriedades é representado por um sistema de EDO's resultante da discretização e tendo como única variável independente o tempo. Quando se obtém a solução aproximada é apresentada em forma de gráfico, forma-se uma linha para cada ponto.

4.5 Discretização dos balanços do reator tubular

Discretizando o domínio do reator, assume-se que ele tem um comprimento "L" na direção axial, como mostra a Figura 4, e seu comprimento parte de $j = 0$ até n , logo, temos a Equação (108):

$$\Delta z = \frac{L}{n} \quad (108)$$

Figura 4 - Malha unidimensional de um reator tubular com fluxo axial



Fonte: Autoria própria (2021).

Partindo do Balanço Molar, Equação (61), e utilizando as condições de

contorno (83) e (89), ao avaliar a entrada do reator onde o ponto $j = 0$, observa-se que a concentração inicial é igual a de entrada, ou seja, $\Psi_{i0} = \Psi_i^E$, ou seja, é uma equação algébrica, para transformá-la em equação diferencial, deriva-se em relação ao tempo chegando na Equação (109).

$$\frac{\partial \Psi_{i0}}{\partial \tau} = 0 \quad (109)$$

Para o tempo zero, o valor de entrada será sempre constante $\Psi_{i0}(t = 0) = \Psi_i^E$.

Então, para os pontos internos descritos por $j = 1, \dots, n-1$, substitui-se as EDOs em função de “z” pelas Séries de Taylor, pode-se escrever para primeira ordem e segunda ordem, Equações (110) e (111), respectivamente, em termos de concentração:

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \lambda} \approx \frac{\Psi_{i,j+1} - \Psi_{i,j-1}}{2\Delta\lambda} \quad (110)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial \lambda^2} \approx \frac{\Psi_{i,j+1} - 2\Psi_{i,j} + \Psi_{i,j-1}}{\Delta\lambda^2} \quad (111)$$

Aplicando-as na equação (19), obtém-se a Equação (112):

$$\frac{\partial \Psi_{i,j}}{\partial \tau} = - \frac{\Psi_{i,j+1} - \Psi_{i,j-1}}{2\Delta\lambda} + \frac{1}{Pe_i} \frac{\Psi_{i,j+1} - 2\Psi_{i,j} + \Psi_{i,j-1}}{\Delta\lambda^2} + \vartheta_i P_2 \left(\Psi_{A_j} \Psi_{B_j} - \frac{\Psi_{C_j} \Psi_{D_j}}{K_C} \right) \quad (112)$$

Ao observar o final do reator, no ponto em que $j = n$, utiliza-se a condição (89), assim, ao substituir a Equação (67) no seu diferencial, obtém-se a Equação (113), seguindo da adição em ambos os lados da concentração na posição $X_{i,n-1}$, obtém-se a Equação (114).

$$\frac{\Psi_{i,j+1} - \Psi_{i,j-1}}{2\Delta\lambda} = 0 \quad (113)$$

$$\Psi_{i,j+1} = \Psi_{i,j-1} \quad (114)$$

Como o ponto $n+1$ não existe, por isso é chamado de ponto fictício, ele excede o comprimento “n” do reator, substitui-se $\Psi_{i,n-1}$ na equação (69) e obtém-se a Equação (115):

$$\frac{\partial \Psi_{i,j}}{\partial \tau} = \frac{2}{Pe_i} \frac{\Psi_{i,j-1} - \Psi_{i,j}}{\Delta \lambda^2} + \mathfrak{P}_1 P_2 \left(\Psi_{A,j} \Psi_{B,j} - \frac{\Psi_{C,j} \Psi_{D,j}}{K_C} \right) \quad (115)$$

Para as duas aproximações numéricas, utiliza-se como condição inicial a Equação (78).

De forma análoga, pode-se reescrever o balanço de energia representado pela Equação (77). Utilizando as condições de contorno (96) e (97). Na entrada do reator onde o ponto $j = 0$, observa-se que a Temperatura inicial é igual a de entrada, ou seja, $\Psi_{10} = \Psi^E$, ou seja, é uma equação algébrica, para transformá-la em equação diferencial, deriva-se com relação ao tempo, obtendo a Equação (116).

$$\frac{\partial \Gamma_0}{\partial \tau} = 0 \quad (116)$$

Para o tempo 0, o valor de entrada será sempre constante $\Gamma_0 (t = 0) = \Gamma_E$.

Ao longo do reator, nos pontos $j = 1, \dots, n-1$, substitui-se as EDOs em função de “z” pelas Séries de Taylor em termos de temperatura, para primeira ordem Equação (117) e segunda ordem (Equação 118).

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda} \approx \frac{\Gamma_{j+1} - \Gamma_{j-1}}{2\Delta \lambda} \quad (117)$$

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \lambda^2} \approx \frac{\Gamma_{j+1} - 2\Gamma_j + \Gamma_{j-1}}{\Delta \lambda^2} \quad (118)$$

Substituindo equações (117) e (118) em (77), obtém-se a Equação (119).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Gamma_j}{\partial \tau} = & -P_3 \left(\Psi_{A,j} \Psi_{B,j} - \frac{\Psi_{C,j} \Psi_{D,j}}{K_C} \right) - \left(\frac{\Gamma_{j+1} - \Gamma_{j-1}}{2\Delta \lambda} \right) + \\ & \left[\sum \frac{C_{rpi}}{Pe_i} \left(\frac{\Psi_{j+1} - \Psi_{j-1}}{2\Delta \lambda} \right) \right] \left(\frac{\Gamma_{j+1} - \Gamma_{j-1}}{2\Delta \lambda} \right) + P_4 \alpha \left(\frac{\Gamma_{j+1} - \Gamma_j + \Gamma_{j-1}}{\Delta \lambda^2} \right) + \\ & P_5 \alpha (\Gamma_\infty - \Gamma_j) \end{aligned} \quad (119)$$

Ao observar a saída do reator, no ponto em que $j = n$, utiliza-se a condição, aplica-se a condição de contorno (97), substituindo a aproximação por série de Taylor de primeira ordem (99), chegando na Equação (120), que quando rearranjada ao

multiplicar ambos os lados pelo termo $2\Delta z$, seguido da soma de Ψ_{n-1} , obtém-se a Equação (121).

$$\frac{\Gamma_{j+1} - \Gamma_{j-1}}{2\Delta\lambda} = 0 \quad (120)$$

$$\Gamma_{j+1} = \Gamma_{j-1} \quad (121)$$

Como o ponto $n+1$ não existe, pois excede o último ponto do domínio de discretização, o ponto “ n ” do reator, substitui-se Ψ_{n-1} na Equação (119), e ao realizar as simplificações pertinentes, chega-se à Equação (112).

$$\frac{\partial \Gamma_j}{\partial \tau} = P_3 \left(\Psi_{A,j} \Psi_{B,j} - \frac{\Psi_{C,j} \Psi_{D,j}}{K_C} \right) - 2P_4 \alpha \left(\frac{\Gamma_j - \Gamma_{j-1}}{\Delta\lambda^2} \right) + P_5 \alpha (\Gamma_\infty - \Gamma_j) \quad (122)$$

Para solução dos diferenciais, utiliza-se como condição inicial a Equação (95).

