

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES CATALÍTICOS

DE LEITO FIXO E FLUXO RADIAL

por

Ricardo de Araújo Kalid

Orientador: Professor Doutor Mário de Jesus Mendes

Escola Politécnica
Universidade Federal da Bahia
Salvador, maio de 1991

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES CATALÍTICOS

DE LEITO FIXO E FLUXO RADIAL

por

Ricardo de Araújo Kalid

Dissertação

apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia
de Processos e Sistemas Químicos da Escola
Politécnica da Universidade Federal da Bahia
como requisito parcial à obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química.

Salvador, maio de 1991

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Mário de Jesus Mendes

Prof. Lolita Carneiro de Campos Dantas

Prof. Manoel Marcos Freire d'Aguiar Neto

Homologada Pelo Colegiado do Curso de
Engenharia de Processos e Sistemas
Químicos da UFBA em
Conferido o Grau em

Aos meus pais e minha avó
por toda uma vida de dedicação,
carinho e incentivo.

A Christyanne pela
compreensão e estímulo
recebidos.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal da Bahia pela formação e vivência que me proporcionou durante os cursos de graduação e pós-graduação, e como membro do seu corpo docente.

Ao Professor Doutor Mário de Jesus Mendes pela orientação e apoio prestados no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Doutor João A. F. da R. Pereira e ao Departamento de Engenharia Química da EPUFBA pelas condições de trabalho recebidas.

Ao CNPQ pela Bolsa de Mestrado concedida.

A DETEN pelo auxílio recebido na localização de referências e no acesso às condições operacionais do reator de desidrogenação de n-alcenos.

Aos meus colegas e aos funcionários da UFBA que, direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

Aos meus amigos e irmãs pelo incentivo e conforto que me ofereceram.

KALID, Ricardo de Araújo, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES CATALÍTICOS DE LEITO FIXO E FLUXO RADIAL. Salvador, EPUFBA, 1991. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação da EPUFBA, Área de Concentração: Engenharia de Processos e Sistemas Químicos.

Resumo:

Os reatores cilíndricos de fluxo radial vêm sendo utilizados em processos catalíticos, pelas suas vantagens intrínsecas: facilidade de construção, pequena perda de carga.

Neste trabalho desenvolvemos os modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos de reatores de fluxo radial, e a sua simulação utilizando o modelo pseudo-homogêneo. Etapas do trabalho de pesquisa:

- . Desenvolvimento dos modelos, envolvendo equações de balanço de massa e energia;
- . Desenvolvimento de algoritmos matemáticos para integração das equações (modelo pseudo-homogêneo);
- . Simulação do comportamento do reator, para uma reação de interesse industrial: desidrogenação de n-decano.

Constatamos que, para o sistema reacional estudado, o reator de fluxo centripeto apresenta um melhor desempenho que o de fluxo centrífugo, e que a dispersão pode ser negligenciada, se o reator opera nas condições normalmente encontradas nos processos industriais.

A temperatura, pressão e razão H_2/HC na alimentação influenciam na conversão e seletividade:

- . a conversão aumenta com o aumento da temperatura, e com a diminuição da pressão e da razão H_2/HC ;
- . a seletividade aumenta com o aumento da pressão e da razão H_2/HC e diminuição da temperatura.

Os algoritmos desenvolvidos para o regime transiente (Colocação Ortogonal, Runge-Kutta-Semi Implícito) e para o estado estacionário (colocação ortogonal, método de Newton) foram eficientes. O tempo necessário à execução dos programas torna possível a simulação do reator em ambiente PC-XT com co-processor aritmético.

Palavras Chave:

Reator de Fluxo Radial, Reatores Catalíticos, Simulação de Reatores, Desidrogenação de Parafinas, Desidrogenação de Alcanos, Colocação Ortogonal, Aproximação Polinomial.

KALID, Ricardo de Araújo, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES CATALITICOS DE LEITO FIXO E FLUXO RADIAL. Salvador, EPUFBA, 1991. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação da EPUFBA, Área de Concentração: Engenharia de Processos e Sistemas Químicos.

Abstract:

Radial flow cylindrical reactors have been used in catalytic processes because of their advantages: construction facility, and low pressure-drop.

In this work we develop pseudo-homogeneous and heterogeneous models of the radial flow reactors, and their simulation using the pseudo-homogeneous model. The present work was carried out through:

- . Development of models, with mass and energy balances;
- . Development of mathematic algorithms for integration of the equations (pseudo-homogeneous models);
- . Simulation of the reactor's behavior for an industrial interesting reaction: dehydrogenation of n-decane

It has been found that, for the reaction system studied, the reactor with inward flow shows a better performance than the with outward flow; and that the dispersion can be neglected, if the operational conditions of the reactor are those normally met in the industry.

The temperature, pressure and Hz/HC ratio in the beginning of reactor modify the conversion and selectivity:

- . the conversion increases with increasing the temperature, and decreases with increasing pressure and Hz/HC ratio;
- . the selectivity increases with increasing the pressure and the Hz/HC ration and decreases with increasing the temperature.

The algorithms developed for the dynamical regime (Orthogonal Colocation, Semi Implicit-Runge-Kutta) and for steady state (Orthogonal Colocation, Newton's method) were efficient. The execution time makes it possible to simulate the radial flow reactor using a PC-XT microcomputer with math co-processor.

Key Words:

Radial Flow Reactors, Catalytic Reactors, Reactor Simulation, Dehydrogenation of Paraffins, Dehydrogenation of Alkanes, Orthogonal Colocation, Polynomial Approximation.

ÍNDICE

I.	INTRODUÇÃO	xiii
II.	NOMENCLATURA	xvii
1.	ANÁLISE DA LITERATURA	1
1.1.	Introdução	2
1.1.	Revisão da Literatura	3
1.2.	Conclusões e Objetivos da Pesquisa	8
2.	DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS MATEMÁTICOS	10
2.1.	Introdução	11
2.2.	Hipóteses	12
2.3.	Modelo Pseudo-Homogêneo	17
2.3.1.	Balanço de Massa no Leito Catalítico	18
2.3.2.	Balanço de Energia no Leito Catalítico	29
2.4.	Balancos de Massa e Energia para Modelo Heterogêneo ...	34
2.4.1.	Balanço de Massa e Energia com Fluxo Centrífugo	35
2.4.2.	Balanço de Massa e Energia com Fluxo Centrípeto	40
2.5.	Conclusões	42

3.	DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS NUMÉRICOS	43
3.1.	Introdução	44
3.2.	Método dos Resíduos Ponderados	45
	a) Método da Colocação Ortogonal	50
	b) Aplicação do Método da Colocação Ortogonal	51
3.3.	Método de Newton	58
3.4.	Eliminação de Gauss	60
3.5.	Método de Integração de Runge-Kutta-Semi Implícito	61
3.6.	Interpolação de Lagrange	65
3.7.	Conclusões	66
4.	SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO REATOR DE FLUXO RADIAL	67
4.1.	Introdução	68
4.2.	Diagrama de Blocos dos Programas e Subrotinas	69
4.3.	Parâmetros dos Métodos Numéricos	84
4.4.	Estudo para Reações de Ordem Simples com Reator Isotérmico	86
	4.4.1. Balanço de Massa com Fluxo Centrífugo	86
	4.4.2. Soluções Analíticas da Equação do Balanço de Massa	89
	4.4.3. Aproximação Polinomial (RFG)	95
	a) Discretização da Eq. Diferencial Ordinária ..	96
	4.4.4. Discussão dos Resultados (RFG)	96

4.5. Estudo para Reação de Desidrogenação de n-Decano	105
4.5.1. Premissas Admitidas na Simulação	105
4.5.2. Dimensões e Condições Operacionais do Reator ..	107
4.5.3. Aplicação do Método da Colocação Ortogonal	114
a) Balanço de Massa e Energia	115
b) Aproximação Polinomial (RFG)	122
c) Parâmetros Método da Colocação Ortogonal ...	131
4.5.4. Análise da Robustez dos Métodos Numéricos: Simulação Transiente e Simulação Estacionária .	135
4.5.5. Análise da Influência do Tipo de Escoamento: Escoamento Difusivo e Pistão	138
4.5.6. Análise da Influência do Sentido do Fluxo do Escoamento: Centrífugo e Centrípeto	144
4.5.7. Análise da Influência do Modo de Operação: Reator Isotérmico e Reator Adiabático	156
4.5.8. Análise da Influência das Condições de Operação do Reator sobre a Conversão e Seletividade	160
a) Efeitos da Temperatura da Alimentação	160
b) Efeitos da Pressão da Alimentação	165
c) Efeitos da Razão Hz/HC's da Alimentação	170

5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	173
5.1.	Conclusões	174
5.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros	178
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	182
Anexo I.	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DADOS CINÉTICOS DO SISTEMA DE DESIDROGENAÇÃO DE n-DECANO	186
I.1.	Entalpia e Energia Livre de Gibbs Padrão de Formação	187
I.2.	Capacidades Calorífica a Pressão Constante	188
I.3.	Equações das Taxas das Reações	190
I.4.	Massa Específica dos Reagentes e Produtos	193
I.5.	Porosidade, Massa Específica do Leito e da Partícula Catalítica	195
I.6.	Difusividade e Condutividade Térmica Efetivas no Leito	197
Anexo II.	LISTAGEM DE PROGRAMAS DE COMPUTADOR	197

I. INTRODUÇÃO

Os reatores catalíticos de leito fixo e fluxo axial, quando submetidos a elevadas velocidades espaciais, apresentam uma elevada perda de carga. Como alternativa, os reatores de fluxo radial vêm sendo cada vez mais utilizados em processos industriais, por exemplo: produção de metanol e amônia, conversores de óxido nítrico e de dessulfurização, reforma catalítica, desidrogenação de normal parafinas.

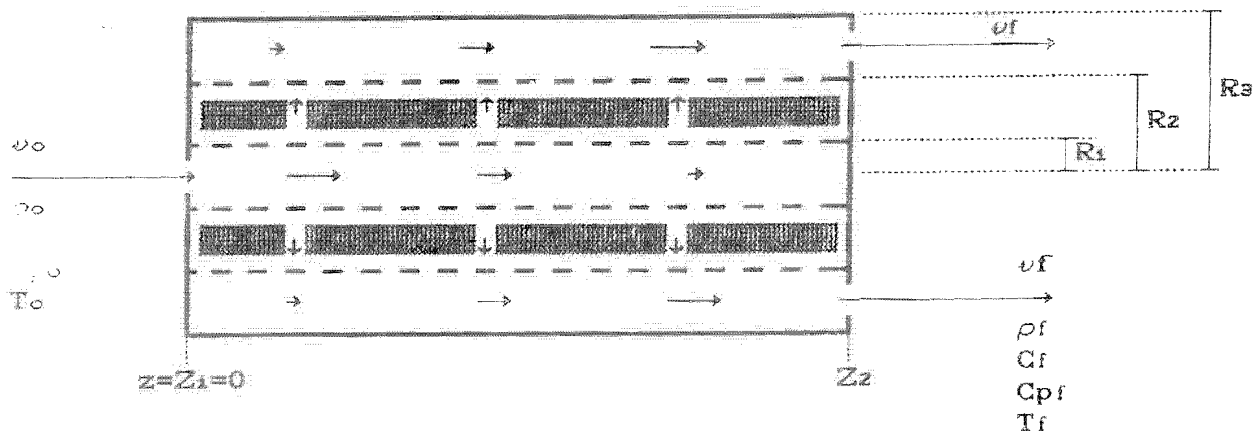
Os reatores de fluxo radial podem ser cilíndricos ou esféricos, sendo os primeiros mais fáceis de construir e por isso encontrados com mais frequência. Os reatores cilíndricos de fluxo radial (RFR) se caracterizam pelo escoamento predominante na direção radial através do leito catalítico contido entre duas cestas, e assumem quatro configurações:

1. Fluxo Centrifugo-Z (RFG-Z),
2. Fluxo Centrípeto-Z (RPT-Z),
3. Fluxo Centrifugo- Π (RFG- Π),
4. Fluxo Centrípeto- Π (RPT- Π).

Os esquemas a seguir explicam claramente as características de cada uma dessas configurações.

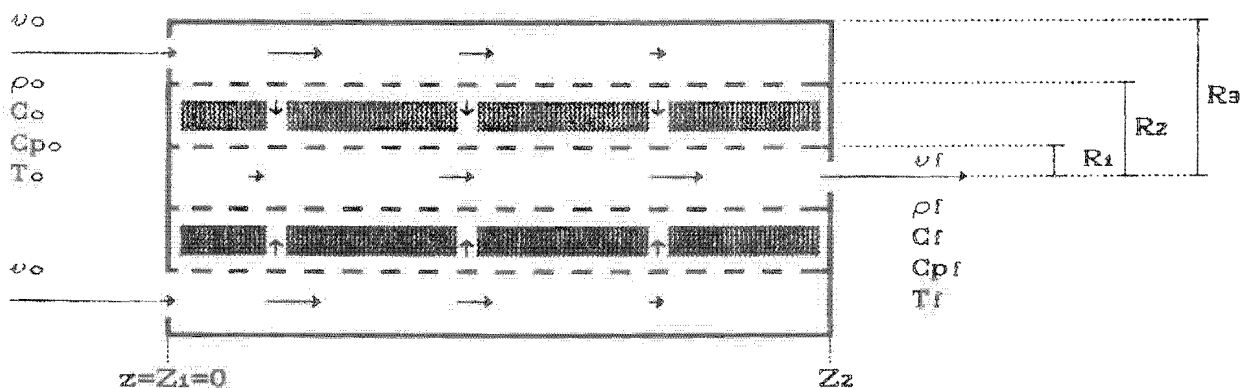
ESQUEMAS SIMPLIFICADOS DO REATOR DE FLUXO RADIAL

1. Fluxo Centrifugo-Z (RFG-Z)



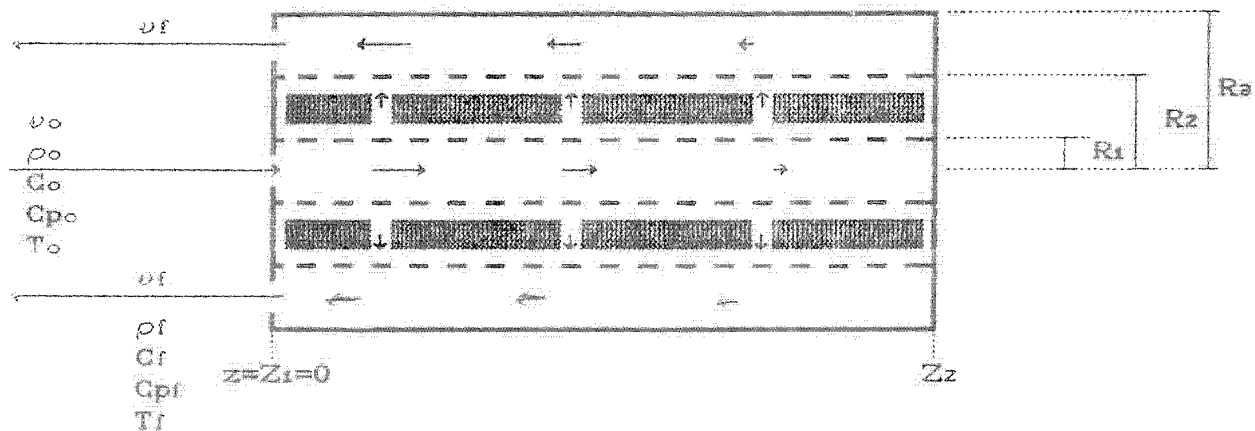
Fluxo da cesta interior para cesta exterior,
 entrada no plano $z = 0$, saída no plano $z = Z_2$.
 A área hachurada indica o local ocupado
 pelo leito catalítico.

2. Fluxo Centrípeto-Z (RPT-Z)



Fluxo da cesta exterior para cesta interior,
 entrada no plano $z = 0$, saída no plano $z = Z_2$.

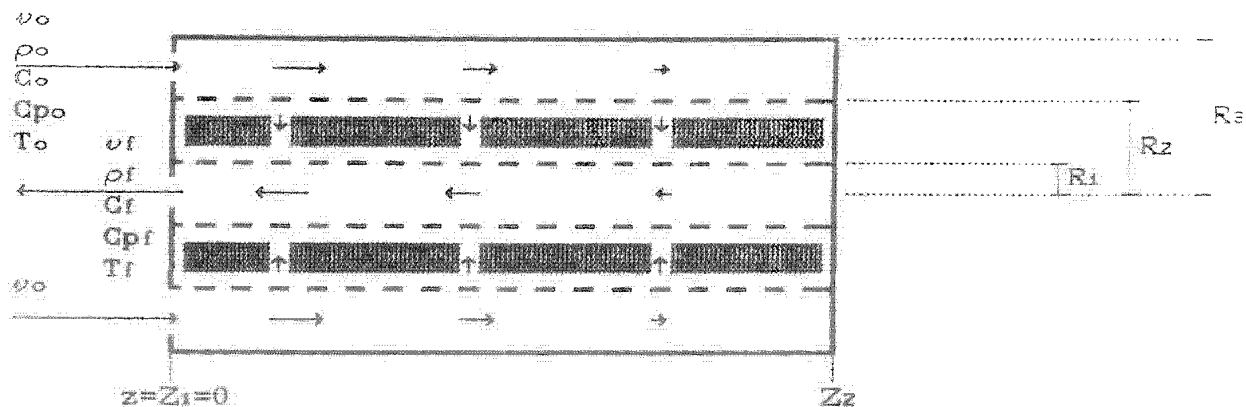
3. Fluxo Centrifugo- Π (RF Π - Π)



Fluxo da cesta interior para cesta exterior,

entrada no plano $z = 0$, saída no plano $z = 0$

4. Fluxo Centripeto- Π (RPT- Π)



Fluxo da cesta exterior para cesta interior,

entrada no plano $z = 0$, saída no plano $z = 0$

Apesar das vantagens intrínsecas dos RFR (facilidade de construção, pequena perda de carga, elevada superfície transversal ao sentido do fluxo por unidade de volume de catalisador) e sua consequente utilização em processos industriais, o número de trabalhos publicados sobre o assunto é muito restrito.

A presente pesquisa visa acrescentar ao conhecimento sobre os RFR e tem os seguintes objetivos:

1. Desenvolver modelos matemáticos de reatores catalíticos de leito fixo com fluxo radial (RFR): modelo pseudo-homogêneo e modelo heterogêneo;
2. Desenvolver algoritmos matemáticos que resolvam o sistema de equações diferenciais (parciais ou ordinárias) obtido no item anterior: modelo pseudo-homogêneo;
3. Simular um sistema reacional de interesse industrial: desidrogenação do n-decano a n-deceno e decadieno.

Os algoritmos desenvolvidos para integrar as equações do mo usam o método da Colocação Ortogonal, combinado com o método Runge-Kutta semi implícito ou método de Newton, a depender do ser transiente ou estacionário, respectivamente.

II. NOMENCLATURA

O sistema de unidades adotado é o Sistema Internacional (SI). As dimensões são dadas em termos de tempo (t), temperatura (T), comprimento (L) e massa (M).

Na seção Introdução pode ser observado o significado de algumas grandezas citadas a seguir.

Grandezas com dimensões:

- a_s - área externa das partículas de catalisador por unidade de volume do reator [=] L^2/L^3 [=] m^2/m^3
- d_p - diâmetro da partícula de catalisador [=] L [=] m
- C_A - concentração molar da espécie A [=] M/L^3 [=] $Kg\text{-mol}/m^3$
- C_p - capacidade calorífica específica de uma mistura gasosa a pressão constante [=] L^2/t^2T [=] $J/Kg \cdot K$
- \bar{C}_p - capacidade calorífica molar de uma mistura gasosa ideal a pressão constante [=] L^2/t^2T [=] $J/Kg\text{-mol} \cdot K$
- Def,r - coeficiente de dispersão efetivo na direção radial
[=] L^2/t [=] m^2/s
- Def,z - coeficiente de dispersão efetivo na direção axial
[=] L^2/t [=] m^2/s
- E - energia molar de ativação [=] L^2/t^2 [=] $J/Kg\text{-mol}$

- h_e - coeficiente de transferência de calor entre o gás e a superfície externa do catalisador no leito
[=] $M/t^3 \cdot T$ [=] $J/s \cdot m^2 \cdot K$
- $k_{ef,r}$ - condutividade térmica efetiva na direção radial
[=] $ML^2/t^3 \cdot T$ [=] $J/s \cdot m \cdot K$
- $k_{ef,z}$ - condutividade térmica efetiva na direção axial
[=] $ML^2/t^3 \cdot T$ [=] $J/s \cdot m \cdot K$
- k_s - coeficiente de transferência de massa entre o gás e a superfície externa do catalisador no leito
[=] $M/t \cdot L^2$ [=] $Kg \cdot mol/s \cdot m^2$
- k_j - constante da equação da taxa da reação j
(as unidades de k_j dependem da forma da equação da taxa)
- P - pressão [=] $M/L \cdot t^2$ [=] atm
- PM - peso molecular [=] M/M [=] $Kg/Kg \cdot mol$
- Q - vazão mássica [=] M/t [=] Kg/s
- r - distância radial em coordenadas cilíndricas ou esféricas [=] L [=] m
- R_x - posição radial $x = 1, 2, 3$ [=] L [=] m
- R_g - cte. universal dos gases [=] $L^2/t^2 \cdot T$ [=] $8314 J/Kg \cdot mol \cdot K$
- T - temperatura absoluta [=] T [=] K
- $v_{ef,r}$ - velocidade efetiva na direção radial [=] L/t [=] m/s
- $v_{ef,z}$ - velocidade efetiva na direção axial [=] L/t [=] m/s
- v_r - velocidade superficial na direção radial [=] L/t [=] m/s
- v_z - velocidade superficial na direção axial [=] L/t [=] m/s
- z - distância axial em coordenadas cilíndricas [=] L [=] m

Grandezas e Números Adimensionais:

- C^* - concentração molar adimensional da mistura gasosa = C/C_0
- C_A^* - concentração molar adimensional da espécie A = $C_A/C_{A,0}$
- C_p^* - capacidade calorífica adimensional a pressão constante
 $C_p^* = C_p/C_{p0}$
- L - relação entre as dimensões do reator = R_z/Z_z
- P^* - pressão adimensional = P/P_0
- r^* - distância radial adimensional [=] r/R_z
- T^* - temperatura absoluta adimensional = T/T_0
- v_r^* - velocidade adimensional na direção radial = v_r/v_0
- X_A - fração molar da espécie A
- X_A - conversão da espécie A
- δ - distância axial adimensional = z/Z_z
- β - número adimensional relativo a entalpia da reação
(equações 2.54, 4.86)
- Da - número de Damköhler (equações 2.19, 2.40, 4.08, 4.86)
- Le - número de Lewis = P_{em}/P_{eh}
- $Pe_{m,r}$ - número de Peclet na direção radial para transferência de massa (equações 2.19, 2.40, 4.08, 4.86)
- $Pe_{m,z}$ - número de Peclet na direção axial para transferência de massa (equações 2.19, 2.40)
- $Pe_{h,r}$ - número de Peclet na direção radial para transferência de energia (equações 2.54, 4.86)
- $Pe_{h,z}$ - número de Peclet na direção axial para transferência de energia (equações 2.54)

Letras Gregas:

- ϵ - porosidade
- ΔH_j - entalpia de reação da reação química j [=] J/Kg-mol
- $\Gamma_{L,i}$ - taxa intrínseca de consumo do reagente i por unidade de massa do catalisador [=] M/t. M [=] Kg-mol/s.Kg
- $\Gamma_{G,i}$ - taxa global de consumo do reagente i por unidade de massa do catalisador [=] M/t. M [=] Kg-mol/s.Kg
- $\Gamma_{L,j}$ - taxa intrínseca da reação j por unidade de massa do catalisador [=] M/t. M [=] Kg-mol/s.Kg
- $\Gamma_{G,j}$ - taxa global da reação j por unidade de massa do catalisador [=] M/t. M [=] Kg-mol/s.Kg
- η - fator de efetividade (adimensional), equação 2.96
- $\nu_{L,i}$ - coeficiente estequiométrico da espécie i na reação química j , onde para cada reação j : $\sum \nu_{L,i} A_i = 0$
- μ - viscosidade dinâmica [=] M/L. t [=] Kg/m.s
- ξ_j - extensão da reação j [=] M [=] Kg-mol
- θ - temperatura absoluta adimensional = T/T_0
- ρ - massa específica da mistura gasosa [=] M/L³ [=] kg/m³
- ρ_L - massa específica do leito catalítico [=] M/L³ [=] kg/m³
- ρ_P - massa específica da partícula catalítica [=] M/L³ [=] kg/m³

Subscritos:

- f - nas condições da saída ($z = Z_z$)
- g - mistura gasosa
- v - espécie química, $v = A, B, C, \dots$
- j - reação química, $j = 1, 2, 3, \dots$
- L - no seio do leito catalítico
- m - propriedade da mistura gasosa
- o - nas condições da entrada ($z = Z_i = 0$)
- p - no interior da partícula do catalisador
- r - direção radial
- ref - referência
- s - na superfície da partícula de catalisador
- t - total
- x - índice, $x = 1, 2, 3, \dots$
- z - direção axial

Sobre-escritos:

- * - quantidade adimensional
- - indicação de grandeza molar ou de grandeza média

Abreviaturas:

- RFR - reator catalítico cilíndrico de fluxo radial
- RFG - reator catalítico cilíndrico de fluxo radial centrífugo
- RPT - reator catalítico cilíndrico de fluxo radial centrípeto
- SEAL - sistema de equações algébricas lineares
- SEANL - sistema de equações algébricas não lineares
- SEDO - sistema de equações diferenciais ordinárias
- SEDO-PVC - sistema de equações diferenciais ordinárias
problema de valor de contorno
- SEDO-PVI - sistema de equações diferenciais ordinárias
problema de valor inicial
- SEDP - sistema de equações diferenciais parciais

1.1. INTRODUÇÃO

A grande maioria dos reatores catalíticos industriais é de leito fixo com fluxo axial, mas nos últimos anos reatores de leito fixo com fluxo radial estão sendo empregados em processos catalíticos, devido às suas vantagens intrínsecas: facilidade de construção, pequena perda de carga, elevada superfície transversal ao sentido do fluxo por unidade de volume de catalisador.

É recomendável o uso deste tipo de arranjo nos processos que exigem contato de sólidos com fluidos submetidos a altas velocidades espaciais. Processos para produção de metanol e amônia, conversores de óxido nítrico e de dessulfurização, reforma catalítica, desidrogenação de normal parafinas utilizam este tipo de reator.

Apesar do interesse industrial pelo reator com fluxo radial a literatura especializada sobre este assunto é muito restrita: foram encontradas apenas 19 referências (patentes, conferências e artigos; anos pesquisados 1957 a 1988 - 1º semestre; levantamento realizado no *Chemical Abstracts*).

O presente trabalho visa acrescentar o conhecimento sobre os reatores cilíndricos de leito fixo com fluxo radial.

1.2. REVISÃO DA LITERATURA

Hlaváček e Kubiček [1971] estudaram os reatores (cilíndricos e esféricos) de fluxo radial (RFR) usando um modelo unidimensional não-isotérmico para reação de primeira ordem e concluíram que nos casos de unicidade da solução a influência da direção do fluxo - centrífugo (RFG) ou centripeto (RPT) - sobre a conversão final é inexistente ou negligenciável. Quando múltiplas soluções podem existir o RFG está mais sujeito às mesmas que o RPT. Estes autores constataram que em reatores comerciais (n° Peclet elevado) a multiplicidade de soluções é improvável de acontecer, diminuindo a possibilidade de ocorrer picos na temperatura (pontos quentes). Foi constatado, também, que a influência da geometria (cilíndrica ou esférica) sobre a conversão final é de importância secundária.

Genkin et al. [1973] trabalhando sobre o RFG- Π e RFG-Z (veja na seção I os esquemas simplificados do reator de fluxo radial) deduziram uma equação para perda de carga no leito catalítico e as equações que representam o fluxo nas regiões exteriores ao mesmo. A solução dessas equações demonstraram que, para os mesmos parâmetros geométricos, o RFG- Π apresenta uma melhor distribuição da corrente de alimentação. Constataram, também, que uma melhor distribuição do fluxo pode ser obtida diminuindo a área livre ao escoamento nas seções interna e/ou externa do cesto catalítico, medida esta que

provoca um aumento da perda de carga. O aumento do comprimento axial do reator favorece a má-distribuição de fluxo. Os autores alertaram que a não uniformidade do escoamento no leito catalítico pode ser mais importante que a dispersão na determinação da eficiência do reator.

Calo [1978] desenvolveu um modelo de células unidimensionais em estado estacionário e em regime transiente para estudar o RFR adiabático, com reação exotérmica, irreversível, de 1^o ordem, e com resistência à transferência interfase de massa e energia. O autor concluiu que o RPT promove a multiplicidade de soluções, enquanto que o RFG tende a suprimir a mesma (resultado oposto ao obtido por Hlaváček e Kubíček [1971]). Os efeitos da direção do fluxo sobre a seletividade em reações em série e em paralelo foram estudados e constatou-se que os mesmos podem ser pronunciados. A análise do regime transiente demonstrou que o RFG apresenta um ponto quente de temperatura mais elevado que o RPT; além disso o RPT alcança a temperatura do estado estacionário em seções mais próximas à alimentação que o reator axial, que por sua vez o alcança antes que o RFG. Isto significa uma vantagem adicional para o RPT no caso de ocorrer desativação do catalisador. Portanto, concluíram que quando múltiplas soluções são possíveis o RPT é melhor de operar, mas quando existe uma única solução ou quando reações em série e/ou paralelas ocorrem a direção do fluxo mais adequado depende de outras considerações.

Chang e Calo [1978] examinaram o RFR segundo um modelo de células bidimensionais, analisando quatro configurações possíveis: RFG-Z, RFG- Π , RPT-Z e RPT- Π . Para todas as configurações uma melhor distribuição de fluxo é obtida ao diminuir os seguintes parâmetros: comprimento axial do reator, porosidade do leito catalítico, fração da superfície livre ao fluxo nas cestas interna e externa do leito. A diminuição da espessura da região anular melhora a distribuição de fluxo nas configurações Π e piora a mesma nas configurações Z. A solução da equação da energia indica que, quando uma diferença de pressão no sentido axial existir, um significativo fluxo axial pode ocorrer no interior do leito catalítico, inclusive no sentido reverso ao sentido natural. Os reatores Π melhoram a distribuição de fluxo e aumentam a conversão final (maiores conversões para fluxo bem distribuído). Em operação isotérmica a diferença entre as diversas configurações diminui significativamente. O fluxo axial no leito catalítico diminui um pouco as conversões obtidas devido a dispersão do fluido. O RPT- Π mostrou ser a melhor configuração pelo menos para reação exotérmica, irreversível de 1^a ordem.

Kaye [1978] estudou o escoamento através do leito catalítico de um reator de fluxo radial. Comparou os resultados teóricos com experimentais, encontrando boa concordância dos mesmos. Ele constatou que a geometria do reator (razão da área transversal do tubo central e da área anelar), porcentagem de queda de pressão no leito catalítico e o número de Reynolds influenciam na determinação da distribuição do fluxo na alimentação. Utilizando a equação de

Ergun obteve uma expressão para cálculo da queda de pressão através do leito catalítico.

Ponzi e Kaye [1979] examinaram o reator RFG-Z isotérmico com escoamento pistão e má distribuição do fluxo da alimentação (velocidade radial na entrada do leito catalítico função da posição axial). Para reações de 1^a e 2^a ordem sem variação do número de moles e conversão inicial nula, constataram uma diminuição de até 11 % na conversão devido a má distribuição do fluxo; os efeitos sobre a seletividade (reações isotérmicas, irreversíveis de 1^a ordem em série e em paralelo) foram avaliados e demonstrou-se que uma má distribuição pode favorecer a formação do produto intermediário para certos valores de tempo de residência, porém a máxima produção do mesmo é obtida no fluxo bem distribuído, ao escolher o tempo de residência apropriado. Para reator radial adiabático (reação exotérmicas de 1^a ordem com massa específica constante) constatou-se que em certos casos a má distribuição do fluxo pode causar maiores conversões que a boa distribuição (isto é atribuído às altas temperaturas alcançadas em algumas seções do leito catalítico); os efeitos da má distribuição sobre a conversão tornam-se mais pronunciados com o aumento do valor de $\Delta H/C_p$ e com o decréscimo da temperatura na entrada do reator; a perda de calor pelas paredes do reator, a dispersão radial de massa e energia, fluxo axial no leito e a desativação do catalisador às altas temperaturas tendem a diminuir os efeitos da má distribuição do fluxo.

Balakotaiah e Luss [1981] estudaram os efeitos da direção do fluxo sobre a conversão em RFR isotérmico; suas conclusões podem ser vistas na tabela abaixo (para $0,1 < Pe < 1000$):

$A \rightarrow (\nu + 1) B$	ordem da reação	melhor direção do fluxo para maior conversão
$\nu < 0 \Rightarrow \Delta V < 0$	$n = 0$ $n \leq 1$ $n > 1$	independente RFG depende de Pe
$\nu = 0 \Rightarrow \Delta V = 0$	$n = 0$ ou 1 $n < 1$ $n > 1$	independente RFG RPT
$\nu > 0 \Rightarrow \Delta V > 0$	$n = 0$ $n < 1$ $n \geq 1$	independente depende de Pe RPT

A análise apresentada pode ser extrapolada para o caso não isotérmico se a condutividade térmica efetiva e a dispersão efetiva dependerem de maneira similar com a velocidade. É apresentado um critério para avaliar o impacto do negligenciamento da dispersão radial.

Calo e Chang [1981] estudaram a influência da direção do fluxo (RFG-Z, RFG- Π , RPT-Z e RPT- Π) e da má-distribuição do fluxo na alimentação. Concluíram que, em geral, a configuração RPT- Π é a melhor. As conclusões quanto a má-distribuição são as mesmas do trabalho de Ponzi e Kaye [1979].

Chang, Saucier e Calo [1983] desenvolveram um critério para projetos de RFR. Tal critério visa encontrar uma combinação dos parâmetros geométricos do reator que possibilitem alcançar um perfil ótimo no reator.

Raskin et alii [1986] desenvolveram um modelo pseudo-homogêneo, com fluxo na alimentação bem distribuído e reator adiabático. A solução numérica indica, qualitativamente, que os reatores de fluxo radial são anisotrópicos, isto é, as conversões alcançadas dependem da direção do fluxo (centrífugo ou centripeto).

1.2. CONCLUSÕES E OBJETIVOS

Da análise da literatura podemos concluir que:

1. A forma esférica ou cilíndrica do reator tem pouca influência sobre o rendimento do mesmo, e como reatores cilíndricos são mais fáceis de serem construídos vamos estudar este tipo.
2. O fluxo de alimentação quando mal-distribuído altera a conversão. Portanto as condições operacionais do reator (principalmente a vazão) determinarão a distribuição do fluxo: as condições normalmente encontrada em reatores industriais favorecem ao escoamento pistonado e fluxo de alimentação bem distribuído. Porém a ocorrência de caminhos preferenciais conduz a fluxo mal-distribuído.

3. O sentido do fluxo (centrífugo ou centrípeto) pode influenciar na seletividade e rendimento alcançados.

Com base nas conclusões supra-citadas, a presente pesquisa têm os seguintes objetivos:

1. Desenvolver modelos matemáticos de reatores cilíndricos de leito fixo com fluxo radial (RFR): modelo pseudo-homogêneo e modelo heterogêneo.
2. Desenvolver algoritmos matemáticos que resolvam o sistema de equações diferenciais (parciais ou ordinárias) obtido no item anterior: modelo pseudo-homogêneo.
3. Simular o comportamento de um sistema reacional de interesse industrial (desidrogenação do n-decano).

Estudaremos:

- 3.1. Influência do tipo de escoamento:
escoamento difusivo e pistão;
- 3.2. Influência do sentido do escoamento:
escoamento centrífugo e centrípeto;
- 3.3. Influência do modo de operação do reator:
reator adiabático e isotérmico;
- 3.4. Influência das condições operacionais do reator sobre a conversão e/ou seletividade: efeitos da temperatura, pressão e razão Hz/HG's da alimentação.

ANÁLISE DA LITERATURA:

1.1. INTRODUÇÃO

1.2. REVISÃO DA LITERATURA

1.3. CONCLUSÕES E OBJETIVOS

2.1. INTRODUÇÃO

A representação matemática dos fenômenos que ocorrem no interior de um reator, no qual acontecem reações catalíticas heterogêneas, pode ser abordada segundo modelos pseudo-homogêneos ou modelos heterogêneos: no primeiro, o leito catalítico é tratado como um meio contínuo; enquanto no segundo fica explícito a sua heterogeneidade, através da transferência de massa e calor entre o fluido reagente e a superfície do catalisador.

A modelagem matemática exige a formulação de hipóteses, que determinarão a abrangência do modelo. Quanto mais um modelo tenta se aproximar do fenômeno físico mais complexo fica, podendo chegar ao ponto de sua solução ser impossível, devido ao não conhecimento das propriedades físicas ou de métodos analíticos e/ou numéricos adequados. Portanto uma modelagem eficiente é o resultado da combinação de hipóteses que simultaneamente represente as principais características do fenômeno em estudo sem, no entanto, originar sistemas de equações muito complexos.

Neste capítulo vamos estabelecer as hipóteses (seção 2.2.) e obter os modelos matemáticos que representam o reator catalítico de leito fixo e fluxo radial centrífugo (RFQ) e centrípeto (RPT); para o modelo pseudo-homogêneo (seção 2.3.) e para o modelo heterogêneo (seção 2.4.).

2.2. HIPÓTESES

Para realizar a modelagem (modelo pseudo-homogêneo) de um reator catalítico de fluxo radial em regime transiente vamos assumir as seguintes hipóteses:

a) No leito catalítico ($R_1 \leq r \leq R_2$):

- H-01. Não existe formação de caminhos preferenciais para o escoamento.
- H-02. Na entrada do leito catalítico, a distribuição da corrente de alimentação do reator é função da posição axial (má distribuição do fluxo na direção longitudinal).
- H-03. Na entrada do leito catalítico o vetor velocidade só tem a componente radial.
- H-04. O gradiente axial de temperatura no leito não é suficiente para provocar o fenômeno da convecção natural na direção z , logo a componente axial da velocidade é nula ($v_z = 0$) e a pressão é uma função apenas da direção radial.
- H-05. Modelo pseudo-homogêneo é válido, isto é, a taxa da reação é avaliada na concentração e temperatura do gás no leito catalítico.

VOLVIMENTO DOS MODELOS MATEMATICOS

2.1. INTRODUÇÃO

2.2. HIPÓTESES

2.3. MODELO PSEUDO-HOMOGÊNIO

2.4. MODELO HETEROGÊNIO

2.5. CONCLUSÕES

H-06. Equação da taxa complexa, com mudança de volume.

H-07. A transferência de calor pelas extremidades ($z=Z_1$ e $z=Z_2$) do reator é desprezível.

As hipóteses H-02 e H-03 equivalem a assumir escoamento pistonar antes da entrada do reator, ou seja:

para fluxo centrífugo : em $r = R_1 \Rightarrow v_{R1} = v_{R1}(z)$

para fluxo centrípeto : em $r = R_2 \Rightarrow v_{R2} = v_{R2}(z)$

b) Nas regiões fora do leito catalítico ($r \leq R_1$ e $R_2 \leq r \leq R_3$) :

H-08. Perda de carga desprezível (pressão constante).

H-09. A corrente de alimentação em $z = Z_1 = 0$ e a corrente de descarga em $z = Z_2$ obedecem ao modelo do escoamento pistão, isto é:

para fluxo centrífugo:

$$\begin{aligned} \text{em } z = Z_1 \text{ e } r \leq R_1 &\Rightarrow v = v_z = v_o = \text{cte.}, \\ C_A &= C_{A,o} = \text{cte.}, \\ T &= T_o = \text{cte.}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{em } z = Z_2 \text{ e } R_2 \leq r \leq R_3 &\Rightarrow v = v_z = v_f = \text{cte.}, \\ C_A &= C_{A,f} = \text{cte.}, \\ T &= T_f = \text{cte.}; \end{aligned}$$

para fluxo centrípeto:

$$\begin{aligned} \text{em } z = Z_1 \text{ e } R_2 \leq r \leq R_3 &\Rightarrow v = v_o = v_o = \text{cte.}, \\ C_A &= C_{A,o} = \text{cte.}, \\ T &= T_o = \text{cte.}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{em } z = Z_2 \text{ e } r \leq R_1 &\Rightarrow v = v_z = v_f = \text{cte.}, \\ C_A &= C_{A,f} = \text{cte.}, \\ T &= T_f = \text{cte.}. \end{aligned}$$

H-10. Ausência de reações químicas.