5 METODOLOGIA

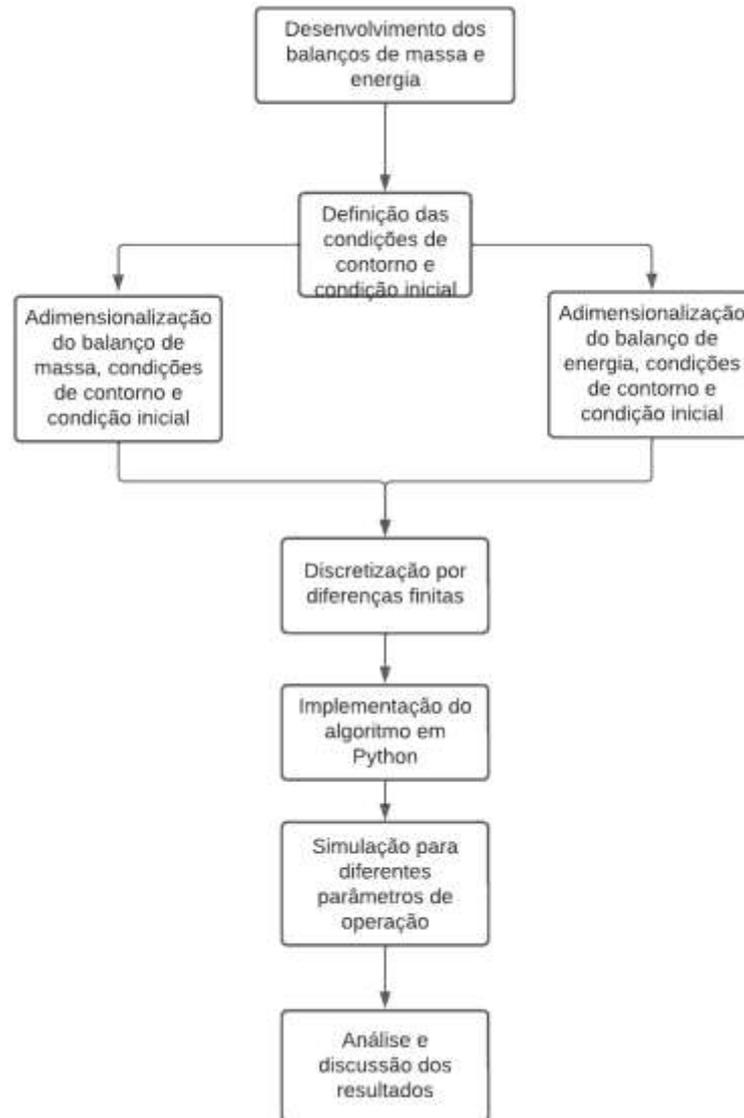
Inicialmente, definiu-se as equações diferenciais parciais e condições de contorno que representassem o comportamento do sistema, a partir do balanço de massa a Equação (19), com condições de contorno as Equações (21) e (22) e condição inicial Equação (20), e, a partir do balanço de energia, a equação (23) com condições de contorno (25) e (26) e condição inicial (24).

O passo seguinte é a adimensionalização dos balanços, chegando na Equação (61) para o balanço de massa, e com suas condições de contorno Equações (83) e (89), bem como a condição inicial Equação (78), Equação (77) para o balanço de energia com condições de contorno Equações (96) e (97), e condição inicial Equação (95). Para então realizar a discretização das equações diferenciais parciais, utilizando método das linhas, apresentadas pelas equações (108) e (115), para balanço de massa e energia, respectivamente.

Com as equações diferenciais ordinárias definidas e as respectivas condições definidas, implementou-se um algoritmo em Python para a obtenção da solução numérica do sistema de EDOs resultante. Para a execução da rotina de cálculos utilizou-se as bibliotecas numpy, que tem como função dimensionar os vetores e a execução de cálculo numéricos, scipy que trabalha em conjunto com numpy proporcionando rotinas mais eficientes de integração numérica, e a biblioteca matplotlib, utilizada para gerar os gráficos com os resultados obtidos em cada simulação.

Repetiu-se o processo de solução numérica várias vezes, modificando os parâmetros adimensionais $\frac{1}{P_{e_i}}$ e P_2 para o balanço de massa e P_3 , P_4 , P_5 e P_6 para o balanço de energia, com o intuito de analisar a influência de cada um ao longo do tempo. Por fim, a interpretação e análise dos resultados.

O processo descrito segue o fluxograma exibido na Figura (5).

Figura 5 - Fluxograma de desenvolvimento das simulações

Fonte: Autoria Própria (2022).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente estipulou-se os valores para cada variável de operação, e então foram feitas simulações com diferentes valores (entre 10 e 12) de cada um dos parâmetros adimensionais apresentados anteriormente.

Para realizar cada uma das simulações, foram fixados valores dos parâmetros adimensionais que não estavam sendo analisados no momento, utilizou-se os valores estipulados na Tabela 1 como referência.