H-11. Ausência de gradientes de concentração e temperatura no fluido antes do mesmo atingir o leito catalítico, isto é:

para fluxo centrífugo:

$$\begin{aligned} \text{em } r \leq R_1 &\implies \left. \begin{array}{l} C_A = C_{A,o} \\ T = T_o \end{array} \right\} \implies \rho = \rho_o \end{aligned}$$

para fluxo centrípeto:

$$\begin{aligned} \text{em } R_2 \leq r \leq R_3 &\implies \left. \begin{array}{l} C_A = C_{A,o} \\ T = T_o \end{array} \right\} \implies \rho = \rho_o \end{aligned}$$

H-12. Os perfis de concentração, pressão e temperatura do fluido após atravessar o leito catalítico são funções apenas da direção axial, isto é:

para fluxo centrífugo:

$$\text{em } R_2 \leq r \leq R_3 \implies \left. \begin{array}{l} C_A = C_A(z) \\ T = T(z) \end{array} \right\} \implies \rho = \rho(z)$$

para fluxo centrípeto:

$$\text{em } r \leq R_1 \implies \left. \begin{array}{l} C_A = C_A(z) \\ T = T(z) \end{array} \right\} \implies \rho = \rho(z)$$

c) Hipóteses válidas em todas as regiões :

H-13. Ausência de gradientes na direção angular (simetria cilíndrica).

H-14. As propriedades físicas da mistura gasosa são funções da composição e da temperatura (a pressão é moderada não influenciando no cálculo das propriedades físicas).

H-15. Mistura gasosa ideal.

H-16. Nos balanços de energia, todas as contribuições são desprezíveis em comparação com a variação de entalpia.

Para desenvolver o modelo heterogêneo serão necessárias acrescentar as seguintes hipóteses:

d) No interior da partícula do catalisador :

H-18. As transferências de massa e energia ocorrem devido a difusão e a condução de calor, respectivamente.

H-19. As partículas do catalisador são esféricas.

H-20. A difusividade e a condutividade térmica são constantes.

2.3. MODELO PSEUDO-HOMOGÊNIO

Neste item vamos desenvolver os balanços de massa e energia para modelo pseudo-homogêneo. De acordo com este modelo sistemas heterogêneos podem ser tratados como homogêneos fazendo correções nos termos referentes a equação da taxa da reação (escrevendo em função da taxa global da reação). Assim podemos escrever os balanços em relação a equação da taxa global da reação:

$$\Gamma_{\sigma,A} = \eta \cdot \Gamma_{I,A} \quad (2.01)$$

onde η = fator de efetividade
 $\Gamma_{I,A}$ = equação da taxa intrínseca da reação
 $\Gamma_{\sigma,A}$ = equação da taxa global da reação

As velocidades nos balanços de massa e energia são velocidades superficiais, isto é, são as velocidades que o fluido teria se o leito catalítico estivesse vazio:

$$v_r = \epsilon_L \cdot v_{ef,r} \quad , \quad v_z = \epsilon_L \cdot v_{ef,z} \quad , \quad (2.02)$$

onde ϵ_L = porosidade do leito catalítico.
 v_r = velocidade superficial na direção radial
 v_z = velocidade superficial na direção axial
 v_{ef} = velocidade efetiva

2.3.1. BALANÇO DE MASSA NO LEITO CATALÍTICO

Para realização dos balanços de massa vamos considerar que apenas ocorre uma única reação química. Porém os balanços podem ser facilmente generalizados para qualquer número de reações químicas.

Aplicando o princípio da conservação da massa no estado estacionário para a espécie i no elemento de volume ΔV do reator:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{de } i \text{ dentro do} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de } i \text{ no elemento} \\ \text{de volume } \Delta v \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de } i \text{ no elemento} \\ \text{de volume } \Delta v \end{array} \right\}$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de consumo} \\ \text{de } i \text{ dentro do} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right\} \quad (2.03)$$

BALANÇO DE MASSA COM FLUXO CENTRÍFUGO (RF6)

Desenho do elemento diferencial de volume:

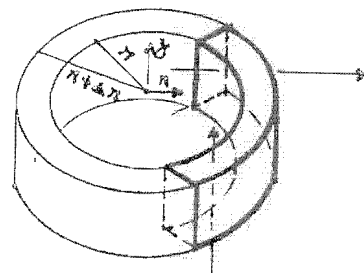


Figura 2.01 Elemento de volume no leito catalítico para fluxo centrífugo.

Aplicando na equação (2.03) as hipóteses consideradas, verificamos que o fluxo de massa é o resultado da soma das contribuições devido a convecção e a dispersão (difusão). Portanto os termos que compõem o balanço de massa para o componente $i = A$ podem ser descritos da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{de A dentro do} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right\} = \varepsilon_t \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot \Delta z \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.04)$$

onde $\varepsilon_t = \varepsilon_L + (1 - \varepsilon_L) \cdot \varepsilon_p$ (2.05)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \text{de volume } \Delta v \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} = \left[v_r \cdot C_A \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \right]_r \cdot \Delta z \quad (2.06)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\} = \left[- D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \right]_r \cdot \Delta z + \left[- D_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_z \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \Delta r \quad (2.07)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \text{de volume } \Delta v \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} = \left[v_r \cdot C_A \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \right]_{r+\Delta r} \cdot \Delta z \quad (2.08)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\} = \left[- \text{Def}_{r,r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \right]_{r+\Delta r} \cdot \Delta z + \left[- \text{Def}_{z,z} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_{z+\Delta z} \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \cdot \Delta r \quad (2.09)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de consumo} \\ \text{de A dentro do} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right\} = 2 \cdot \Pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot \Delta z \cdot \rho_L \cdot \Gamma_G \cdot A \quad (2.10)$$

Substituindo (2.04), (2.06-10) em (2.03) e dividindo por $(2 \cdot \Pi \cdot \Delta r \cdot \Delta z)$, obtemos:

$$\begin{aligned} r \cdot \varepsilon_t \frac{\partial C_A}{\partial t} = & \left\{ \left[v_r \cdot C_A \cdot r \right]_r - \left[v_r \cdot C_A \cdot r \right]_{r+\Delta r} \right\} / \Delta r + \\ & \left\{ \left[- \text{Def}_{r,r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \cdot r \right]_r - \left[- \text{Def}_{r,r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \cdot r \right]_{r+\Delta r} \right\} / \Delta r \\ & \left\{ \left[- \text{Def}_{z,z} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_z - \left[- \text{Def}_{z,z} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_{z+\Delta z} \right\} / \Delta z - r \cdot \rho_L \cdot \Gamma_G \cdot A \end{aligned} \quad (2.11)$$

Passando o limite quando $\Delta r \rightarrow 0$ e $\Delta z \rightarrow 0$, utilizando a definição de derivadas parciais e dividindo por r , obtemos:

$$\varepsilon_t \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot \text{Def}_{r,r} \frac{\partial C_A}{\partial r} - r \cdot C_A \cdot v_r \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\text{Def}_{z,z} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right] - \rho_L \cdot \Gamma_G \cdot A$$

Com as condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } r = R_1 \Rightarrow v_{r=R_1} C_{A,0} = v_{r=R_1} C_A - \mathcal{D}_{ef,r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (2.13)$$

$$\text{CC-2: em } r = R_2 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad (2.14)$$

$$\text{CC-3: em } z = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (2.15)$$

$$\text{CC-4: em } z = Z_2 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (2.16)$$

A condição inicial pode ser descrita por:

$$C_A(t,r,z) = C_A(0,r,z) = f(z) \quad (2.17)$$

BALANÇO DE MASSA ADIMENSIONAL (RFG)

A intenção da adimensionalização das variáveis é obter um sistema de equações em função de grupos adimensionais já conhecidos e aceitos pela comunidade científica, bem como tornar as variáveis adimensionais limitadas (no nosso caso entre 0 e 1), simplificando a interpretação dos resultados e diminuindo a possibilidade de instabilidades numéricas devido a manipulação de valores de ordem de grandeza diferentes.

Manipulando a equação (2.12):

$$\epsilon_t \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot v_r \cdot C_A \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right] - \rho_L \cdot \Gamma_{G,A} \quad (2.18)$$

Substituindo as variáveis dimensionais

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{t \cdot v_o}{Rz}, & \eta &= \frac{r}{Rz}, & \xi &= \frac{z}{Zz}, \\ v_r^* &= \frac{v_r}{v_o}, & C_A^* &= \frac{C_A}{C_{A,o}}, & L &= \frac{Rz}{Zz}, \\ Pe_{M,r} &= \frac{v_o \cdot Rz}{D_{ef,r}}, & Pe_{M,z} &= \frac{v_o \cdot Zz}{D_{ef,z}}, \\ \Gamma^* &= \frac{\Gamma_{G,A} \cdot \rho_L}{\Gamma_{ref} \cdot \rho_L}, & Da &= \frac{Rz \cdot \Gamma_{ref} \cdot \rho_L}{v_o \cdot C_{A,o}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde Γ_{ref} é a taxa da reação calculada em um ponto de referência, neste caso é a taxa da reação na temperatura, pressão e composição da alimentação.

Fazendo uma manipulação matemática apropriada:

$$\begin{aligned} \epsilon_t \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} &= \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \eta^2} + \frac{L}{Pe_{M,z}} \cdot \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \xi^2} + \left(\frac{1}{\eta} \cdot \frac{1}{Pe_{M,r}} + \frac{\partial(1/Pe_{M,r})}{\partial \eta} - v_r^* \right) \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial \eta} \\ &+ L \cdot \left(\frac{\partial(1/Pe_{M,z})}{\partial \xi} \right) \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} - \left(\frac{v_r^*}{\eta} + \frac{\partial v_r^*}{\partial \eta} \right) \cdot C_A^* - Da \cdot \Gamma^* \end{aligned} \quad (2.20)$$

Com as condições de contorno adimensionais:

$$\text{CC-1: em } \eta = R_1^* \Rightarrow v_{r=R_1}^* = v_{r=R_1}^* C_A^* - \frac{1}{\text{Pe}_{m,r}} \frac{\partial C_A^*}{\partial \eta} \quad (2.21)$$

$$\text{CC-2: em } \eta = 1 \Rightarrow \frac{\partial C_A^*}{\partial \eta} = 0 \quad (2.22)$$

$$\text{CC-3: em } \xi = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} = 0 \quad (2.23)$$

$$\text{CC-4: em } \xi = 1 \Rightarrow \frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} = 0 \quad (2.24)$$

A condição inicial adimensional pode ser descrita por:

$$C_A^*(\tau, \eta, \xi) = C_A^*(0, R_1^*, \xi) = \frac{f(\xi)}{C_{A,0}} \quad (2.25)$$

BALANÇO DE MASSA COM FLUXO CENTRÍPETO (RPT)

Desenho do elemento diferencial de volume:

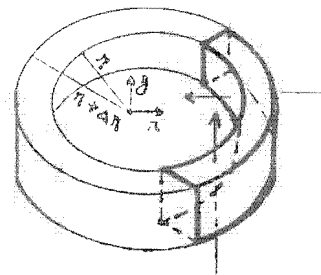


Figura 2.02: Elemento de volume no leito catalítico para fluxo centrípeto.

Aplicando na equação (2.03) as hipóteses consideradas, verificamos que o fluxo de massa é o resultado da soma das contribuições devido a convecção e a dispersão (difusão). Portanto os termos que compõem o balanço de massa para o componente $i = A$ podem ser descritos da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{de A dentro do} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right\} = \epsilon_i \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot \Delta z \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.26)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \text{de volume } \Delta v \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} = \left[v_r \cdot C_A \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \right]_{r+\Delta r} \cdot \Delta z \quad (2.27)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\} = \left[-\mathcal{D}_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \right]_{r+\Delta r} \cdot \Delta z + \left[-\mathcal{D}_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_z \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \cdot \Delta r \quad (2.28)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \text{de volume } \Delta v \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} = \left[v_r \cdot C_A \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \right]_r \cdot \Delta z \quad (2.29)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\} = \left[-\mathcal{D}_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \right]_r \cdot \Delta z + \left[-\mathcal{D}_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_{z+\Delta z} \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \cdot \Delta r \quad (2.30)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de consumo} \\ \text{de A dentro do} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right\} = 2 \cdot \Pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot \Delta z \cdot \rho_L \cdot \Gamma \sigma_A \quad (2.31)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\} = \left[-D_{ef,r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \right]_{r+\Delta r} \cdot \Delta z + \left[-D_{ef,z} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_z \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \cdot \Delta r \quad (2.28)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \text{de volume } \Delta v \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por convecção} \end{array} \right\} = \left[v_r \cdot C_A \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \right]_r \cdot \Delta z \quad (2.29)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída} \\ \text{de A no elemento} \\ \Delta v \text{ por dispersão} \end{array} \right\} = \left[-D_{ef,r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \right]_r \cdot \Delta z + \left[-D_{ef,z} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_{z+\Delta z} \cdot 2 \cdot \Pi \cdot r \cdot \Delta r \quad (2.30)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de consumo} \\ \text{de A dentro do} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right\} = 2 \cdot \Pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot \Delta z \cdot \rho_L \cdot \Gamma \sigma_A \quad (2.31)$$

Substituindo (2.26-31) em (2.03) e dividindo por $(2.\Pi.\Delta r.\Delta z)$, obtemos:

$$\begin{aligned}
 r.\varepsilon_i \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = & \left\{ \left[v_r.C_A.r \right]_{r+\Delta r} - \left[v_r.C_A.r \right]_r \right\} / \Delta r + \\
 & \left\{ \left[- D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \right]_{r+\Delta r} - \left[- D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \right]_r \right\} / \Delta r \\
 & \left\{ \left[- D_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_z - \left[- D_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_{z+\Delta z} \right\} / \Delta z - r.\rho_L.\Gamma_{G,A}
 \end{aligned}
 \tag{2.32}$$

Passando o limite quando $\Delta r \rightarrow 0$ e $\Delta z \rightarrow 0$, utilizando a definição de derivadas parciais e dividindo por r , obtemos:

$$\varepsilon_i \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(- r.D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} + r.C_A.v_r \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) - \rho_L.\Gamma_{G,A}
 \tag{2.33}$$

Com as condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } r = R_1 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0
 \tag{2.34}$$

$$\text{CC-2: em } r = R_2 \Rightarrow v_{r=R_2}.C_{A,0} = v_{r=R_2}.C_A + D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r}
 \tag{2.35}$$

$$\text{CC-3: em } z = Z_1 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0
 \tag{2.36}$$

$$\text{CC-4: em } z = Z_2 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0
 \tag{2.37}$$

A condiçãõ inicial pode ser descrita por:

$$C_A(t, r, z) = C_A(0, R_z, z) = f(z) \quad (2.38)$$

BALANÇO DE MASSA ADIMENSIONAL (RPT)

Manipulando a equaçãõ (2.33):

$$\varepsilon_v \frac{\partial C_A}{\partial t} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot \mathcal{D}_{ef,r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot v_r \cdot C_A \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mathcal{D}_{ef,z} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right] - \rho_L \cdot \Gamma_{G,A} \quad (2.39)$$

Substituindo as variáveis adimensionais

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{t \cdot v_o}{R_z}, & r &= \frac{r}{R_z}, & \xi &= \frac{z}{Z_z}, \\ v_r^* &= \frac{v_r}{v_o}, & C_A^* &= \frac{C_A}{C_{A,o}}, & L &= \frac{R_z}{Z_z}, \\ P_{em,r} &= \frac{v_o \cdot R_z}{\mathcal{D}_{ef,r}}, & P_{em,z} &= \frac{v_o \cdot Z_z}{\mathcal{D}_{ef,z}}, \\ \Gamma^* &= \frac{\Gamma_{G,A} \cdot \rho_L}{\Gamma_{ref} \cdot \rho_L}, & Da &= \frac{R_z \cdot \Gamma_{ref} \cdot \rho_L}{v_o \cdot C_{A,o}} \end{aligned} \quad (2.40)$$

e fazendo uma manipulação matemática apropriada:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = & - \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial r^2} + \frac{L}{Pe_{M,z}} \cdot \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial z^2} + \left[- \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{Pe_{M,r}} - \frac{\partial(1/Pe_{M,r})}{\partial r} + v_r^* \right] \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial r} \\ & + L \cdot \left[\frac{\partial(1/Pe_{M,z})}{\partial z} \right] \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial z} + \left[\frac{v_r^*}{r} + \frac{\partial v_r^*}{\partial r} \right] \cdot C_A^* - Da \cdot \Gamma^* \end{aligned} \quad (2.41)$$

Com as condições de contorno dimensionais:

$$CC-1: \text{ em } r = R_1^* \Rightarrow \frac{\partial C_A^*}{\partial r} = 0 \quad (2.42)$$

$$CC-2: \text{ em } r = 1 \Rightarrow v_{r=R_2}^* = v_{r=R_2}^* \cdot C_A^* + \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial r} \quad (2.43)$$

$$CC-3: \text{ em } z = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_A^*}{\partial z} = 0 \quad (2.44)$$

$$CC-4: \text{ em } z = 1 \Rightarrow \frac{\partial C_A^*}{\partial z} = 0 \quad (2.45)$$

A condição inicial dimensional pode ser descrita por:

$$C_A^*(\tau, r, z) = C_A^*(0, r, z) = \frac{f(z)}{C_{A,0}} \quad (2.46)$$

2.3.2. BALANÇO DE ENERGIA NO LEITO CATALÍTICO

Aplicando o princípio da conservação da energia e as premissas admitidas anteriormente sobre um elemento de volume Δv do reator:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de energia} \\ \text{acumulada no} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de entrada de} \\ \text{energia no elemento} \\ \text{de volume } \Delta v \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de saída de} \\ \text{energia no elemento} \\ \text{de volume } \Delta v \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa de energia} \\ \text{absorvida dentro do} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right\} \quad (2.47)$$

BALANÇO DE ENERGIA COM FLUXO CENTRÍFUGO (RFO)

Aplicando na equação (2.47) as hipóteses admitidas anteriormente e seguindo um procedimento análogo ao desenvolvido para os balanços de massa, obtemos para a ocorrência de uma reação química:

$$\varepsilon_T \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \lambda_{ef,r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef,z} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \rho \cdot C_p \cdot v_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \sum_{j=1}^m (\rho_L \cdot \Gamma \sigma_j \cdot \Delta H_j) \quad (2.48)$$

onde m é o número de reações químicas.

Para simplificar vamos definir $\Gamma_0 \Delta H \equiv \sum_{j=1}^m (\rho_L \Gamma_{0,j} \Delta H_j)$, então:

$$\epsilon_v \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_{ef,r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{ef,z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \rho C_p v_r \frac{\partial T}{\partial r} - \Gamma_0 \Delta H \quad (2.49)$$

A equação (2.49) tem as seguintes condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } r = R_1 \Rightarrow \rho C_p v_{r=R_1} T_0 = \rho C_p v_{r=R_1} T - k_{ef,r} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (2.50)$$

$$\text{CC-2: em } r = R_2 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (2.51)$$

$$\text{CC-3: em } z = 0 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.52)$$

$$\text{CC-4: em } z = Z_2 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.53)$$

A condição inicial é descrita analogamente a equação 2.17.

BALANÇO DE ENERGIA ADIMENSIONAL (RFG)

Substituindo na equação (2.49) as variáveis adimensionais r , z , L , v_r^* , Da , Γ^* definidas anteriormente e as a seguir

$$C_p^* = \frac{C_p}{C_{p0}}, \quad \rho^* = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad \theta = \frac{T}{T_{max}},$$

$$Pe_{H,r} = \frac{v_0.Rz.\rho_0.C_{p0}}{k_{ef,r}}, \quad Pe_{H,z} = \frac{v_0.Zz.\rho_0.C_{p0}}{k_{ef,z}}, \quad (2.54)$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H).C_{A0}}{\rho_0.C_{p0}.T_{max}}$$

e fazendo uma manipulação matemática apropriada, obtemos

$$\epsilon_t^* \rho^* C_p^* \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_{H,r}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{L}{Pe_{H,z}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} +$$

$$+ \left[\frac{1}{r} \frac{1}{Pe_{H,r}} + \frac{\partial(1/Pe_{H,r})}{\partial r} - \rho^* C_p^* v_r^* \right] \frac{\partial \theta}{\partial r}$$

$$+ L \left[\frac{\partial(1/Pe_{H,z})}{\partial z} \right] \frac{\partial \theta}{\partial z} + Da \beta \Gamma^* \quad (2.55)$$

Condições de contorno adimensionais:

$$CC-1: \text{ em } r = Ri^* \Rightarrow \rho^* C_p^* v_{r=Ri}^* \theta_0 = \rho^* C_p^* v_{r=Ri}^* \theta - \frac{1}{Pe_{H,r}} \frac{\partial \theta}{\partial r} \quad (2.56)$$

$$CC-2: \text{ em } r = 1 \Rightarrow \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad (2.57)$$

$$CC-3: \text{ em } z = 0 \Rightarrow \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 \quad (2.58)$$

$$CC-4: \text{ em } z = 1 \Rightarrow \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 \quad (2.59)$$

BALANÇO DE ENERGIA COM FLUXO CENTRÍPETO (RPT)

Aplicando na equação (2.47) as hipóteses admitidas anteriormente e seguindo um procedimento análogo ao desenvolvido para os balanços de massa, obtemos:

$$\rho_i \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot k_{ef,r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{ef,z} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho \cdot C_p \cdot v_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - \Gamma \sigma \cdot \Delta H \quad (2.60)$$

$$\text{Onde} \quad \Gamma \sigma \cdot \Delta H \equiv \sum_{j=1}^m (\rho_L \cdot \Gamma \sigma_j \cdot \Delta H_j)$$

A equação (2.60) tem as seguintes condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } r = R_1 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (2.61)$$

$$\text{CC-2: em } r = R_2 \Rightarrow - \rho \cdot C_p \cdot v_r = R_2 \cdot T_0 = + \rho \cdot C_p \cdot v_r = R_2 \cdot T - k_{ef,r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad (2.62)$$

$$\text{CC-3: em } z = 0 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.63)$$

$$\text{CC-4: em } z = Z_2 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.64)$$

A condição inicial é descrita analogamente a equação 2.38.

BALANÇO DE ENERGIA ADIMENSIONAL (RPT)

Substituindo na equação (2.60) as variáveis dimensionais definidas anteriormente, obtemos:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^* \cdot \rho \cdot C_p^* \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = & - \frac{1}{Pe_{H,r}} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial \lambda^2} + \frac{L}{Pe_{M,z}} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \\ & + \left[- \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{1}{Pe_{H,r}} - \frac{\partial(1/Pe_{H,r})}{\partial \lambda} + \rho^* \cdot C_p^* \cdot v_r^* \right] \frac{\partial \theta}{\partial \lambda} \\ & + L \cdot \left[\frac{\partial(1/Pe_{H,z})}{\partial \xi} \right] \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + Da \cdot \beta \cdot \Gamma^* \end{aligned} \quad (2.65)$$

Condições de contorno adimensionais:

$$CC-1: \text{ em } \lambda = Ri^* \Rightarrow \frac{\partial \theta}{\partial \lambda} = 0 \quad (2.66)$$

$$CC-2: \text{ em } \lambda = 1 \Rightarrow \rho^* \cdot C_p^* \cdot v_r^* = R_2 \cdot \theta_0 = \rho^* \cdot C_p^* \cdot v_r^* = R_2 \cdot \theta + \frac{1}{Pe_{H,r}} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \lambda} \quad (2.67)$$

$$CC-3: \text{ em } \xi = 0 \Rightarrow \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad (2.68)$$

$$CC-4: \text{ em } \xi = 1 \Rightarrow \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad (2.69)$$

2.4. BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA PARA MODELO HETEROGÊNEO

No item 2.3. foi estudado o modelo pseudo-homogêneo; nesta seção iremos obter as equações que representam o reator de fluxo radial segundo o modelo heterogêneo. Neste caso, admite-se a existência de um gradiente de concentração e/ou temperatura entre o fluido e a superfície (transporte interfases) e/ou o interior das partículas catalíticas (transporte intrafase).

Do mesmo modo que no modelo homogêneo, as velocidades nos balanços de massa e energia são velocidades superficiais.

Para realização dos balanços de massa e energia vamos considerar que apenas ocorre uma única reação química. Porém os balanços podem ser facilmente generalizados para qualquer número de reações químicas.

2.4.1. BALANÇO DE MASSA E ENERGIA COM FLUXO CENTRÍFUGO (RFG)
MODELO HETEROGÊNEO

Aplicando na equação (2.03) as hipóteses apropriadas, obtemos:

Para o fluido no seio do leito catalítico:

balanço de massa

$$\begin{aligned} \epsilon_L \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} - r \cdot v_r \cdot C_A \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) + \\ + k_s \cdot a_s \cdot (C_{A,s} - C_A) \end{aligned} \quad (2.70)$$

balanço de energia

$$\begin{aligned} \epsilon_L \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot k_{ef,r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{ef,z} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \rho \cdot C_p \cdot v_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \\ + h_s \cdot a_s \cdot (T_s - T) \end{aligned} \quad (2.71)$$

Condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } r = R_1 \Rightarrow v_{r=R_1} C_{A,0} = v_{r=R_1} C_A - D_{ef,r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (2.72)$$

$$\rho \cdot C_p \cdot v_{r=R_1} T_0 = \rho \cdot C_p \cdot v_{r=R_1} T - k_{ef,r} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (2.73)$$

$$\text{CC-2: em } r = R_2 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad (2.74)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (2.75)$$

$$\text{CC-3: em } z = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (2.76)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.77)$$

$$\text{CC-4: em } z = Z_2 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (2.78)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.79)$$

- onde:
- $C_A \equiv C_{A,L}$ → concentração de A no seio do leito catalítico
 - C_{As} → concentração de A na superfície da partícula catalítica
 - $T \equiv T_L$ → temperatura no seio do leito catalítico
 - T_s → temperatura na superfície da partícula catalítica

Condição inicial:

$$C_A(t, r, z) = C_A(0, R_1, z) = f(z) \quad (2.80)$$

$$T(t, r, z) = T(0, R_1, z) = g(z) \quad (2.81)$$

Para o sólido, quando ocorre apenas gradiente interiores:

$$\varepsilon_p \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot \frac{\partial C_{A,s}}{\partial t} = k_{s,as} \cdot (C_A - C_{A,s}) - \rho_L \cdot \Gamma_{G,A,s} \quad (2.82)$$

$$(1 - \varepsilon_L) \cdot \rho_p \cdot C_{p,p} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_{s,as} \cdot (T - T_s) + (-\Delta H) \cdot \rho_L \cdot \Gamma_{G,A,s} \quad (2.83)$$

onde $\Gamma_{G,A,s} = \Gamma_{G,A,s}(C_{A,s}; T_s)$ (2.84)

o sub-índice s indica na superfície externa da partícula catalítica

Para a partícula catalítica com gradiente intrafase:

considerando o catalisador como partículas esféricas,

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_{A,p}}{\partial t} = D_{ef,p} \cdot \left[\frac{\partial^2 C_{A,p}}{\partial r_p^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_{A,p}}{\partial r_p} \right] - \rho_p \cdot \Gamma_{I,A} \quad (2.85)$$

$$\rho_p \cdot C_{p,p} \cdot \frac{\partial T_p}{\partial t} = k_{ef,p} \cdot \left[\frac{\partial^2 T_p}{\partial r_p^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T_p}{\partial r_p} \right] + (-\Delta H) \cdot \rho_p \cdot \Gamma_{I,A} \quad (2.86)$$

onde $\Gamma_{I,A} = \Gamma_{I,A}(C_{A,p}; T_p)$ (2.87)

onde: $C_{A,p}$ → concentração de A no interior da partícula catalítica

T_p → temperatura no interior da partícula catalítica

r_p → coordenada radial dentro da partícula catalítica

Condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } r_p = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_{A,p}}{\partial r_p} = 0 \quad (2.88)$$

$$\frac{\partial T_p}{\partial r_p} = 0 \quad (2.89)$$

$$\text{CC-2: em } r_p = \frac{d_p}{2} \Rightarrow k_s.(C_{A,s} - C_A) = - D_{ef,p} \cdot \frac{\partial C_{A,p}}{\partial r_p} \quad (2.90)$$

$$h_s.(T_s - T) = - k_{ef,p} \cdot \frac{\partial T_p}{\partial r_p} \quad (2.91)$$

Condição inicial:

$$C_{A,p}(t, r_p) = C_{A,p}(0, R_{p,s}) = C_{A,s} \quad (2.92)$$

$$T_p(t, r_p) = T_p(0, R_{p,s}) = T_s \quad (2.93)$$

No estado estacionário, podemos re-escrever as equações (2.82) e (2.83) da seguinte maneira:

$$k_s \cdot a_s \cdot (C_A - C_{A,s}) = \eta \cdot \rho_L \cdot \Gamma_{\sigma,A} \quad (2.94)$$

$$h_s \cdot a_s \cdot (T_s - T) = \eta \cdot (-\Delta H) \cdot \rho_L \cdot \Gamma_{\sigma,A} \quad (2.95)$$

onde $\eta = \eta(C_{A,s}, T_s)$ é o fator de efetividade. Este número adimensional é uma relação entre a taxa de consumo do reagente nas condições reais (com gradientes intrafase de concentração e temperatura) e a taxa obtida caso não existissem resistências ao transporte intrafase.

Portanto, por definição:

$$\eta = \frac{\text{taxa da reação com difusão}}{\text{taxa da reação sem difusão}} = \frac{\Gamma_{I,A}(C_{A,p};T_p)}{\Gamma_{I,A}(C_{A,s};T_s)} \quad (2.96)$$

A taxa da reação com difusão pode ser obtida integrando o perfil de concentração para toda a partícula catalítica, enquanto que a taxa da reação sem difusão é obtida diretamente da equação da taxa ao inserir as condições da superfície catalítica na mesma.

Para partículas esféricas de catalisador:

$$\eta = \frac{\int_0^{R_s} 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Gamma_{I,A}(C_{A,p};T_p) \, dr}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_s^3 \cdot \Gamma_{I,A}(C_{A,s};T_s)} \quad (2.97)$$

2.3.2. BALANÇO DE MASSA E ENERGIA COM FLUXO CENTRÍPETO (RPT)
MODELO HETEROGÊNIO

Aplicando na equação (2.03) as hipóteses apropriadas, obtemos:

Para o fluido no seio do leito catalítico:

balanço de massa

$$\epsilon_L \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \mathcal{D}_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} - r \cdot C_A \cdot (-v_r) \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathcal{D}_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) + k_s \cdot a_s \cdot (C_A - C_{A,s}) \quad (2.98)$$

balanço de energia

$$\epsilon_L \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot k_{ef,r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{ef,z} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \rho \cdot C_p \cdot (-v_r) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + h_s \cdot a_s \cdot (T_s - T) \quad (2.99)$$

Condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } r = R_2 \Rightarrow (-v_{r=R_2}) \cdot C_{A,0} = (-v_{r=R_2}) \cdot C_A - D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (2.100)$$

$$\rho \cdot C_p \cdot (-v_{r=R_2}) \cdot T_0 = \rho \cdot C_p \cdot (-v_{r=R_2}) \cdot T - k_{ef,r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad (2.101)$$

$$\text{CC-2: em } r = R_1 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad (2.102)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (2.103)$$

$$\text{CC-3: em } z = 0 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (2.104)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.105)$$

$$\text{CC-4: em } z = Z_2 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (2.106)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.107)$$

Condição inicial:

$$C_A(t,r,z) = C_A(0,R_2,z) = f(z) \quad (2.108)$$

$$T(t,r,z) = T(0,R_2,z) = g(z) \quad (2.109)$$

Para o sólido as expressões são as mesmas do fluxo centrífugo.

2.4. CONCLUSÕES

O sistema de equações diferenciais parciais (SEDP) obtido da modelagem matemática do RFR é complexo, seja para o modelo pseudo-homogêneo (equações 2.12-17, 2.49-53 para RFG; 2.33-38, 2.60-64 para RPT), seja para o heterogêneo (2.70-95 para RFG; 2.98-109, 2.82-95 para RPT).

Para encontrar a solução do SEDP do modelo pseudo-homogêneo é necessário conhecer a difusividade e condutividade térmica efetivas nas direções radial e axial ($D_{ef,r}$, $D_{ef,z}$, $k_{ef,r}$, $k_{ef,z}$), as equações das taxas das reações ($\Gamma_{a,j}$), as entalpias de reação das reações (ΔH_j), e as propriedades físico-químicas dos reagentes e produtos; para o modelo heterogêneo, além de conhecer as variáveis e propriedades supra-citadas, são necessários estabelecer os coeficientes de transferência de calor e massa entre o fluido e a superfície do catalisador (k_g , h_g), a difusividade e a condutividade térmica efetivas no interior dos poros da partícula catalítica ($D_{ef,p}$, $k_{ef,p}$). Tantas informações a literatura não possui, portanto o modelo a ser utilizado deve ser simplificado.

Mesmo após simplificações a solução analítica do SEDP é impossível, seja no modelo pseudo-homogêneo, seja no heterogêneo, pois as equações das taxas das reações a serem utilizadas nas simulações são complexas e não lineares, conseqüentemente deve-se utilizar métodos numéricos para integrar o SEDP.

DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS NUMÉRICOS

3.1. INTRODUÇÃO

3.2. MÉTODOS DOS RESÍDUOS PONDERADOS

3.3. MÉTODO DE NEWTON

3.4. ELIMINAÇÃO DE GAUSS

3.5. MÉTODO DE INTEGRAÇÃO DE
RUNGE-KUTTA SEMI IMPLÍCITO

3.6. INTERPOLAÇÃO DE LAGRANGE

3.7. CONCLUSÕES

3.1. INTRODUÇÃO

Os modelos desenvolvidos são constituídos por equações diferenciais parciais não-lineares impossíveis de serem resolvidos analiticamente. Logo, para encontrarmos as soluções, temos que recorrer a métodos numéricos; todos estes métodos nos conduzem a sistemas de equações diferenciais ordinárias ou a sistemas de equações algébricas não-lineares.

No item 3.2. discutiremos alguns métodos para solução de equações diferenciais (ordinárias e parciais), com ênfase no método da Colocação Ortogonal; no seguinte, o método de Newton-Raphson (item 3.3.) utilizado conjuntamente com a Eliminação de Gauss (item 3.4.) para resolução de sistemas de equações algébricas não lineares; a seguir descreveremos o método de Runge-Kutta-Semi Implícito (item 3.5.) para solução de sistemas de equações diferenciais ordinárias problema de valor inicial (SEDO-PVI); e por fim o método de interpolação de Lagrange, útil quando desejamos valores intermediários em posições diferentes dos pontos nodais (item 3.6).

3.2. MÉTODO DOS RESÍDUOS PONDERADOS

Na solução de sistemas de equações diferenciais parciais (SEDP) os procedimentos numéricos empregados efetuam a discretização das equações: redução da ordem do sistema de SEDP para sistemas de equações diferenciais ordinárias (SEDO) e destas para um sistema de equações algébricas (SEA).

Um método de discretização que se mostrou bastante eficiente (precisão elevada para um número relativamente pequeno de pontos nodais) foi o da Colocação Ortogonal. Neste trabalho este foi o método escolhido para discretização do SEDP não-lineares obtido através da modelagem matemática dos fenômenos em estudo.

Seja o seguinte SEDO:

$$\mathcal{L}(X''(\nu), X'(\nu), X(\nu), \nu) = 0 \quad \text{onde } 0 \leq \nu \leq 1 \quad (3.01)$$

Podemos aproximar a solução por um polinômio do tipo:

$$X_N = \sum_{j=0}^N a_j \nu^j \quad (3.02)$$

Inserindo a equação (3.02) na equação diferencial (3.01) obtemos a função resíduo $\mathcal{R}_N(\underline{a}, r)$:

$$\mathcal{R}_N(\underline{a}, r) = \mathcal{L}(X_N'', X_N', X_N, r) \quad (3.03)$$

onde $\underline{a} = (a_1, a_2, \dots, a_N)$

O método dos resíduos ponderados - MRP (*Methods of Weighted Residuals* - MWR) - consiste na escolha dos coeficientes a_j de modo que a seguinte integral seja satisfeito:

$$\int_b^c \mathcal{R}_N(\underline{a}, r) \cdot \mathcal{W}_i(r) \, dr = 0 \quad , \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.04)$$

onde \mathcal{W}_i é uma função peso. Temos portanto um sistema de equações com N equações (3.04) e N incógnitas (a_j) , que pode ser resolvido.

Seguindo o procedimento descrito acima o SEDO ficou reduzido a um SEA .

No caso de SEDP os coeficientes a_j são funções da variável independente que não for integrada. Seja:

$$\mathcal{L}(X''(r, \beta), X'(r, \beta), X(r, \beta), r, \beta) = 0 \quad \text{onde } 0 \leq r \leq 1 \quad (3.05)$$

Seja a função aproximadora

$$X_N(r, \beta) = \sum_{j=0}^N a_j(\beta) \cdot r^j \quad (3.06)$$

Inserindo a equação (3.06) na equação diferencial (3.05) obtemos a função resíduo $\mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta)$:

$$\mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta) = \mathcal{L}(X''(r, \beta), X'(r, \beta), X(r, \beta), r, \beta) \quad (3.07)$$

onde $\underline{a}(\beta) = (a_1(\beta), a_2(\beta), \dots, a_N(\beta))$

Novamente, \underline{a} é

$$\int_b^c \mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta) \cdot \mathcal{W}_i(r) \, dr = 0 \quad , \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.08)$$

Ou seja, o SEDP foi reduzido a um SEDO. Para solucionar este último podemos aplicar novamente o mesmo método ou então algum outro.

Cada MRP é caracterizado por diferentes escolhas na função peso \mathcal{W}_i que levam a diferentes soluções. Na tabela (3.01) estão listados alguns MRP.

Tabela 3.01.

Denominação do MRP	Função Peso $\mathcal{W}_i(r)$	Cálculo dos coeficientes $\underline{a} = a_1, \dots, a_i, \dots, a_N$
Método da Colocação	$\mathcal{W}_i(r) = \delta(r-r_i)$ onde r_i são N pontos escolhidos em $[0,1]$	$\mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta) = 0$ $i = 1, 2, \dots, N$
Método dos Subdomínios	divide a região V em N subregiões V_i dentro de V_i , $\mathcal{W}_i = 1$ fora de V_i , $\mathcal{W}_i = 0$	$\int_{r_{i-1}}^{r_i} \mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta) dr = 0$ $i = 1, 2, \dots, N$
Método dos Momentos	$\mathcal{W}_i(r) = r^{i-1}$	$\int_0^1 \mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta) \cdot r^{i-1} dr = 0$ $i = 1, 2, \dots, N$
Método Galerkin	$\mathcal{W}_i(r) = \frac{\partial \mathcal{X}_N}{\partial a_i}$	$\int_0^1 \mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta) \cdot \frac{\partial \mathcal{X}_N}{\partial a_i} dr = 0$ $i = 1, 2, \dots, N$
Método dos Mínimos Quadrados	$\mathcal{W}_i(r) = \frac{\partial \mathcal{R}_N}{\partial a_i}$	$\int_0^1 \mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta) \cdot \frac{\partial \mathcal{R}_N}{\partial a_i} dr = 0$ $i = 1, 2, \dots, N$

Tabela adaptada de Villadsen et Michelsen (1978)

Observações:

a. No método da colocação a função peso (delta de Dirac) é definido da seguinte forma:

$$\mathcal{W}_i(r) = \delta(r-r_i) = \begin{cases} \infty & \text{para } r = r_i \\ 0 & \text{para } r \neq r_i \end{cases} \quad (3.09)$$

e goza da seguinte propriedade:

$$\int_0^1 \mathcal{R}_N \delta(r-r_i) dr = \mathcal{R}_N(\underline{a}, r_i, \beta) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.10)$$

- b. O método dos mínimos quadrados geralmente conduz a integrais muito complicadas, por isso não iremos analisar o mesmo.
- c. Além da aproximação polinômial (X_N), podemos utilizar outras funções (harmônicas, trigonométricas) para fazer a aproximação da solução.

Villadsen mostrou que o melhor método é o Galerkin seguido de perto pelo método dos momentos, e com mais distância pelos métodos da colocação com pontos equidistantes e dos subdomínios de iguais intervalos. Porém esses dois últimos podem ser melhorados a partir de uma escolha mais criteriosa dos pontos de colocação e dos subdomínios, respectivamente.

Do ponto de vista do esforço computacional todos os métodos requerem a solução de um sistema de equações algébricas de ordem N . No método da colocação o sistema é obtido diretamente, enquanto nos demais é necessário avaliar N integrais. Para problemas lineares estas integrações não apresentam maiores entraves, mas nos casos não lineares as soluções analíticas das mesmas podem ser muito trabalhosas ou mesmo impossíveis, então o emprego da integração numérica (fórmulas de quadratura) é imprescindível, neste caso o método da colocação requer um menor esforço computacional. Por isso foi o método escolhido.

a) MÉTODO DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL

No método da colocação a função resíduo tem que ser nula nos pontos de colocação $i = 1, 2, \dots, N$:

$$\int_b^c \mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta) \cdot W_i(r) \, dr = \int_b^c \mathcal{R}_N(\underline{a}, r, \beta) \cdot \delta(r-r_i) \, dr = \mathcal{R}_N(\underline{a}, r_i, \beta) = 0 \quad (3.11)$$

Diz-se que os polinômios P_N e P_K , sendo $K < N-1$, formam um sistema de polinômios ortogonais quando a condição de ortogonalidade:

$$\int_b^c W(r) \cdot P_K \cdot P_N \, dr = 0, \quad K = 1, 2, \dots, N-1 \quad (3.12)$$

é satisfeita.

Se os pontos de colocação forem as raízes do polinômio $P_N(r)$, o método denomina-se COLOCAÇÃO ORTOGONAL. Villadsen demonstra que para uma função aproximadora do 1º grau os resultados do método Galerkin são idênticos aos do método da colocação ortogonal, no caso de funções de graus maiores os resultados são um pouco diferentes.