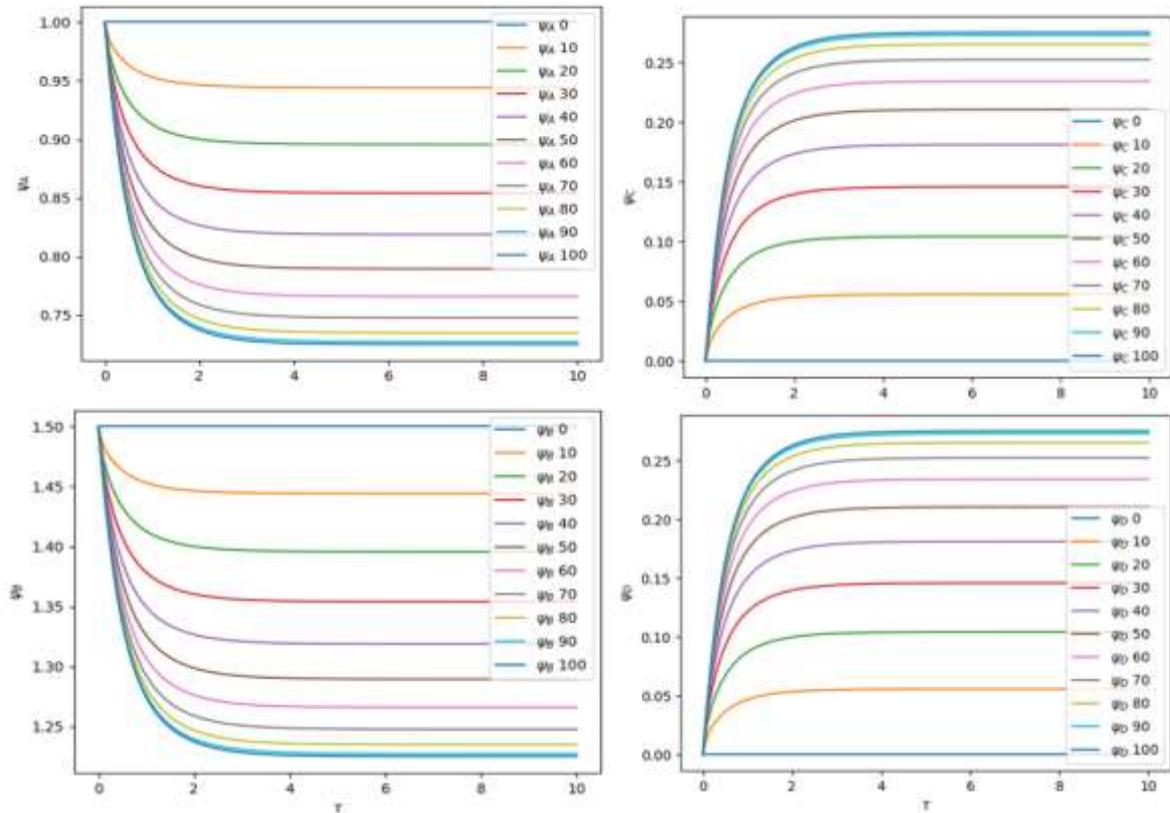
Tabela 1 - Parâmetros adimensionais de referência

Parâmetros Adimensionais	Valor
$\frac{1}{Pe_i}$	0,0145
P_2	0,3
P_3	-0,009
P_4	0,249
P_5	128,230
P_6	-0,711

Fonte: Aatoria Própria (2023).

A solução do sistema de EDO's obtido pela aplicação do método das linhas (com 101 pontos de discretização) nas EDP's que representam o comportamento das variáveis adimensionais de concentração e temperatura, utilizando os valores apresentados na Tabela 2, resulta no comportamento apresentado nas Figuras 6 e 7.

Figura 6 - Gráfico de linhas por componente

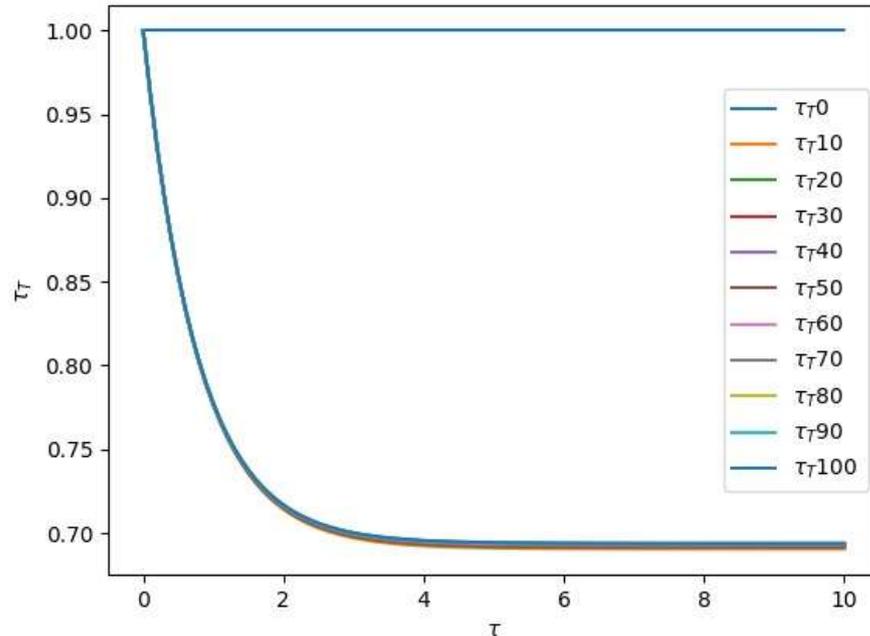


Fonte: Autoria Própria (2023).

Para cada gráfico é possível observar como a sua concentração adimensional se comporta ao longo do tempo adimensional, para o exemplo acima, o decaimento da concentração dos reagentes A e B e a formação dos produtos C e D.

Na Figura 7, observa-se o comportamento da temperatura ao longo do tempo, e para este caso, como ela decai rapidamente no início da reação e sege constante ao longo do processo. Nota-se que, o decaimento da temperatura apresenta um perfil que acompanha o avanço da reação dentro do reator, pois ao mesmo tempo em que no mesmo tempo adimensional a temperatura e as concentrações atingem o regime permanente.

Figura 7 - Gráfico de linhas para temperatura



Fonte: Autoria Própria (2023).

Em cada um dos casos foi utilizado como parâmetro de análise o comportamento de $\Psi_{i,50}$, e no tempo adimensional 5.

O primeiro parâmetro analisado foi $\frac{1}{Pe_i}$, os resultados foram obtidos variando a difusão em seu cálculo, na Tabela 2 são apresentados os intervalos analisados.