Villadsen mostra num exemplo que para o mesmo grau (N) do polinômio aproximador o método Galerkin é 2.5 vezes mais preciso que o da colocação ortogonal, mas ambos apresentam a mesma dependência com a ordem da função aproximadora. Portanto caso se deseje uma maior precisão o caminho mais indicado, sob o ponto de vista do esforço computacional, é usar a colocação ortogonal com elevação do grau do polinômio. Evita-se assim a aplicação da integração numérica.

b) APLICAÇÃO DO MÉTODO DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL

Normalmente em problemas que apresentam alguma simetria o polinômio aproximador é uma função de r^2 , mas neste caso uma particularidade da condição de contorno na entrada do leito catalítico não permite a expansão em r^2 :

As condições de contorno dos balanços de massa, equações (2.21) e (2.43), na entrada do leito são:

$$v_{r=re}^* = v_{r=re}^* C_A^* \mp \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial r} \quad (3.13)$$

onde para fluxo centrífugo: sinal $-$, $re = r_1$
 e para fluxo centrípeto: sinal $+$, $re = r_2$

Para aplicar o método da colocação ortogonal, utilizando os polinômios de Jacobi, o domínio deve pertencer ao intervalo [0,1]. Escolhemos esta família de polinômios devido ao fato de ser o polinômio mais frequentemente usado.

$$\text{Fazendo } u = \frac{(r - r_1)}{h}, \text{ onde } h = 1 - r_1 \Rightarrow \frac{\partial CA^*}{\partial r} = \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial CA^*}{\partial u}$$

Substituindo u em (3.13):

$$v_{r=Re} = v_{r=Re} \cdot CA^* + \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial CA^*}{\partial u} \quad (3.14)$$

$$\text{Substituindo } x = u^2 \Rightarrow u = \sqrt{x}, \quad \frac{dx}{du} = 2 \cdot u = 2 \cdot \sqrt{x},$$

$$\frac{\partial CA^*}{\partial u} = \frac{\partial CA^*}{\partial x} \cdot \frac{dx}{du} = 2 \cdot \sqrt{x} \cdot \frac{\partial CA^*}{\partial x} \quad (3.15)$$

e a condição de contorno fica:

$$v_{r=Re} = v_{r=Re} \cdot CA^* + \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{h} \cdot 2 \cdot \sqrt{x} \cdot \frac{\partial CA^*}{\partial x} \quad (3.16)$$

Mas em $u = 0 \Rightarrow x = 0 \Rightarrow v_{r=Re} = v_{r=Re} \cdot CA^*$ contrariando as hipóteses estabelecidas (ocorrência de dispersão radial).

Portanto faremos uma aproximação por polinômios função de r , ou seja, função de u .

Vamos descrever o procedimento utilizado para resolver SEDO. Para SEDP os passos são os mesmos, mas aplicados duas vezes.

Na resolução de problemas com condições de contorno faz-se a expansão em polinômios ortogonais como por exemplo:

$$X_N(u) = X(0).(1 - u) + X(1).u + u.(1 - u) \cdot \sum_{j=1}^N a_j.P_{j-1}(u) \quad (3.17)$$

- onde
- P_{j-1} é um polinômio de grau $(j-1)$
 - X_N é um polinômio de grau $[2 + (j-1)]$

Nesta expansão o polinômio aproximador satisfaz identicamente as condições de contorno (colocação interna) e aplicamo-lo na equação diferencial, mas esse comportamento não é obrigatório. Outra possibilidade é que o polinômio satisfaça identicamente as equações diferenciais (colocação de contorno) e aplicamos o mesmo nas condições de contorno; e ainda pode acontecer que o polinômio não satisfaça nem a equação, nem as condições de contorno (colocação mista), aplicando-o em ambas.

A natureza e a complexidade das equações diferenciais e de suas condições de contorno, não permitem avaliar qual família de funções podem satisfazê-las. Portanto temos que utilizar a colocação mista.

Embora no desenvolvimento deste método matemático tenhamos escolhido a colocação interna, nada impede que escolhamos uma outra, sendo o procedimento análogo em todos os casos.

Podemos reescrever (3.17) da seguinte maneira

$$X_N(u) = \sum_{j=1}^{N+2} a_j P_{j-1}(u) = \sum_{j=1}^{N+2} a_j u^{j-1} \quad (3.18)$$

então

$$X'_N(u) = \sum_{j=1}^{N+2} a_j (j-1) u^{j-2} \quad (3.19)$$

$$X''_N(u) = \sum_{j=1}^{N+2} a_j (j-1)(j-2) u^{j-3} \quad (3.20)$$

Substituindo as equações (3.18-20) na equação do resíduo (3.03), em seguida substituímos este resultado na equação (3.04). Obtemos, assim, um sistema de equações de ordem N , no qual as funções X_N , X'_N e X''_N são avaliadas nos pontos de colocação (raízes do polinômio ortogonal de maior grau) $u = u_i$, $i = 1, 2, \dots, N+2$; ou seja:

$$X_N(u) = \sum_{j=1}^{N+2} a_j u^{j-1} \quad (3.21)$$

$$X'_N(u) = \sum_{j=1}^{N+2} a_j (j-1) u^{j-2} \quad (3.22)$$

$$X''_N(u) = \sum_{j=1}^{N+2} a_j (j-1)(j-2) u^{j-3} \quad (3.23)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N+2$.

Utilizando notação matricial:

$$\underline{X} = \underline{Q} \cdot \underline{a} \quad , \text{ onde } Q_{ij} = u_i^{j-1} \quad (3.24)$$

$$\underline{X}' = \underline{C} \cdot \underline{a} \quad , \text{ onde } C_{ij} = (j-1) u_i^{j-2} \quad (3.25)$$

$$\underline{X}'' = \underline{D} \cdot \underline{a} \quad , \text{ onde } D_{ij} = (j-1)(j-2) u_i^{j-3} \quad (3.26)$$

Mas, por peculiaridades dos algoritmos usados nos cálculos dos pontos de colocação, é mais conveniente reescrever as equações (3.24-26) da maneira a seguir.

A partir de (3.24).

$$\underline{a} = \underline{Q}^{-1} \cdot \underline{X} \quad ; \quad (3.27)$$

portanto

$$\underline{X}' = (\underline{C} \cdot \underline{Q}^{-1}) \cdot \underline{X} = \underline{A} \cdot \underline{X} \quad , \quad (3.28)$$

$$\underline{X}'' = (\underline{D} \cdot \underline{Q}^{-1}) \cdot \underline{X} = \underline{B} \cdot \underline{X} \quad , \quad (3.29)$$

ou melhor, em cada ponto de colocação ($i = 1, 2, \dots, N+2$)

$$\frac{dX(u_i)}{du} = \sum_{j=1}^{N+2} A_{ij} \cdot X(u_j) \quad , \quad (3.30)$$

$$\frac{d^2 X(u)}{du^2} = \sum_{j=1}^{N+2} B_{ij} \cdot X(u_j) \quad . \quad (3.31)$$

As equações (3.29) e (3.30) nos permitem reduzir as derivadas de 1ª e 2ª ordem a expressões algébricas. Essas equações também podem ser interpretadas como operadores matemáticos que transformam um operador diferencial em uma expressão algébrica.

As matrizes \underline{A} e \underline{B} dependem do polinômio ortogonal escolhido. Devido ao fato de ser o polinômio mais frequentemente utilizado, escolhemos os polinômios de Jacobi

Por definição, os polinômios de Jacobi obedecem a seguinte condição de ortogonalidade:

$$\int_0^1 u^\beta (1-u)^\alpha u^i P_K^{(\alpha, \beta)} P_N^{(\alpha, \beta)} du = 0 \quad (3.32)$$

onde $K = 1, 2, \dots, N-1$, $\alpha > -1$ e $\beta > -1$.

O método da colocação ortogonal tem provado ser um poderoso procedimento para resolução de problemas de difusão e reação. Este método utiliza como função aproximadora uma série de polinômios ortogonais, cada um dos quais válido sobre todo o intervalo do domínio. Porém quando existem gradientes íngremes é necessário um polinômio de grau bastante elevado para que se atinja uma maior precisão.

Caso se verifique a presença de pontos quentes ou perfis de concentração demasiadamente escarpados, e/ou que o domínio da variável dependente é irregular, o uso de um outro método é recomendado. Uma possibilidade é o método dos elementos finitos com colocação ortogonal. Neste procedimento o domínio é dividido em intervalos e dentro de cada um desses é aplicado a colocação ortogonal.

3.3. MÉTODO DE NEWTON

O método da colocação ortogonal ou o dos elementos finitos com colocação ortogonal reduzem um sistema de equações diferenciais (parciais ou ordinárias) a um sistema de equações algébricas lineares ou não. Para resolver este último podemos usar o método iterativo de Newton (Carnahan [1969]).

Seja um sistema de equações algébricas não lineares:

$$\begin{cases} f_1(u_1, u_2, \dots, u_n) = 0 \\ f_2(u_1, u_2, \dots, u_n) = 0 \\ \vdots \\ f_n(u_1, u_2, \dots, u_n) = 0 \end{cases} \quad (3.33)$$

Em notação matricial

$$f_i(u_j) = 0 \quad i, j = 1, \dots, n$$

ou

$$f_i(\underline{u}) = 0 \quad i = 1, \dots, n \quad (3.34)$$

ou

$$\underline{f}(\underline{u}) = 0$$

Vamos expandir a equação (3.34) em uma série de Taylor, truncada no segundo termo, em torno da iteração \underline{u}^k :

$$f_i(\underline{u}^{k+1}) = f_i(\underline{u}^k) + \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial f_i}{\partial u_j} \right|_{\underline{u}^k} (u_j^{k+1} - u_j^k) = 0 \quad (3.35)$$

Ou

$$f_i(\underline{u}^{k+1}) = f_i(\underline{u}^k) + \sum_{j=1}^n J_{ij}(\underline{u}^k) (u_j^{k+1} - u_j^k) = 0 \quad (3.36)$$

onde $J_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial u_j}$ é o Jacobiano.

Em notação matricial

$$[\underline{J}^k][\underline{u}^{k+1} - \underline{u}^k] = -\underline{f}^k \quad (3.37)$$

A comparação de sucessivos valores de u_i^k , $i = 1, N+2$, nos indica quando atingimos o critério de convergência. Ou seja, a partir de uma estimativa inicial \underline{u}^k calculamos a próxima iteração \underline{u}^{k+1} . Este procedimento é repetido até atingir a precisão desejada ($[\underline{u}^{k+1} - \underline{u}^k] < \text{tolerância admitida}$).

Com o intuito de evitar que, em algumas ocasiões, o método de Newton divirja, Broyden [1965] introduziu uma alteração no algoritmo de cálculo. Ele propôs que, quando os valores das funções na iteração $k+1$ forem maiores que na iteração k , os novos valores de u^{k+1} sejam amortecidos segundo a expressão abaixo

$$u^{k+1} = u^k + S_k(u^{k+1} - u^k) \quad (3.38)$$

onde

$$S_k = \left[(1 + 6\eta)^{1/2} - 1 \right] / (3\eta) \quad (3.39)$$

e

$$\eta = \frac{\sum f_i^2(u^{k+1})}{\sum f_i^2(u^k)} \quad (3.40)$$

3.4. ELIMINAÇÃO DE GAUSS

Segundo Carnahan [1969], a eliminação de Gauss é um dos métodos diretos para solução de sistemas de equações algébricas lineares. Seja o sistema linear a seguir:

$$\underline{C}_{N \times N} \cdot \underline{y}_{N \times 1} = \underline{D}_{N \times 1} \quad (3.41)$$

Neste procedimento, com $(N-1)$ passos o sistema linear (3.41) é transformado num sistema triangular superior equivalente, o qual é facilmente resolvido por substituição.

Com o intuito de minimizar os erros decorrentes dos arredondamentos nas operações matemáticas (multiplicação, divisão, adição) com números reais é utilizada a pivotação parcial no sistema. Esta consiste na reordenação das últimas $(N - k + 1)$ linhas de modo que o maior coeficiente, em valor absoluto, da k -ésima coluna esteja na k -ésima linha.

3.5. MÉTODO DE INTEGRAÇÃO: RUNGE-KUTTA-SEMI IMPLÍCITO

Quando estudamos o regime transiente devemos integrar um sistema de equações diferenciais ordinárias (SEDO-PVI) cuja variável independente é o tempo. Para isto utilizaremos o algoritmo Runge-Kutta-Semi Implícito.

Um dos métodos para solução de SEDO mais eficientes é o método de integração Runge-Kutta-Semi Implícito. Este procedimento foi desenvolvido por Michelsen [1976].

Seja o SEDO-PVI

$$\frac{d}{dt} \underline{u} = \underline{f}(\underline{u}) \quad (3.42)$$

com a condição inicial $\underline{u}(t_n) = \underline{u}_{-n}$

e seja o jacobiano \underline{J} dado por

$$J_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial u_j} \quad (3.43)$$

A solução no tempo $t_n + h$ (onde h é o passo de integração), \underline{u}_{-n+1} , é encontrada pelas relações:

$$\underline{k}_{-1} = h(\underline{I} - h\underline{a}\underline{J})^{-1} \underline{f}(\underline{u}_{-n}) \quad (3.44)$$

$$\underline{k}_{-2} = h(\underline{I} - h\underline{a}\underline{J})^{-1} \underline{f}(\underline{u}_{-n} + b_{2-1} \underline{k}_{-1}) \quad (3.45)$$

$$\underline{k}_{-3} = (\underline{I} - h\underline{a}\underline{J})^{-1} \underline{f}(b_{31-1} \underline{k}_{-1} + b_{32-2} \underline{k}_{-2}) \quad (3.46)$$

$$\underline{u}_{-n+1} = \underline{u}_{-n} + R_{1-1} \underline{k}_{-1} + R_{2-2} \underline{k}_{-2} + R_{3-3} \underline{k}_{-3} \quad (3.47)$$

onde

$$a^3 - 3a^2 + \frac{3}{2}a - \frac{1}{6} = 0, \quad a = 0,4358 \quad (3.48)$$

$$b_2 = 0,75 \quad (3.49)$$

$$b_{31} = -\frac{1}{6 \cdot a} \cdot (8a^2 - 2a + 1) \quad (3.50)$$

$$b_{32} = \frac{2}{9 \cdot a} \cdot (6a^2 - 6a + 1) \quad (3.51)$$

$$R_1 = \frac{11}{27} - b_{31} \quad (3.52)$$

$$R_2 = \frac{16}{27} - b_{32} \quad (3.53)$$

EXTRAPOLAÇÃO E AJUSTE DO PASSO DE INTEGRAÇÃO

Um procedimento para tornar a integração mais eficiente é o ajuste do passo de integração, tornando-o menor nas regiões de gradientes mais elevados, e aumentando-o quando o sistema se comportar mais suavemente.

Michelsen propôs o seguinte procedimento para ajuste do passo de integração h :

Seja o vetor solução calculado com o passo h , $u_{-n+1}(h)$.
 Obtenha a solução do sistema para o passo $h/2$, $u_{-n+1}(h/2)$.
 Subtraia esses dois resultados, encontrando o vetor diferença e_{-n+1} :

$$e_{-n+1} = u_{-n+1}(h/2) - u_{-n+1}(h) \quad (3.54)$$

O vetor diferença é comparado com o vetor tolerância $\underline{\varepsilon}$,
 definido anteriormente pelo usuário do método.

$$q = \text{Max}_i \left| \frac{e_i}{\varepsilon_i} \right| \quad (3.55)$$

Se $q < 1$, a integração é aceita, e uma nova solução com erro de quarta ordem $O(h^4)$ é obtido por

$$u_{-n+1} = u_{-n+1}(h/2) + \frac{1}{7} \cdot e_{-n+1} \quad (3.56)$$

Se $q > 1$, o resultado não é aceito, e uma nova integração é realizada com os passos de $h/2$ e $h/4$. A redução do passo de integração é feita até que a condição $q < 1$ seja satisfeita.

Uma vez aceito o passo ($q < 1$), o próximo passo é escolhido por

$$h_{n+1} = h_n \cdot \text{Min} \left[(4 \cdot q)^{-0,25}, 3 \right] \quad (3.57)$$

permitindo um acréscimo em h , por um fator 3 quando $q \ll 1$.

3.6. MÉTODO DE INTERPOLAÇÃO DE LAGRANGE

Dados $n + 1$ pontos experimentais (x, y) , valores interpolados podem ser obtidos pela seguinte fórmula:

$$P_n(x) = \sum_{i=0}^n y_i \cdot \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} \quad (3.58)$$

onde $P_n(x)$ é o valor da função $y(x)$ no ponto de interpolação.

SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO REATOR DE FLUXO RADIAL

- 4.1. INTRODUÇÃO
- 4.2. DIAGRAMAS DE BLOCOS DOS PROGRAMAS
E SUBROTINAS
- 4.3. PARÂMETROS NOS MÉTODOS NUMÉRICOS
- 4.4. ESTUDO PARA REAÇÃO DE
DESIDROGENAÇÃO DE n-DECANO

4.1. INTRODUÇÃO

Conforme visto no capítulo 2, os modelos matemáticos obtidos são sistemas de equações diferenciais parciais não lineares (SEDP-NL). A solução destas equações só é possível através da utilização de métodos numéricos. Alguns métodos foram descritos no capítulo 3: Colocação Ortogonal, Runge-Kutta Semi Implícito, Newton, etcetera. Neste capítulo utilizaremos os desenvolvimentos anteriores para realizar a simulação de um reator catalítico de fluxo radial de um processo de interesse industrial.

Inicialmente vamos descrever brevemente os programas de computador desenvolvidos ou utilizados (seção 4.2), depois analisar os parâmetros dos métodos numéricos (seção 4.3), discutir os resultados obtidos nas simulações com reatores isotérmicos e reações simples (seção 4.4) e finalmente estudar o caso de um reator industrial com reações múltiplas (seção 4.5).

4.2. DIAGRAMAS DE BLOCOS DOS PROGRAMAS E SUBROTINAS

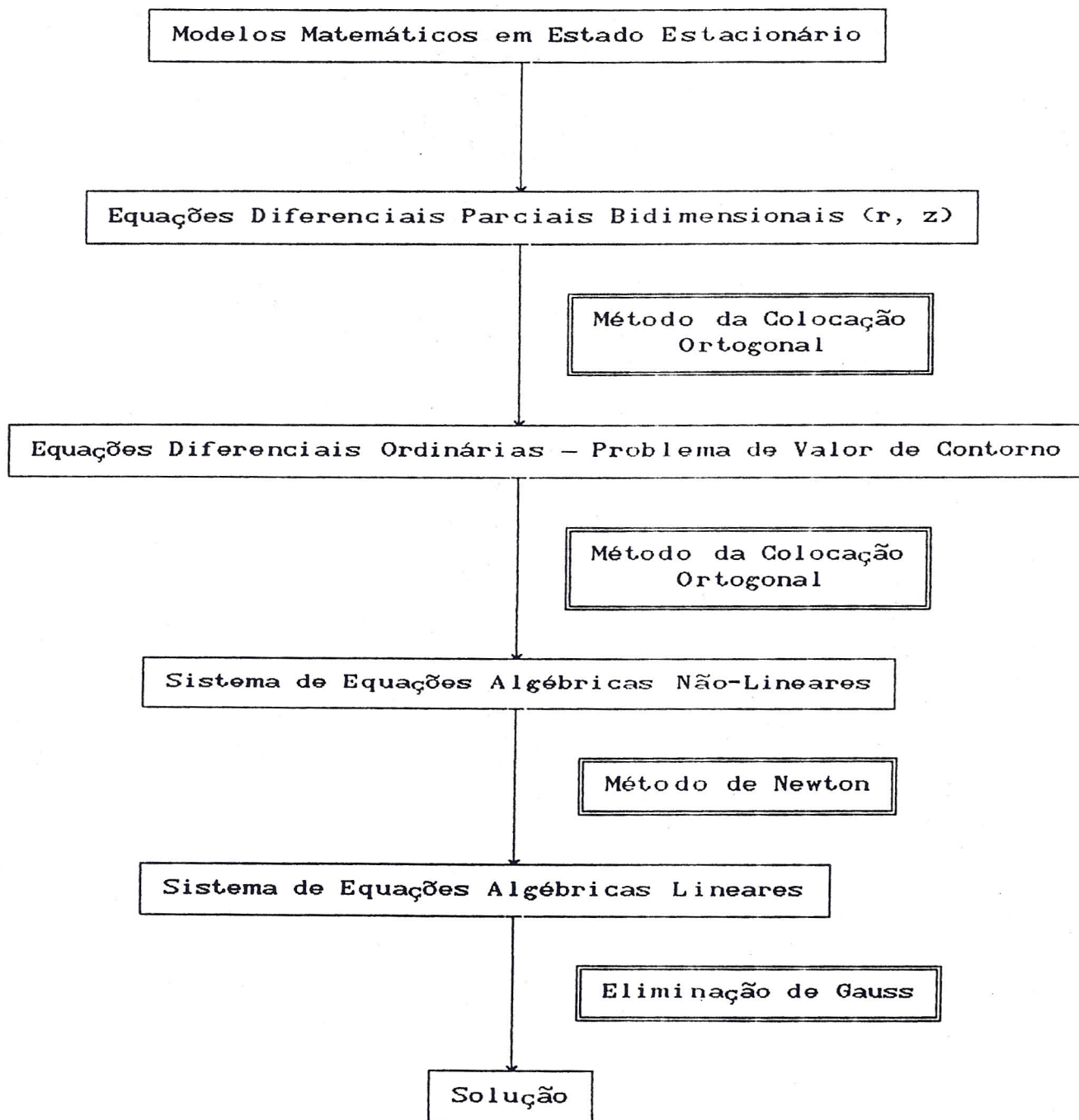
A solução do SEDP obtido através da modelagem matemática do sistema em estudo só é possível utilizando métodos numéricos e recursos computacionais (programas de computador em linguagem de alto nível).

A linguagem escolhida foi FORTRAN-77 devido a sua eficiência para os propósitos deste trabalho, sua portabilidade e ampla utilização no meio técnico-científico.

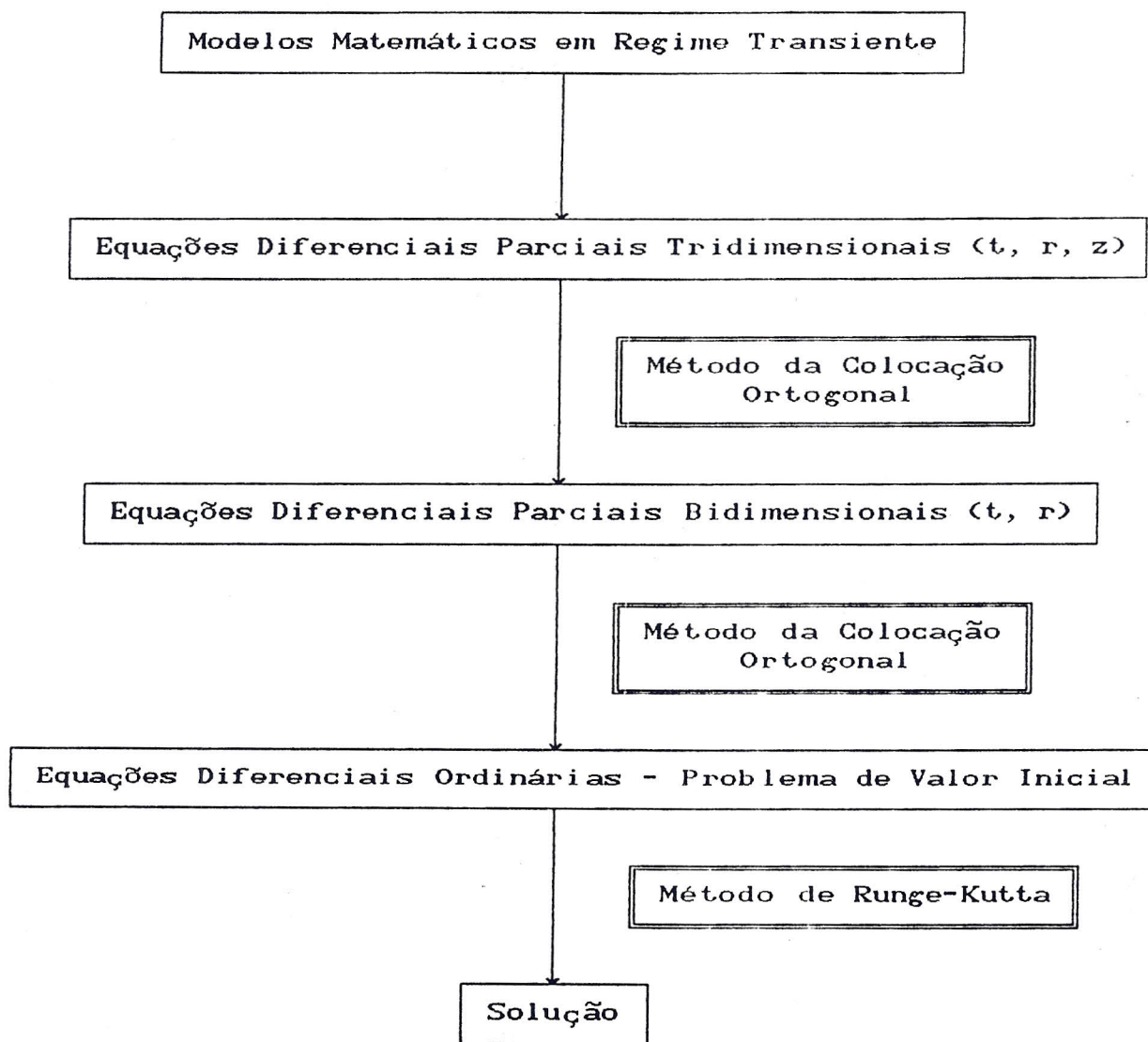
Desenvolvemos dois procedimentos básicos para resolver um para regime estacionário, outro para regime transiente. O primeiro procedimento foi desenvolvido com o intuito de obter a máxima precisão do primeiro. Outro motivo que nos levou a desenvolver e resolver os modelos para regime transiente foi a necessidade de estudar o comportamento dinâmico do reator. Um dos principais objetivos primordiais desta tese, é um teste de controle industrial, pois permite avaliar estratégias de controle e de operação industriais, inclusive considerando a desativação catalítica.

A seguir estão descritos os procedimentos utilizados para resolver os sistemas de equações diferenciais (para regime estacionário e regime transiente):

Procedimento para resolver SEDP, estado estacionário:



Procedimento para resolver SEDP, regime transiente:



RELAÇÃO E DESCRIÇÃO DOS PROGRAMAS E SUBROTINAS

Abaixo estão brevemente descritos os programas e subrotinas desenvolvidos neste trabalho:

Programas Principais

Ao todo foram desenvolvidos 08 programas principais, cada um atendendo a situações específicas. Para denominar esses programas utilizamos o seguinte critério:

- 1ª letra F - fluxo centrífugo
P - fluxo centrípeto
- 2ª letra I - isotérmico
N - adiabático (não-isotérmico)
- 3ª letra I - isobárico
N - não-isobárico
- 4ª letra I - isocórico
N - não-isocórico
- 5ª letra 0 - com uma reação de ordem n
1 - com uma reação real: decano a deceno
2 - com duas reações: decano a deceno e deste a decadieno
- 6ª. letra P - escoamento pistonado
D - escoamento com dispersão
- 7ª. letra - - sinal de separação
- 8ª. letra E - estado estacionário
T - regime transiente

LINEAR.FOR - comparação entre as soluções analíticas e numéricas da simulação de um reator de fluxo radial isotérmico no qual ocorre uma reação do tipo:



cuja equação da taxa de reação é:

$$r(C_A) = k.C_A^n$$

onde n é a ordem da reação (0 ou 1)

Obs.: o nome deste programa não segue o critério definido anteriormente.

FNI1D-E.FOR - simulação numérica para fluxo centrífugo; reator adiabático, isobárico, isocórico; no qual ocorre a reação de desidrogenação do n-decano a n-deceno; escoamento com dispersão; regime estacionário.

FNI1D-T.FOR - simulação numérica para fluxo centrífugo; reator adiabático, isobárico, isocórico; no qual ocorre a reação de desidrogenação do n-decano a n-deceno; escoamento com dispersão; regime estacionário.

- PIII2D-E.FOR - simulação numérica para fluxo centrípeto; reator isotérmico, isobárico, isocórico; no qual ocorrem as reações de desidrogenação do n-decano a n-deceno, e deste a decadieno; escoamento com dispersão; regime estacionário.
- FNII2D-E.FOR - simulação numérica para fluxo centrífugo; reator adiabático, isobárico, isocórico, no qual ocorrem as reações de desidrogenação do n-decano a n-deceno, e deste a decadieno; escoamento com dispersão; regime estacionário.
- FNII2P-E.FOR - simulação numérica para fluxo centrífugo; reator adiabático, isobárico, isocórico, no qual ocorrem as reações de desidrogenação do n-decano a n-deceno, e deste a decadieno; escoamento pistonado; regime estacionário.
- PNII2D-E.FOR - simulação numérica para fluxo centrípeto; reator adiabático, isobárico, isocórico, no qual ocorrem as reações de desidrogenação do n-decano a n-deceno, e deste a decadieno; escoamento com dispersão; regime estacionário.

- PNI2P-E.FOR - simulação numérica para fluxo centrípeto; reator adiabático, isobárico, isocórico, no qual ocorrem as reações de desidrogenação do n-decano a n-deceno, e deste a decadieno; escoamento pistonado; regime estacionário.

Subrotinas e Funções

Observação: quando o nome da subrotina é seguido pela extensão .FOR representa um módulo (programa FORTRAN) à parte; quando não existe esta extensão, indica subrotina ou função no programa citado.

- JACOBI.FOR - Calcula as raízes dos polinômios de Jacobi.
- CALCAB.FOR - Constroi as matrizes para discretização das derivadas de 1ª e 2ª ordem.
- NEWTON - Subrotina de implementação do método de Newton para solução de sistemas de equações algébricas não-lineares (SEANL).

- GAUSL.FOR - Solução de sistemas de equações algébricas lineares (SEAL).
- INTLG.FOR - Interpolação de Lagrange.
- RKSI.FOR - Solução de sistemas de equações diferenciais ordinárias (problema de valor inicial) pelo método de Runge-Kutta Semi-Implicito (RKSI), com passo ajustável.
- PASSOS - Subrotina auxiliar do método RKSI (programa RKSI.FOR)
- MINV - Subrotina para inversão de matrizes (programa RKSI.FOR).
- HMATF - Subrotina para multiplicação de matrizes (programa RKSI.FOR).
- FII - Cálculo da derivada da equação da taxa da reação (programa LINEAR.FOR).
- CONV - cálculo da solução analítica (programa LINEAR.FOR)
- DCz - Funções auxiliares da subrotina CONV.

- FUNCAO - Subrotina para cálculo do termo relativo ao consumo e/ou absorção de energia pela reação química.
- TAXA - Função ou subrotina para cálculo da taxa da reação.
- BET - Função ou subrotina para cálculo do número adimensional β , relativo à absorção de energia pela reação.
- PARC ou PARCN - Subrotina para cálculo das derivadas parciais.
- ADERIV - Subrotina para cálculo do Jacobiano.

Diagramas de Blocos:

As relações entre os diversos programas principais e suas subrotinas são descritos a seguir:

Diagrama de blocos para programa LINEAR.FOR: simulação analítica e numérica de reator isotérmico no qual ocorrem reações de ordem simples (ordem zero e de 1ª ordem).

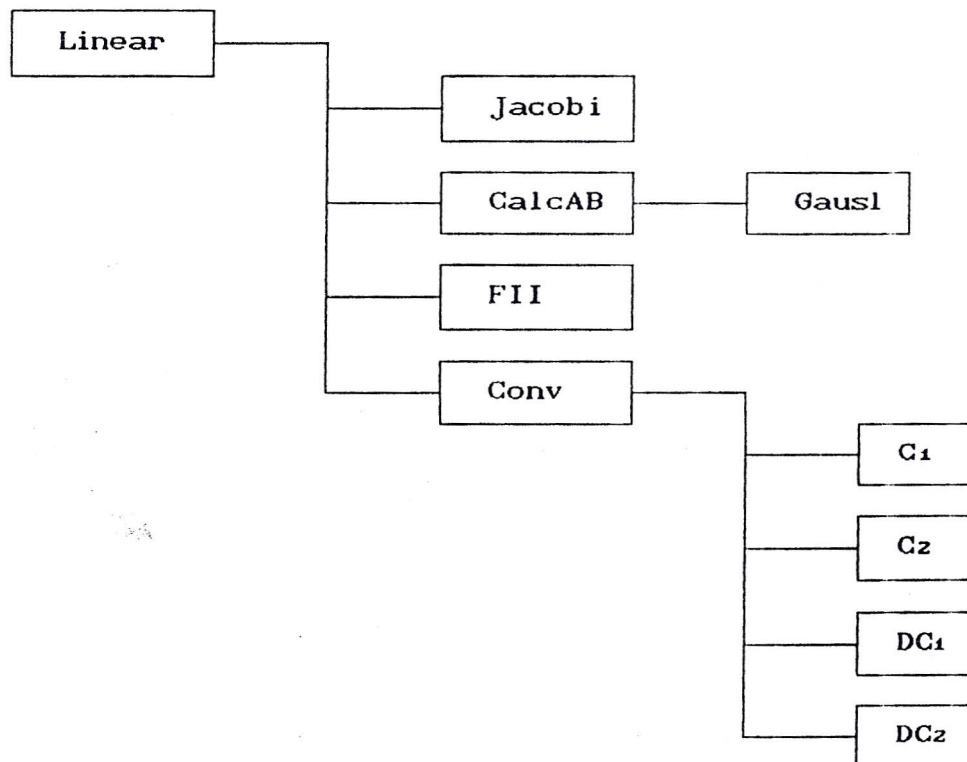


Diagrama de blocos para programa FNI1D-T.FOR: simulação numérica de um reator industrial no qual acontece a reação de desidrogenação do n-decano a n-deceno (regime transiente):

- F - fluxo centrífugo
- N - reator adiabático
- I - isobárico
- I - isocórico
- 1 - o sistema consiste de uma reação
- D - escoamento com dispersão
- T - regime transiente

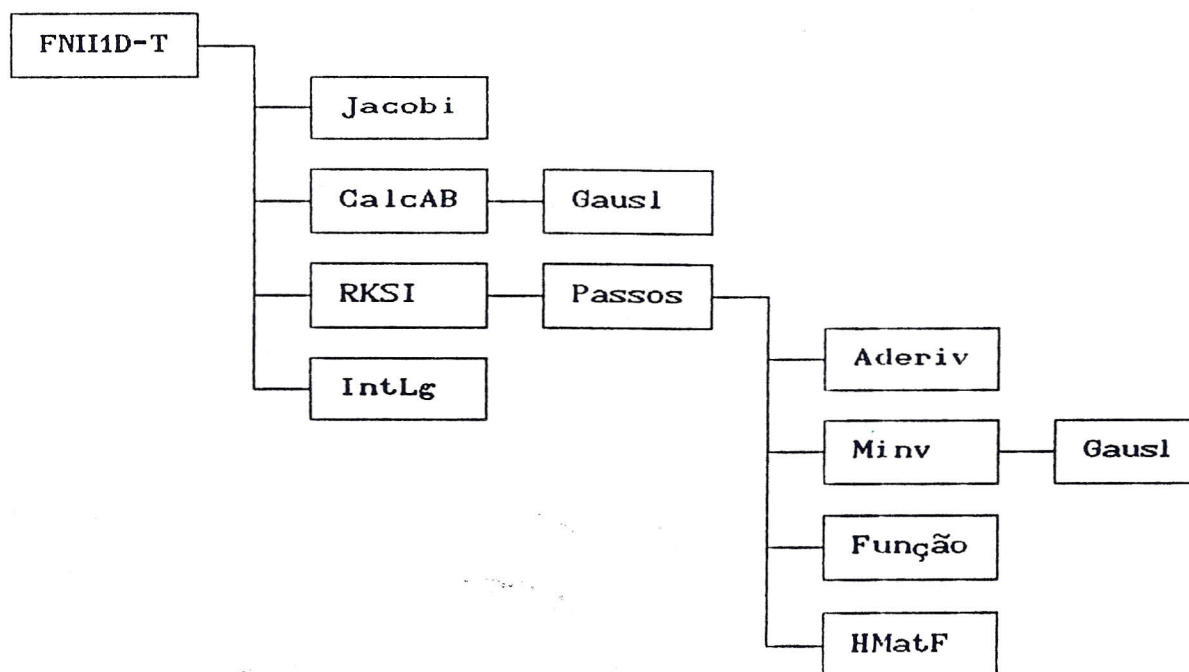


Diagrama de blocos para programa FNII1D-E.FOR: simulação numérica de um reator industrial no qual acontece a reação de desidrogenação do n-decano a n-deceno (regime estacionário):

- F - fluxo centrífugo
- N - reator adiabático
- I - isobárico
- I - isocórico
- 1 - o sistema consiste de uma reação
- D - escoamento com dispersão
- E - regime estacionário

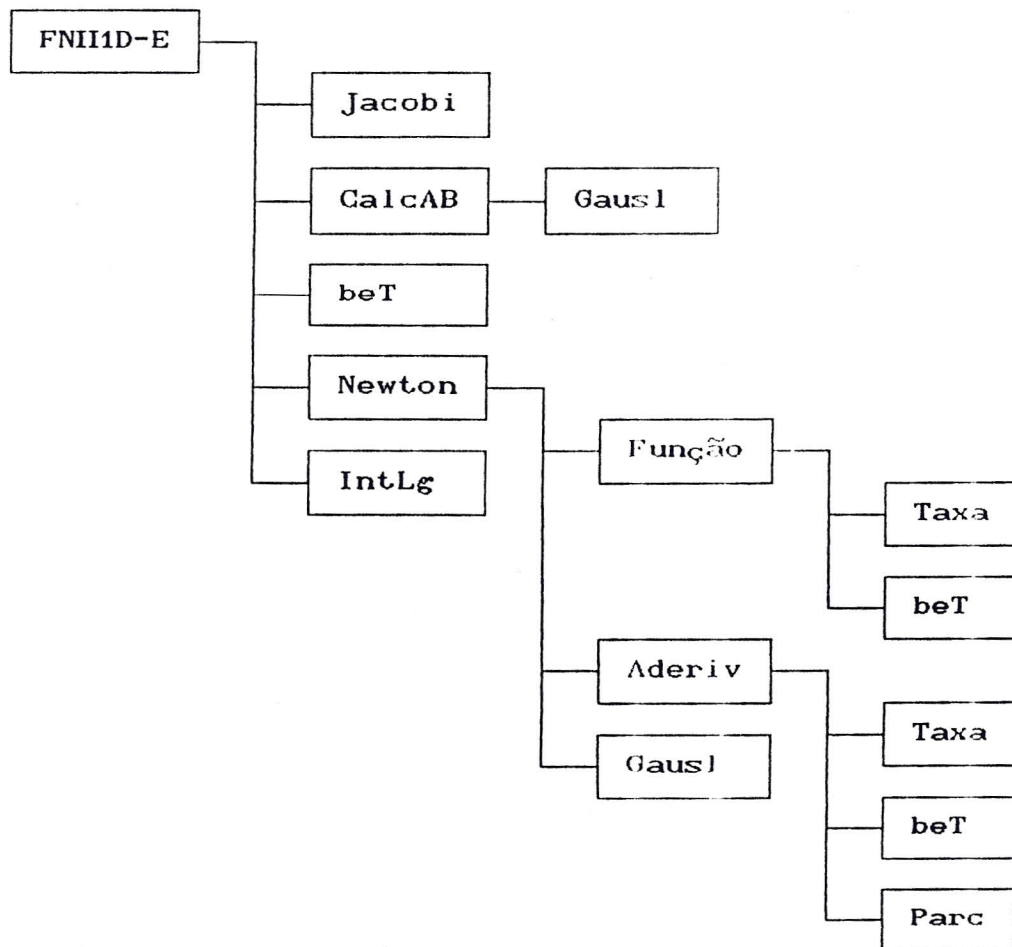


Diagrama de blocos para programa PIII2D-E.FOR: simulação numérica de um reator industrial isotérmico em regime estacionário no qual acontecem duas reações consecutivas (desidrogenação do n-decano a n-deceno e deste a decadieno):

- P - fluxo centrípeto
- I - reator isotérmico
- I - isobárico
- I - isocórico
- 2 - duas reações em série
- D - escoamento dispersão
- E - regime estacionário

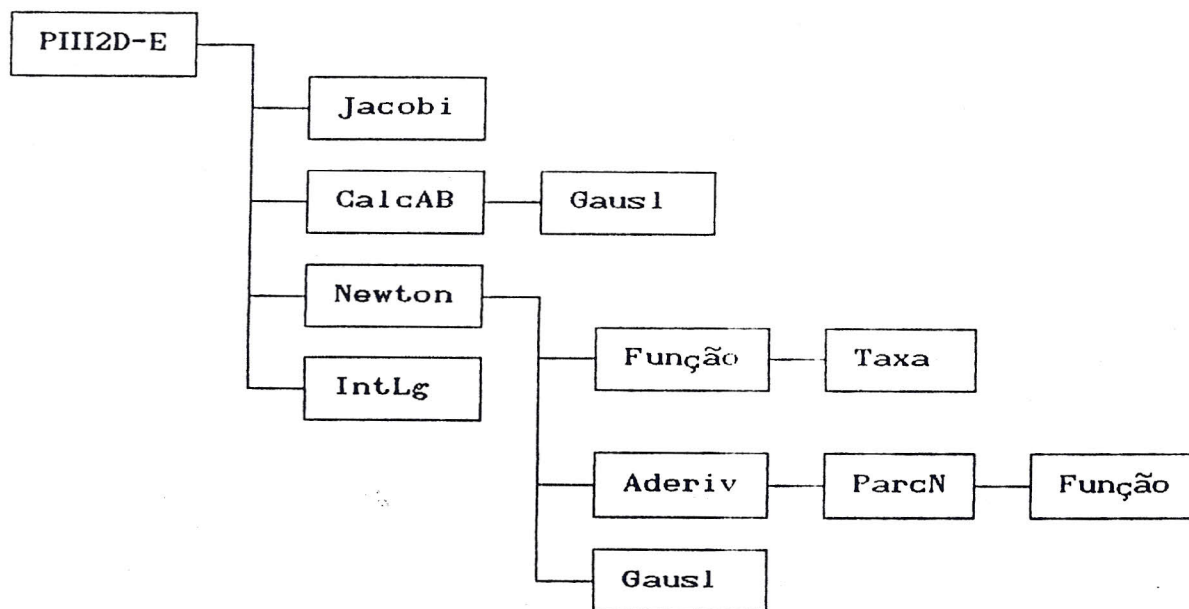
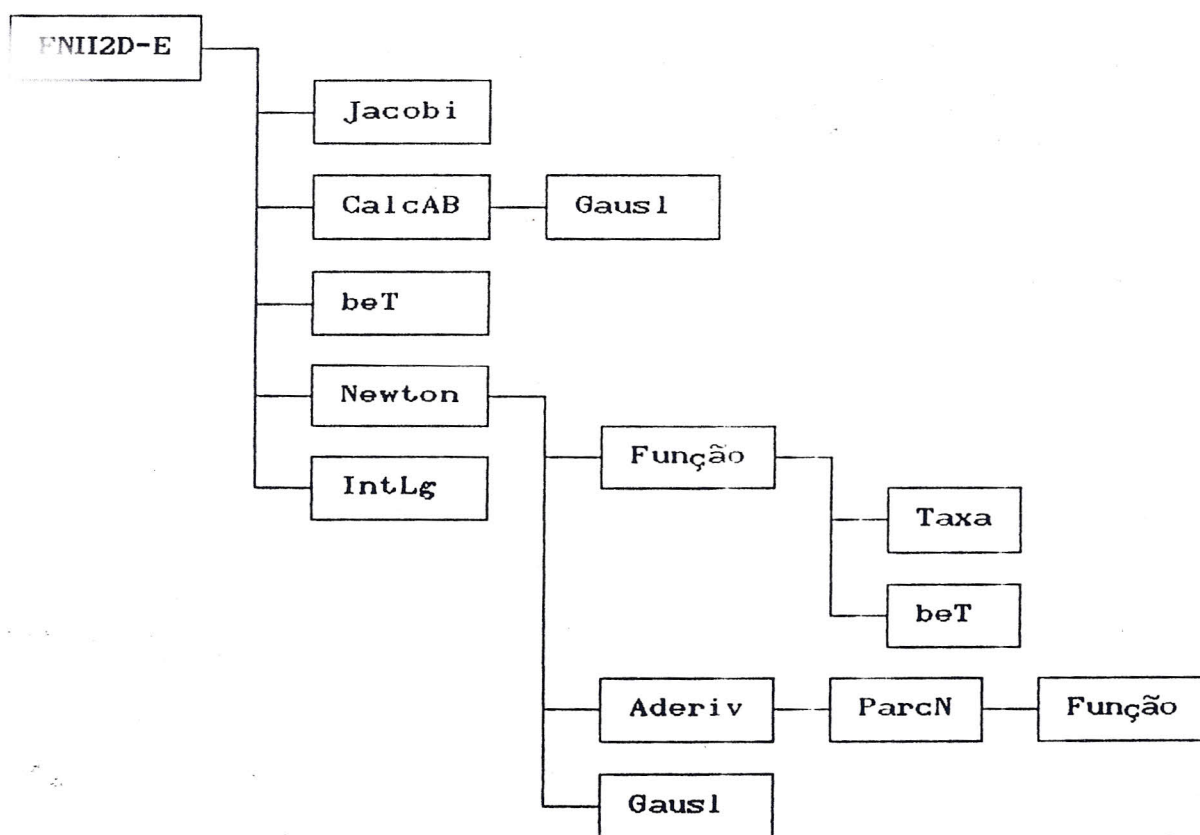


Diagrama de blocos para programa FNII2D-E.FOR: simulação numérica de um reator industrial no qual acontecem duas reações consecutivas (desidrogenação do n-decano a n-deceno e deste a decadieno):

- F - fluxo centrífugo
- N - reator adiabático
- I - isobárico
- I - isocórico
- 2 - duas reações em série
- D - escoamento dispersão
- E - regime estacionário



Para escoamento centrífugo pistão (FNII2P-E.FOR), escoamento centrípeto com dispersão (PNII2D-E) e centrípeto pistão (PNII2P-E) os diagramas são os mesmos, modificando apenas o programa principal.

Observações:

1. As subrotinas ou funções TAXA, BET, PARC chamadas pelos programas que simulam o reator no qual ocorre apenas a reação de desidrogenação do decano, estão contidas no programa SUBROT-1.FOR.
2. As subrotinas ou funções TAXA, BET, PARCN chamadas pelos programas que simulam o reator no qual ocorre a reação de desidrogenação do decano a deceno e deste a decadieno, estão contidas no programa SUBROT-2.FOR.
3. Utilizamos o compilador FORTRAN 4.0 da Microsoft.

A compilação dos programas foi feita utilizando o seguinte arquivo em lote:

```
fl /FPi87 /c /Zi /Od nomeprog.for
```

```
fl /Fnomeprog /FPi87 /Zi nomeprog subrotina A subrotina B ...
```

```
cv /i /b /m /w /s nomeprog
```

A primeira instrução compila um programa FORTRAN, gerando o módulo objeto do fonte. A segunda realiza o encadeamento dos diversos módulos objetos, gerando o programa executável. A terceira instrução ativa o utilitário CODEVIEW, útil na depuração dos programas.

4.2. PARÂMETROS DOS MÉTODOS NUMÉRICOS

Os métodos numéricos empregados exigem que o usuário forneça uma série de parâmetros. Uma combinação conveniente dos valores que tais parâmetros podem assumir conduz a uma relação ótima entre precisão e esforço computacional, adequada aos equipamentos, programas de computador e à finalidade da simulação. O procedimento mais refinado requer a análise profunda dos erros de truncamento, inerentes a cada método numérico, e a partir desta, a avaliação dos valores dos parâmetros.

Escolhemos fazer uma abordagem prática na determinação do conjunto de parâmetros desses métodos: uma possibilidade é comparar a solução numérica com a analítica (reações simples de ordem zero ou de primeira ordem e reatores isotérmicos), determinando um conjunto de parâmetros conveniente; em seguida extrapola-se estas conclusões para os casos mais complexos e reais; outra, é avaliar a diferença encontrada entre as respostas de duas corridas com diferentes parâmetros, se esta diferença for menor que a tolerância admitida, e se o tempo de processamento for admissível, o conjunto está escolhido, senão escolhemos novos parâmetros.

Na Tabela 4.01 estão listados os valores estabelecidos para tais parâmetros (conjunto de parâmetros que foi satisfatório para a maioria das situações estudadas). Tais escolhas foram obtidas empiricamente, baseadas na precisão/coerência dos resultados e no tempo necessário para atingir a convergência.

Tabela 4.01

Método Numérico	Parâmetros	Valor
Colocação Ortogonal com Polinômios de Jacobi	n_2 (ordem do polinômio) α (tipo de polinômio) β (tipo de polinômio)	8 0,0 0,0
Newton	número máximo iterações tolerância estimativa inicial	50 1×10^{-4} condição alimentação ou saída p/ Pent = 1atm Tent = 500 °C
Runge-Kutta-Semi Implícito	tempo final integração passo inicial integração vetor tolerância condição inicial	1,0 1×10^{-4} 1×10^{-4} condição alimentação ou saída p/ Pent = 1atm Tent = 500 °C
Interpolação de Lagrange	números de pontos pontos nodais	21 valores nos ptos nodais

É importante observar que o grau e tipo do polinômio de Jacobi indicado na Tabela 4.01 são valores típicos adequados para a maioria das situações estudadas, embora algumas vezes tenha sido necessário utilizar valores diferentes (por exemplo $n_2 = 12$; $\alpha = 0,5$ e $\beta = 1,5$; corrida PNI2P07.E-S).

4.4. ESTUDO PARA REAÇÕES SIMPLES E REATOR ISOTÉRMICO

Com o intuito de treinamento e familiarização com os métodos numéricos empregados estudamos o comportamento do reator isotérmico, isobárico, isocórico, no qual ocorre uma reação de ordem zero ou de primeira ordem. Desta forma soluções analíticas são possíveis e podemos aferir a precisão e eficiência dos algoritmos empregados.

Nesta seção descreveremos inicialmente o sistema em estudo, suas soluções analíticas e posteriormente compararemos com os resultados obtidos numericamente.

4.4.1. BALANÇO DE MASSA COM FLUXO CENTRÍFUGO (RFQ)

O objeto de estudo nesta seção é um sistema reacional isotérmico, isobárico, isocórico (essas três condições impõem que o fluido seja incompressível), com gradiente de concentração apenas na direção radial, propriedades físicas do fluido constantes, reação homogênea e fluxo de alimentação bem distribuído.

Vamos assumir uma equação da taxa da reação do tipo:

$$r_{G,A} \cdot \rho_L = k_0 \cdot C_A^n \quad (4.01)$$

onde n é a ordem da reação, $n = 0$ ou $n = 1$.

O balanço de massa em estado estacionário para o sistema descrito acima é

$$- \mathcal{D}_{ef} \left(\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dC_A}{dr} \right) + v_r \cdot \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{r} \cdot \frac{dr \cdot v_r}{dr} + \Gamma_{G,A} \cdot \rho_L = 0 \quad (4.02)$$

mas aplicando as condições impostas na equação da continuidade:

$$\frac{dr \cdot v_r}{dr} = 0 \quad (4.03)$$

ou seja

$$r \cdot v_r = R_1 \cdot v_{r1} = R_2 \cdot v_{r2} = \text{cte.} \quad (4.04)$$

substituindo (4.03) em (4.02) e multiplicando por r :

$$\mathcal{D}_{ef} \left(r \cdot \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{dC_A}{dr} \right) - r \cdot v_r \cdot \frac{dC_A}{dr} - r \cdot \rho_L \cdot \Gamma_{G,A} = 0 \quad (4.05)$$

Esta equação tem as seguintes condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } r = R_1 \Rightarrow v_{r=R_1} \cdot C_{A,0} = v_{r=R_1} \cdot C_A - \mathcal{D}_{ef} \cdot \frac{dC_A}{dr} \quad (4.06)$$

$$\text{CC-2: em } r = R_2 \Rightarrow \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad (4.07)$$

Balço de Massa Adimensional (RFG)

Utilizando as variáveis adimensionais

$$\eta = \frac{r}{R_2}, \quad \eta_1 = \frac{R_1}{R_2}, \quad C \equiv C_A^* = \frac{C_A}{C_{A,0}} \quad (4.08)$$

$$P_{em} = \frac{R_2 \cdot \nu R_2}{D_{ef}}, \quad Da = \frac{k_0 \cdot R_2 \cdot C_{A,0}^n}{\nu R_2 \cdot C_{A,0}}$$

e substituindo (4.01) e (4.04) em (4.05):

$$\frac{1}{P_{em}} \left[\eta \cdot \frac{d^2 C}{d\eta^2} + \frac{dC}{d\eta} \right] - \frac{dC}{d\eta} - \eta \cdot Da \cdot C^n = 0 \quad (4.09)$$

Rearranjando:

$$\frac{\eta}{P_{em}} \cdot \frac{d^2 C}{d\eta^2} + \left(\frac{1}{P_{em}} - 1 \right) \cdot \frac{dC}{d\eta} - \eta \cdot Da \cdot C^n = 0 \quad (4.10)$$

Condições de contorno adimensionais:

$$CC-1: \text{ em } \eta = \eta_1 \Rightarrow 1 = C - \eta_1 \cdot \frac{1}{P_{em}} \cdot \frac{dC}{d\eta} \quad (4.11)$$

$$CC-2: \text{ em } \eta = 1 \Rightarrow \frac{dC}{d\eta} = 0 \quad (4.12)$$

Se definirmos a conversão como sendo $X \equiv X_A = 1 - C$ as equações (4.10), (4.11) e (4.12) ficam:

$$\frac{\nu}{P_{em}} \cdot \frac{d^2 X}{d\tau^2} + \left(\frac{1}{P_{em}} - 1 \right) \cdot \frac{dX}{d\tau} + \nu Da (1 - X)^n = 0 \quad (4.13)$$

e as condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } \tau = \tau_1 \Rightarrow 0 = -X + \tau_1 \cdot \frac{1}{P_{em}} \cdot \frac{dX}{d\tau} \quad (4.14)$$

$$\text{CC-2: em } \tau = 1 \Rightarrow \frac{dX}{d\tau} = 0 \quad (4.15)$$

4.4.2. SOLUÇÕES ANALÍTICAS DA EQUAÇÃO DO BALANÇO DE MASSA

Podemos obter facilmente as soluções analíticas da equação (4.10) para reações de ordem zero ($n = 0$) e um ($n = 1$). Por outro lado, é mais conveniente usar as equações (4.13), (4.14) e (4.15) ao empregarmos algum método numérico.

Vamos obter as soluções analíticas para os seguintes casos:

Tabela 4.02

caso	n	P_{em}
1	0	$\neq 2$
2	0	2
3	1	1
4	1	\neq inteiro

A. Solução Analítica para $n = 0$ e $Pe_M \neq 2$

Neste caso a equação (4.10) se reduz a uma equação diferencial de Euler ou Cauchy:

$$\frac{\lambda}{Pe_M} \cdot \frac{d^2 C}{d\lambda^2} + \left(\frac{1}{Pe_M} - 1 \right) \cdot \frac{dC}{d\lambda} - \lambda \cdot Da = 0 \quad (4.16)$$

sendo as condições de contorno as equações (4.11) e (4.12).

Fazendo $\lambda = e^t$, a equação (4.16) torna-se uma equação diferencial não homogênea de segunda ordem:

$$\frac{d^2 C}{dt^2} - Pe_M \cdot \frac{dC}{dt} = Pe_M \cdot Da \cdot e^{2 \cdot t} \quad (4.17)$$

Resolvendo a equação (4.17), retornando à variável independente λ e aplicando as condições de contorno (4.11) e (4.12), obtemos:

$$C(\lambda) = 1 - Da \cdot \left[\frac{1}{(2 - Pe_M)} \cdot \left(\lambda^{Pe_M} - \frac{Pe_M \cdot \lambda^2}{2} \right) - \frac{\lambda_1^2}{2} \right] \quad (4.18)$$

ou em termos da conversão de A $\Rightarrow X = 1 - C$

$$X(\lambda) = Da \cdot \left[\frac{1}{(2 - Pe_M)} \cdot \left(\lambda^{Pe_M} - \frac{Pe_M \cdot \lambda^2}{2} \right) - \frac{\lambda_1^2}{2} \right] \quad (4.19)$$

B. Solução Analítica para $n = 0$ e $Pe_m = 2$

Neste caso a equação (4.10) se reduz a uma equação diferencial de Euler ou Cauchy:

$$r^2 \cdot \frac{d^2 C}{dr^2} - r \cdot \frac{dC}{dr} = 2 \cdot Da \cdot r^2 \quad (4.20)$$

sendo as condições de contorno as equações (4.12) e

$$CC-1: \text{ em } r = r_1 \Rightarrow 1 = C - r_1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{dC}{dr} \quad (4.21)$$

Fazendo $r = e^t$, a equação (4.20) torna-se uma equação diferencial não homogênea de segunda ordem:

$$\frac{d^2 C}{dt^2} - 2 \cdot \frac{dC}{dt} = 2 \cdot Da \cdot e^{2 \cdot t} \quad (4.22)$$

Resolvendo a equação (4.22), retornando à variável independente r e aplicando as condições de contorno (4.21) e (4.22), obtemos:

$$C(r) = 1 - Da \cdot \left(\frac{r^2}{2} - r^2 \ln(r) - \frac{r_1^2}{2} \right) \quad (4.23)$$

ou em termos da conversão de A $\Rightarrow X = 1 - C$

$$X(r) = Da \cdot \left(\frac{r^2}{2} - r^2 \ln(r) - \frac{r_1^2}{2} \right) \quad (4.24)$$

C. Solução Analítica para $n = 1$ e $Pe_M = 1$

Neste caso a equação (4.10) se reduz a uma equação diferencial linear homogênea de segunda ordem:

$$\frac{d^2 C}{dr^2} - Da \cdot C = 0 \quad (4.25)$$

sendo as condições de contorno as equações (4.11) e (4.12).

A solução da equação (4.25) com as condições de contorno (4.11) e (4.12) é:

$$C(r) = CTE \cdot \left[e^{r \cdot Da^{1/2}} - 2 \cdot Da^{1/2} + e^{-r \cdot Da^{1/2}} \right] \quad (4.26)$$

onde

$$CTE = \left[(1 - r_1 \cdot Da^{1/2}) \cdot e^{(r_1 - 2) \cdot Da^{1/2}} + (1 + r_1 \cdot Da^{1/2}) \cdot e^{-r_1 \cdot Da^{1/2}} \right]^{-1} \quad (4.27)$$

ou em termos da conversão de A $\rightarrow X = 1 - C$

$$X(r) = 1 - CTE \cdot \left[e^{r \cdot Da^{1/2}} - 2 \cdot Da^{1/2} + e^{-r \cdot Da^{1/2}} \right] \quad (4.28)$$

D. Solução Analítica para $n = 1$ e $Pe_M \neq$ inteiro

A solução da EDO (4.10) para $n = 1$ e $Pe_M \neq$ inteiro é encontrada através do método da série de potências. Podemos fazer o mesmo procedimento para o caso $n = 1$ e $Pe_M =$ inteiro, mas não o realizaremos porque para os nossos propósitos – teste da solução numérica da equação (4.13) – os casos estudados já são suficientes.

A solução da equação (4.10) com as condições de contorno (4.11) e (4.12) é:

$$C(\lambda) = CTE_1.C_1(\lambda) + CTE_2.C_2(\lambda) \quad (4.29)$$

onde

$$C_1(\lambda) = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(Da.Pe_M)^p . \lambda^{2p}}{2.(2 - Pe_M).4(4 - Pe_M) \dots .2p.(2p - Pe_M)} \quad (4.30)$$

e

$$C_2(\lambda) = \left\{ 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(Da.Pe_M)^p . \lambda^{2p}}{2.(2 + Pe_M).4(4 + Pe_M) \dots .2p.(2p + Pe_M)} \right\} . \lambda^{Pe_M} \quad (4.31)$$

As constantes CTE_1 e CTE_2 são obtidas resolvendo o seguinte sistemas de EAL:

$$\left\{ \begin{array}{l} C(r_1) - r_1 \cdot \frac{1}{Pe_M} \cdot \frac{dC(r_1)}{dr} = 1 \end{array} \right. \quad (4.32)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC(1)}{dr} = 0 \end{array} \right. \quad (4.33)$$

onde

$$\frac{dC(r)}{dr} = CTE_1 \cdot \frac{dC_1(r)}{dr} + CTE_2 \cdot \frac{dC_2(r)}{dr} \quad ; \quad (4.34)$$

$$\frac{dC_1(r)}{dr} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2p \cdot (Da \cdot Pe_M)^p \cdot r^{2p-1}}{2 \cdot (2 - Pe_M) \cdot 4(4 - Pe_M) \dots 2p \cdot (2p - Pe_M)} \quad (4.35)$$

$$e \quad \frac{dC_2(r)}{dr} = Pe_M \cdot \left\{ 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(Da \cdot Pe_M)^p \cdot r^{2p}}{2 \cdot (2 + Pe_M) \dots 2p \cdot (2p + Pe_M)} \right\} \cdot r^{Pe_M-1} +$$

$$+ \left\{ \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2p \cdot (Da \cdot Pe_M)^p \cdot r^{2p-1}}{2 \cdot (2 + Pe_M) \cdot 4(4 + Pe_M) \dots 2p \cdot (2p + Pe_M)} \right\} \cdot r^{Pe_M}$$

(4.36)

4.4.3. APROXIMAÇÃO POLINOMIAL (RFG)

Para solucionar a equação (4.13) vamos utilizar o método da colocação ortogonal:

O domínio da variável independente é $[r_1, 1]$, portanto para poder aplicar o método da colocação ortogonal temos que redefinir a variável dependente de modo que ela esteja compreendida no domínio $[0, 1]$.

Fazendo $u = \frac{r - r_1}{h}$, onde $h = 1 - r_1$

então $\frac{du}{dr} = \frac{1}{h}$ e $r = u \cdot h + r_1$ (4.37)

Logo $\frac{dX}{dr} = \frac{dX}{du} \cdot \frac{du}{dr} = \frac{1}{h} \cdot \frac{dX}{du}$ e (4.38)

$$\frac{d^2X}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{dX}{dr} \right) = \frac{1}{h^2} \cdot \frac{d^2X}{du^2} \quad (4.39)$$

Substituindo (4.37-39) em (4.13), (4.14), (4.15), e multiplicando a equação resultante por $h^2/(u \cdot h + r_1)$

$$+ \frac{1}{Pe_M} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot \frac{d^2X}{du^2} - \frac{1}{h \cdot (u \cdot h + r_1)} \cdot \left(1 - \frac{1}{Pe_M} \right) \cdot \frac{dX}{du} + Da \cdot (1 - X)^n = 0$$

(4.40)

Condições de contorno adimensionais:

$$\text{CC-1: em } u = 0 \Rightarrow 0 = -X + \tau_1 \cdot \frac{1}{\text{PeM}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{dX}{du} \quad (4.41)$$

$$\text{CC-2: em } u = 1 \Rightarrow \frac{dX}{du} = 0 \quad (4.42)$$

a) Discretização da Equação Diferencial Ordinária

Vamos discretizar a equação diferencial (4.40) e as suas condições de contorno (4.41) e (4.42), escolhendo N pontos internos de colocação entre $u = 0$ e $u = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\text{PeM}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot \sum_{j=1}^{N+2} B_{ij} \cdot X_j - \frac{1}{h \cdot (u_i \cdot h + \tau_1)} \left(1 - \frac{1}{\text{PeM}} \right) \cdot \sum_{j=1}^{N+2} A_{ij} \cdot X_j + \\ + Da \cdot (1 - X_i)^n = 0 \end{aligned} \quad (4.43)$$

onde $i = 2, \dots, N+1$

Rearranjando a equação (4.43):

$$\sum_{j=1}^{N+2} \left[\frac{1}{\text{PeM}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot B_{ij} - \left(1 - \frac{1}{\text{PeM}} \right) \cdot \frac{A_{ij}}{h \cdot (u_i \cdot h + \tau_1)} \right] \cdot X_j + Da(1 - X_i)^n = 0 \quad (4.44)$$

onde $i = 2, \dots, N+1$

Discretizando as condições de contorno:

$$\text{CC-1: em } u = 0 \Rightarrow i = 1 \Rightarrow 0 = -X_1 + \frac{\lambda_1}{h \cdot \text{Pem}} \cdot \sum_{j=1}^{N+2} A_{1,j} \cdot X_j \quad (4.45)$$

$$\text{CC-2: em } u = 1 \Rightarrow i = N + 2 \Rightarrow \sum_{j=1}^{N+2} A_{N+2,j} \cdot X_j = 0 \quad (4.46)$$

Após a discretização o SEDO-PVC se tornou um SEANL que pode ser resolvido pelo método de Newton-Raphson.

A equação (4.44) pode ser escrita da seguinte forma:

$$F_i = \sum_{j=1}^{N+2} C_{ij} \cdot X_j + f_i(X_i) = 0 \quad i = 2, \dots, N + 1 \quad (4.47)$$

onde $f_i(X_i) = Da \cdot (1 - X_i)^n \quad (4.48)$

$$C_{ij} = \left[\frac{1}{\text{Pem}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot B_{ij} - \left(1 - \frac{1}{\text{Pem}} \right) \cdot \frac{A_{ij}}{h \cdot (u_i \cdot h + u_1)} \right] \quad (4.49)$$

ou

$$F = C \cdot X + f = 0 \quad (4.50)$$

A matriz C só contém elementos constantes, a não linearidade do problema, quando $n \neq 0$ ou $n \neq 1$, está localizada no vetor f . Mas estamos estudando o caso linear, portanto o método de eliminação de Gauss é suficiente para resolver o problema.

4.4.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS (RFG)

Com o intuito de observar o funcionamento do método da colocação ortogonal foram realizadas 56 corridas do programa LINEAR.FOR, a partir dos resultados obtidos podemos concluir que:

- a) Conforme esperado, para reações de ordem zero a dispersão não influencia na conversão final (Figura 4.01), pois neste tipo de reação a conversão é independente da concentração dos reagentes. Por outro lado, para reações de primeira ordem o aumento do número de Peclet Pe aproxima o reator do comportamento ideal (escoamento pistão) e conversões maiores são alcançadas (Figura 4.02). É importante observar que nas corridas com $Pe = 10$ (dispersões elevadas) constatou-se uma conversão inicial superior a zero (Figuras 4.01 e 4.02), pois a dispersão causa uma diminuição da concentração de reagentes na alimentação o que aparentemente é interpretado como uma conversão.
- b) A escolha do tipo de polinômio de Jacobi influencia na qualidade da resposta, compare, por exemplo, as corridas 06 e 07: na primeira ($\alpha = 0,0$ e $\beta = 3,0$) o desvio padrão entre a solução analítica e numérica foi de 1,52, enquanto na segunda ($\alpha = 0,5$ e $\beta = 0,0$) o desvio foi de 0,04; observa-se também que para as corridas 05 e 06 as conversões obtidas não têm significado físico (conversões negativas). Veja Tabela 4.02.

- d) A depender dos valores de α e β encontramos resultados incoerentes na entrada do reator (conversões negativas), portanto além de observar a precisão da solução (desvio padrão) é necessário verificar a sua coerência com o fenômeno em estudo. A escolha cuidadosa do par (α, β) conduz a resultados válidos, caso contrário o algoritmo numérico não terá um desempenho adequado.
- e) $\alpha = 0,0$ e $\beta = 0,0$ (Tabelas 4.03-05) ou $\alpha = 0,5$ e $\beta = 0,0$ (Tabela 4.02) são os valores mais adequados.
- f) Conforme esperado, a melhor combinação de valores para α e β é a que gera um maior número de pontos de colocação (raízes dos polinômios ortogonais) nas seções de gradientes mais elevados (entrada do reator, devido a elevada concentração de reagentes). Este comportamento deve ser mais evidente no reator de fluxo centrípeto, pois, neste, a região de maior concentração dos reagentes coincide com a de mais baixa velocidade, proporcionando um maior tempo de residência, conseqüentemente maiores conversões e gradientes. Portanto em reatores de fluxo centrípeto β deve ser maior que α .
- g) Caso não seja alcançada a precisão desejada o procedimento mais indicado é aumentar o grau do polinômio (n);
- h) O método numérico (Colocação Ortogonal) é eficiente, pois os desvios padrões foram pequenos;

- h) O comportamento do reator isotérmico de fluxo radial centrífugo, no qual ocorrem reações de ordem zero e de primeira ordem, para $Pe = 800$ se aproxima bastante do comportamento ideal (escoamento pistão).

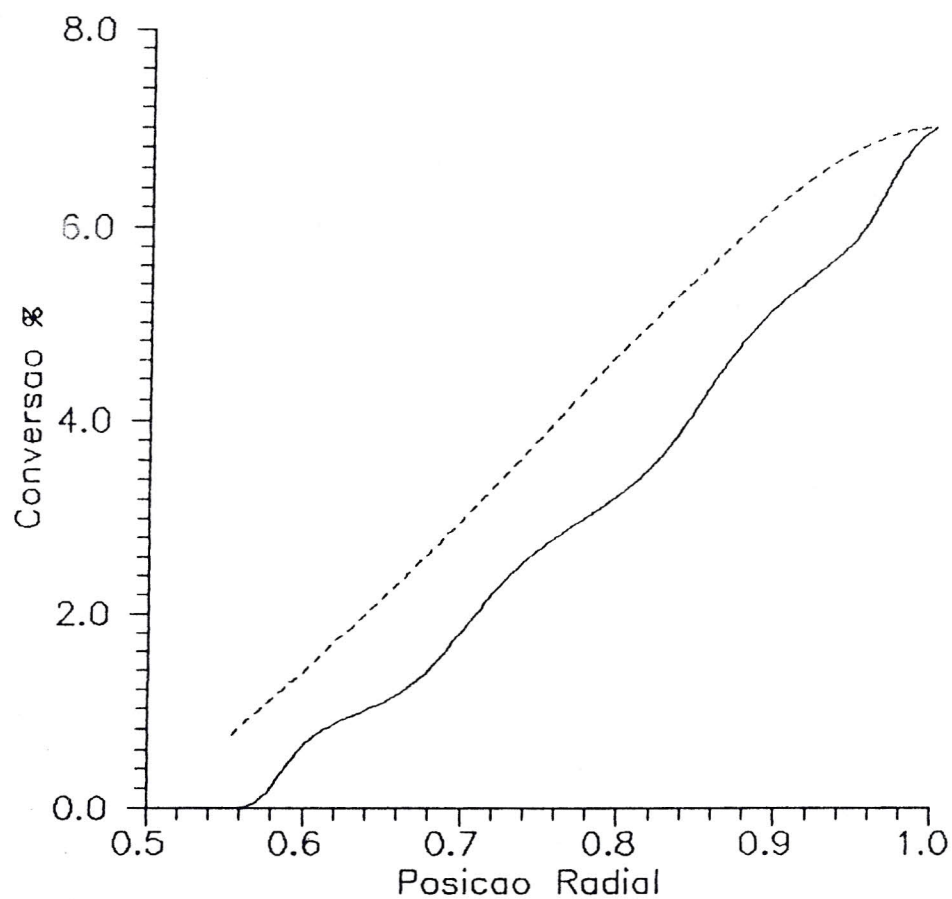
Escolhemos trabalhar com Da igual 2 (para reações de ordem zero) e com Da igual a 10 (reações de primeira ordem) pois valores estes provocam conversões de saída próximas ao máximo fisicamente admissíveis.

Escolhemos trabalhar com Pe igual a 800 pois este corresponde ao valor estimado para o reator industrial (veja Apêndice I.6); o outro valor de $Pe = 10$ serve para testar a capacidade do método para resolver um problema com dispersão elevada.

As conclusões anteriores são baseadas nas Figuras 4.01-02 e nas Tabelas 4.02-05, que resumem o conteúdo das listagens emitidas pelo programa **LINEAR.FOR**.

Figura 4.01: Conversao X Posicao Radial

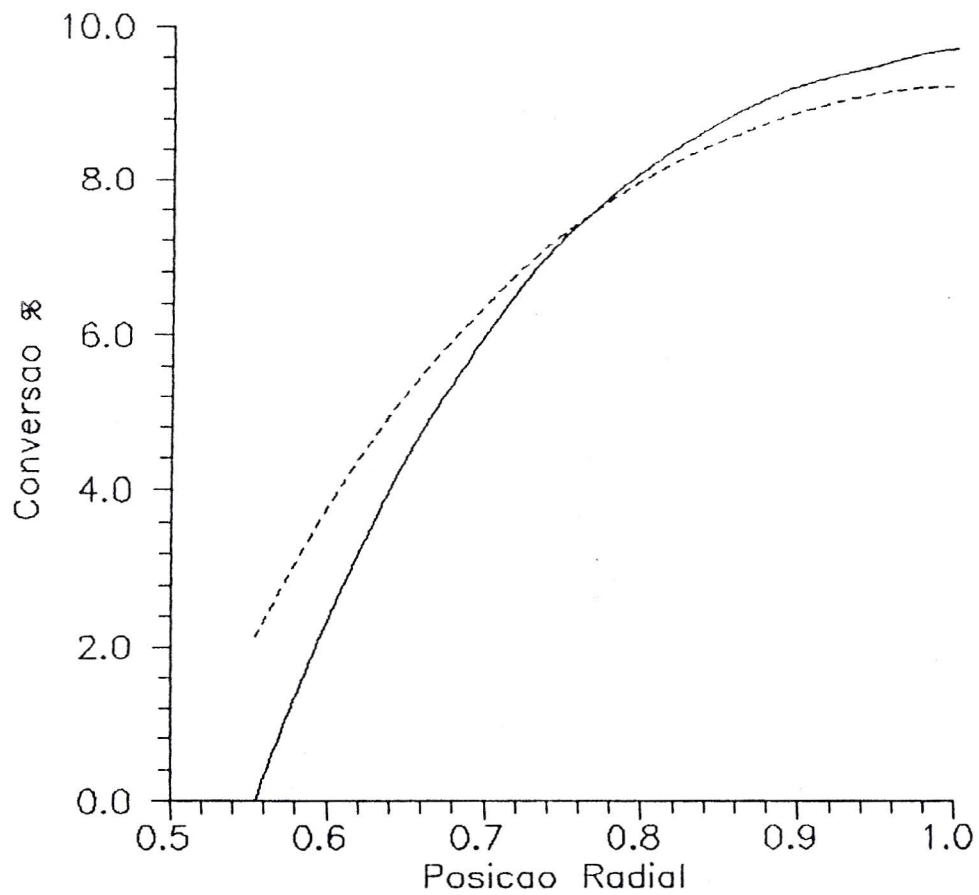
Reator Isotermico, Fluxo Centrifugo
 Reacao de Ordem Zero



— Escoamento Pistao e $Pe = 800$
 - - - Esc. Dispersao $Pe = 10$

Figura 4.02: Conversão X Posição Radial

Reator Isotérmico, Fluxo Centrífugo
 Reação de Primeira Ordem



— Escoamento Pistao e $Pe = 800$
 - - - Esc. Dispersao $Pe = 10$

Tabela 4.02

Nº	n	α	β	ord	Pem	Da	conv. entr.	conv. saída	desvio padrão
01	2	-0,5	-0,5	0	800	2	-0,00057	0,98420	0,23014
02	2	0,0	0,0	0	800	2	-0,00058	0,69308	0,05974
03	2	0,0	0,5	0	800	2	-0,00176	0,58361	0,11992
04	2	0,0	1,0	0	800	2	-0,00327	0,40196	0,27254
05	2	0,0	2,0	0	800	2	-0,00729	-0,17542	0,77299
06	2	0,0	3,0	0	800	2	-0,01259	-1,03433	1,51737
07	2	0,5	0,0	0	800	2	0,00004	0,63431	0,04430
08	2	1,0	0,0	0	800	2	0,00031	0,59495	0,05342
09	2	2,0	0,0	0	800	2	0,00054	0,54561	0,07447
10	2	3,0	0,0	0	800	2	0,00063	0,51595	0,08877
11	2	0,5	-0,5	0	800	2	0,00050	0,63420	0,04755
12	4	0,0	0,0	0	800	2	-0,00050	0,69308	0,02495
13	6	0,0	0,0	0	800	2	-0,00038	0,69308	0,01389
14	8	0,0	0,0	0	800	2	-0,00024	0,69308	0,00868

Tabela 4.03

Nº	n	α	β	ord	Pem	Da	conv. entr.	conv. saída	desvio padrão
15	2	-0,5	-0,5	0	10	2	0,07084	0,76458	0,05255
16	2	0,0	0,0	0	10	2	0,06202	0,69308	0,01192
17	2	0,0	0,5	0	10	2	0,04664	0,66441	0,03180
18	2	0,0	1,0	0	10	2	0,03032	0,62668	0,06460
19	2	0,0	2,0	0	10	2	-0,00261	0,53860	0,14170
20	2	0,0	3,0	0	10	2	-0,03393	0,44633	0,22238
21	2	0,5	0,0	0	10	2	0,06835	0,67123	0,01219
22	2	1,0	0,0	0	10	2	0,07148	0,65208	0,02074
23	2	2,0	0,0	0	10	2	0,07407	0,62290	0,03537
24	2	3,0	0,0	0	10	2	0,07489	0,60259	0,04555
25	2	0,5	-0,5	0	10	2	0,07653	0,66826	0,01403
26	4	0,0	0,0	0	10	2	0,07592	0,69308	0,00011
27	6	0,0	0,0	0	10	2	0,07604	0,69308	0,00000
28	8	0,0	0,0	0	10	2	0,07604	0,69308	0,00000

Legenda:

Nº	-	número da corrida
n	-	grau ou ordem do polinômio
ord	-	ordem da reação
conv. entr.	-	conversão na entrada do reator
conv. saída	-	conversão na saída do reator
desvio padrão	-	desvio padrão entre as conversões obtidas analítica e numericamente

Tabela 4.04

Nº	n	α	β	ord	Pem	Da	conv. entr.	conv. saída	desvio padrão
29	2	-0,5	-0,5	1	800	10	0,00375	0,96973	0,00879
30	2	0,0	0,0	1	800	10	0,00372	0,95939	0,00747
31	2	0,0	0,5	1	800	10	0,00362	0,96186	0,00833
32	2	0,0	1,0	1	800	10	0,00350	0,96299	0,01099
33	2	0,0	2,0	1	800	10	0,00321	0,96271	0,01906
34	2	0,0	3,0	1	800	10	0,00280	0,95965	0,03037
35	2	0,5	0,0	1	800	10	0,00377	0,95043	0,00969
36	2	1,0	0,0	1	800	10	0,00379	0,94364	0,01248
37	2	2,0	0,0	1	800	10	0,00382	0,93425	0,01688
38	2	3,0	0,0	1	800	10	0,00382	0,92857	0,01966
39	2	0,5	-0,5	1	800	10	0,00381	0,94472	0,01213
40	4	0,0	0,0	1	800	10	0,00372	0,96717	0,00248
41	6	0,0	0,0	1	800	10	0,00370	0,96783	0,00163
42	8	0,0	0,0	1	800	10	0,00370	0,96786	0,00108

Tabela 4.05

Nº	n	α	β	ord	Pem	Da	conv. entr.	conv. saída	desvio padrão
43	2	-0,5	-0,5	1	10	10	0,21395	0,92504	0,00645
44	2	0,0	0,0	1	10	10	0,21165	0,91425	0,00381
45	2	0,0	0,5	1	10	10	0,20756	0,91570	0,00574
46	2	0,0	1,0	1	10	10	0,20331	0,91565	0,00876
47	2	0,0	2,0	1	10	10	0,19472	0,91315	0,01534
48	2	0,0	3,0	1	10	10	0,18612	0,90892	0,02206
49	2	0,5	0,0	1	10	10	0,21337	0,90538	0,00688
50	2	1,0	0,0	1	10	10	0,21430	0,89807	0,01042
51	2	2,0	0,0	1	10	10	0,21514	0,88700	0,01596
52	2	3,0	0,0	1	10	10	0,21543	0,87933	0,01980
53	2	0,5	-0,5	1	10	10	0,21567	0,89930	0,00982
54	4	0,0	0,0	1	10	10	0,21555	0,91880	0,00005
55	6	0,0	0,0	1	10	10	0,21556	0,91884	0,00001
56	8	0,0	0,0	1	10	10	0,21556	0,91884	0,00001

Legenda:

Nº	-	número da corrida
n	-	grau ou ordem do polinômio
ord	-	ordem da reação
conv. entr.	-	conversão na entrada do reator
conv. saída	-	conversão na saída do reator
desvio padrão	-	desvio padrão entre as conversões obtidas analítica e numericamente

4.5. ESTUDO PARA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DE n-DECANO

Nesta seção estudaremos um caso de interesse industrial: desidrogenação de normal-parafinas a normal-olefinas. Inicialmente definiremos o escopo deste estudo (seções 4.5.1 e 4.5.2). Depois aplicaremos o método da Colocação Ortogonal (seção 4.5.3). Por fim analisaremos diversos aspectos e situações que auxiliam no entendimento dos fenômenos envolvidos em reatores de fluxo radial (seção 4.5.4 a 4.5.8).

4.5.1. PREMISSAS ADMITIDAS NA SIMULAÇÃO

A simulação do reator de fluxo radial levando em consideração todos os fatores que poderiam vir a influenciar no seu comportamento ultrapassa em muito o escopo de uma tese de mestrado, por isso nossa análise ficará limitada ao seguinte domínio:

- a. Desidrogenação do n-decano a α -deceno e deste a 1,3-decadieno



- b. Não ocorre mudança significativa do volume reacional. Esta hipótese será tanto mais razoável quanto maior a relação molar $H_2/HC's$ na alimentação. Normalmente o reator industrial trabalha com $H_2/HC's = 4,5$ e como as conversões alcançadas são baixas (10%), esta hipótese é adequada.
- c. Massa específica constante. Se a hipótese (b) é válida e a variação da pressão e temperatura ao longo do reator for pequena (podemos considerar isto como verdadeiro, $\Delta P \cong 0,2 \text{ kgf/cm}^2$ e $\Delta T \cong 20 \text{ }^\circ\text{C}$).
- c. O modelo pseudo-homogêneo representa adequadamente o fenômeno.
- d. O escoamento no reator é turbulento, de modo que, podemos negligenciar a contribuição dos termos relativos a dispersão axial de massa e energia no leito catalítico.
- e. A vazão da mistura reacional é alta o suficiente para garantir um fluxo bem distribuído na alimentação.
- f. Em todos os casos analisados a carga de alimentação é composta apenas de n-decano e hidrogênio, atendendo a relação molar $H_2/HC's = 4,5$.
- g. Vamos considerar difusividade efetiva radial $D_{ef,r,A} = D_{ef,r,B} = \text{constante}$; condutividade efetiva radial $k_{ef,r} = \text{constante}$.