Tabela 2 - Dados de simulação de Peclet

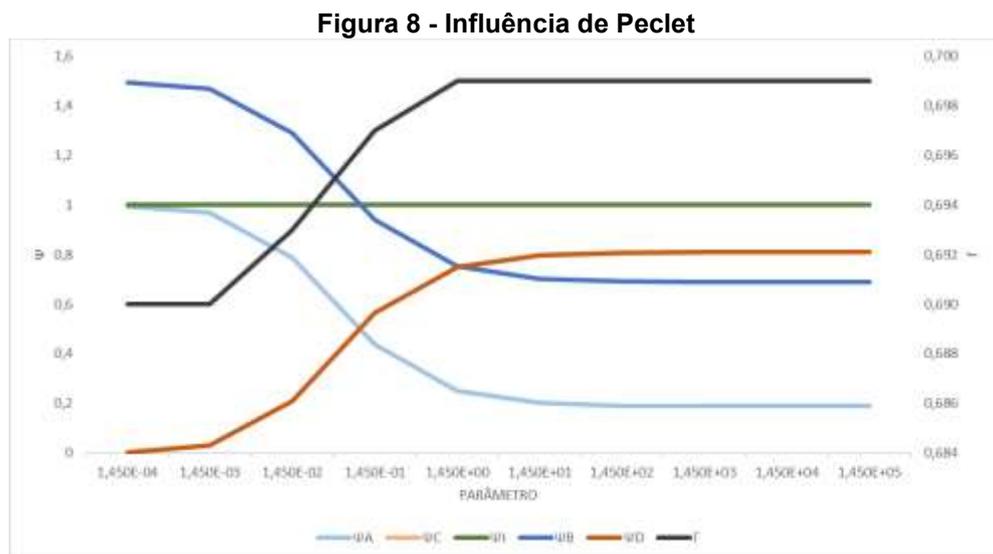
$\frac{1}{Pe_i}$	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_C	Ψ_D	Ψ_I	Γ
1,450E-04	0,996	1,496	0,003	0,003	1,000	0,690
1,450E-03	0,968	1,468	0,031	0,031	1,000	0,690
1,450E-02	0,789	1,290	0,210	0,210	1,000	0,693
1,450E-01	0,437	0,940	0,564	0,564	1,000	0,697
1,450E+00	0,249	0,754	0,749	0,749	1,000	0,699
1,450E+01	0,202	0,701	0,799	0,799	1,000	0,699
1,450E+02	0,191	0,692	0,808	0,808	1,000	0,699
1,450E+03	0,190	0,690	0,810	0,810	1,000	0,699
1,450E+04	0,190	0,690	0,810	0,810	1,000	0,699
1,450E+05	0,190	0,690	0,810	0,810	1,000	0,699

Fonte: Autoria Própria (2023).

Ao observar o gráfico da Figura 8, que compila os dados da Tabela 2, fica evidente que à medida que o parâmetro cresce, o consumo dos reagentes aumenta, tendendo suas concentrações a zero, e conseqüentemente a formação de produtos aumenta, bem como o aumento da temperatura, até atingir o equilíbrio.

O número de Peclet reflete qual a proporção da taxa de transporte convectivo para a taxa de transporte difusivo em uma dispersão axial (RASTERGAR, GU, 2017). Este comportamento fica evidente ao observar que quanto maior a ordem de grandeza da difusão em relação ao produto da velocidade do sistema e o comprimento do reator, mais facilmente a reação ocorrerá até atingir o equilíbrio, favorecendo o processo.

Valores elevados do número de Peclet são relacionados a valores baixos de velocidade de fluxo (quando comparados com a taxa de difusão mássica). Assim, fica fácil visualizar na Figura 8 que a reação atinge o equilíbrio químico para altos valores de Peclet. Para valores baixos deste parâmetro, a velocidade de fluxo é tão alta que praticamente não haverá reação, pois o tempo de residência será muito pequeno.



Fonte: Autoria Própria, 2023.

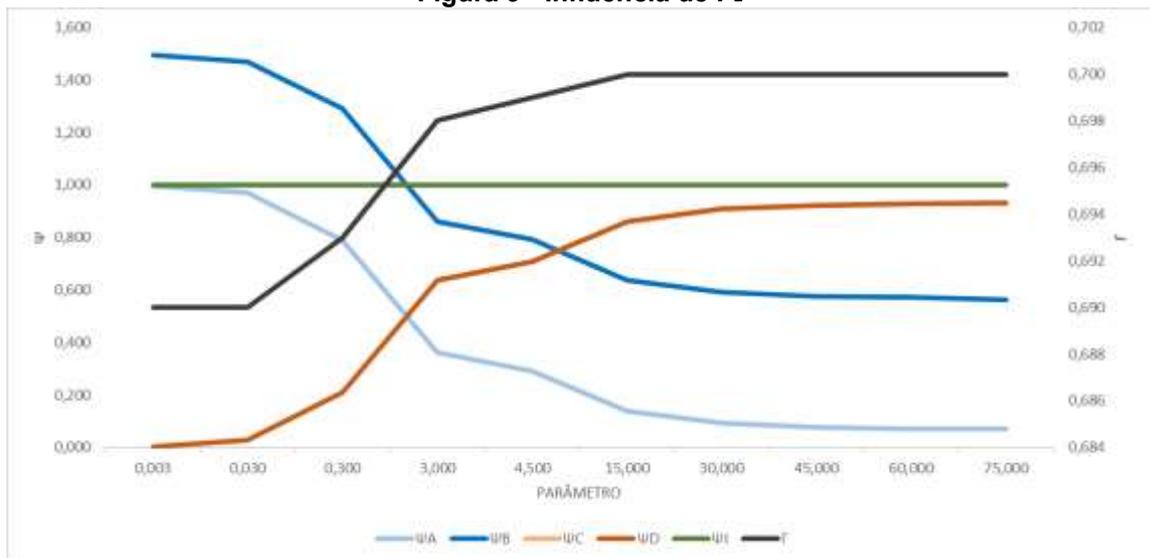
Ao analisar o segundo parâmetro, P_2 , variando a velocidade de reação notou-se um comportamento similar a observado no parâmetro anterior. A partir do conjunto de dados apresentados na Tabela 3, pode-se ver que à medida que a velocidade de reação aumenta a formação de produtos também aumenta. Outra variável que influencia o parâmetro é a concentração de entrada, quando o produto da concentração com a velocidade de reação e o comprimento é muito maior que a velocidade do sistema, obtemos uma formação de produto muito maior.