4.5.2. DIMENSÕES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO REATOR

Conforme citado anteriormente, existem 4 configurações possíveis para os reatores cilíndricos de fluxo radial:

Fluxo Centrífugo-Z (RFG-Z)

Fluxo Centrípeto-Z (RPT-Z)

Fluxo Centrífugo- Π (RFG- Π)

Fluxo Centrípeto- Π (RPT- Π)

O reator industrial em estudo é do tipo RPT-Z. Porém a configuração do reator (tipo Π ou tipo Z) influencia apenas quando há má distribuição do fluxo na alimentação e/ou descarga. Mas, de acordo com as premissas admitidas na seção 4.1 itens d e e, isto não ocorre, de modo que não levaremos em conta a configuração do reator. Porém o sentido do escoamento (centrífugo ou centrípeto) pode influenciar na conversão e seletividade, este fato será analisado.

Condições operacionais do reator:

Tabela 4.07

Condição Operacional	Alimentação	Descarga
Mistura Reacional	n-decano, H ₂ α-deceno	n-decano, H ₂ α-deceno
Razão H ₂ /HC's	4,5	---
Temperatura (°C)	460-500	435-480
Pressão (kgf/cm ²)	2,4	2,2
Vazão molar (kg-mol/h)	2025,5	---

HC's - hidrocarbonetos

Propriedades do leito e da partícula catalítica:

Tabela 4.08

Propriedade	Leito	Partícula Catalítica
Porosidade	0,4933	0,8625
Massa Específica (g/cm ³)	0,2913	0,5750
Diâmetro (mm)	----	1,55

Dimensões básicas do reator:

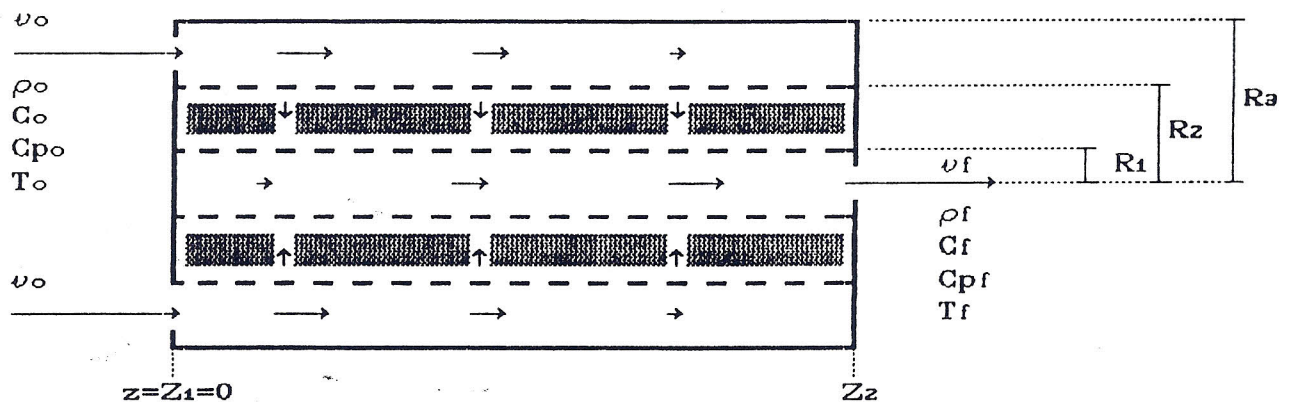
$R_1 = 368,5$ mm (raio da cesta interna do reator)

$R_2 = 665,0$ mm (raio da cesta externa do reator)


$R_3 = 762,5$ mm (raio da parede externa do reator)

$Z_2 = 3.568,1$ mm (comprimento do reator)

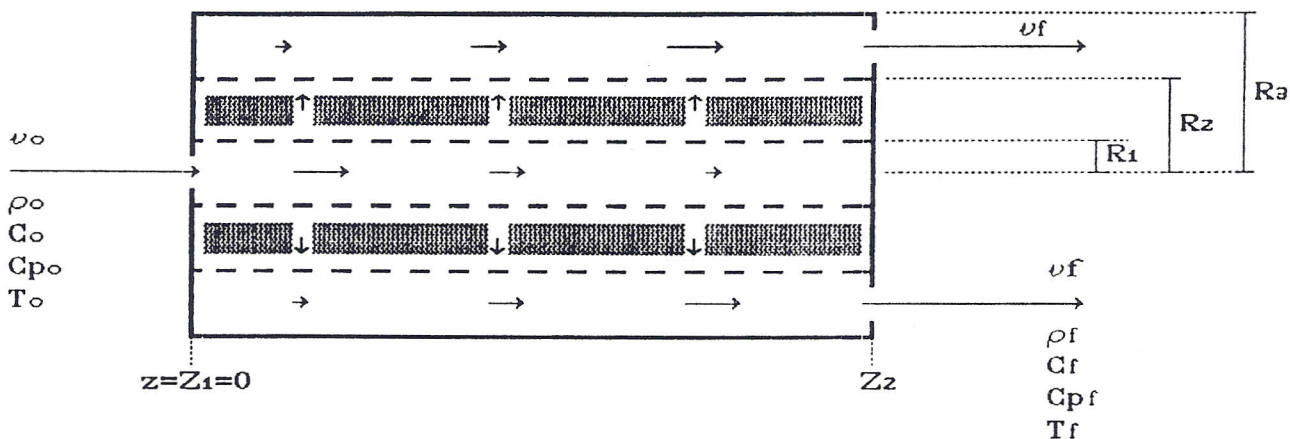
Fluxo Centrípeto (RPT)




Fluxo da cesta exterior para cesta interior.

A área hachurada  indica o local ocupado pelo leito catalítico.

Fluxo Centrífugo (RFG)

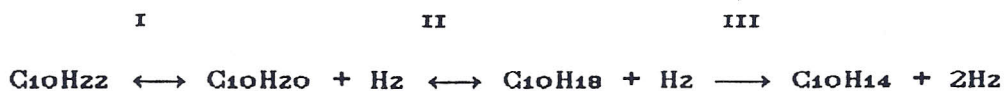


Fluxo da cesta interior para cesta exterior.

A área hachurada  indica o local ocupado pelo leito catalítico.

Equação da taxa da reação para Pt/Al₂O₃

Segundo Krylova et al. [1981, parte III] a desidrogenação do n-alcano sobre catalisador de platina suportada em alumina (Pt/ γ -Al₂O₃) ocorre obedecendo às seguintes etapas:



Designamos as reações químicas por índices:

Reação química	Índice
desidrogenação de n-alcano (parafinas)	1 ou I
desidrogenação de n-alceno (olefinas)	2 ou II
desidrogenação de decadieno (dienos)	3 ou III

Vamos designar por índices as substâncias:

Fórmula química	Nome da substância	Índice
$C_{10}H_{22}$	n-alcano (parafinas)	A
$C_{10}H_{20}$	n-alceno (olefinas)	B
$C_{10}H_{18}$	decadieno (dienos)	C
$C_{10}H_{14}$	hc's aromáticos	D
H_2	hidrogênio	E

As etapas I e II são reversíveis enquanto que a etapa III é irreversível. As equações das taxas de consumo das substâncias são:

$$\Gamma_{G,A} = + \frac{k_1 \cdot P_A - k_{-1} \cdot P_B \cdot P_E}{\bar{A}} \quad (4.51)$$

$$\Gamma_{G,B} = - \frac{k_1 \cdot P_A - k_{-1} \cdot P_B \cdot P_E - k_2 \cdot P_B + k_{-2} \cdot P_C \cdot P_E}{\bar{A}} \quad (4.52)$$

$$\Gamma_{G,C} = - \frac{k_2 \cdot P_B - k_{-2} \cdot P_C \cdot P_E - k_3 \cdot P_C}{\bar{A}} \quad (4.53)$$

$$\Gamma_{G,D} = - \frac{k_3 \cdot P_C}{\bar{A}} \quad (4.54)$$

onde

$$\bar{A} = P_E^{1,5} + n_1 \cdot P_A + n_2 \cdot P_B + n_3 \cdot P_C \quad (4.55)$$

k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 , n_2 e n_3 são constantes (na verdade são funções da temperatura).

O autor indica as seguintes expressões para essas constantes

$$k_1 = 1,47 \times 10^5 e^{-19400/RT} \text{ mol.atm}^{0,5}/\text{g.h} \quad (4.56)$$

$$k_{-1} = 2,02 \times 10^{-3} e^{9100/RT} \text{ mol.atm}^{-0,5}/\text{g.h} \quad (4.57)$$

$$k_2 = 5,00 \times 10^5 e^{-21000/RT} \text{ mol.atm}^{0,5}/\text{g.h} \quad (4.58)$$

$$k_{-2} = 7,80 \times 10^{-2} e^{4600/RT} \text{ mol.atm}^{-0,5}/\text{g.h} \quad (4.59)$$

$$k_3 = 7,50 \times 10^6 e^{-22800/RT} \text{ mol.atm}^{0,5}/\text{g.h} \quad (4.60)$$

$$n_1 = 0,00 \quad (4.61)$$

$$n_2 = 0,11 e^{6800/RT} \text{ atm}^{0,5} \quad (4.62)$$

$$n_3 = 3,89 e^{7200/RT} \text{ atm}^{0,5} \quad (4.63)$$

onde R em cal/mol.K . Equações obtidas para temperaturas entre 420°C e 470°C.

Estudaremos inicialmente apenas a reação de desidrogenação de n-decano a n-deceno. Numa etapa posterior, analisaremos o problema com a transformação de n-deceno a n-decadieno. O estudo para o sistema completo (até a obtenção de aromáticos) está fora do escopo deste trabalho.

Portanto para reação de desidrogenação do decano a deceno a equação da taxa da reação será:

$$\Gamma_{G,A} = + \frac{k_1 \cdot P_A - k_{-1} \cdot P_B \cdot P_E}{P_E^{1,5} + n_2 \cdot P_B} \quad (4.64)$$

Lembrando que, por hipótese, o gás é ideal ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ou melhor $P = C \cdot R \cdot T$) podemos re-escrever a equação (4.64):

$$\Gamma_{G,A} = + \frac{k_1 \cdot C_A - k_{-1} \cdot C_B \cdot C_E \cdot (R \cdot T)}{C_E^{1,5} \cdot (R \cdot T)^{1,5} + n_2 \cdot C_B} \quad (4.65)$$

Para reação de desidrogenação do decano a deceno e deste a decadieno as equações das taxas de consumo dos reagentes são:

$$\Gamma_{G,A} = + \frac{k_1.P_A - k_{-1}.P_B.P_E}{A} \quad (4.66)$$

$$\Gamma_{G,B} = - \frac{k_1.P_A - k_{-1}.P_B.P_E - k_2.P_B + k_{-2}.P_C.P_E}{A} \quad (4.67)$$

$$\Gamma_{G,C} = - \frac{k_2.P_B - k_{-2}.P_C.P_E}{A} \quad (4.68)$$

onde

$$A = P_E^{1,5} + n_2.P_B + n_3.P_C \quad (4.69)$$

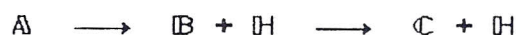
Analogamente ao caso anterior, podemos re-escrever as equações (4.51-55) em função das concentrações molares.

4.5.3. APLICAÇÃO DO MÉTODO DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL

Nesta seção vamos aplicar o método da colocação ortogonal ao sistema em estudo; inicialmente vamos aplicar as premissas adotadas na seção 4.5.1. às equações do balanço de massa e energia obtidas no Capítulo 2, e adimensionalizando as equações resultantes (seção 4.5.3.a). Em seguida faremos a discretização do sistema de equações diferenciais obtido (seção 4.4.3.b).

a) Balço de Massa e Energia

Combinando a equação do balanço de massa para fluxo centrífugo (2.18) com a equivalente para fluxo centrípeto (2.39) e com suas respectivas equações dos balanços de energia (2.49-60) para um sistema de duas reações em série :



obtemos o seguinte sistema de equações diferenciais parciais:

$$\varepsilon_i \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = \pm \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot \mathcal{D}_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] \mp \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot v_r \cdot C_A \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mathcal{D}_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \right] - \rho_L \cdot \Gamma_{G,A} \quad (4.70)$$

$$\varepsilon_i \cdot \frac{\partial C_B}{\partial t} = \pm \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot \mathcal{D}_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} \right] \mp \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot v_r \cdot C_B \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mathcal{D}_{ef,z} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial z} \right] - \rho_L \cdot \Gamma_{G,B} \quad (4.71)$$

$$\varepsilon_i \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \pm \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r \cdot k_{ef,r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] \mp \rho \cdot C_p \cdot v_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[k_{ef,z} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right] +$$

$$- \rho_L \cdot \Gamma_{G,A} \cdot \Delta H_A - \rho_L \cdot \Gamma_{G,B} \cdot \Delta H_B \quad (4.72)$$

onde os sinais superior dos símbolos "+" e "-" são relativos ao fluxo centrífugo, enquanto o sinal inferior ao fluxo centrípeto.

Aplicando as premissas admitidas na seção 4.5.1.:

$$- \quad D_{ef,r} = \text{constante}$$

$$- \quad D_{ef,z} = 0,0$$

$$- \quad k_{ef,r} = \text{constante}$$

$$- \quad k_{ef,z} = 0,0$$

$$- \quad r \cdot v_r = \text{constante}$$

$$\varepsilon_t \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = \pm D_{ef,r} \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} \pm \frac{D_{ef,r}}{r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \mp v_r \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} - \rho_L \cdot \Gamma_{G,A} \quad (4.73)$$

$$\varepsilon_t \cdot \frac{\partial C_B}{\partial t} = \pm D_{ef,r} \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial r^2} \pm \frac{D_{ef,r}}{r} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} \mp v_r \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} - \rho_L \cdot \Gamma_{G,B} \quad (4.74)$$

$$\varepsilon_t \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \pm k_{ef,r} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \pm \frac{k_{ef,r}}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \mp \rho \cdot C_p \cdot v_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} +$$

$$- \rho_L \cdot \Gamma_{G,A} \cdot \Delta H_A - \rho_L \cdot \Gamma_{G,B} \cdot \Delta H_B \quad (4.75)$$

Condições de Contorno para Fluxo Centrífugo

$$\text{CC-1: em } r = R_1 \Rightarrow v_{r=R_1} \cdot C_{A,0} = v_{r=R_1} \cdot C_A - \mathcal{D}_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (4.76)$$

$$\Rightarrow v_{r=R_1} \cdot C_{B,0} = v_{r=R_1} \cdot C_B - \mathcal{D}_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} \quad (4.77)$$

$$\Rightarrow \rho \cdot C_p \cdot v_{r=R_1} \cdot T_0 = \rho \cdot C_p \cdot v_{r=R_1} \cdot T - k_{ef,r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad (4.78)$$

$$\text{CC-2: em } r = R_2 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial C_B}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4.79)$$

Condições Iniciais para Fluxo Centrífugo

$$\begin{aligned} t = 0, r = R_1 &\Rightarrow C_A(0, R_1) = f(Z_1) \\ &\Rightarrow C_B(0, R_1) = 0 \\ &\Rightarrow T(0, R_1) = g(Z_1) \end{aligned} \quad (4.80)$$

Condições de Contorno para Fluxo Centrípeto

$$\text{CC-1: em } r = R_1 \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial C_B}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4.81)$$

$$\text{CC-2: em } r = R_2 \Rightarrow v_{r=R_2.CA,0} = v_{r=R_2.CA} + D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (4.82)$$

$$\Rightarrow v_{r=R_2.CB,0} = v_{r=R_2.CB} + D_{ef,r} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} \quad (4.83)$$

$$\Rightarrow \rho.C_p.v_{r=R_2.T,0} = \rho.C_p.v_{r=R_2.T} + k_{ef,r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad (4.84)$$

Condições Iniciais para Fluxo Centrípeto

$$\begin{aligned} t = 0, r = R_2 &\Rightarrow C_A(0, R_2) = f(Z_2) \\ &\Rightarrow C_B(0, R_2) = 0 \\ &\Rightarrow T(0, R_2) = g(Z_2) \end{aligned} \quad (4.85)$$

Adimensionalização

Na adimensionalização iremos utilizar algumas das variáveis e grupos adimensionais definidos anteriormente e também redefinir alguns, com o intuito de facilitar a compreensão e/ou a resolução do sistema de equações diferenciais.

Definindo as variáveis adimensionais:

$$\begin{aligned}
 \tau &= \frac{t \cdot \nu R_z}{R_z}, & \eta &= \frac{r}{R_z}, \\
 C_A^* &= \frac{C_A}{C_{A,0}}, & C_B^* &= \frac{C_B}{C_{A,0}}, & (4.86) \\
 \Gamma_A^* &= \frac{\Gamma_{G,A} \cdot \rho_L}{\Gamma_{ref} \cdot \rho_L}, & \Gamma_B^* &= \frac{\Gamma_{G,B} \cdot \rho_L}{\Gamma_{ref} \cdot \rho_L}, \\
 Da &= \frac{R_z \cdot \Gamma_{ref} \cdot \rho_L}{\nu R_z \cdot C_{A,0}}, & \theta &= \frac{T}{T_{max}}, \\
 Pe_{M,r} &= \frac{\nu R_z \cdot R_z}{D_{ef,r}}, & Pe_{H,r} &= \frac{\nu R_z \cdot R_z \cdot \rho_o \cdot C_{po}}{k_{ef,r}}, \\
 \beta_A &= \frac{(-\Delta H_A) \cdot C_{A,0}}{\rho_o \cdot C_{po} \cdot T_{max}}, & \beta_B &= \frac{(-\Delta H_B) \cdot C_{B,0}}{\rho_o \cdot C_{po} \cdot T_{max}},
 \end{aligned}$$

Substituindo as variáveis adimensionais nas equações (4.73) a (4.75), obtemos:

$$\varepsilon_i \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \pm \frac{1}{P_{EM,r}} \cdot \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial r^2} \pm \frac{1}{r} \cdot \left(\frac{1}{P_{EM,r}} - 1 \right) \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial r} - Da \cdot \Gamma_A^* \quad (4.87)$$

$$\varepsilon_i \cdot \frac{\partial C_B^*}{\partial \tau} = \pm \frac{1}{P_{EM,r}} \cdot \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial r^2} \pm \frac{1}{r} \cdot \left(\frac{1}{P_{EM,r}} - 1 \right) \cdot \frac{\partial C_B^*}{\partial r} - Da \cdot \Gamma_B^* \quad (4.88)$$

$$\varepsilon_i \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \pm \frac{1}{P_{EH,r}} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \pm \frac{1}{r} \cdot \left(\frac{1}{P_{EH,r}} - 1 \right) \frac{\partial \theta}{\partial r} + Da \cdot \left(\beta_A \cdot \Gamma_A^* + \beta_B \cdot \Gamma_B^* \right) \quad (4.89)$$

Condições de Contorno e Iniciais Adimensionais

Para fluxo centrífugo:

$$CC-1: \text{ em } r = r_1 = \frac{R_1}{R_2} \quad \Rightarrow \quad 1 = C_A^* - \frac{r_1}{P_{EM,r}} \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial r} \quad (4.90)$$

$$\Rightarrow \quad 0 = C_B^* - \frac{r_1}{P_{EM,r}} \cdot \frac{\partial C_B^*}{\partial r} \quad (4.91)$$

$$\Rightarrow \quad 1 = \theta - \frac{r_1}{P_{EM,r}} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \quad (4.92)$$

$$CC-2: \text{ em } r = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial C_A^*}{\partial r} = \frac{\partial C_B^*}{\partial r} = \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad (4.93)$$

$$\begin{aligned} \tau = 0, r = r_1 &\Rightarrow C_A^*(0, r_1) = f(\xi) \\ &\Rightarrow C_B^*(0, r_1) = 0 \end{aligned} \quad (4.94)$$

$$\Rightarrow \theta(0, r_1) = g(\xi)$$

onde $\xi = z/Z_2$

Para fluxo centrípeto:

$$\text{CC-1: em } r = r_1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial C_A^*}{\partial r} = \frac{\partial C_B^*}{\partial r} = \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad (4.95)$$

$$\text{CC-2: em } r = 1 \quad \Rightarrow \quad 1 = C_A^* + \frac{1}{\text{Pe}_{M,r}} \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial r} \quad (4.96)$$

$$\Rightarrow \quad 0 = C_B^* + \frac{1}{\text{Pe}_{M,r}} \cdot \frac{\partial C_B^*}{\partial r} \quad (4.97)$$

$$\Rightarrow \quad 1 = \theta + \frac{1}{\text{Pe}_{M,r}} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \quad (4.98)$$

$$\tau = 0, r = 1 \quad \Rightarrow \quad C_A^*(0,1) = f(\zeta)$$

$$\Rightarrow \quad C_B^*(0,1) = 0 \quad (4.99)$$

$$\rightarrow \quad \theta(0,1) = g(\zeta)$$

b) Aproximação Polinomial (RFG)

Para resolver o sistema de equações diferenciais (4.87) a (4.89) vamos utilizar o método da colocação ortogonal:

Trata-se de um problema em que o domínio da variável dependente é $[r_1, 1]$, portanto para poder aplicar o método da colocação ortogonal temos que redefinir a variável dependente de modo que ela esteja compreendida no domínio $[0, 1]$.

$$\text{Fazendo} \quad u = \frac{r - r_1}{h} \quad , \quad \text{onde} \quad h = 1 - r_1$$

$$\text{então} \quad \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{h} \quad , \quad r = u \cdot h + r_1 \quad (4.100)$$

$$\text{logo} \quad \frac{\partial x}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial x}{\partial u} \quad (4.101)$$

$$\text{e} \quad \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right) = \frac{1}{h^2} \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial u^2} \quad (4.102)$$

Substituindo (4.100-102) em (4.87-89), obtemos:

$$\varepsilon_t \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \pm \frac{1}{\text{Pe}_{M,r}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial u^2} \pm \frac{1}{h \cdot (u \cdot h + r_1)} \cdot \left(\frac{1}{\text{Pe}_{M,r}} - 1 \right) \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial u} - \text{Da} \cdot \Gamma_A^* \quad (4.103)$$

$$\varepsilon_i \frac{\partial C_B^*}{\partial \tau} = \pm \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial u^2} \pm \frac{1}{h \cdot (u \cdot h + r_1)} \cdot \left(\frac{1}{Pe_{M,r}} - 1 \right) \cdot \frac{\partial C_B^*}{\partial u} - Da \cdot \Gamma_B^* \quad (4.104)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = & \pm \frac{1}{Pe_{H,r}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2} \pm \frac{1}{h \cdot (u \cdot h + r_1)} \cdot \left(\frac{1}{Pe_{H,r}} - 1 \right) \frac{\partial \theta}{\partial u} + \\ & + Da \cdot \left(\beta_A \cdot \Gamma_A^* + \beta_B \cdot \Gamma_B^* \right) \end{aligned} \quad (4.105)$$

Substituindo (4.100-102) em (4.90-98), obtemos:

Para fluxo centrífugo:

$$CC-1: \text{ em } u = 0 \quad \rightarrow \quad 1 = C_A^* - \frac{r_1^*}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial u} \quad (4.106)$$

$$\rightarrow \quad 0 = C_B^* - \frac{r_1^*}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial C_B^*}{\partial u} \quad (4.107)$$

$$\rightarrow \quad 1 = \theta - \frac{r_1^*}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial u} \quad (4.108)$$

$$CC-2: \text{ em } u = 1 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial C_A^*}{\partial u} = \frac{\partial C_B^*}{\partial u} = \frac{\partial \theta}{\partial u} = 0 \quad (4.109)$$

Para fluxo centrípeto:

$$\text{CC-1: em } u = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial C_A^*}{\partial u} = \frac{\partial C_B^*}{\partial u} = \frac{\partial \theta}{\partial u} = 0 \quad (4.110)$$

$$\text{CC-2: em } u = 1 \quad \Rightarrow \quad 1 = C_A^* + \frac{1}{P_{em,r}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial C_A^*}{\partial u} \quad (4.111)$$

$$\Rightarrow \quad 0 = C_B^* + \frac{1}{P_{em,r}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial C_B^*}{\partial u} \quad (4.112)$$

$$\Rightarrow \quad 1 = \theta + \frac{1}{P_{em,r}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial u} \quad (4.113)$$

Vamos discretizar o sistema de equações diferenciais (4.103-105) e as suas condições de contorno (4.106-113).

Discretização do Sistema de Equações Diferenciais

Escolhendo N pontos internos de colocação entre $u = 0$ e $u = 1$:

para $i = 2 \dots, N + 1$

$$\varepsilon_i \cdot \frac{dC_A^*}{d\tau} = \pm \frac{1}{P_{em,r}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot \sum_{j=1}^{N+2} B_{ij} \cdot C_{A,j}^* \pm \frac{1}{h \cdot (u \cdot h + r_1)} \cdot \left(\frac{1}{P_{em,r}} - 1 \right) \cdot \sum_{j=1}^{N+2} A_{ij} \cdot C_{A,j}^*$$

$$- Da \cdot \Gamma_{A,i}^*$$

(4.114)

$$\varepsilon_i \cdot \frac{dC_B^*}{d\tau} = \pm \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot \sum_{j=1}^{N+2} B_{ij} \cdot C_{B,j}^* \pm \frac{1}{\lambda \cdot (u \cdot \lambda + r_1)} \cdot \left(\frac{1}{Pe_{M,r}} - 1 \right) \cdot \sum_{j=1}^{N+2} A_{ij} \cdot C_{B,j}^* - Da \cdot \Gamma_{B,i}^* \quad (4.115)$$

$$\varepsilon_i \cdot \frac{d\theta}{d\tau} = \pm \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot \sum_{j=1}^{N+2} B_{ij} \cdot \theta_j \pm \frac{1}{\lambda \cdot (u \cdot \lambda + r_1)} \cdot \left(\frac{1}{Pe_{M,r}} - 1 \right) \cdot \sum_{j=1}^{N+2} A_{ij} \cdot \theta_j + Da \cdot \left(\beta_{A,i} \cdot \Gamma_{A,i}^* + \beta_{B,i} \cdot \Gamma_{B,i}^* \right) \quad (4.116)$$

As taxas das reações $\Gamma_{A,i}^*$, $\Gamma_{B,i}^*$ e os grupos adimensionais $\beta_{A,i}$ e $\beta_{B,i}$ são avaliados em cada ponto de colocação i .

Discretização das condições de contornos

Para fluxo centrífugo:

$$CC-1: \text{ em } u = 0 \Rightarrow i = 1 \Rightarrow 1 = C_{A,1}^* - \frac{r_1^*}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \sum_{j=1}^{N+2} A_{1,j} \cdot C_{A,j}^* \quad (4.117)$$

$$\Rightarrow 0 = C_{B,1}^* - \frac{r_1^*}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \sum_{j=1}^{N+2} A_{1,j} \cdot C_{B,j}^* \quad (4.118)$$

$$\Rightarrow 1 = \theta_{,1} - \frac{r_1^*}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{\bar{h}} \cdot \sum_{j=1}^{N+Z} A_{1,j} \cdot \theta_j \quad (4.119)$$

CC-2: em $u = 1 \Rightarrow i = N + z$

$$\sum_{j=1}^{N+Z} A_{N+2,j} \cdot C_{A,j}^* = \sum_{j=1}^{N+Z} A_{N+2,j} \cdot C_{B,j}^* = \sum_{j=1}^{N+Z} A_{N+2,j} \cdot \theta_j = 0 \quad (4.120)$$

Para fluxo centrípeto:

CC-1: em $u = 0 \Rightarrow i = 1$

$$\sum_{j=1}^{N+Z} A_{1,j} \cdot C_{A,j}^* = \sum_{j=1}^{N+Z} A_{1,j} \cdot C_{B,j}^* = \sum_{j=1}^{N+Z} A_{1,j} \cdot \theta_j = 0 \quad (4.121)$$

CC-2: em $u = 1 \Rightarrow i = N + z$

$$1 = C_{A,n+z}^* + \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{\bar{h}} \cdot \sum_{j=1}^{N+Z} A_{n+2,j} \cdot C_{A,j}^* \quad (4.122)$$

$$0 = C_{B,n+z}^* + \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{\bar{h}} \cdot \sum_{j=1}^{N+Z} A_{n+2,j} \cdot C_{B,j}^* \quad (4.123)$$

$$1 = \theta_{n+z} + \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{\bar{h}} \cdot \sum_{j=1}^{N+Z} A_{n+2,j} \cdot \theta_j \quad (4.124)$$

As equações (4.114-123) formam um sistema de equações diferenciais ordinárias que pode ser integrado pelo método de Runge-Kutta-Semi Implícito. Por outro lado, estas equações podem ser aplicadas ao regime permanente se fizermos:

$$\varepsilon_t \cdot \frac{dC_A^*}{d\tau} = \varepsilon_t \cdot \frac{dC_B^*}{d\tau} = \varepsilon_t \cdot \frac{d\theta}{d\tau} = 0 ; \quad (4.125)$$

obtemos, então um sistema de equações algébricas não-lineares que pode ser resolvido pelo método de Newton.

A equação (4.114) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_t \cdot \frac{dC_A^*}{d\tau} = \sum_{j=1}^{N+2} \left[\pm \frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot B_{ij} \pm \frac{1}{h \cdot (u \cdot h + \nu_1)} \cdot \left(\frac{1}{Pe_{M,r}} - 1 \right) \cdot A_{ij} \right] \cdot C_{A,j}^* - Da \cdot \Gamma_{A,i}^* \quad (4.126)$$

$$\text{Fazendo } C_{ij} = \pm \left[\frac{1}{Pe_{M,r}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot B_{ij} + \frac{1}{h \cdot (u \cdot h + \nu_1)} \cdot \left(\frac{1}{Pe_{M,r}} - 1 \right) \cdot A_{ij} \right]$$

$$\text{e } f_{A,i} = Da \cdot \Gamma_{A,i}^*$$

obtemos:

$$\varepsilon_t \cdot \frac{dC_A^*}{d\tau} = \sum_{j=1}^{N+2} C_{ij} \cdot C_{A,j}^* - f_{A,i} = F_{A,i} \quad (4.127)$$

analogamente a equação (4.115):

$$\varepsilon_t \cdot \frac{dC_B^*}{d\tau} = \sum_{j=1}^{N+2} C_{ij} \cdot C_{B,j}^* - f_{B,i} = F_{B,i} \quad (4.128)$$

e (4.116)

$$\varepsilon_t \cdot \frac{d\theta}{d\tau} = \sum_{j=1}^{N+2} C_{ij} \cdot \theta_j + f_{\theta,i} = F_{T,i} \quad (4.129)$$

onde
$$f_{\theta,i} = Da \cdot \left(\beta_{A,i} \cdot \Gamma_{A,i}^* + \beta_{B,i} \cdot \Gamma_{B,i}^* \right)$$

Resolução do SEDO pelo Método de Runge-Kutta-Semi Implícito

No regime transiente vamos resolver as equações (4.127-129) utilizando o método de integração Runge-Kutta-Semi Implícito (veja Capítulo 3).

Resolução do SEANL pelo Método de Newton

No regime estacionário as equações são:

$$F_{A,i} = \sum_{j=1}^{N+2} C_{ij}.C_{A,j}^* - f_{A,i} = 0 \quad (4.130)$$

$$F_{B,i} = \sum_{j=1}^{N+2} C_{ij}.C_{B,j}^* - f_{B,i} = 0 \quad (4.131)$$

$$F_{T,i} = \sum_{j=1}^{N+2} C_{ij}.\theta_j + f_{\theta,i} = 0 \quad (4.132)$$

onde $i = 2, \dots, N+1$,

Em notação matricial

$$\underline{F}_A = \underline{C}.\underline{C}_A^* - \underline{f}_A = \underline{0} \quad (4.133)$$

$$\underline{F}_B = \underline{C}.\underline{C}_B^* - \underline{f}_B = \underline{0} \quad (4.134)$$

$$\underline{F}_\theta = \underline{C}.\underline{\theta} - \underline{f}_\theta = \underline{0} \quad (4.135)$$

A matriz \underline{C} só contém elementos constantes. A não linearidade do problema está localizado nos vetores \underline{f} .

Para resolver o SEANL (4.133-135) mais suas condições de contorno (4.117-123) vamos utilizar o método de Newton. Dada uma estimativa inicial para \underline{C}_A^* , \underline{C}_B^* e θ , podemos calcular o próximo valor de \underline{C}_A^* por:

$$[\underline{J}_A^k][\underline{C}_A^{*k+1} - \underline{C}_A^{*k}] = - \underline{F}_A^k \quad (4.136)$$

onde \underline{J}_A é o Jacobiano de \underline{F}_A dado por:

$$J_{A,ij} = (\partial F_{A,i} / \partial C_{A,j}^*) \quad (4.137)$$

Os elementos do Jacobiano são calculados por:

$$\frac{\partial F_{A,i}}{\partial C_{A,j}} = \begin{cases} C_{ij} & \text{para } j \neq i \\ C_{ii} + \frac{\partial f_{A,i}}{\partial C_{A,i}} & \text{para } j = i \end{cases} \quad (4.138)$$

$$\text{ou } \underline{J}_A = \underline{C} + \underline{f}_A^{(1)} \quad (4.139)$$

Onde $\underline{f}_A^{(1)}$ é a diagonal do Jacobiano. Exceto a diagonal, todos os outros termos do Jacobiano não se modificam de uma iteração para outra. Os termos dessa diagonal são dados por:

$$f_{A,ii}^{(1)} = \frac{\partial f_{A,i}}{\partial C_{A,i}} = Da \cdot \frac{\partial \Gamma_{A,i}^*}{\partial C_{A,i}} \quad (4.140)$$

A comparação de sucessivos valores de $C_{A,i}^*$, $i = 1, N+2$ nos indica quando atingimos o critério de convergência.

Procedimento análogo é realizado para C_B^* e θ .

c) Parâmetros para o Método da Colocação Ortogonal

Na Tabela 4.09 vemos que a depender da situação o tipo (α e β) e grau do polinômio (n_z) variam. Os valores adequados desses parâmetros, determinados pela relação mais satisfatória entre precisão e esforço computacional, foram encontrados seguindo um procedimento do tipo tentativa-e-erro.

Pelas Tabelas 4.09 e 4.10 observa-se que o número de iterações necessárias para atingir o critério de convergência (1×10^{-4}) foi pequeno (máximo de 21 iterações), visto que a estimativa inicial foi a mesma em todas as corridas (perfil de concentração e temperatura da corrida PNI2D05.E-S).

Nota-se que a depender das condições operacionais (temperatura e pressão na alimentação) e do sentido do escoamento (centrípeto ou centrífugo) os valores de α e β se modificam, isto é, os pontos de colocação ou pontos nodais se deslocam. A modificação dos valores de α e β foi necessária pois os mesmos, se mal escolhidos, nos levam a resultados incoerentes (conversões negativas e/ou maiores que a unidade).

Comparando as Tabelas 4.09 com 4.10, corridas com fluxo centrípeto, nota-se que foi necessário o aumento do grau do polinômio aproximador quando o reator é submetido ao escoamento pistonado, pois neste os gradientes são mais íngremes (veja discussão na Capítulo 3, seção 3.2).

Observou-se, em algumas corridas, nas regiões próximas à entrada do reator, graus de avanços das reações negativos (corridas PNI2D03.E-S e PNI2D10.E-S), o que é incoerente, porém este comportamento é devido a instabilidades numéricas (nessas regiões as conversões são muito baixas da mesma ordem de grandeza dos erros de arredondamento). Isto pode ser eliminado pela escolha criteriosa dos valores de α e β ; tal procedimento foi empregado nas corridas para reator de fluxo centrífugo. Também podemos encontrar alguns resultados incoerentes quando da aplicação do método de interpolação de Lagrange nas regiões próximas à entrada do reator (por exemplo: corridas PNI2P01.E-S e PNI2P04.E-S).

Tabela 4.09 : Grau e Tipo do Polinômio de Jacobi
(escoamento com dispersão)

Corrida	$P_{em} = P_{en}$	Conv. Saída %	Temp. Saída °C	grau polin. nz	α	β	Núm. de Itera.
PNII2D01	800	8,39	447,3	10	1,0	1,0	9
FNII2D01	800	8,35	447,3	10	0,0	0,0	15
PNII2D02	800	9,61	455,5	10	1,0	1,0	9
FNII2D02	800	9,54	455,6	10	0,5	0,5	12
PNII2D03	800	10,91	463,5	10	1,0	1,0	9
FNII2D03	800	10,81	463,7	10	0,5	0,5	12
PNII2D04	800	12,25	471,5	10	1,0	1,0	9
FNII2D04	800	12,14	471,7	10	0,5	0,5	11
PNII2D05	800	13,64	479,4	10	1,0	1,0	8
FNII2D05	800	13,51	479,6	10	0,5	0,5	10
PNII2D06	800	5,75	451,4	10	1,0	1,0	10
FNII2D06	800	5,74	451,4	10	0,0	0,0	16
PNII2D07	800	6,81	459,8	10	1,0	1,0	10
FNII2D07	800	6,80	459,8	10	0,0	0,0	16
PNII2D08	800	7,98	468,1	10	1,0	1,0	9
FNII2D08	800	7,96	468,1	10	0,0	0,0	16
PNII2D09	800	9,24	476,2	10	1,0	1,0	9
FNII2D09	800	9,18	476,3	10	0,5	0,5	13
PNII2D10	800	10,58	484,2	10	1,0	1,0	9
FNII2D10	800	10,50	484,3	10	0,5	0,5	12

Tabela 4.10 : Grau e Tipo do Polilínômio de Jacobi
(escoamento pistonado)

Corrida	$P_{em} = P_{en}$	Conv. Saída %	Temp. Saída °C	grau polin. nz	α	β	Núm. de Itera.
PNII2P01	∞	9,05	445,6	12	0,5	1,5	19
FNII2P01	∞	8,37	447,3	10	0,5	0,5	13
PNII2P02	∞	10,42	453,4	12	0,5	1,5	18
FNII2P02	∞	9,59	455,5	10	0,5	0,5	12
PNII2P03	∞	11,54	461,9	12	0,5	1,5	17
FNII2P03	∞	10,86	463,6	10	0,5	0,5	11
PNII2P04	∞	12,71	470,4	12	0,5	1,5	13
FNII2P04	∞	12,19	471,6	10	0,5	0,5	10
PNII2P05	∞	13,85	478,9	12	0,5	1,5	14
FNII2P05	∞	13,57	479,6	10	0,5	0,5	10
PNII2P06	∞	6,11	447,8	12	0,5	1,5	21
FNII2P06	∞	5,76	451,4	10	0,5	0,5	15
PNII2P07	∞	7,29	456,5	12	0,5	1,5	20
FNII2P07	∞	6,82	459,8	10	0,5	0,5	15
PNII2P08	∞	8,52	465,0	12	0,5	1,5	20
FNII2P08	∞	7,98	468,1	10	0,5	0,5	14
PNII2P09	∞	9,79	473,5	12	0,5	1,5	19
FNII2P09	∞	9,23	476,2	10	0,5	0,5	13
PNII2P10	∞	11,10	482,0	12	0,5	1,5	18
FNII2P10	∞	10,56	484,2	10	0,5	0,5	12

4.5.4. ANÁLISE DA ROBUSTEZ DOS MÉTODOS NUMÉRICOS

Embora maior atenção seja dedicada à simulação em estado estacionário, desenvolvemos um algoritmo para solução dos modelos em regime transiente. Neste trabalho nos limitaremos a comparar os estados estacionários obtidos pelas simulações em regime transiente e estacionário.

As simulações para o reator adiabático e fluxo centrífugo em regime transiente (FNII1D01.S-T a FNII1D06.S-T) alcançaram os mesmos estados estacionários quando comparada com as equivalentes para o estado estacionário (FNII1D01.S-E a FNII1D06.S-E).

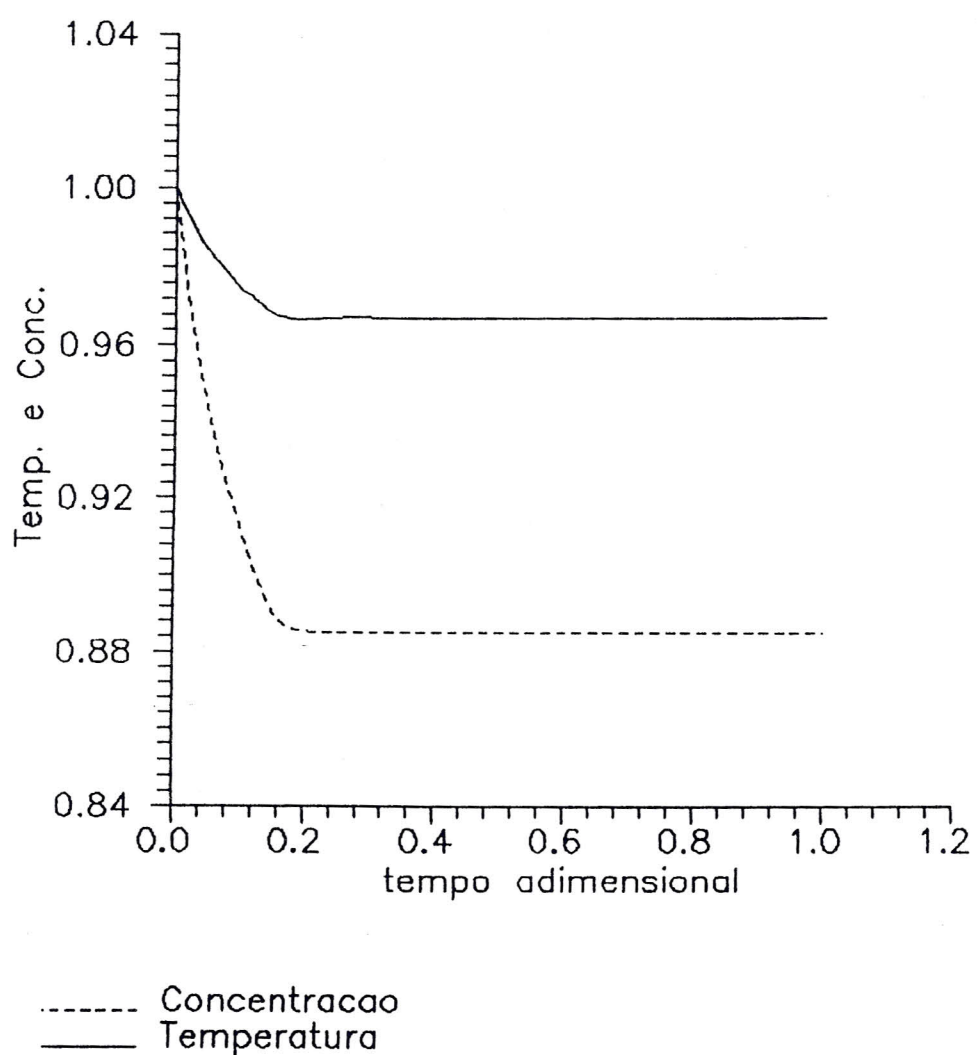
Na Figura 4.03, temperatura e concentração adimensionais versus tempo adimensional, podemos verificar que os estados estacionários foram atingidos. Para o estado inicial foi considerado um perfil de concentração e temperatura adimensionais iguais à unidade ao longo do eixo radial.

Na Tabela 4.11 verificamos que as simulações concordam, com desvio máximo de 0,2 % entre os estados estacionários, indicando que os procedimentos empregados estão corretos, visto que por métodos numéricos diferentes alcançamos iguais resultados.

Tabela 4.11: Estados estacionários obtidos por simulações em regime transiente e estacionário

Corrida	Regime	$P_{em} = P_{eH}$	Temp. ent. °C	Pres. ent. atm	Conv. saída %	Temp. saída °C
FNII1D01	Transiente	800	460,0	1,0	8,58	441,0
FNII1D01	Estacionário	800	460,0	1,0	8,58	441,1
FNII1D02	Transiente	800	470,0	1,0	9,96	448,1
FNII1D02	Estacionário	800	470,0	1,0	9,97	448,1
FNII1D03	Transiente	800	480,0	1,0	11,47	454,9
FNII1D03	Estacionário	800	480,0	1,0	11,47	454,9
FNII1D04	Transiente	800	490,0	1,0	13,04	461,5
FNII1D04	Estacionário	800	490,0	1,0	13,08	461,6
FNII1D05	Transiente	800	500,0	1,0	14,79	467,9
FNII1D05	Estacionário	800	500,0	1,0	14,80	468,0
FNII1D06	Transiente	800	460,0	2,4	5,59	447,7
FNII1D06	Estacionário	800	460,0	2,4	5,58	447,4

Figura 4.03: Temperatura e Concentração na Saída X tempo
480 C, 1.0 atm, Fluxo Centrifugo



4.5.5. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TIPO DO ESCOAMENTO :
ESCOAMENTO COM DISPERSÃO E PISTÃO

Hlaváček [1971] e Balakotaiah [1981] estudaram os efeitos da dispersão em reatores de fluxo radial, para sistemas reacionais simples: reações de ordem zero ou de primeira ordem no trabalho de Hlaváček, e reações isotérmicas no trabalho de Balakotaiah; além disso ambos os autores não estudaram reações em série.

Nesta seção iremos estudar a influência do tipo de escoamento em um sistema reacional complexo.

Para sistemas de reações múltiplas um importante parâmetro a ser estudado é a seletividade. Neste trabalho definimos seletividade como sendo:

$$\text{seletividade} = \frac{\text{nº de moles de n-deceno formado}}{\text{nº de moles de n-deceno} + \text{decadieno}} \quad (4.140)$$

Reação de Desidrogenação de Decano

Para as reações:



verificamos que, conforme esperado, o fenômeno da dispersão

contribui para a diminuição da conversão (Figura 4.04) e da seletividade (Figura 4.05), e aumento da temperatura (Figura 4.06), na verdade este último efeito é uma consequência da diminuição da conversão.

Porém constatamos, também, que sob as condições nas quais os reatores industriais normalmente operam ($Pe_M = Pe_H = 800$), a influência da dispersão pode ser, numa primeira abordagem, negligenciada: diferença de no máximo 0,81% entre as conversões na saída do reator para fluxo com dispersão e pistonado; com relação a seletividade final, a influência da dispersão em reatores industriais é menor que em relação a conversão (diferença máxima de 0,023).

Uma consequência interessante pode ser verificada na Figura 4.05: para as regiões próximas à entrada do reator, entre as posições radiais 1,0 e 0,8, e para fluxo pistão, a seletividade obtida foi praticamente igual a unidade. Isto nos leva a concluir que, em um sistema onde a seletividade seja crítica, podemos melhorá-la significativamente através da diminuição da dispersão.

Na Tabela 4.12 estão resumidos os resultados das corridas dos programas PNI2D-E.FOR e PNI2P-E.FOR .

Figura 4.04: Conversão X Posicao Radial

Escoamento com Dispersao e Escoamento Pistao
 Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, Centripeto
 Corridas PNI2D08 e PNI2P008

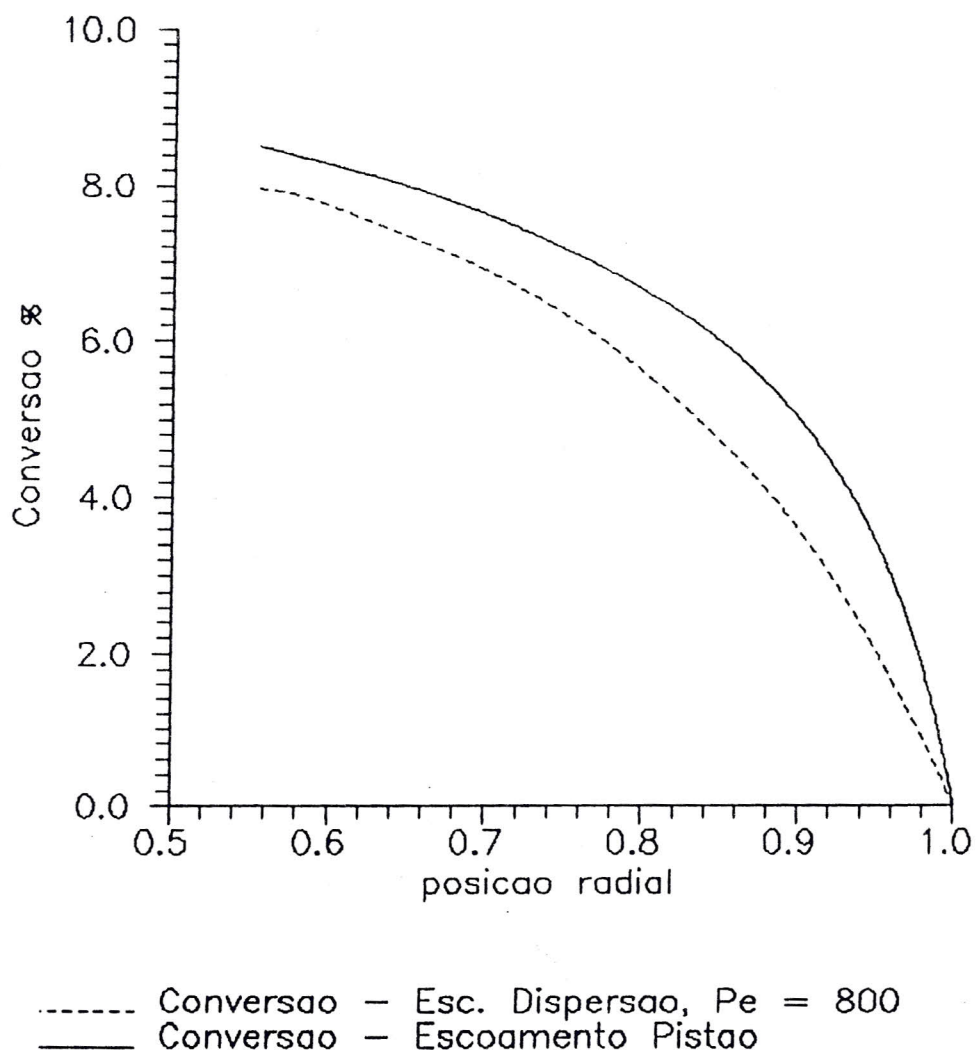
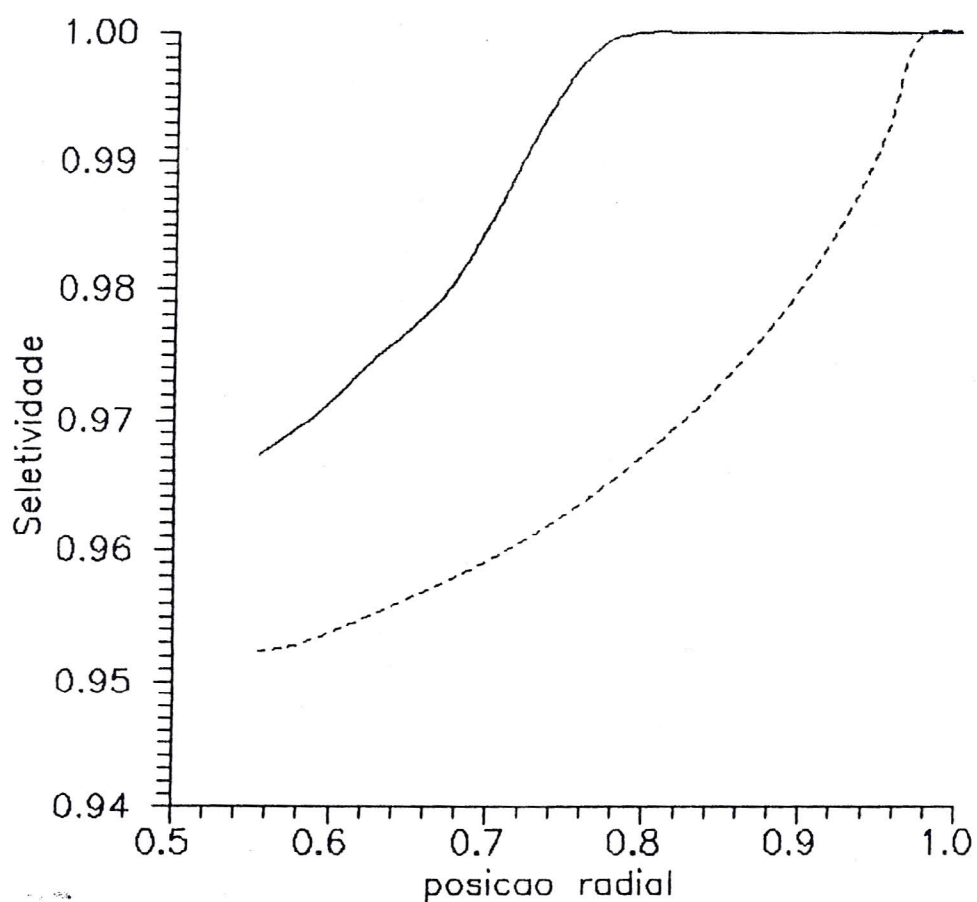


Figura 4.05: Seletividade X Posicao Radial

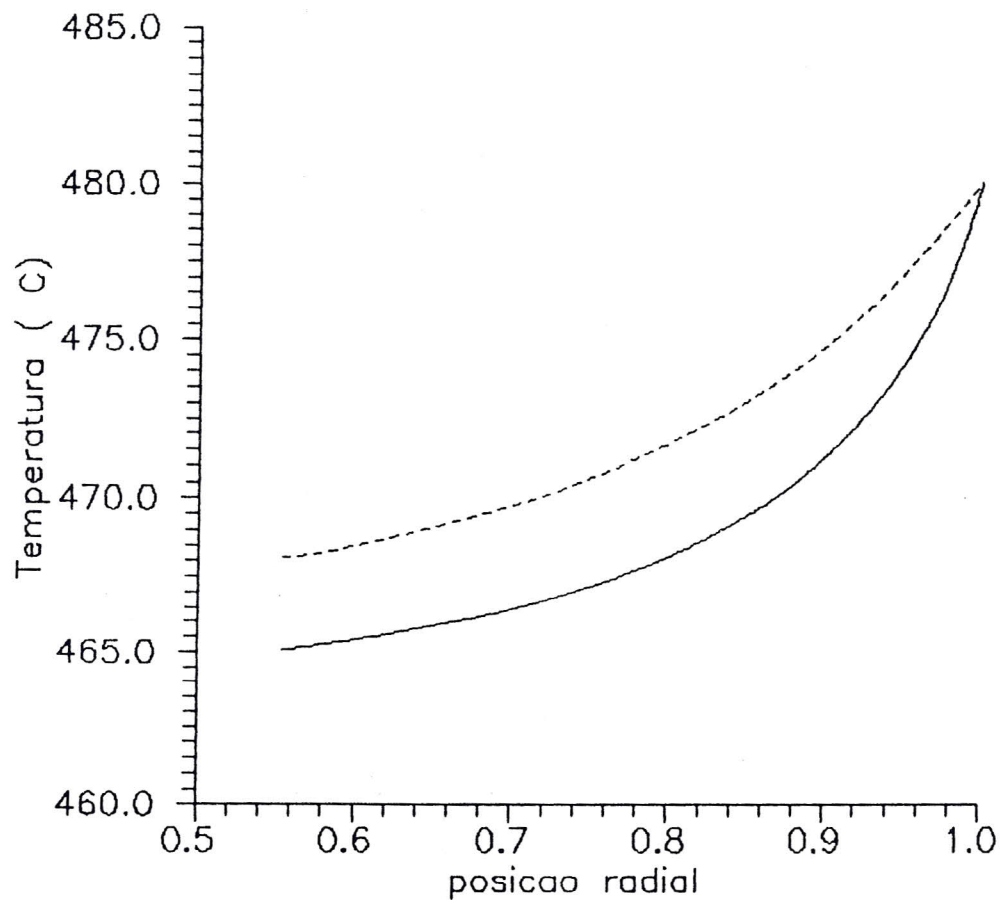
Escoamento com Dispersao e Escoamento Pistao
Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, Centripeto
Corridas PNI2D08 e PNI2P08



----- Seletividade - Esc. Dispersao, Pe = 800
———— Seletividade - Escoamento Pistao

Figura 4.06: Temperatura X Posicao Radial

Escoamento com Dispersao e Escoamento Pistao
 Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, Centripeto
 Corridas PNI2D08 e PNI2P08



----- Temperatura - Esc. Dispersao, Pe = 800
 _____ Temperatura - Escoamento Pistao

Tabela 4.12 : Escoamento com Dispersão X Escoamento Pistonado

Corrida	$P_{em} = P_{eh}$	Temp. ent. °C	Pres. ent. atm	Conv. Saída %	Sele. Saída	Temp. Saída °C	Dif. Conv. sele.
PNII2D01	800	460,0	1,0	8,39	0,950	447,3	0,660
PNII2P01	∞	460,0	1,0	9,05	0,958	445,6	0,008
PNII2D02	800	470,0	1,0	9,61	0,943	455,5	0,810
PNII2P02	∞	470,0	1,0	10,42	0,951	453,4	0,008
PNII2D03	800	480,0	1,0	10,91	0,935	463,5	0,630
PNII2P03	∞	480,0	1,0	11,54	0,941	461,9	0,006
PNII2D04	800	490,0	1,0	12,25	0,927	471,5	0,460
PNII2P04	∞	490,0	1,0	12,71	0,930	470,4	0,003
PNII2D05	800	500,0	1,0	13,64	0,918	479,4	0,210
PNII2P05	∞	500,0	1,0	13,85	0,920	478,9	0,002
PNII2D06	800	460,0	2,4	5,75	0,965	451,4	0,360
PNII2P06	∞	460,0	2,4	6,11	0,988	447,8	0,023
PNII2D07	800	470,0	2,4	6,81	0,959	459,8	0,480
PNII2P07	∞	470,0	2,4	7,29	0,977	456,5	0,018
PNII2D08	800	480,0	2,4	7,98	0,952	468,1	0,540
PNII2P08	∞	480,0	2,4	8,52	0,967	465,0	0,015
PNII2D09	800	490,0	2,4	9,24	0,945	476,2	0,550
PNII2P09	∞	490,0	2,4	9,79	0,957	473,5	0,003
PNII2D10	800	500,0	2,4	10,58	0,937	484,2	0,520
PNII2P10	∞	500,0	2,4	11,10	0,946	482,0	0,009

Legenda: - Conv. Saída: conversão na saída do reator
 - Sele. Saída: seletividade na saída do reator
 - dif. : diferença entre conversões na saída e seletividades na saída do reator

4.5.6. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO SENTIDO DO FLUXO :
ESCOAMENTO CENTRÍFUGO E ESCOAMENTO CENTRÍPETO

Vários autores (Raskin [1968], Hlaváček [1971], Calo [1978], Chang [1978], Balakotaiah [1981]) estudaram a influência do sentido do fluxo em reatores de fluxo radial e concluíram que, em geral, o RPT é mais eficiente que o RFG. Porém os sistemas reacionais abordados foram simples. Esses autores indicam em seus trabalhos que extrapolações das conclusões para sistemas com reações sucessivas e/ou paralelas não podem ser realizadas.

Nesta seção iremos estudar a influência do sentido do escoamento em um sistema reacional de interesse industrial.

Reação de Desidrogenação de Decano

Para as reações:



verificamos que para fluxo pistão há uma vantagem do RPT sobre o RFG: a conversão e seletividade são maiores para o RPT, veja Figuras 4.07 e 4.08, respectivamente; esta observação é mais evidente nas Figuras 4.09 e 4.10: conversão e seletividade versus posição radial relativa (0 % para entrada, 100 % para saída do reator).

Para fluxo com dispersão, mesmo que pequena ($Pe = 800$), a vantagem do RPT sobre o RFG praticamente desaparece (Figuras 4.11 a 4.14).

As mesmas conclusões citadas acima podem ser constatadas nas Tabelas 4.13 (escoamento pistão) e 4.14 (escoamento com dispersão).

A conversão maior para o RPT é devido ao fato de que no reator de fluxo centrípeto a zona de menor velocidade ($r = R_2$) é também a de maior concentração de reagentes, favorecendo o aumento da conversão.

O RPT apresentou uma melhor seletividade (escoamento pistonado), pois, como a alimentação não continha n-deceno, a reação de desidrogenação do deceno só ocorre em seções mais profundas do leito catalítico, quando as velocidades espaciais são maiores, desfavorecendo a formação de decadieno (produto indesejável). Comportamento contrário ocorre no reator RFG.

O perfil de temperatura encontrado é fisicamente coerente: maiores conversões, maiores quedas de temperatura. Veja nas Tabelas 4.13 e 4.14 que as maiores conversões (escoamento centrípeto) corresponderam as menores temperaturas na saída do reator.

Figura 4.07: Conversão X Posicao Radial

Fluxo Centrifugo e Fluxo Centripeto
Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, Pistao
Corridas FNI12P08 e PNI12P08

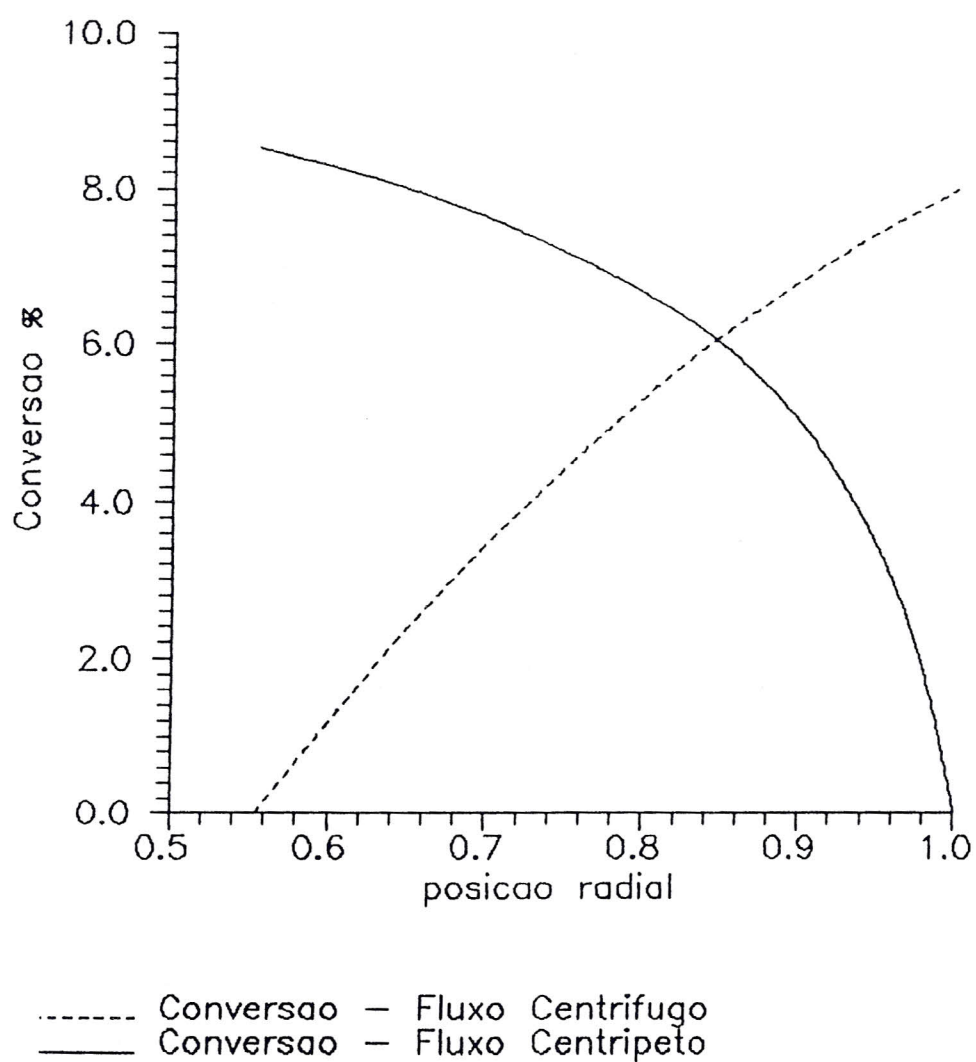


Figura 4.08: Seletividade X Posicao Radial

Fluxo Centrifugo e Fluxo Centripeto
 Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, Pistao
 Corridas FNII2P08 e PNII2P08

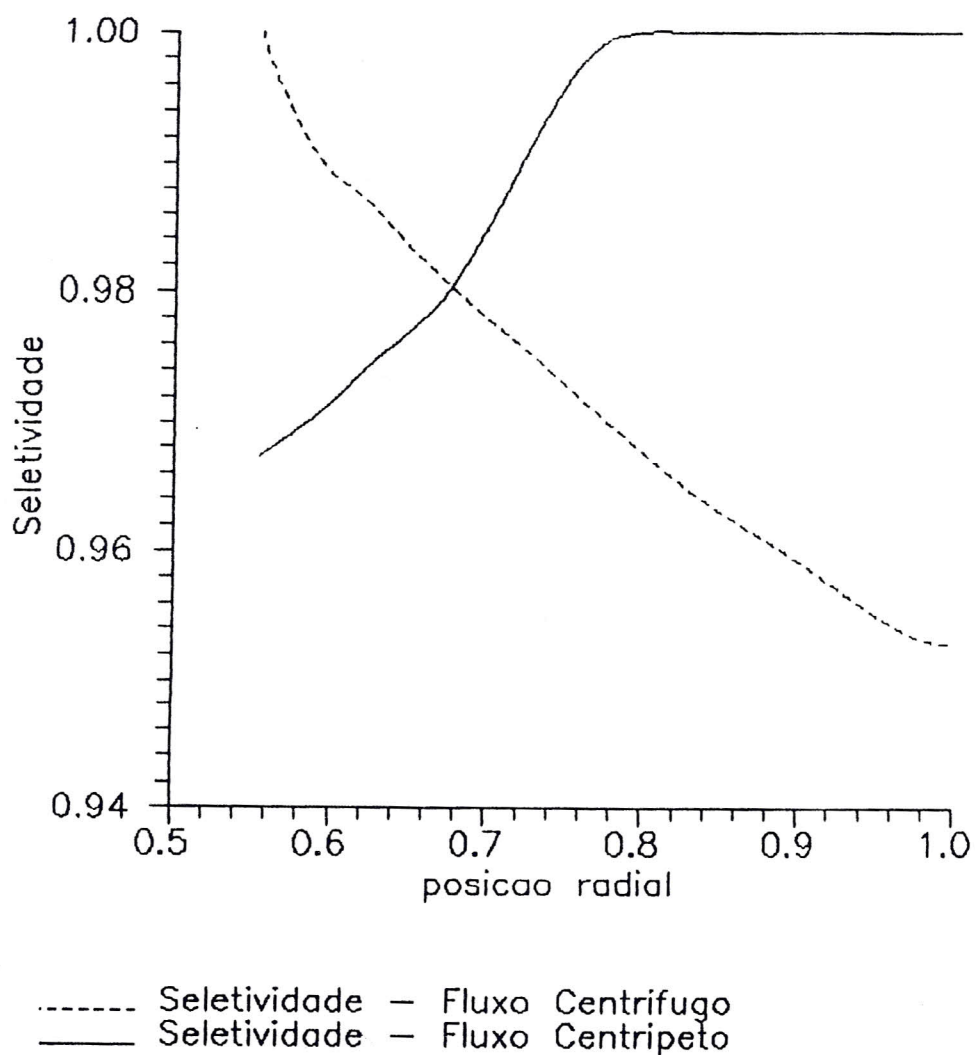
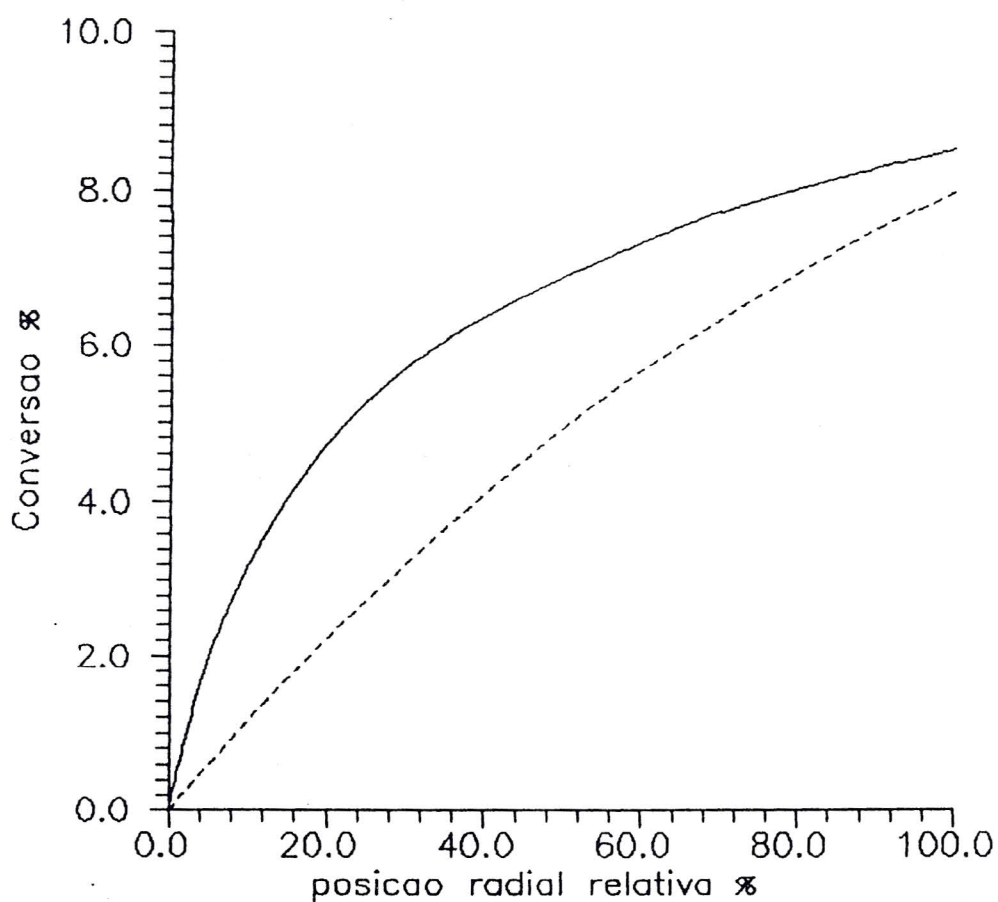


Figura 4.09: Conversao X Posicao Radial Relativa

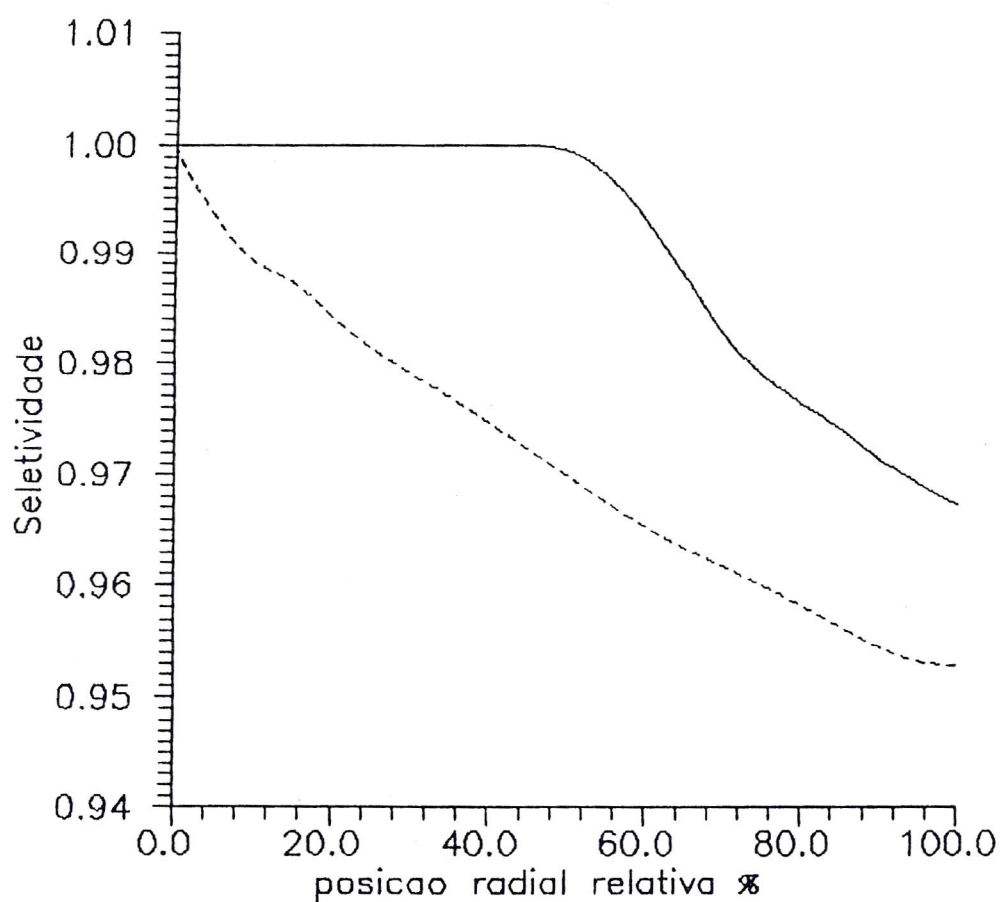
Fluxo Centrifugo e Fluxo Centripeto
 Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, Pistao
 Corridas FNII2P08 e PNII2P08



----- Conversao - Fluxo Centrifugo
 _____ Conversao - Fluxo Centripeto

Figura 4.10: Seletividade X Posicao Radial Relativa

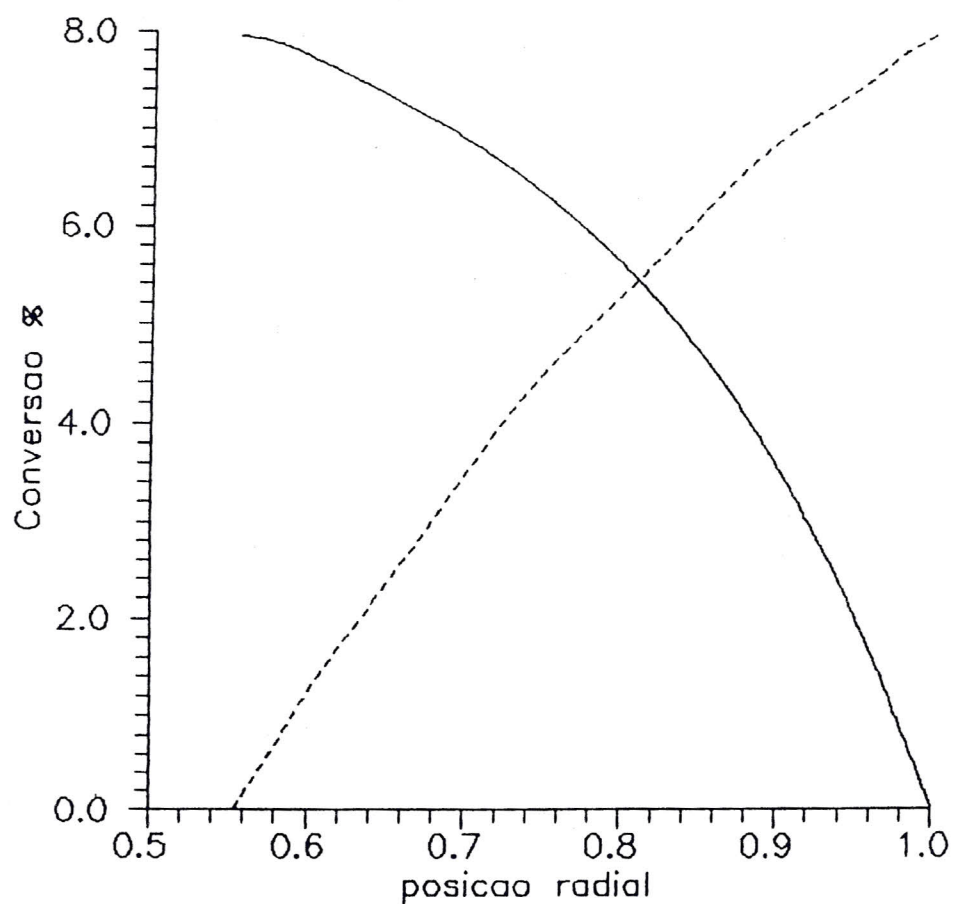
Fluxo Centrifugo e Fluxo Centripeto
Temp. Ent. 480 C, Pres. Ent. 2,4 atm, Pistao
Corridas FNII2P08 e PNII2P08



----- Seletividade - Fluxo Centrifugo
———— Seletividade - Fluxo Centripeto

Figura 4.11: Conversao X Posicao Radial

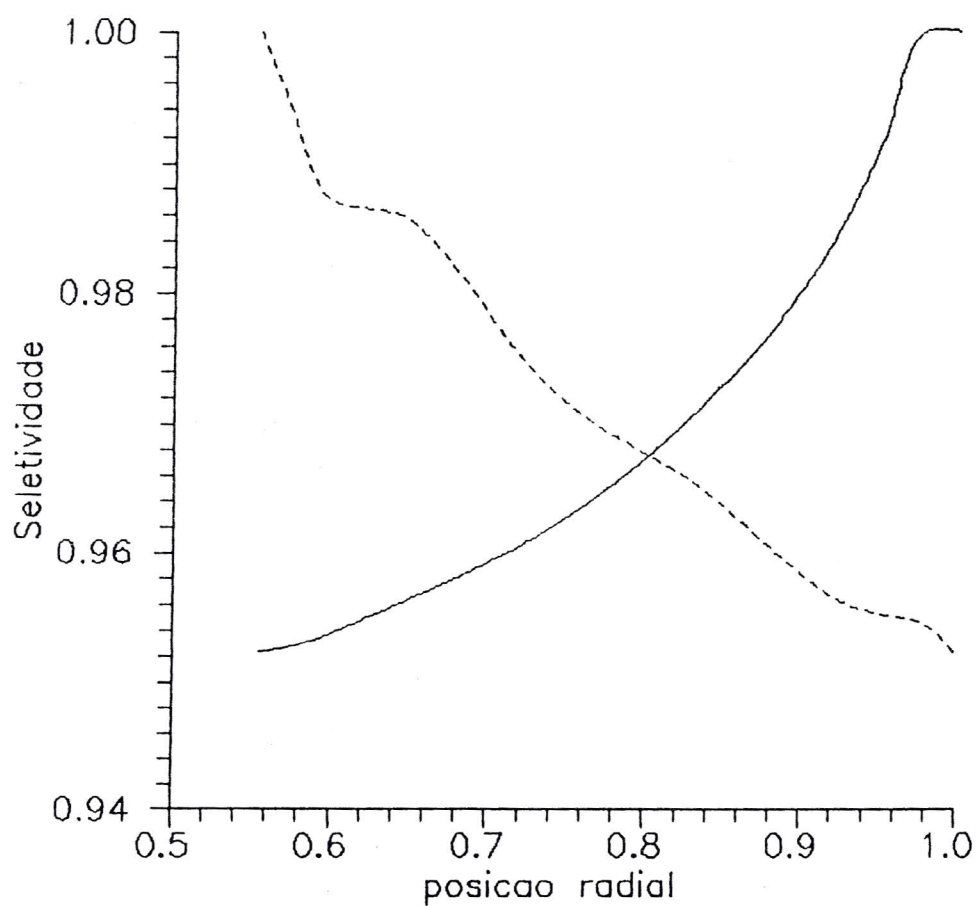
Fluxo Centrifugo e Fluxo Centripeto
 Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, Pe = 800
 Corridas FNII2D08 e PNII2D08



----- Conversao - Fluxo Centrifugo
 _____ Conversao - Fluxo Centripeto

Figura 4.12: Seletividade X Posicao Radial

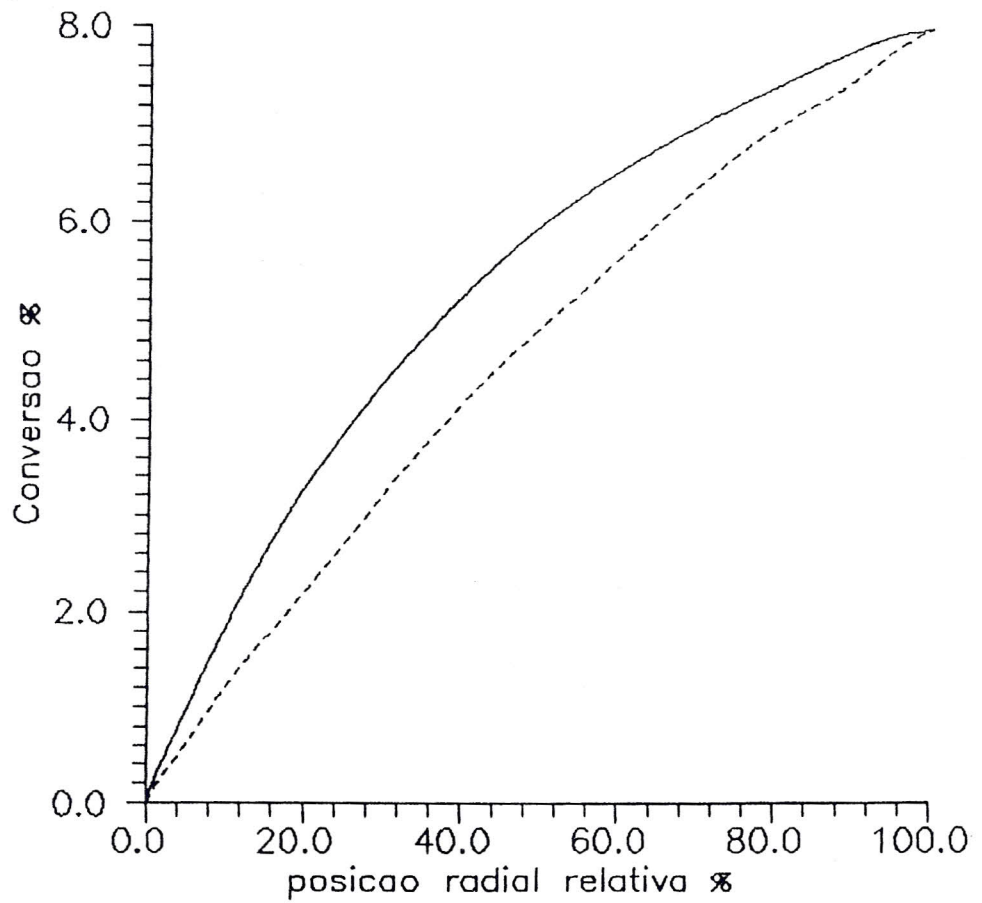
Fluxo Centrifugo e Fluxo Centripeto
Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, Pe = 800
Corridas FNII2D08 e PNII2D08