Tabela 3 - Dados de simulação de P_2

P_2	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_C	Ψ_D	Ψ_I	Γ
0,003	0,996	1,496	0,003	0,003	1,000	0,690
0,030	0,970	1,470	0,029	0,029	1,000	0,690
0,300	0,789	1,290	0,210	0,210	1,000	0,693
3,000	0,362	0,862	0,637	0,637	1,000	0,698
4,500	0,292	0,792	0,708	0,708	1,000	0,699
15,000	0,138	0,638	0,862	0,862	1,000	0,700
30,000	0,092	0,593	0,908	0,908	1,000	0,700
45,000	0,078	0,577	0,922	0,922	1,000	0,700
60,000	0,072	0,572	0,928	0,928	1,000	0,700
75,000	0,069	0,564	0,931	0,931	1,000	0,700

Fonte: Autoria Própria (2023).

No gráfico exibido na Figura 9, observa-se que há um aumento significativo da formação de produtos no intervalo 0,003 até 15, e passa a ocorrer de forma mais suavizada até o fim das simulações, ou seja, para velocidades maiores que 15 a formação de produtos ocorre em uma proporção menor que para velocidades menores, em um mesmo intervalo de tempo. Isso vale, também, para a temperatura, ela aumenta gradativamente com a variação do parâmetro até atingir seu equilíbrio. Ou seja, em sistemas em que a velocidade de reação é muito maior que a velocidade do reator a reação pode ocorrer de forma mais lenta.

Figura 9 - Influência de P_2 

Fonte: Autoria Própria (2023).

O primeiro parâmetro discutido no balanço de energia é P_3 , apresentado na Tabela 4, que leva em consideração a influência do produto a entalpia de reação com P_2 sobre a temperatura de referência e a constante dos gases. Para esta variável, quanto maior for a liberação de energia, maior será a formação de produtos e menor será o aumento da temperatura, ou seja, quanto mais exotérmica a reação maior é a conversão de reagentes em produtos.

Para reações endotérmicas a temperatura tende a diminuir ao longo da reação, já para reações exotérmicas a temperatura tende a aumentar.

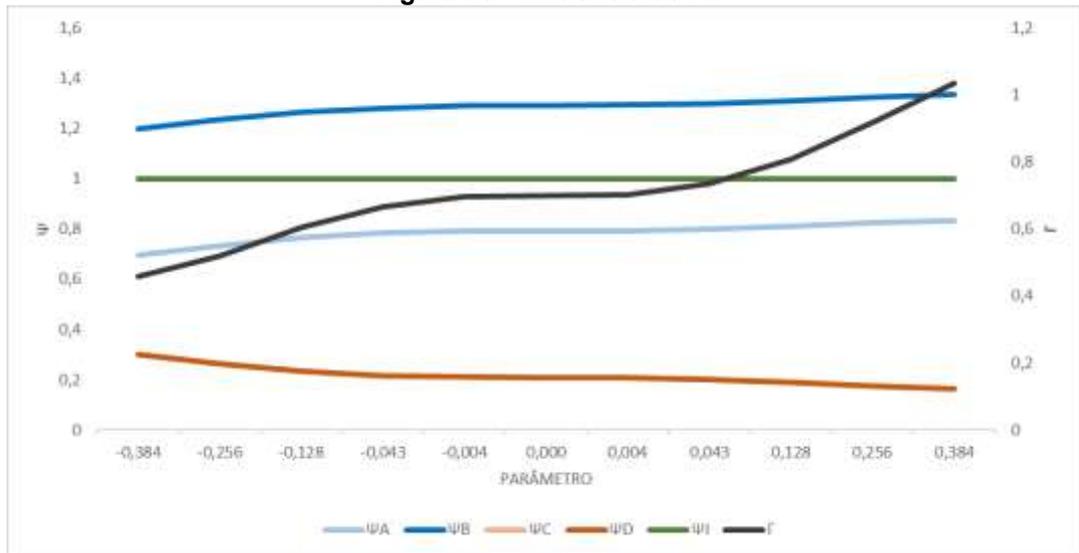
Tabela 4 - Dados de simulação de P_3

P_3	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_C	Ψ_D	Ψ_I	Γ
-0,384	0,697	1,197	0,302	0,302	1,000	0,458
-0,256	0,734	1,235	0,264	0,264	1,000	0,520
-0,128	0,767	1,266	0,233	0,233	1,000	0,604
-0,043	0,783	1,280	0,216	0,216	1,000	0,667
-0,004	0,790	1,290	0,210	0,210	1,000	0,697
0,000	0,791	1,291	0,209	0,209	1,000	0,700
0,004	0,792	1,292	0,208	0,208	1,000	0,703
0,043	0,798	1,298	0,202	0,202	1,000	0,735
0,128	0,809	1,310	0,190	0,190	1,000	0,806
0,256	0,824	1,324	0,176	0,176	1,000	0,918
0,384	0,834	1,335	0,165	0,165	1,000	1,033

Fonte: Autoria Própria (2023).

Na Figura 10 é possível observar que à medida que a entalpia de reação aumenta a formação de produtos diminui, e a temperatura aumenta gradativamente, o que leva a discussão de um aspecto abordado por Delgado et. Al (2023), que a análise desse parâmetro e sua influência no sistema é de suma importância quando tratamos o risco térmico do processo.

Ter um sistema em que a entalpia é muito maior que os demais parâmetros torna a operação perigosa e não se torna vantajosa quando observa-se a formação dos produtos de interesse, uma vez que, para uma reação reversível, fica favorecido a formação de mais reagentes do que produtos.

Figura 10 - Influência de P_3 

Fonte: Autoria Própria (2023).

Quando tratamos P_4 , os dados da Tabela 5 mostram que o seu aumento pode favorecer tanto a formação de produtos como de reagentes.

Tabela 5 - Dados de simulação de P_4

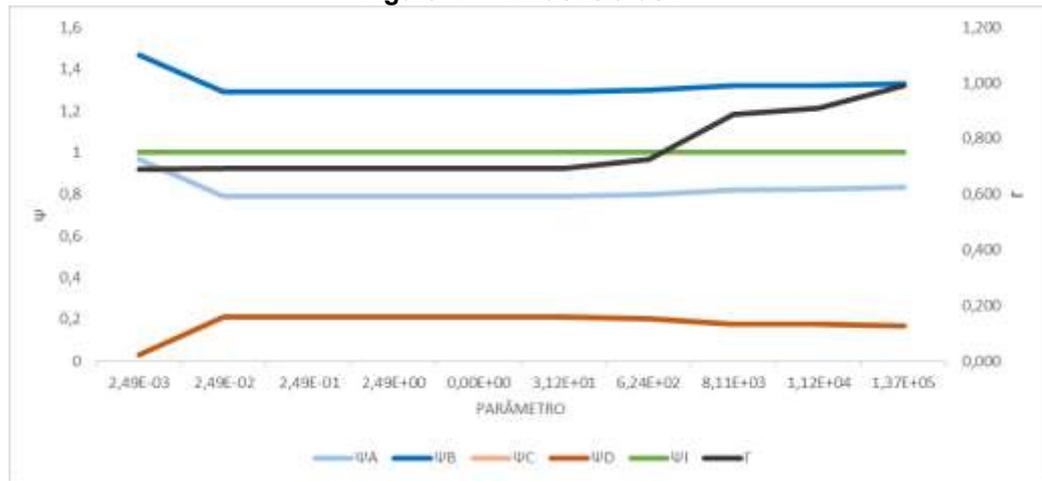
P_4	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_C	Ψ_D	Ψ_I	Γ
2,49E-03	0,968	1,468	0,031	0,031	1,000	0,690
2,49E-02	0,789	1,290	0,210	0,210	1,000	0,693
2,49E-01	0,789	1,290	0,210	0,210	1,000	0,693
2,49E+00	0,789	1,290	0,210	0,210	1,000	0,693
0,00E+00	0,789	1,290	0,210	0,210	1,000	0,693
3,12E+01	0,789	1,290	0,210	0,210	1,000	0,693
6,24E+02	0,797	1,297	0,202	0,202	1,000	0,725
8,11E+03	0,820	1,320	0,179	0,179	1,000	0,887
1,12E+04	0,823	1,322	0,177	0,177	1,000	0,909
1,37E+05	0,831	1,331	0,168	0,168	1,000	0,989

Fonte: Autoria Própria (2023).

Ao analisar graficamente, pela Figura 11, existe uma zona de variação em que o processo é estável, e à medida que este parâmetro aumenta, a reversibilidade da reação fica em evidência por diminuir o consumo de reagentes e por consequência diminuir o a formação de produtos, ocorrendo apenas a variação da temperatura, que para o mesmo ponto em que ocorre a reversibilidade da reação, ela passa a aumentar seus valores com maior intensidade.

Ou seja, quando a condutividade térmica é muito menor que o produto da concentração entrada pelo comprimento, velocidade, constante dos gases, a formação de produtos é favorecida. Já quando o inverso ocorre, há muita troca de calor, que faz com que a temperatura do sistema aumente.

Figura 11 - Influência de P_4



Fonte: Autoria Própria (2023).

É possível realizar um controle mais aprofundado deste parâmetro aumentando a velocidade do sistema ou a concentração de entrada dos reagentes utilizados, uma vez que, segundo Motta (2012), em situações em que o fluido é composto por nanopartículas o acréscimo da concentração volumétrica eleva a condutividade térmica em relação ao fluido base.

Para o parâmetro P_5 , regido pelo coeficiente global de troca térmica, é possível notar que à medida que aumenta a troca térmica, a reação é favorecida, existe um aumento da formação de produtos e uma diminuição da temperatura, contudo, existe uma região limite onde não existe mais variação no processo, quando ela atinge este equilíbrio, o sistema se comporta da mesma maneira, como mostram os dados da Tabela 6.

Com o aumento de P_5 , aumenta a troca térmica por convecção, assim, quanto maior este valor a temperatura de saída deve ficar próxima da temperatura do fluido de troca térmica, chegando próximo ao valor da temperatura adimensional do fluido de troca térmica, como evidenciado na Figura 12.

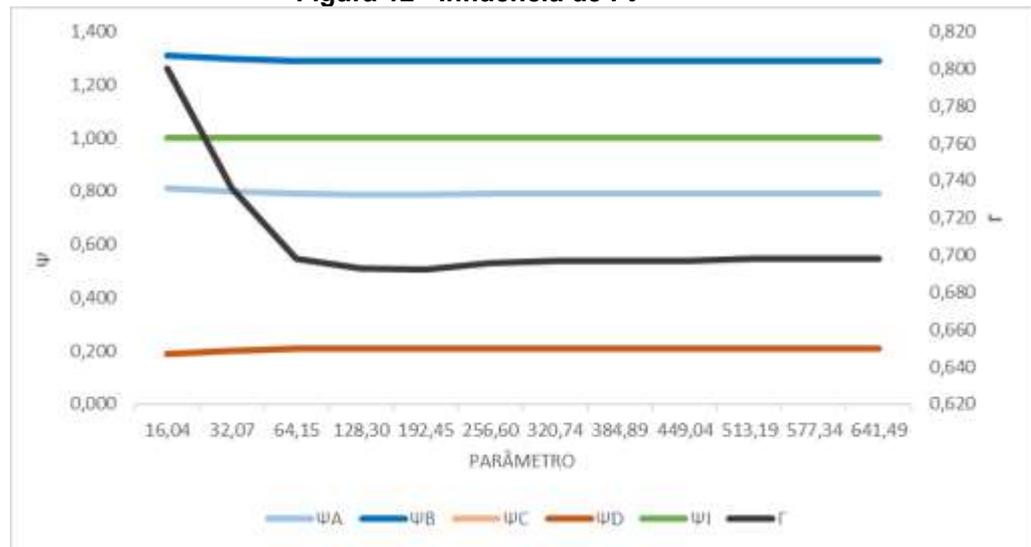
Assim, pode-se dizer que quando o produto do raio do tubo, pela velocidade, concentração e entrada, e constante dos gases, é muito maior que o produto do coeficiente global de troca térmica, pelo comprimento do reator, a conversão é mais baixa. Como as variáveis de operação que são passíveis de controle são a velocidade e a concentração, é necessário atentar-se a elas para assegurar a eficiência do processo.

Para avaliar o coeficiente global de troca térmica é necessário lembrar que ele leva em consideração a troca de calor por convecção com o fluido externo ao processo, e por condução que ocorre na parede no equipamento e que pode variar à medida que há um acúmulo de incrustações nas paredes do equipamento (ROHMAN et al. 2023). É necessário que esta variável seja muito maior que o produto.