----- Seletividade - Fluxo Centrifugo
———— Seletividade - Fluxo Centripeto

Figura 4.13: Conversão X Posicao Radial Relativa

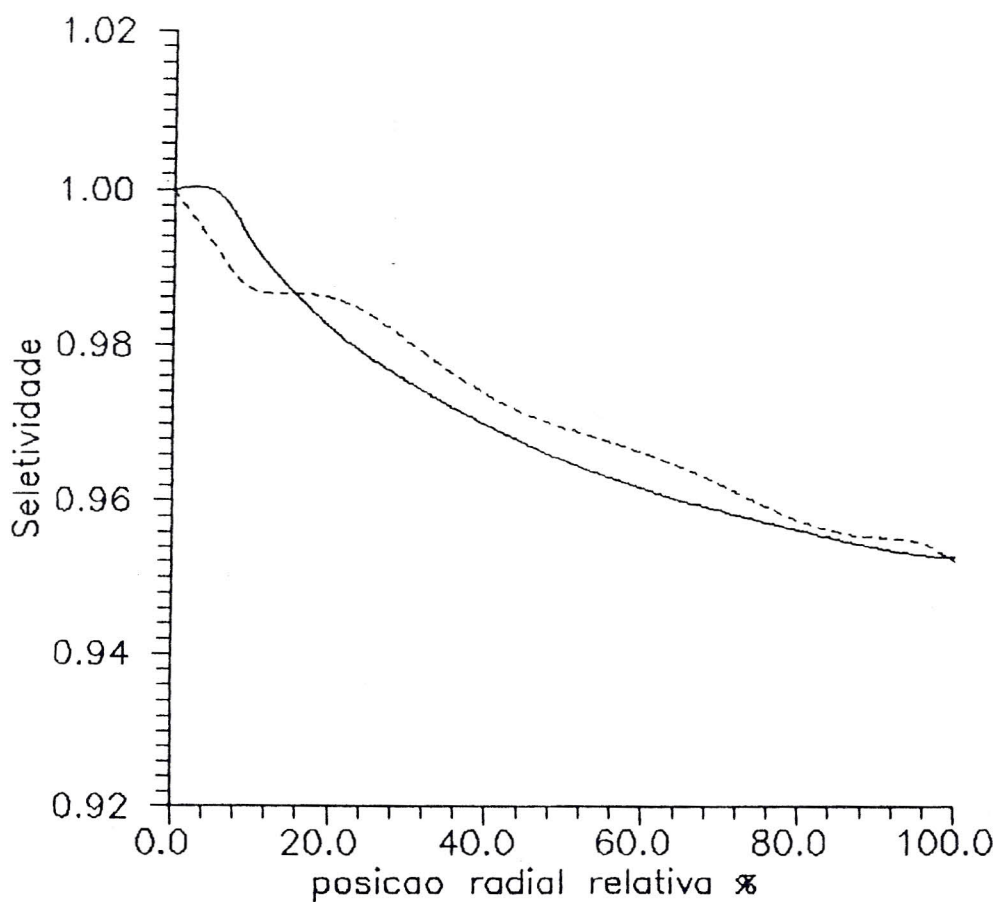
Fluxo Centrifugo e Fluxo Centripeto
 Temp. Ent. 480 C, Pres. Ent. 2,4 atm, Pe = 800
 Corridas FNII2D08 e PNII2D08



----- Conversao - Fluxo Centrifugo
 _____ Conversao - Fluxo Centripeto

Figura 4.14: Seletividade X Posicao Radial Relativa

Fluxo Centrifugo e Fluxo Centripeto
 Temp. Ent. 480 C, Pres. Ent. 2,4 atm, Pe = 800
 Corridas FNII2D08 e PNII2D08



----- Seletividade - Fluxo Centrifugo
 _____ Seletividade - Fluxo Centripeto

Tabela 4.13: Fluxo Centrípeto X Fluxo Centrífugo
(escoamento pistonado)

Corrida	$P_{em} = P_{eH}$	Temp. ent. °C	Pres. ent. atm	Conv. Saída %	Sele. Saída	Temp. Saída °C	Dif. Conv. sele.
PNII2P01	∞	460,0	1,0	9,05	0,958	445,6	0,680
FNII2P01	∞	460,0	1,0	8,37	0,951	447,3	0,007
PNII2P02	∞	470,0	1,0	10,42	0,951	453,4	0,830
FNII2P02	∞	470,0	1,0	9,59	0,943	455,5	0,008
PNII2P03	∞	480,0	1,0	11,54	0,941	461,9	0,680
FNII2P03	∞	480,0	1,0	10,86	0,935	463,6	0,006
PNII2P04	∞	490,0	1,0	12,71	0,930	470,4	0,520
FNII2P04	∞	490,0	1,0	12,19	0,927	471,6	0,003
PNII2P05	∞	500,0	1,0	13,85	0,920	478,9	0,280
FNII2P05	∞	500,0	1,0	13,57	0,918	479,6	0,002
PNII2P06	∞	460,0	2,4	6,11	0,988	447,8	0,350
FNII2P06	∞	460,0	2,4	5,76	0,966	451,4	0,022
PNII2P07	∞	470,0	2,4	7,29	0,977	456,5	0,470
FNII2P07	∞	470,0	2,4	6,82	0,960	459,8	0,017
PNII2P08	∞	480,0	2,4	8,52	0,967	465,0	0,540
FNII2P08	∞	480,0	2,4	7,98	0,953	468,1	0,014
PNII2P09	∞	490,0	2,4	9,79	0,957	473,5	0,560
FNII2P09	∞	490,0	2,4	9,23	0,945	476,2	0,012
PNII2P10	∞	500,0	2,4	11,10	0,946	482,0	0,540
FNII2P10	∞	500,0	2,4	10,56	0,937	484,2	0,009

Legenda: - Conv. Saída: conversão na saída do reator
 - Sele. Saída: seletividade na saída do reator
 - dif. : diferença entre conversões na saída e seletividade na saída do reator

Tabela 4.14: Fluxo Centrípeto X Fluxo Centrífugo
(escoamento com dispersão)

Corrida	Pem = Peh	Temp. ent. °C	Pres. ent. atm	Conv. Saída %	Sele. Saída	Temp. Saída °C	Dif. Conv. sele.
PNII2D01	800	460,0	1,0	8,39	0,950	447,3	0,040
FNII2D01	800	460,0	1,0	8,35	0,950	447,3	0,000
PNII2D02	800	470,0	1,0	9,61	0,943	455,5	0,070
FNII2D02	800	470,0	1,0	9,54	0,943	455,6	0,000
PNII2D03	800	480,0	1,0	10,91	0,935	463,5	0,100
FNII2D03	800	480,0	1,0	10,81	0,935	463,7	0,000
PNII2D04	800	490,0	1,0	12,25	0,927	471,5	0,110
FNII2D04	800	490,0	1,0	12,14	0,927	471,7	0,000
PNII2D05	800	500,0	1,0	13,64	0,918	479,4	0,130
FNII2D05	800	500,0	1,0	13,51	0,918	479,6	0,000
PNII2D06	800	460,0	2,4	5,75	0,965	451,4	0,010
FNII2D06	800	460,0	2,4	5,74	0,965	451,4	0,000
PNII2D07	800	470,0	2,4	6,81	0,959	459,8	0,010
FNII2D07	800	470,0	2,4	6,80	0,959	459,8	0,000
PNII2D08	800	480,0	2,4	7,98	0,952	468,1	0,020
FNII2D08	800	480,0	2,4	7,96	0,952	468,1	0,000
PNII2D09	800	490,0	2,4	9,24	0,945	476,2	0,060
FNII2D09	800	490,0	2,4	9,18	0,945	476,3	0,000
PNII2D10	800	500,0	2,4	10,58	0,937	484,2	0,080
FNII2D10	800	500,0	2,4	10,50	0,937	484,3	0,000

Legenda: - Conv. Saída: conversão na saída do reator
 - Sele. Saída: seletividade na saída do reator
 - dif. : diferença entre conversões na saída e seletividade na saída do reator

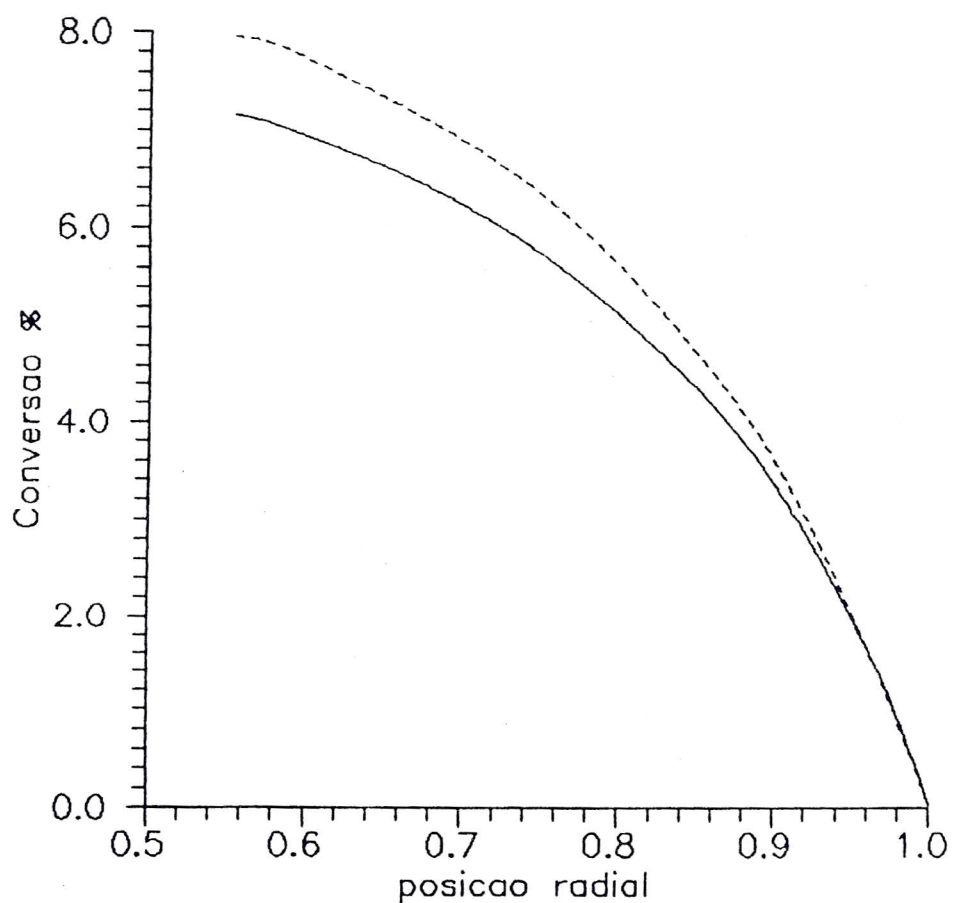
4.5.7. ANALISE DA INFLUÊNCIA DO TIPO DO MODO DE OPERAÇÃO:
REATOR ISOTÉRMICO E REATOR ADIABÁTICO

Pela Figura 4.15, observamos, conforme esperado, que o reator isotérmico alcança maiores conversões, porém, como consequência, a seletividade diminui (Figura 4.16). Portanto a definição do modo de operação (adiabática ou isotérmica) depende de uma análise econômica que leve em conta o aumento da conversão e a diminuição da seletividade.

A Tabela 4.15 compara diferentes condições operacionais, temperatura e pressões na alimentação, e em todos os casos o comportamento acima descrito é obtido.

Figura 4.15: Conversão X Posicao Radial

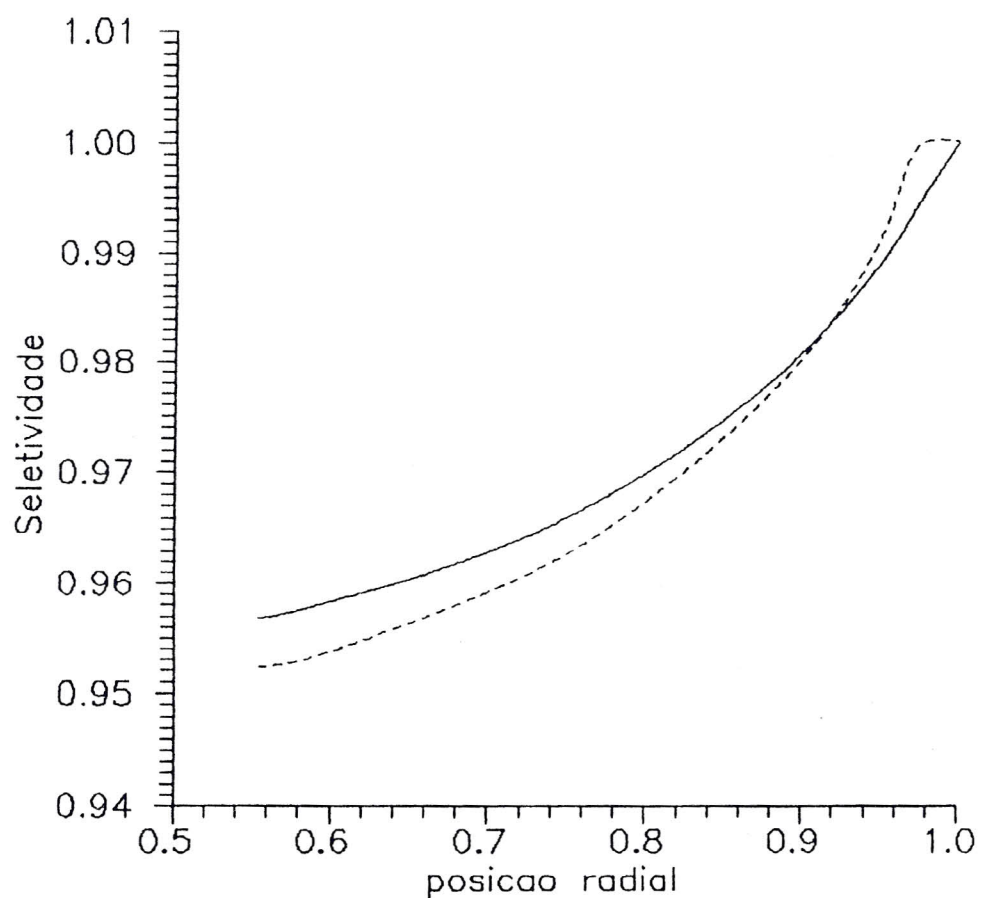
Operacao Isotermica e Operacao Adiabatica
 Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, Pe = 800
 Corridas PNI2D08 e PIII2D08



----- Conversao - Operacao Isotermica
 _____ Conversao - Operacao Adiabatica

Figura 4.16: Seletividade X Posicao Radial

Operacao Isotermica e Operacao Adiabatica
Temp.Ent. 480 C, Pres.Ent. 2,4 atm, $Pe = 800$
Corridas PNI2D08 e PIII2D08



----- Seletividade - Operacao Isotermica
———— Seletividade - Operacao Adiabatica

Tabela 4.15: Reator Adiabático X Reator Isotérmico
(escoamento com dispersão)

Corrida	$P_{em} = P_{en}$	Temp. ent. °C	Pres. ent. atm	Conv. Saída %	Sele. Saída	Temp. Saída °C	Dif. Conv. sele.
PNII2D01	800	460,0	1,0	8,39	0,950	447,3	1,140
PIII2D01	800	460,0	1,0	9,53	0,944	460,0	-0,006
PNII2D02	800	470,0	1,0	9,61	0,943	455,5	1,400
PIII2D02	800	470,0	1,0	11,01	0,935	470,0	-0,008
PNII2D03	800	480,0	1,0	10,91	0,935	463,5	1,670
PIII2D03	800	480,0	1,0	12,58	0,925	480,0	-0,010
PNII2D04	800	490,0	1,0	12,25	0,927	471,5	1,980
PIII2D04	800	490,0	1,0	14,23	0,914	490,0	-0,013
PNII2D05	800	500,0	1,0	13,64	0,918	479,4	2,310
PIII2D05	800	500,0	1,0	15,95	0,902	500,0	-0,016
PNII2D06	800	460,0	2,4	5,75	0,965	451,4	0,670
PIII2D06	800	460,0	2,4	6,42	0,961	460,0	-0,004
PNII2D07	800	470,0	2,4	6,81	0,959	459,8	0,880
PIII2D07	800	470,0	2,4	7,69	0,954	470,0	-0,005
PNII2D08	800	480,0	2,4	7,98	0,952	468,1	1,110
PIII2D08	800	480,0	2,4	9,09	0,946	480,0	-0,006
PNII2D09	800	490,0	2,4	9,24	0,945	476,2	0,060
PIII2D09	800	490,0	2,4	10,62	0,936	490,0	-0,009
PNII2D10	800	500,0	2,4	10,58	0,937	484,2	1,690
PIII2D10	800	500,0	2,4	12,27	0,926	500,0	-0,011

Legenda: - Conv. Saída: conversão na saída do reator
 - Sele. Saída: seletividade na saída do reator
 - dif. : diferença entre conversões na saída e seletividade na saída do reator

4.5.8. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR,
SOBRE A CONVERSÃO E SELETIVIDADE

Nesta seção iremos estudar a influência da temperatura, pressão e composição da corrente de alimentação sobre o desempenho do reator.

É importante explicitar que as conclusões obtidas não consideram os efeitos das condições da alimentação sobre a atividade e desempenho das partículas catalíticas.

a) Efeitos da Temperatura da Alimentação

Através das Figuras 4.17, 4.18 e das Tabelas 4.16 e 4.17, podemos verificar que o aumento da temperatura da corrente de alimentação acarreta:

- a) o aumento da conversão;
- b) a diminuição da seletividade;
- c) o aumento da queda de temperatura no leito, devido as maiores conversões alcançadas.

Este comportamento concorda com o esperado, pois sendo o sistema endotérmico o aumento da temperatura favorece as reações de desidrogenação: decano a deceno e este a decadieno.

Estas conclusões são válidas para escoamento com dispersão ($Pe = 800$) e escoamento pistão.

Portanto a escolha da temperatura ótima da corrente de alimentação só pode ser definida após um estudo técnico-econômico, que leve em conta a conversão e a seletividade.

Tabela 4.16: Influência da Temperatura da Alimentação
(escoamento com dispersão)

Corrida	$Pe_m = Pe_H$	Temp. ent. °C	Pres. ent. atm	Conv. Saída %	Sele. Saída	Temp. Saída °C	Var. Temp. °C
PNII2D01	800	460,0	1,0	8,39	0,950	447,3	12,7
PNII2D02	800	470,0	1,0	9,61	0,943	455,5	14,5
PNII2D03	800	480,0	1,0	10,91	0,935	463,5	16,5
PNII2D04	800	490,0	1,0	12,25	0,927	471,5	18,5
PNII2D05	800	500,0	1,0	13,64	0,918	479,4	20,6
PNII2D06	800	460,0	2,4	5,75	0,965	451,4	8,6
PNII2D07	800	470,0	2,4	6,81	0,959	459,8	10,2
PNII2D08	800	480,0	2,4	7,98	0,952	468,1	11,9
PNII2D09	800	490,0	2,4	9,24	0,945	476,2	13,8
PNII2D10	800	500,0	2,4	10,58	0,937	484,2	15,8

- Legenda: - Conv. Saída: conversão na saída do reator
 - Sele. Saída: seletividade na saída do reator
 - Var. Temp. : diferença entre as temperaturas da entrada e da saída do reator

Tabela 4.17: Influência da Temperatura da Alimentação
(escoamento pistonado)

Corrida	$P_{em} = P_{en}$	Temp. ent. °C	Pres. ent. atm	Conv. Saída %	Sele. Saída	Temp. Saída °C	Var. Temp. °C
PNII2P01	∞	460,0	1,0	9,05	0,958	445,6	14,4
PNII2P02	∞	470,0	1,0	10,42	0,951	453,4	16,6
PNII2P03	∞	480,0	1,0	11,54	0,941	461,9	18,1
PNII2P04	∞	490,0	1,0	12,71	0,930	470,4	19,6
PNII2P05	∞	500,0	1,0	13,85	0,920	478,9	21,1
PNII2P06	∞	460,0	2,4	6,11	0,988	447,8	12,2
PNII2P07	∞	470,0	2,4	7,29	0,977	456,5	13,5
PNII2P08	∞	480,0	2,4	8,52	0,967	465,0	15,0
PNII2P09	∞	490,0	2,4	9,79	0,957	473,5	16,5
PNII2P10	∞	500,0	2,4	11,10	0,946	482,0	18,0

Legenda: - Conv. Saída: conversão na saída do reator
 - Sele. Saída: seletividade na saída do reator
 - Var. Temp. : diferença entre as temperatura da entrada e da saída do reator

Figura 4.17: Conversão X Posicao Radial

Influencia da Temperatura da Alimentacao
 Pres.Ent. 2,4 atm, $Pe = 800$, Fluxo Centripeto
 Corridas PNI12D06 a PNI12D09

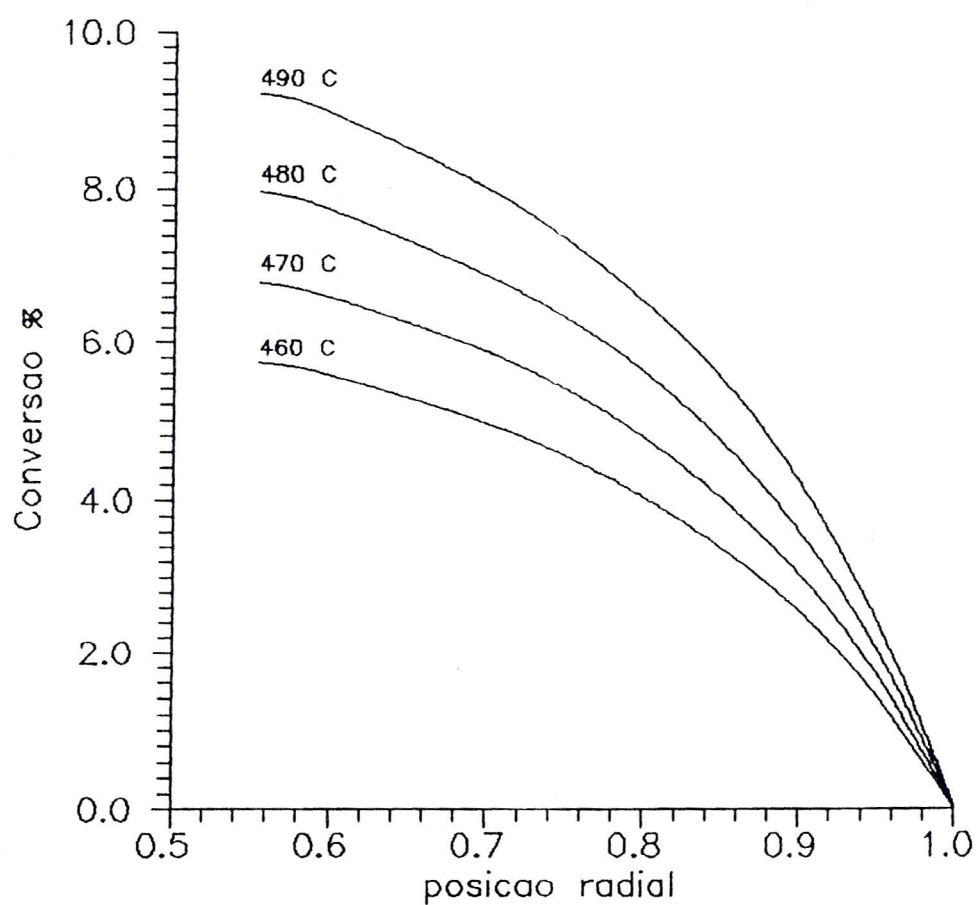
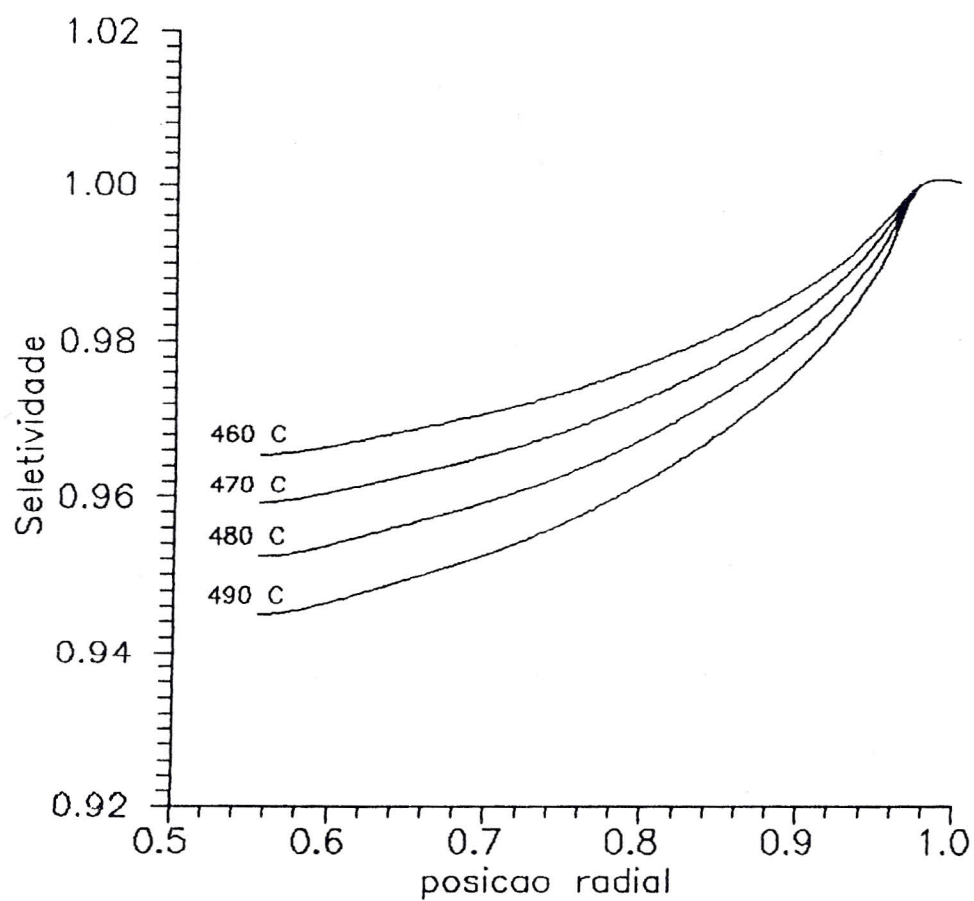


Figura 4.18: Seletividade X Posicao Radial

Influencia da Temperatura da Alimentacao
 Pres.Ent. 2,4 atm, $Pe = 800$, Fluxo Centripeto
 Corridas PNI12D06 a PNI12D09



b) Efeitos da Pressão da Alimentação

Pelas Figuras 4.19, 4.20 e Tabelas 4.18 e 4.20 podemos verificar que o aumento da pressão da corrente de alimentação acarreta:

- a) a diminuição da conversão;
- b) o aumento da seletividade;

Estas conclusões são válidas para escoamento com dispersão ($Pe = 800$) e escoamento pistão.

Portanto a escolha da pressão ótima da corrente de alimentação só pode ser definida após um estudo técnico-econômico, que leve em conta a conversão e a seletividade.

A diminuição da pressão da alimentação acarreta o aumento da conversão devido ao deslocamento do equilíbrio: a reação de desidrogenação tem variação positiva no número de moles, portanto é favorecida pelo decréscimo da pressão do sistema.

Figura 4.19: Conversão X Posicao Radial

Influencia da Pressao da Alimentacao
 $Pe = 800$, Fluxo Centripeto
 Corridas PNI12D03/08 e PNI12D04/09

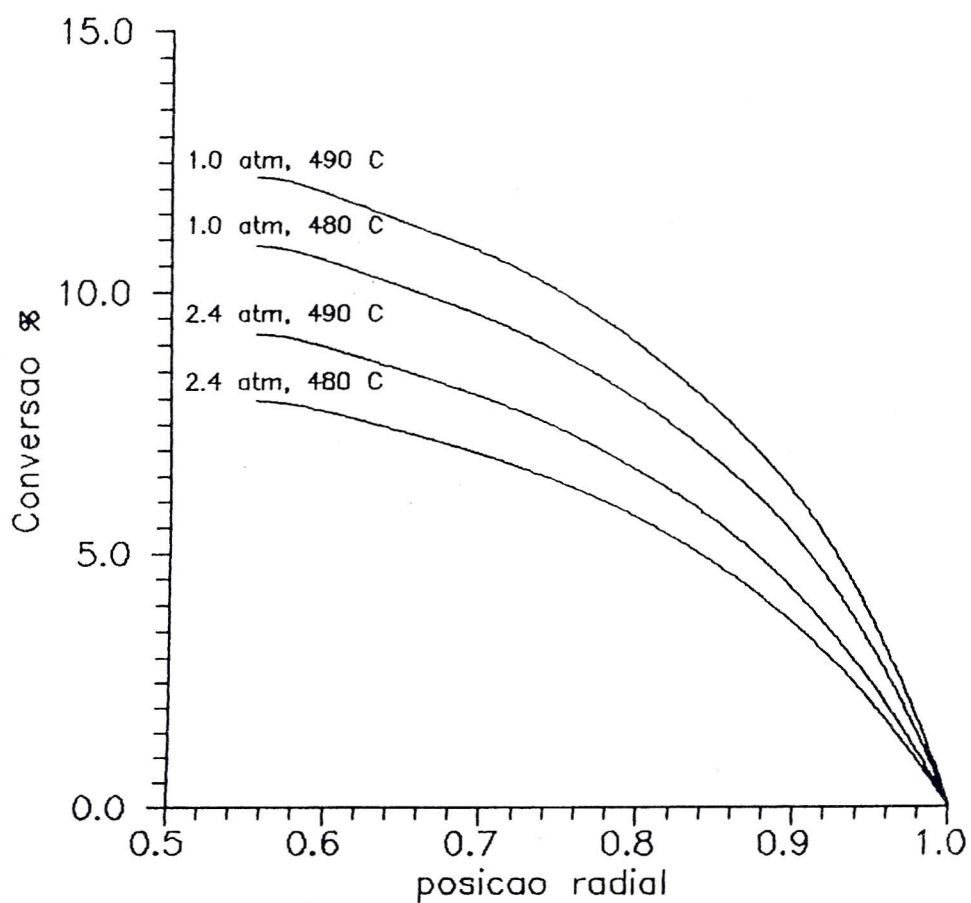


Figura 4.20: Seletividade X Posicao Radial

Influencia da Pressao da Alimentacao
 $Pe = 800$, Fluxo Centripeto
 Corridas PNI2D03/08 e PNI2D04/09

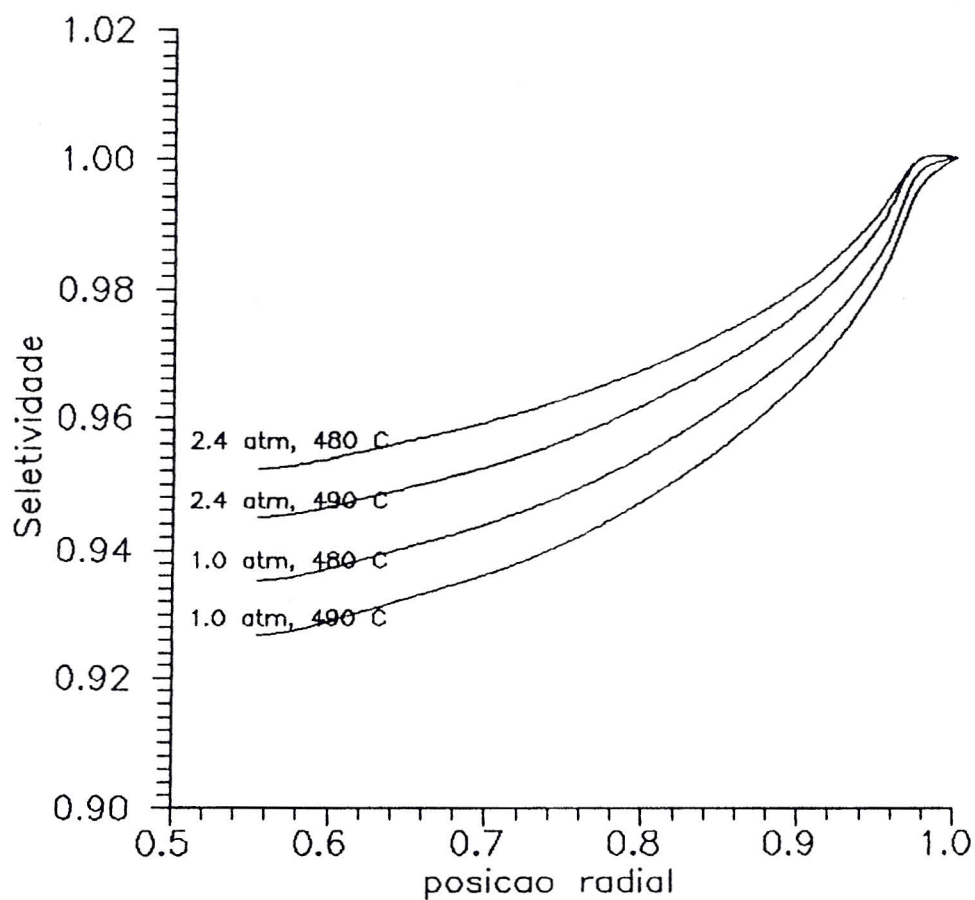


Tabela 4.19: Influência da Pressão da Corrente de Alimentação (escoamento pistonado)

Corrida	$P_{em} = P_{en}$	Temp. ent. °C	Pres. ent. atm	Conv. Saída %	Sele. Saída	Temp. Saída °C	Dif. Conv. sele.
PNII2P01	∞	460,0	1,0	9,05	0,958	445,6	-2,940
PNII2P06	∞	460,0	2,4	6,11	0,988	447,8	0,030
PNII2P02	∞	470,0	1,0	10,42	0,951	453,4	-3,130
PNII2P07	∞	470,0	2,4	7,29	0,977	456,5	0,026
PNII2P03	∞	480,0	1,0	11,54	0,941	461,9	-3,020
PNII2P08	∞	480,0	2,4	8,52	0,967	465,0	0,026
PNII2P04	∞	490,0	1,0	12,71	0,930	470,4	-2,920
PNII2P09	∞	490,0	2,4	9,79	0,957	473,5	0,027
PNII2P05	∞	500,0	1,0	13,85	0,920	478,9	-2,750
PNII2P10	∞	500,0	2,4	11,10	0,946	482,0	0,026

Legenda: - Conv. Saída: conversão na saída do reator
 - Sele. Saída: seletividade na saída do reator
 - dif. : diferença entre conversões na saída e seletividade na saída do reator

c) Efeitos da Razão Hz/HC da Alimentação

De acordo com as Figuras 4.21 e 4.22 e Tabela 4.20 a diminuição da razão Hz/HC na corrente de alimentação provoca um aumento na conversão, enquanto que a seletividade diminui. Novamente o ponto ótimo de operação deve ser obtido através de uma análise técnica-econômica.

A conversão aumenta com a diminuição da quantidade de hidrogênio pois o equilíbrio é deslocado no sentido de gerar mais Hz (reações de desidrogenação). Conseqüentemente com o aumento da conversão de n-decano a n-deceno, mais n-decadieno pode ser formado, diminuindo a seletividade.

Tabela 4.20: Influência da Razão Hz/HC's da Corrente de Alimentação (escoamento com dispersão)

Corrida	P _{em} = P _{en}	Fração Molar entrada		Conv. Saída %	Sele. Saída	Temp. Saída °C
		C ₁₀ H ₂₂	Hz			
PNII2D57	800	0,05	0,95	6,51	0,961	464,4
PNII2D17	800	0,10	0,90	6,58	0,960	462,0
PNII2D07	800	0,18	0,82	6,82	0,959	459,8
PNII2D27	800	0,20	0,80	6,88	0,959	459,4
PNII2D37	800	0,30	0,70	7,21	0,957	457,9
PNII2D47	800	0,40	0,60	7,53	0,955	456,7

Legenda: - Conv. Saída: conversão na saída do reator
 - Sele. Saída: seletividade na saída do reator
 - Temp. ent. : 470,0 °C
 - Pressão ent.: 2,4 atm

Figura 4.21: Conversão X Posição Radial

Influência da Razão H_2/HC da Alimentação
470 C, 2.4 atm, $Pe = 800$, Fluxo Centrípeto
Corridas PNI12D017 e PNI12D37

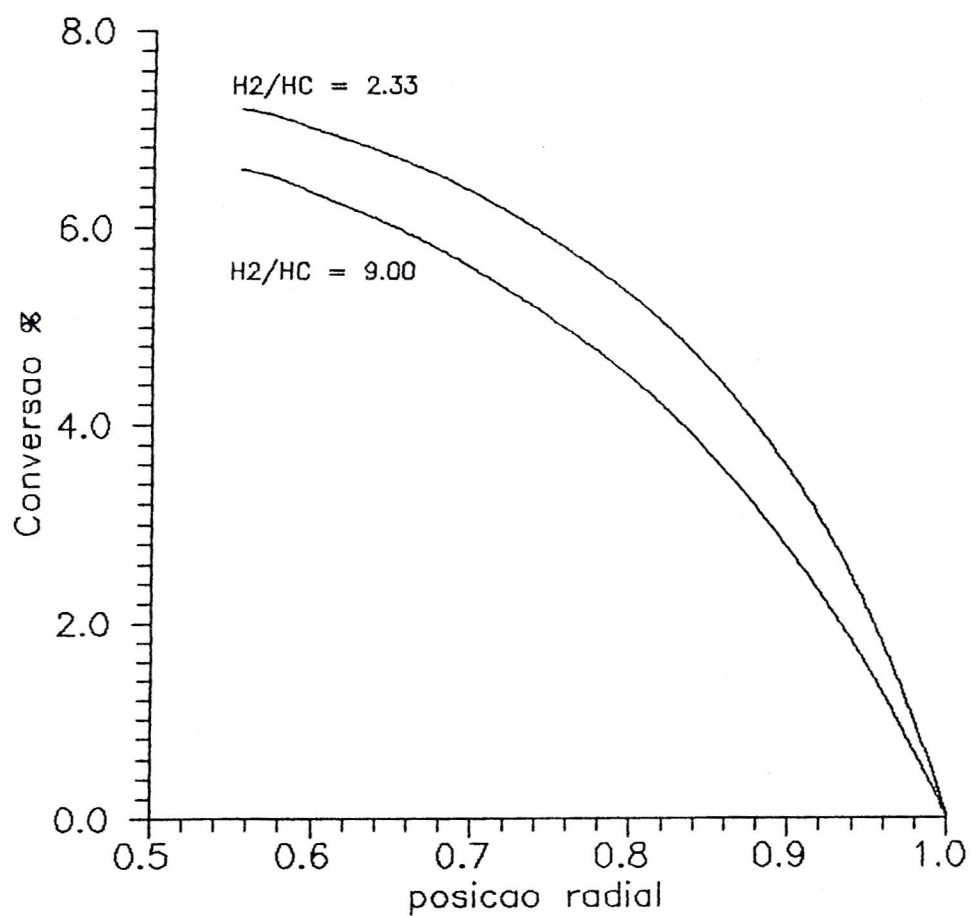
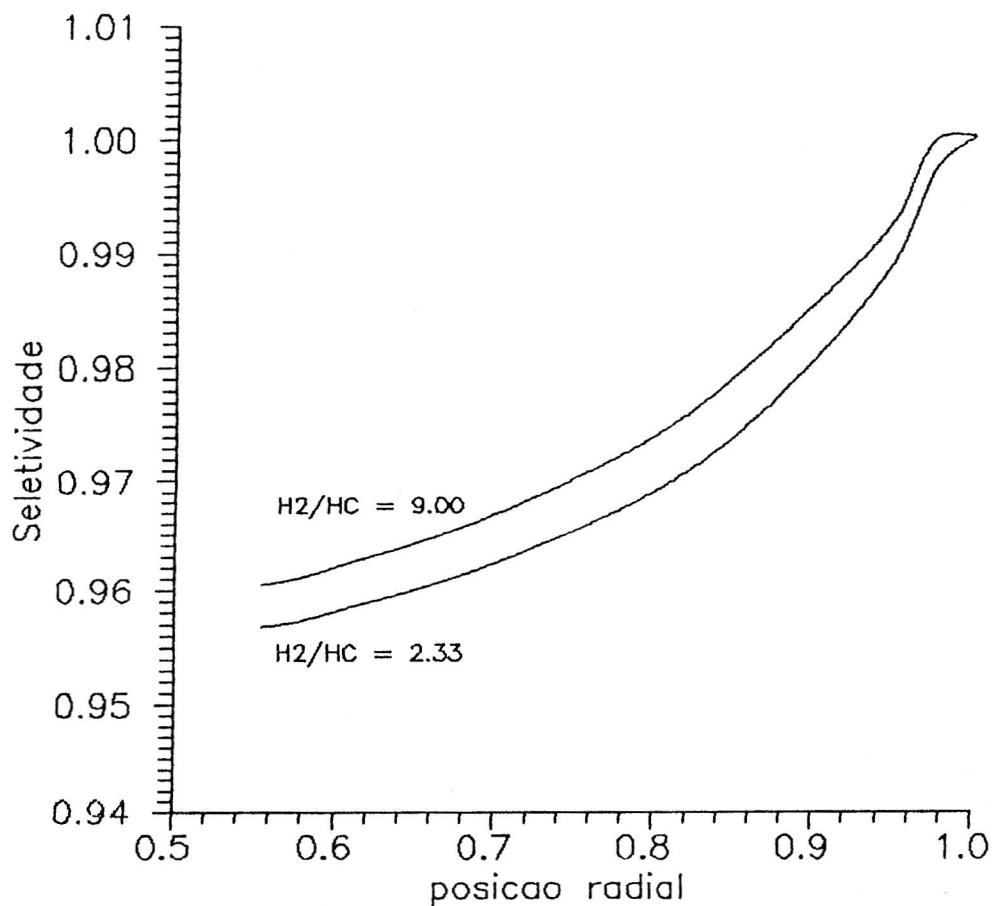


Figura 4.22: Seletividade X Posicao Radial

Influencia da Razao H₂/HC da Alimentacao
 470 C, 2.4 atm, Pe = 800, Fluxo Centripeto
 Corridas PNII2D017 e PNII2D37



CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

A partir dos resultados e análises apresentados no Capítulo 4 chegamos às seguintes conclusões:

Quanto aos modelos matemáticos desenvolvidos:

Os modelos pseudo-homogêneos (estado estacionário e regime transiente) são adequados para uma análise qualitativa preliminar do comportamento de reatores cilíndricos de leito fixo com fluxo radial.