Tabela 6 - Dados de simulação de P_5

P_5	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_C	Ψ_D	Ψ_I	Γ
16,04	0,810	1,310	0,189	0,189	1,000	0,800
32,07	0,799	1,299	0,200	0,200	1,000	0,736
64,15	0,791	1,291	0,208	0,208	1,000	0,698
128,30	0,789	1,289	0,210	0,210	1,000	0,693
192,45	0,789	1,289	0,210	0,210	1,000	0,692
256,60	0,790	1,290	0,209	0,209	1,000	0,696
320,74	0,790	1,290	0,209	0,209	1,000	0,697
384,89	0,790	1,290	0,209	0,209	1,000	0,697
449,04	0,790	1,290	0,209	0,209	1,000	0,697
513,19	0,790	1,290	0,209	0,209	1,000	0,698
577,34	0,790	1,290	0,209	0,209	1,000	0,698
641,49	0,790	1,290	0,209	0,209	1,000	0,698

Fonte: Autoria Própria (2023)

Figura 12 - Influência de P_5 

Fonte: Autoria Própria (2023).

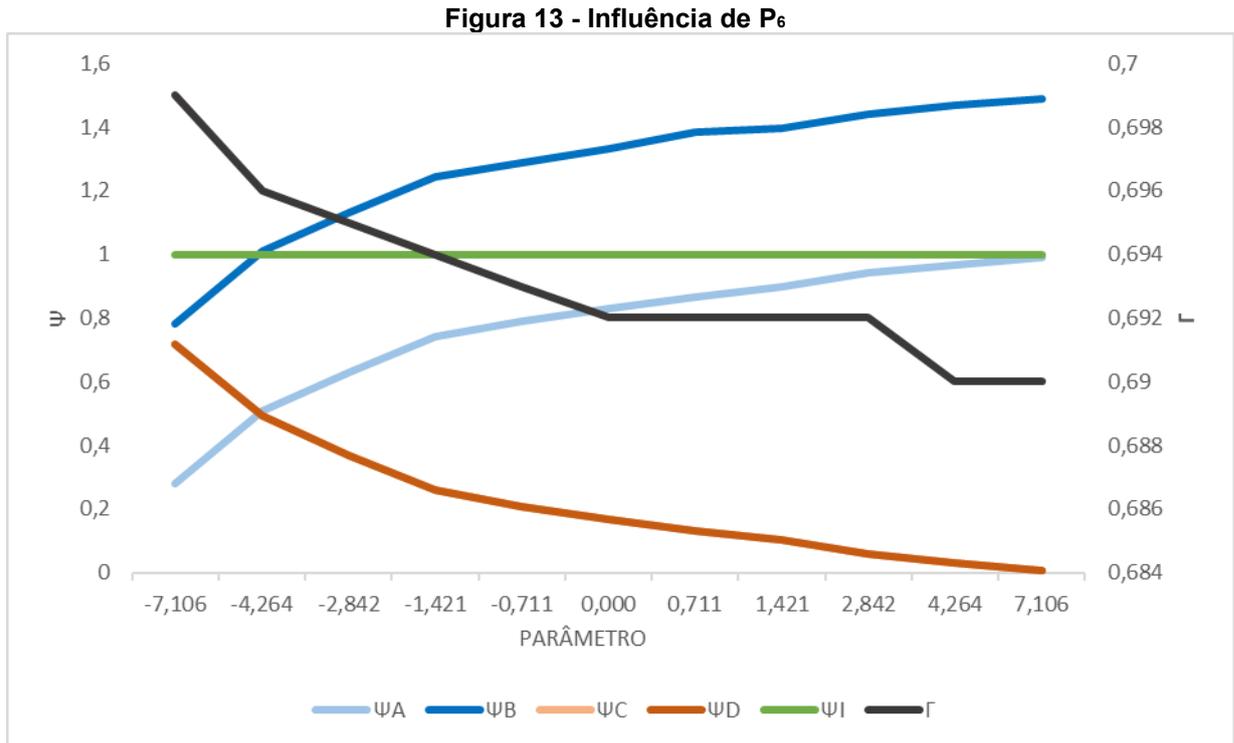
O último parâmetro analisado, P_6 , propõe a discussão da influência da energia de ativação dentro do sistema, sua análise parte dos dados exibidos na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados de simulação de P_6

P_6	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_C	Ψ_D	Ψ_I	Γ
-7,106	0,282	0,782	0,717	0,717	1,000	0,699
-4,264	0,510	1,010	0,493	0,493	1,000	0,696
-2,842	0,631	1,130	0,370	0,370	1,000	0,695
-1,421	0,741	1,242	0,259	0,259	1,000	0,694
-0,711	0,789	1,289	0,209	0,209	1,000	0,693
0,000	0,832	1,332	0,168	0,168	1,000	0,692
0,711	0,868	1,386	0,132	0,132	1,000	0,692
1,421	0,898	1,398	0,102	0,102	1,000	0,692
2,842	0,942	1,441	0,058	0,058	1,000	0,692
4,264	0,968	1,468	0,032	0,032	1,000	0,690
7,106	0,990	1,490	0,009	0,009	1,000	0,690

Fonte: Autoria Própria (2023).

Quanto menor é a energia de ativação, maior é a formação de produtos, isso ocorre, pois em energias mais baixas, as moléculas conseguem se orientar mais facilmente, facilitando a formação de complexos, já para energias mais altas, as moléculas não conseguem se orientar, desfavorecendo a reação (COUTINHO, 2014) como mostra a Figura 13.



Fonte: Autoria Própria (2023).

O valor negativo de energia de ativação é real em pouquíssimos casos, sendo possível mesmo em reações elementares. A taxa de algumas reações compatíveis com Arrhenius é retardada pelo aumento da temperatura e, assim, ligada a energias de ativação negativas, como é o caso da ligação exotérmica de ureia e água (Kumar et al, 2023).

7 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível obter o balanço de massa adimensional para um reator PFR, considerando a difusão e convecção de massa para escoamento laminar em fase líquida, considerando uma reação genérica reversível. Foi obtido também um balanço de energia no qual além do fluxo de energia associado ao fluxo de massa, levou-se em consideração a transferência de calor por difusão na direção axial.

Após a obtenção do modelo composto por equações diferenciais parciais, aplicou-se o método das linhas obtendo um sistema de equações diferenciais ordinária, o qual foi implementado e resolvido utilizando a linguagem de programação Python.

Foram submetidos a análise seis parâmetros adimensionais, que apresentaram diferentes comportamentos ao longo das faixas de valores sugeridas. Foi possível identificar que os parâmetros ligados diretamente ao balanço de massa, influenciam a formação de produto à medida que aumentam seu nível de grandeza, e que a temperatura acompanha o seu comportamento.

Para os parâmetros ligados diretamente ao balanço de energia, foi possível observar que a formação de produtos é prejudicada quando o sistema é submetido a um maior nível de energia, favorecendo a reversibilidade da reação. Para todas as análises fica evidente que há altos valores de taxa de reação durante um intervalo de tempo e que apesar das grandes faixas de operação, e após um intervalo de tempo o processo entra em regime estacionário.

Conclui-se que simulações numéricas são ferramentas importantíssimas para que profissionais da engenharia possam entender o comportamento das variáveis de processo em equipamentos que fazem parte do cotidiano da indústria.

REFERÊNCIAS

CHAPRA, S. C., CANALE, R. P. **Métodos Numéricos para Engenharia**. 7. ed. Porto Alegre, AMGH Editora, 2016.

COULSON, J. **Chemical Reactors**. Nature. v. 212, p. 236–237, 1966.

COUTINHO, N. D. **A origem da energia de ativação negativa na taxa de reação OH + Hbr: Estudo do comportamento não arrhenius usando dinâmica molecular de bornoppenheimer**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, Anápolis - GO, 2014.

DIAS, N. L. **Métodos Numéricos em Matemática Aplicada à Engenharia**. 2013. Disponível em: <http://www.lemma.ufpr.br/wiki/images/d/d0/Metnum.pdf>. Acesso em 14 de abril de 2021.

DELGADO, J.; SALCEDO, W. N. V.; DEVOUGH-BOYER, C.; HEBERT, J.; LEGROS, J.; RENO, B.; HELD, C.; GRENMAN, H.; LEVENEUR, S. **Reaction enthalpies for the hydrogenation of alkyl levulinates and levulinic acid on Ru/C– influence of experimental conditions and alkyl chain length**. Process Safety and Environmental Protection, França, v. 171, p. 289-298, 17 mar. 2023.

DOCHAIN, D. **Analysis of the multiplicity of equilibrium profiles in tubular reactor models**. IFAC - PapersOnLine, Louvain, Bélgica, v. 49, p. 903-908, 22 dez. 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2016.10.281>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405896316318614>.

FERZIGER, J. H., PERIC. **Computational Methods for Fluid Dynamics**. 3. ed. Berlin, Springer, 2002.

FOGLER, H. S. **Cálculo de Reatores: o essencial da engenharia química**. 1. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2014.

FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B., DE WILDE, J. **Chemical reactor analysis and design (vol 2)**. 1. ed. New York: Wiley, 1990.

HASTIR, A.; WINKIN, J. J.; DOCHAIN, D. **On Local Stability of Equilibrium Profiles of Nonisothermal Axial Dispersion Tubular Reactors**. IFAC - PapersOnLine, Namur, Bélgica, v. 55, p. 5315-53231, 14 abr. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2020.12.1217>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405896320316141>.

ISHIDA, S. P. **Análise da eficiência de um reator tubular (PFR) submetido a diferentes modos de alimentação**. 2017. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

KUMAR, B.; PRACHI; SINGHAL, A.; NANDKEOLYAR, R.; KUMAR, P.; CHAMKHA, A. J. **Regression analysis and features of negative activation energy for MHD**

nanofluid flow model: A comparative study. Propulsion and Power Research, Punjab, India, p. 1-11, 10 abr. 2023.

KO, C.; LEE, H.; KIM, K.; LEE, W. B. **Quantitative risk assessment integrated with dynamic process simulation for reactor section in heavy oil desulfurization process.** Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Seoul, Coréia do Sul, v. 66, p. 104-158, 1 jul. 2020.

LOBO, I. V. J. **Síntese de Rede de Reatores Químicos via Programação Matemática.** 2018. 42 f. Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2018.

MAGET, N. O.; BERDOUZI, F.; MURILLO, C.; GABAS, N. **Deviation propagation along a propylene glycol process using dynamic simulation: An innovative contribution to the risk evaluation.** Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Toulouse, França, v. 70, p. 104-123, 27 fev. 2021.

MOTTA, F. C. **Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato para nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água.** 2012. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2012.

NEIL D. JESPERSEN, ALISON HYSLOP, J. E. B. **Química: a natureza molecular da matéria.** 7. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2017.

NOGUEIRA, A. L. **Desenvolvimento de Reator Tubular para a Produção de Polímeros em Suspensão. Tese de doutorado.** 2007. 246 f. 2007.

PARADIS, P. Y.; CHAMPLIAUD, H. **New correlations for heat transfer in parallel-plate ducts at low Peclet number.** International Journal of Heat and Mass Transfer, Montreal, QC, Canada, v. 178, p. 133-137, 1 out. 2021.

RASTERGAR, S. O.; GU, T. **Empirical correlations for axial dispersion coefficient and Peclet number in fixed-bed columns.** Journal of Chromatography A, Sanandaj, Iran, v. 1490, p. 133-137, 24 mar. 2017.

RANADE, V. V. **Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering, (vol 5).** 1. ed. Pune, Academic Press, 2001.

ROHMAN, F. S.; MURAT, M. N.; IDRIS, I.; ZAHAN, K. A.; MUHAMMAD, D.; ILYAS, R. A.; AZMI, A. **Fouling resistance study in industrial tubular reactor for low density polyethylene production.** Materialstoday: proceedings, Pulau Pinang, Malasia, p. 1-6, 8 maio 2023. DOI <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.424>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785323023258>.

SANTOS, S., DAMMASCENO, D., DE LIMA, J., DE SOUZA, C., MOITINHO, J., DE OLIVEIRA, L. **Modeling of a non-isothermal PFR type chemical reactor with jacket as a didactic tool in chemical engineering: A case study.** Revista Virtual de Química.

Química, v. 11, n. 1, p. 50–59, 2019.

TANG, Z., KIM, W. S., YU, T. **Continuous synthesis of silver plates in a continuous stirring tank reactor (CSTR)**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 66, p. 411–418, 2018.