Quanto aos algoritmos matemáticos desenvolvidos:

Os algoritmos desenvolvidos (utilizamos colocação ortogonal, Runge-Kutta-Semi Implícito ou método de Newton, a depender do regime ser transiente ou estacionário, respectivamente) foram eficientes e precisos, com tempos de resposta que possibilitam o uso desses algoritmos em microcomputadores PC-XT com co-processador aritmético.

Esses tempos podem diminuir significativamente se a programação for refeita com este objetivo, visto que a filosofia de programação adotada valorizou a clareza e o entendimento dos programas, em detrimento do tempo de execução, tamanho dos arquivos executáveis, uso de memória volátil, ou seja em detrimento da otimização da programação.

Simulação do reator de desidrogenação de n-decano:

Devido ao fato de se ter simplificado a carga de alimentação (n-decano puro, enquanto que em um reator industrial típico a carga é formada por uma mistura de alcanos lineares na faixa C_8 a C_{12}), de se ter utilizado equações da taxa da reação pouco precisas (Krylova [1981] cita que os erros podem ser de até 40%) e não considerar a reação de formação de aromáticos (num sistema reacional típico o decadieno formado reage irreversivelmente produzindo aromáticos) as conclusões obtidas podem e devem ser considerados sob o ponto de vista qualitativo.

Escoamento Pistonado X Escoamento com Dispersão:

Verificamos que, para fins práticos, nas condições normais de operação dos reatores industriais, o fenômeno da dispersão pode ser negligenciado, embora fosse constatado que quanto maior a dispersão pior a conversão e a seletividade obtida, ou seja, pior o desempenho do reator.

Escoamento Centrípeto X Escoamento Centrífugo:

Para o sistema reacional estudado o reator com escoamento centrípeto mostrou ter um desempenho melhor que o reator centrífugo.

Reator Isotérmico X Reator Adiabático:

O reator isotérmico apresentou maior conversão, enquanto que no adiabático a seletividade alcançada foi maior, portanto a escolha do modo de operação mais eficiente depende de uma análise técnico-econômica sobre qual a alternativa mais rentável.

Influência da temperatura da corrente de alimentação:

Quanto maior a temperatura da alimentação maior a conversão e menor a seletividade; portanto a escolha do modo de operação mais eficiente depende de uma análise técnico-econômica. É importante observar que considerações a respeito da atividade e vida do catalisador não foram utilizadas.

Influência da pressão da corrente de alimentação:

Quanto maior a pressão da alimentação menor a conversão e maior a seletividade, portanto a escolha do modo de operação mais eficiente depende de uma análise técnico-econômica. É importante observar que considerações a respeito da atividade e vida do catalisador não foram utilizadas.

Influência da razão H_2/HC 's na corrente de alimentação:

Quanto maior a razão H_2/HC na alimentação menor a conversão e maior a seletividade, portanto a escolha do modo de operação mais eficiente depende de uma análise técnico-econômica. É importante observar que considerações a respeito da atividade e vida do catalisador não foram utilizadas.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das conclusões e da análise da literatura sugerimos os seguintes pontos para prosseguimento desta linha de pesquisa:

Análise do fluxo de alimentação mal-distribuído:

A literatura cita (Ponzi e Kaye [1979]) que a má-distribuição do fluxo na alimentação pode diminuir o desempenho dos reatores de fluxo radial; por outro lado, existem indícios de que os reatores industriais não têm um leito completamente fixo, havendo um certo, embora pequeno, grau de fluidização do mesmo, provocando a formação de caminhos preferenciais e a conseqüente má-distribuição do fluxo.

Inclusão do perfil de pressão ao longo do leito catalítico:

Alguns autores estudaram a perda de carga em reatores de fluxo radial, descrevendo equações que fornecem o perfil de pressão ao longo do eixo radial (Kaye [1978], Genkin [1973]). Neste trabalho não consideramos este efeito, embora isto possa ser implementado sem grande esforço de programação.

Análise da variação da massa específica ao longo doleito catalítico:

Consideramos fluido incompressível (a variação da massa específica com a temperatura e pressão são desprezíveis, pois a variação destas variáveis ao longo do leito é pequena; o aumento do número de moles devido a reação não altera os resultados pois há excesso de H_2 na alimentação). Pode-se estudar o quanto esta restrição compromete os resultados.

Simulação quantitativa utilizando o modelo pseudo-homogêneo:

O uso dos algoritmos matemáticos desenvolvidos neste trabalho utilizando:

- a) equações das taxas das reações mais precisas,
- b) a extensão do sistema reacional até a produção de aromáticos,
- c) correntes de alimentação mais representativas (C_0 a C_{12}),
- d) um fator de eficiência (η) obtido empiricamente,

tornam possível a simulação quantitativa do reator catalítico de fluxo radial através do modelo pseudo-homogêneo.

Simulação utilizando o modelo heterogêneo:

Outra alternativa é a simulação utilizando o modelo heterogêneo, embora seja necessário, neste caso, informações a respeito da transferência de massa e energia intra e/ou interfases.

Aperfeiçoamento do algoritmo matemático:

Utilizamos o método da Colocação Ortogonal para discretização das equações diferenciais, no qual escolhemos como função aproximadora os polinômios de Jacobi. A escolha do grau e tipo de polinômio (α e β) mais adequado para uma determinada situação obedeceu a um procedimento do tipo tentativa-e-erro.

É interessante que a escolha do polinômio aproximador, seu grau e tipo obedeça a um critério mais consistente, fruto de um algoritmo matemático, que conduza a maximização da precisão do método simultaneamente com a minimização do esforço computacional.

Análise do comportamento do reator em regime transiente:

Foi desenvolvido um algoritmo (colocação ortogonal mais Runge-Kutta-Semi Implícito) para integração das equações diferenciais parciais representativas do reator de fluxo radial em regime transiente. Porém este ponto não foi suficientemente explorado. Podemos, portanto, sem grande acréscimo de esforço de programação, analisar o comportamento deste reator em regime transiente.

Estudo de outros sistemas reacionais:

Podemos utilizar os mesmos algoritmos para estudar outros sistemas de interesse industrial e/ou científico tais como: reações altamente exotérmicas, sistemas com múltiplas soluções, implementação de algoritmos de controle, projetos de reatores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. BALAKOTAIAH, V.; LUSS, D. Effect of Flow Direction on Conversion in Isothermal Radial Flow Fixed-Bed Reactors. AICHE Journal, vol 27, nº 3, pg. 442-450, 1981.
02. BARROSO, L. C. et al. Cálculo Numérico. Editora Harper & Row do Brasil, 1983.
03. BROYDEN, G. G. A Class of Methods for Solving Nonlinear Simulations Equations. Mathematic of Computation, vol 19, pg. 577, 1965.
04. CALO, J. M. Cell Model Studies of Radial Flow, Fixed Bed Reators, ACS Symposium Series, Washington, D. C., pg. 550-561, 1978.
05. CALO, J. M.; CHANG, H. G. An Analysis of Radial Flow Packed Bed Reactors. How Are They Different?, Americal Chemical Society, 1981.
06. CARNAHAM, B. et al. Applied Numerical Methods. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1969.
07. CHANG Hsueh-Chia; CALO, J. M. Two-Dimensinal, Nonisothermal Cell Model of a Radial Flow, Fixed Bed Reators. Proc. of the 1978 Summer Computer Simulation Conf. 272-278. 1978.

08. CHANG H. G.; SAUCIER, M; CALO, J. M.. Design Criterion for Radial Flow Fixed-Bed Reactors. AICHE Journal, vol 29, nº 6, pg. 1039-1041, 1983.
09. FINLAYSON, B. A. Nonlinear Analysis in Chemical Engineering. McGraw-Hill Book Company. New York, 1980.
10. FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley & Sons.
11. GENKIN, V. S. et al. The Distribution of a Gas Stream over the Height of a Catalyst Bed in a Radial Contact Apparatus. International Chemical Engineering, vol 13, nº 1, pg. 24-28, 1973.
12. HLAVÁČEK, V.; KUBÍČEK, M. Modeling of Chemical Reactors - XXV. Cylindrical and Spherical Reactors with Radial Flow. Chemical Engineering Science. vol. 27, pg. 177-186. Londres, 1972.
13. KAYE, L. A. Fluid Distribution in Radial Flow, Vapor Fase, Fixed Bed Reactors. 71st Annual AIChE Meeting. Paper 12E. Miami Beach (1978)

14. KRYLOVA, T. L. et al, Mechanism and Kinetics of Dehydrogenation of Higher Paraffins on Promoted Platinum Catalytics. II - Kinetics of Dehydrogenation of n-Decane on a Platinum-Alumina. Plenum Publishing Corporation. 1981.
15. MICHELSEN, M. L. An efficiente General Purpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations. AICHE Journal, vol 22, nº 3, may 1976.
16. PONZI, P. R.; KAYE, L. A. Effect of Flow Maldistribution on Conversion and Selectivity in Radial Flow Fixed Bed Reactors. AICHE Journal, 25, 108 (1978).
17. PRAUSNITISZ, J. M.; REID, R. C.; POLING, B. E. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill Book Company, 1987.
18. RASKIN, A. Ya et al. Mathematical Model and Calculation Algorithm for Radial Adiabatic Reactors. Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Teknologii, Vol. 2, pp. 220-227, March-April, 1986.
19. SMITH, J. M. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill Book Company. Singapura, 1987.
20. VILLADSEN, J.; MICHELSEN, M. L. Solution of Differential Equation Models by Polynomial Aproximation. Prentice-Hall. New Jersey, 1978.

ANEXO I

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DADOS CINÉTICOS

DO SISTEMA DE DESIDROGENAÇÃO DE N-DECANO

- I.1. ENTALPIA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS
PADRÃO DE FORMAÇÃO
 - I.2. CAPACIDADE CALORÍFICA A PRESSÃO CONSTANTE
 - I.3. EQUAÇÕES DAS TAXAS DAS REAÇÕES
 - I.4. MASSA ESPECÍFICA DOS REAGENTES E PRODUTOS
 - I.5. POROSIDADE, MASSA ESPECÍFICA DO LEITO
E DA PARTÍCULA CATALÍTICA
 - I.6. DIFUSIVIDADE E CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVAS
NO LEITO
-

I.1. ENTALPIA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS PADRÃO DE FORMAÇÃO

As reações do sistema em estudo (desidrogenação do n-decano) são endotérmicas, portanto é necessário realizar o balanço de energia, para tanto é preciso conhecer a entalpia absorvida pelas reações químicas e pelas substâncias formadas.

Para um gás ideal, a variação de entalpia envolvida numa reação química pode ser obtida por:

$$\Delta H(T) = \Delta H_r^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT \quad (I.01)$$

onde

$$\Delta C_p = \sum \nu_i \cdot C_{p,i} \quad (I.02)$$

Podemos obter o calor de reação padrão por:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f,i}^\circ \quad (I.03)$$

onde ΔH_r° - calor de reação padrão a 298 K

ΔH_f° - entalpia padrão de formação a 298 K

ν_i - coeficiente estequiométrico da substância

As entalpias e energia livre de Gibbs padrão de formação a 298 K são:

Substância	Entalpia J/mol	Energia Gibbs J/mol
n-decano	$-2,489 \times 10^5$	$3,324 \times 10^4$
n-deceno	$-1,242 \times 10^5$	$1,211 \times 10^5$
n-decadieno #	$-8,358 \times 10^4$	$1,399 \times 10^5$
hidrogênio	0,0	0,0

- estimado pelo método de Joback

I.2. CAPACIDADE CALORÍFICA A PRESSÃO CONSTANTE

Como mencionado no item anterior é preciso estimar as capacidades caloríficas das substâncias em diferentes temperaturas

Para um gás ideal puro a capacidade calorífica molar a pressão constante pode ser calculada por um polinômio do tipo

$$\overline{C_p} = C_{p_\alpha} + C_{p_\beta} \cdot T + C_{p_\gamma} \cdot T^2 + C_{p_\delta} \cdot T^3 \quad (I.04)$$

e para uma mistura de gases ideais por

$$\overline{C_{p_m}} = \sum x_i \cdot \overline{C_{p_i}} \quad (I.05)$$

Então para um gás ideal puro a capacidade calorífica específica a pressão constante é dada por:

$$C_p(T) = \overline{C_p} / \overline{PM} \quad (I.06)$$

e para a mistura

$$C_{p_m} = \overline{C_{p_m}} / \overline{PM} \quad (I.07)$$

onde

$$\overline{PM} = \sum x_i \cdot PM_i \quad (I.08)$$

Os coeficientes da expressão da capacidade calorífica são:

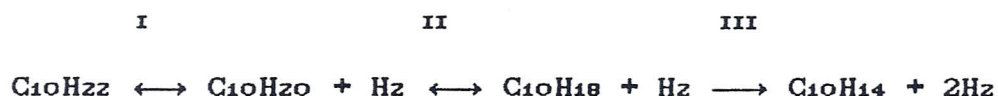
Substância	C_{p_α} J/mol.°C	C_{p_β} J/mol.°C	C_{p_γ} J/mol.°C	C_{p_δ} J/mol.°C
n-decano	-7,913	$9,609 \times 10^{-1}$	$-5,288 \times 10^{-4}$	$1,131 \times 10^{-7}$
n-deceno	-4,664	$9,077 \times 10^{-1}$	$-5,058 \times 10^{-4}$	$1,095 \times 10^{-7}$
n-decadieno #	$-3,457 \times 10^1$	$9,938 \times 10^{-1}$	$-6,878 \times 10^{-4}$	$2,026 \times 10^{-7}$
hidrogênio	$2,714 \times 10^1$	$9,279 \times 10^{-3}$	$-1,381 \times 10^{-5}$	$7,645 \times 10^{-9}$

- estimado pelo método de Joback

Observação: a temperatura deve estar entre 7 e 827 °C.

1.3. EQUAÇÕES DAS TAXAS DAS REAÇÕES

Segundo Krylova et al. [1981, parte III] a desidrogenação do n-alcano sobre catalisador de platina suportada em alumina (Pt/ γ -Al₂O₃) ocorre obedecendo às seguintes etapas:



Designamos as reações químicas por índices:

Reação química	Índice
desidrogenação de n-alcano (parafinas)	1 ou I
desidrogenação de n-alceno (olefinas)	2 ou II
desidrogenação de decadieno (dienos)	3 ou III

Vamos designar por índices as substâncias:

Fórmula química	Nome da substância	Índice
C ₁₀ H ₂₂	n-alcano (parafinas)	A
C ₁₀ H ₂₀	n-alceno (olefinas)	B
C ₁₀ H ₁₈	decadieno (dienos)	C
C ₁₀ H ₁₄	hc's aromáticos	D
H ₂	hidrogênio	H

As etapas I e II são reversíveis enquanto que a etapa III é irreversível. Segundo esses autores, as equações das taxas de consumo das substâncias são,

$$\Gamma_{G,A} = + \frac{k_1.P_A - k_{-1}.P_B.P_H}{\bar{A}} \quad (I.09)$$

$$\Gamma_{G,B} = - \frac{k_1.P_A - k_{-1}.P_B.P_H - k_2.P_B + k_{-2}.P_C.P_H}{\bar{A}} \quad (I.10)$$

$$\Gamma_{G,C} = - \frac{k_2.P_B - k_{-2}.P_C.P_H - k_3.P_C}{\bar{A}} \quad (I.11)$$

$$\Gamma_{G,D} = - \frac{k_3.P_C}{\bar{A}} \quad (I.12)$$

onde

$$\bar{A} = P_H^{1,5} + n_2.P_B + n_3.P_C \quad (I.13)$$

k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 , n_2 e n_3 são constantes (na verdade são funções da temperatura).

O autor indica as seguintes expressões para essas constantes

$$k_1 = 1.47 \times 10^5 e^{-19400/Rg.T} \text{ mol.atm}^{0,5}/g.h \quad (I.14)$$

$$k_{-1} = 2.02 \times 10^{-3} e^{9100/Rg.T} \text{ mol.atm}^{-0,5}/g.h \quad (I.15)$$

$$k_2 = 5.00 \times 10^5 e^{-21000/Rg.T} \text{ mol.atm}^{0,5}/g.h \quad (I.16)$$

$$k_{-2} = 7.80 \times 10^{-2} e^{4600/Rg \cdot T} \text{ mol.atm}^{-0,5} / \text{g.h} \quad (\text{I.17})$$

$$k_3 = 7.50 \times 10^6 e^{-22800/Rg \cdot T} \text{ mol.atm}^{0,5} / \text{g.h} \quad (\text{I.18})$$

$$n_2 = 0.11 e^{6800/Rg \cdot T} \text{ atm}^{0,5} \quad (\text{I.19})$$

$$n_3 = 3.89 e^{7200/Rg \cdot T} \text{ atm}^{0,5} \quad (\text{I.20})$$

onde R_g em cal/mol.K . Equações válidas para temperaturas entre 420°C e 470°C.

Lembrando que, por hipótese o gás é ideal ($P.V = n.R_g.T$ ou melhor $P = C.R.T$) podemos re-escrever as equações das taxas da seguinte maneira:

$$\Gamma_{G,A} = + \frac{k_1.C_A - k_{-1}.C_B.C_H.(R_g.T)}{A} \quad (\text{I.21})$$

$$\Gamma_{G,B} = - \frac{k_1.C_A - k_{-1}.C_B.C_H.(R_g.T) - k_2.C_B + k_{-2}.C_C.C_H.(R_g.T)}{A} \quad (\text{I.22})$$

$$\Gamma_{G,C} = - \frac{k_2.C_B - k_{-2}.C_C.C_H.(R_g.T) - k_3.C_C}{A} \quad (\text{I.23})$$

$$\Gamma_{G,D} = - \frac{k_3.C_C}{A} \quad (\text{I.24})$$

onde

$$A = C_H^{1,5} . (R_g.T)^{0,5} + n_2.C_B + n_3.C_C \quad (\text{I.25})$$

I.4. MASSA ESPECÍFICA DOS REAGENTES E PRODUTOS

Para gás ideal puro i :

$$\rho_i = \frac{P_i \cdot PM_i}{R_g \cdot T} \quad (I.26)$$

e para mistura gasosa ideal:

$$\rho_m = \frac{P \cdot \overline{PM}}{R_g \cdot T} \quad (I.27)$$

I.5. POROSIDADE, MASSA ESPECÍFICA DO LEITO E DA PARTÍCULA CATALÍTICA

As propriedades aqui listadas foram fornecidas pela DETEN:

Propriedade	Leito	Partícula Catalítica
Porosidade	0,4933	0,8625
Massa Específica (g/cm ³)	0,2913	0,5750
Diâmetro (mm)	----	1,55

I.6. DIFUSIVIDADE E CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVAS NO LEITO

A obtenção de informações a respeito da difusividade e condutividade térmica em reatores catalíticos é um problema complexo e difícil. Contudo se utilizarmos grupos ou números adimensionais representativos dos fenômenos físicos podemos estudar o comportamento do reator a partir dos valores típicos destes números adimensionais.

Nas condições operacionais normalmente encontrado nas unidades industriais (fluxo turbulento) o número de Peclet, baseado no diâmetro da partícula catalítica, é igual a 2 (dois). Neste trabalho o número de Peclet é baseado no raio da cesta externa do reator, portanto:

$$Pe_{RZ} = \frac{R_z}{dp} \cdot Pe_{dp} = \frac{665,00}{1,55} \cdot Pe_{dp} = 845 \cong 800 \quad (I.28)$$

Neste estudo, vamos assumir que o número de Peclet para transferência de massa é igual ao número de Peclet para transferência de calor, ou seja o número de Lewis igual a 1 (um):

$$Le = 1 \quad \implies \quad Pe_M = Pe_H$$

NEXO II

LISTAGEM DE PROGRAMAS DE COMPUTADOR

Devido ao fato de ser muito extensa a publicação de todos os programas desenvolvidos neste trabalho publicamos apenas um deles. Porém os interessados podem procurar o autor que dispõe de todos os programas e rotinas utilizadas nesta pesquisa, bem como dos resultados das simulações.

Programa: PNII2D-E.FOR

```

1 $DEBUG
2 C
3 C*****
4 C
5 C Programa principal PNII2D-E.FOR
6 C
7 C
8 C RPT: ADIABATICO, ISOBARICO, ISOCORICO COM UMA DUAS REACOES
9 C REGIME ESTACIONARIO, ESCOAMENTO COM DIFUSAO
10 C
11 C
12 C Problema : reator de leito fixo com fluxo radial centripeto;
13 C reator adiabatico, isobarico, isocorico;
14 C sem mudanca de volume durante a reacao;
15 C escoamento com dispersao;
16 C modelo unidimensional;
17 C estado estacionario;
18 C
19 C equacao da taxa da reacao complexa:
20 C
21 C C10H22 <--> C10H20 + H2 <--> C10H18 +
22 C n-decano n-deceno hidrogenio decadieno
23 C
24 C
25 C Significado dos indices:
26 C
27 C Para duas reacoes (nr = 2): m substancias formula quimic
28 C A n-alceno (C10H22)
29 C B n-alceno (C10H20)
30 C C n-decadieno (C10H18)
31 C H hidrogenio (H2)
32 C
33 C artigo programa unidades
34 C k1 ak1 mol.atm^0.5/g.h
35 C k-1 ak2 mol.atm^-0.5/g.h
36 C k2 ak3 mol.atm^0.5/g.h
37 C k-2 ak4 mol.atm^-0.5/g.h
38 C n2 an2 atm^0.5
39 C n3 an3 atm^0.5
40 C
41 C
42 C Procedimentos numericos utilizados:
43 C
44 C Metodo da Colocacao Ortogonal para reducao do SEDP a SEANL;
45 C Metodo de Newton para solucao do SEANL;
46 C Metodo de Gauss para solucao do SEAL;
47 C Polinomios assimetricos;
48 C Dupla precisao.
49 C

```

50	C	
51	C	Subrotinas:
52	C	
53	C	CalcAB - calculo das matrizes a(i,j) e b(i,j)
54	C	IntLg - interpolacao de Lagrange
55	C	Jacobi - calculo das raizes do polinomio ortogonal
56	C	Newton - metodo de Newton
57	C	
58	C	
59	C	Funcoes:
60	C	
61	C	beT - calculo do termo relativo a absorcao de entalpia
62	C	
63	C	
64	C	Glossario:
65	C	(as variaveis sao adimensionais, salvo indicacoes em contrario)
66	C	
67	C	a(i,j) - matriz dos coeficientes do somatorio de aproximacao para 1a. derivada
68	C	
69	C	alfa - parametro do polinomio de Jacobi
70	C	amort - amortecimento do incremento na variavel
71	C	b(i,j) - matriz dos coeficientes do somatorio de aproximacao para 2a. derivada
72	C	
73	C	beta - parametro do polinomio de Jacobi
74	C	bT - grupo adimensional caracteristico da entalpia reacao
75	C	cM(i,j) - matriz discretizada da derivada para balanço massa
76	C	cQ(i,j) - matriz discretizada da derivada para balanço energia
77	C	Cadent(m) - concentracao adimensional da especie m na alimentacao
78	C	Cadent(m) = Cent(m)/Cent(1)
79	C	Cadtot - concentracao adimensional total na alimentacao
80	C	Cent(m) - concentracao da especie m na alimentacao [=] g-mol
81	C	CA(i) - concentracao adimensional de A na posicao i
82	C	CB(i) - concentracao adimensional de B na posicao i
83	C	CC(i) - concentracao adimensional de C na posicao i
84	C	CH(i) - concentracao adimensional de H na posicao i
85	C	Cp(m) - capacidade calorifica especifica da especie m
86	C	[=] J/mol.K
87	C	Ctot - concentracao molar total adimensional em uma posicao
88	C	Da - numero de Damkholer
89	C	DHf(m) - entalpia de formacao da especie m [=] J/mol.K
90	C	entra(i) - nome do arquivo i de entrada de dados
91	C	ext(j,i) - grau de avanco ou grau de extensao da reacao j r
92	C	posicao i
93	C	h - intervalo do dominio original = 1 - r1
94	C	iarq - contador do numero de arquivos
95	C	imp - intervalo de impressao de resultados
96	C	maxint - numero maximo de iteracoes
97	C	narq - numero de arquivos a estudar, narq maximo = 30
98	C	n - numero de pontos internos de colocacao, n max. =
99	C	n1 - n + 1
100	C	n2 - n + 2
101	C	n3 - n + 3
102	C	n4 - 2*n2

103	C	nc	- numeros de componentes
104	C	nint	- numero de iteracoes
105	C	passo	- intervalo para calculo das derivadas
106	C	PeM	- numero de Peclet para massa
107	C	PeH	- numero de Peclet para energia
108	C	Pent	- pressao da entrada [=] atm
109	C	PM(m)	- peso molecular da especie m [=] g/g-mol
110	C	poroL	- porosidade do leito catalitico
111	C	r(i)	- verdadeira variavel independente adimensional
112	C		(eixo radial): $r1 \leq r(i) \leq 1$
113	C	ro	- massa especifica do leito catalitico [=] g/cm3
114	C	rL0	- comprimento axial do reator, [=] mm
115	C	R01	- raio interno da cesta catalitica [=] mm
116	C	R02	- raio externo da cesta catalitica [=] mm
117	C	rLo	- comprimento axial do reator [=] m
118	C	Ro1	- raio interno da cesta catalitica [=] m
119	C	Ro2	- raio externo da cesta catalitica [=] m
120	C	r1	- raio interno adimensional do reator = $R01/R02$
121	C	r2	- raio externo adimensional do reator = $R02/R02 = 1$
122	C	RTc	- produto constante universal dos gases pela temperatura [=] cal/g-mol.K
124	C	RTI	- produto constante universal dos gases pela temperatura [=] l.atm/g-mol.K
126	C	saida(i)	- nome do arquivo i de saida de dados
127	C	TentC	- temperatura na entrada (alimentacao) [=] oC
128	C	TentK	- temperatura na entrada (alimentacao) [=] K
129	C	TmaxC	- temperatura maxima no reator [=] oC
130	C	TmaxK	- temperatura maxima no reator [=] K
131	C	tol	- tolerancia admitida no metodo de Newton
132	C	TrefC	- temperatura refer. p/ calc. entalpia [=] oC
133	C	TrefK	- temperatura refer. p/ calc. entalpia [=] K
134	C	Tr(i)	- temperatura da corrente na posicao i
135	C	txref	- taxa de referencia da reacao [=] mol/g.h
136	C	taxa	- taxa da reacao [=] mol/g.h
137	C	u(i)	- variavel independente = $0 \leq (r(j) - r1)/h \leq 1$, raizes do polinomio ortogonal
139	C	vazao	- vazao molar na alimentacao [=] Kg-mol/h
140	C	vR2	- velocidade radial na posicao R2 [=] m/s
141	C	x(i)	- concentracao adimensional do reagente A na posicao i, onde $i = 1$ ate $i = n2$
142	C		
143	C	x(j)	- concentracao adimensional do reagente A na posicao i, onde $i = n3$ ate $i = n4$
144	C		
145	C	x(k)	- temperatura na posicao i,, onde $i = n5$ ate $i =$
146	C	w(i)	- fracao molar da especie i
147	C	Went(i)	- fracao molar da especie i na alimentacao
148	C		
149	C	=====	
150	C		
151	C		
152		IMPLICIT REAL*8 (a-h, o-z)	
153		CHARACTER*20 'entra(30), saida(30)	
154		DIMENSION b(20,20), r(20), u(20), f(63), x(60), xi(60),	
155		# Tr(20), CA(21), CB(21), CC(21), CH(21),	

```

156      #          Went(4), PM(4), DHf(4), w(4)
157      COMMON /func1/ cQ(20,20), cM(20,20), Da, poroL
158      COMMON /func2/ a(20,20), auxM, auxH, Tadent
159      COMMON /taxa1/ bT(2,20), Cadent(4), Cadtot, Cent(4),
160      #          txref, taxar(2,20)
161      COMMON /betaT/ Cp(4,4), DCp(2,4), DH298(2), nc, nr,
162      #          TmaxK, TrefK
163      COMMON /exten/ ext(2,20)
164      COMMON /der/   passo
165      COMMON /grau/  n
166  C
167  C
168      300 FORMAT (///,
169      # 5X,'          REATOR COM FLUXO CENTRIPETO',//,
170      # 5X,'          RPT: ADIABATICO, ISOBARICO, ISOCORICO, COM DIFUSAO,',//,
171      # 5X,'          REACAO DE DESIDROGENACAO DO DECANO A DECENO,',//,
172      # 5X,'          REACAO DE DESIDROGENACAO DO DECENO A DECADIENO,
173      # 5X,'          REGIME ESTACIONARIO',//,
174      # 5X,'Tolerancia      = ',E10.1,5X,'Amortecimento  x = ',E10.1,//,
175      # 5X,'Polinomio: n2   = ',I4,/,
176      # 5X,'alfa            = ',F10.5,5X,'beta            = ',F10.5,//,
177      # 5X,'Pent (atm)      = ',F10.5,5X,'Tent (oC)         = ',F10.5,//,
178      # 5X,'Fracao molar na entrada:',/,
179      # 5X,'Decano C10H22 = ',F10.5,5X,'Deceno C10H20 = ',F10.5,/,
180      # 5X,'Decadieno C10H18 = ',F10.5,5X,'Hidrogenio H2 = ',F10.5,//,
181      # 5X,'Concentracao na entrada (g-mol/l):',/,
182      # 5X,'Decano C10H22 = ',F10.5,5X,'Deceno C10H20 = ',F10.5,/,
183      # 5X,'Decadieno C10H18 = ',F10.5,5X,'Hidrogenio H2 = ',F10.5,//,
184      # 5X,'R01 (mm)       = ',F10.5,5X,'R02 (mm)         = ',F10.5,/,
185      # 5X,'L (mm)        = ',F10.5,/,
186      # 5X,'ro (g/cm3)    = ',F10.5,5X,'porosidade leito = ',F10.5,/,
187      # 5X,'vazao (Kg-mol/h) = ',F10.5,5X,'vR2 (m/s)       = ',F10.5,//,
188      # 5X,'no. Peclet Massa = ',F10.5,5X,'no. Peclet Energ.= ',F10.5,/,
189      # 5X,'no. de Damkholer = ',F10.5,5X,///,
190      # 15X,'Conc. de A e temp. adimensionais nos pontos de colocacao:',/,
191      # 1X,78('-'))
192      400 FORMAT (' bT1, DECANO',F7.4,10(1X,F5.3))
193      410 FORMAT (' bT2, DECENO',F7.4,10(1X,F5.3))
194      420 FORMAT ('nint, Temp. ',I7 ,10(1X,F5.3),/)
195      450 FORMAT(///,10X,'RPT : Estado Estacionario:',//,
196      # 2X,'Posicao',1X,'Extensao ',1X,'Extensao ',4(1X,'Conc. adm'),
197      # 1X,'Temperat.',/,
198      # 2X,'Radial ',1X,'1a Reacao',1X,'2a Reacao',1X, ' Decano ',
199      # 1X,' Deceno ',1X,'Decadieno',1X,'Hidrogen.', ' adm',/,
200      # 2X,7('-'),7(1X,9('-'))))
201      500 FORMAT (2X,F7.4,7(1X,F9.4))
202      600 FORMAT (///,
203      # 10X,'RPT : Resultados por interpolacao de Lagrange:',//,
204      # 2X,'Posicao',1X,'Extensao ',1X,'Extensao ',4(1X,'Con mol/l'),
205      # 1X,'Temperat.',/,
206      # 2X,'Radial ',1X,'1a Reacao',1X,'2a Reacao',1X, ' Decano ',
207      # 1X,' Deceno ',1X,'Decadieno',1X,'Hidrogen.', ' oC',/,
208      # 2X,7('-'),7(1X,9('-'))))

```

```

209      650 FORMAT (///,
210          # 10X,'RPT : Resultados por interpolacao de Lagrange:',//,
211          # 10X,'Posicao',3X,' Conversao ',3X,'Seletividade',
212          # 3X,'Temperatura ',/,
213          # 10X,'Radial ',3X,' Decano ',3X,' a Deceno ',3X,' oC',/,
214          # 10X,7('-',),3(3X,12('-',)))
215      660 FORMAT (10X,F7.4,3(3X,F12.7))
216      700 FORMAT (//,5X,'O programa nao convergiu em ',I3,' iteracoes',//,
217          # 5X,'Ultimos resultados encontrados:',//)
218      900 FORMAT (/,4X,77('*'))
219  C
220      iarq = 1
221      OPEN (UNIT = 3, FILE = 'nomearq.dat', STATUS = 'OLD')
222      READ (3,*) narq
223      READ (3,*) (entra(i), saida(i), i = 1, narq)
224      CLOSE (UNIT = 3)
225  10000 CONTINUE
226      CLOSE (UNIT = 1)
227      CLOSE (UNIT = 2)
228      OPEN (UNIT = 1, FILE = entra(iarq), STATUS = 'OLD')
229      OPEN (UNIT = 2, FILE = saida(iarq), STATUS = 'NEW')
230      iarq = iarq + 1
231  C
232  C      Dados do reator, alimentacao
233  C      e propriedades das substancias
234  C
235      READ (1,*) nc, nr, R01, R02, rL0, ro, poroL, Pent,
236      #      TrefC, TentC, TmaxC, vazao
237      READ (1,*) (Went(i), i = 1, nc)
238      READ (1,*) (PM(i), i = 1, nc)
239      READ (1,*) (DHf(i), i = 1, nc)
240      READ (1,*) ((Cp(i,j), j = 1, 4), i = 1, nc)
241  C
242  C      Leitura do grau e tipo do polinomio de Jacobi
243  C      n (maximo 18)
244  C
245      READ (1,*) n, alfa, beta
246  C
247  C      Entre 1 e n2 --> balanco de massa p/ desidrogenacao do dec
248  C      Entre n3 e n4 --> balanco de massa p/ desidrogenacao do dec
249  C      Entre n5 e n6 --> balanco de energia
250  C
251      n1 = n + 1
252      n2 = n + 2
253      n3 = n2 + 1
254      n4 = 2*n2
255      n5 = 2*n2 + 1
256      n6 = 3*n2
257      nmax = n6
258  C
259  C      Numero de Peclet para transferencia de massa e calor
260  C
261      READ (1,*) PeM, PeH

```

```

262 C
263 C      Estimativa inicial adimensional
264 C
265      READ (1,*) (xi(i),      i = 1, n2)
266      READ (1,*) (xi(i+n2), i = 1, n2)
267      READ (1,*) (xi(i+n4), i = 1, n2)
268 C
269 C      Numero maximo de iteracoes, intervalo de impressao
270 C      Tolerancia, amortecimento, passo para calculo das derivadas
271 C
272      READ (1,*) maxint, imp
273      READ (1,*) tol, amort, passo
274 C
275 C      Transformacao de unidades para sistema SI
276 C      e definicao de algumas constantes
277 C
278      rLo  = rL0/1000.0
279      Ro1  = R01/1000.0
280      Ro2  = R02/1000.0
281      r1   = R01/R02
282      h    = 1.0 - r1
283      TrefK = TrefC + 273.15
284      TentK = TentC + 273.15
285      TmaxK = TmaxC + 273.15
286      RTc   = 1.987*TentK
287      RT1   = 0.08205*TentK
288      pi    = 3.1415926535
289      DO 1600 i = 1, nr
290          DH298(i) = DHf(i+1) + DHf(nc) - DHf(i)
291          DO 1600 j = 1, 4
292              DCp(i,j) = Cp(i+1,j) + Cp(nc,j) - Cp(i,j)
293      1600 CONTINUE
294 C
295 C      Calculo da raiz de polinomio de Jacobi e das derivadas nos
296 C      pontos nodais
297 C
298      CALL Jacobi (20, n, 1, 1, alfa, beta, u)
299 C
300 C      Construindo as matrizes a(i,j) e b(i,j)
301 C
302      CALL CalcAB(n2, a, b, u)
303 C
304 C      Discretizacao da EDO-PVC
305 C      Calculo das matrizes cM e cQ
306 C
307      auxM = 1.0/(h*PeM)
308      auxH = 1.0/(h*PeH)
309      DO 2000 i = 1, n2
310          r(i) = u(i)*h + r1
311          DO 2000 j = 1, n2
312              aux1 = b(i,j)/(h*h)
313              aux2 = a(i,j)/(h*r(i))
314              cM(i,j) = - (aux1/PeM + aux2*(1.0/PeM - 1.0))/poroL

```

```

315          cQ(i,j) = - (aux1/PeH + aux2*(1.0/PeH - 1.0))/poroL
316 2000 CONTINUE
317 C
318 C      Calculos das condicoes operacionais
319 C
320          Cadtot = 0.0
321          DO 1500 i = 1, nc
322              Cent(i) = Pent*Went(i)/RT1
323              Cadent(i) = Cent(i)/Cent(1)
324              Cadtot = Cadtot + Cadent(i)
325 1500 CONTINUE
326          vR2 = vazao*RT1/(2*pi*Ro2*rLo*Pent)/3600.0
327          ak1 = 1.47e5*DEXP(-19400/RTc)
328          ak2 = 2.02e-3*DEXP(9100/RTc)
329          an2 = 0.11*DEXP(6800/RTc)
330          an3 = 3.89*DEXP(7200/RTc)
331          txref = (ak1*Cent(1) - ak2*Cent(2)*Cent(nc)*RT1)/
332          #      (Cent(nc)*DSQRT(Cent(nc)*RT1) + an2*Cent(2) + an3*Cent(
333          Da = Ro2*ro*txref/(vR2*Cent(1))/3.6
334          Tadent = TentK/TmaxK
335          DO 7000 i = 1, n2
336              k = i + n4
337              Tr(i) = xi(k)
338 7000 CONTINUE
339          CALL beT(n, xi)
340 C
341          WRITE (*,300) tol, amort, n2, alfa, beta,
342          #      Pent, TentC, (Went(i), i = 1, nc),
343          #      (Cent(i), i = 1, nc), R01, R02, rL0, ro, poroL,
344          #      vazao, vR2, PeM, PeH, Da
345          WRITE (2,300) tol, amort, n2, alfa, beta,
346          #      Pent, TentC, (Went(i), i = 1, nc),
347          #      (Cent(i), i = 1, nc), R01, R02, rL0, ro, poroL,
348          #      vazao, vR2, PeM, PeH, Da
349          nint = 1
350          int = 0
351          WRITE (*,400) bT(1,1), (xi(i), i = 1, n2)
352          WRITE (*,410) bT(2,1), (xi(i), i = n3, n4)
353          WRITE (*,420) nint, (xi(i), i = n5, n6)
354          WRITE (2,400) bT(1,1), (xi(i), i = 1, n2)
355          WRITE (2,410) bT(2,1), (xi(i), i = n3, n4)
356          WRITE (2,420) nint, (xi(i), i = n5, n6)
357 C
358 C      Chamada da subrotina Newton
359 C
360 5000 CONTINUE
361          CALL Newton (n, amort, xi, x)
362          nint = nint + 1
363          int = int + 1
364          DO 5500 i = 1, n2
365              k = i + n4
366              Tr(i) = x(k)
367 5500 CONTINUE

```

```

368 C
369 C   Calculo da concentracao e temperatura no contorno
370 C   Calculo de x(1), x(n2), x(n3), x(n4) e Tr(1), Tr(n2)
371 C
372     aux1 = 0.0
373     aux2 = 0.0
374     aux3 = 0.0
375     aux4 = 0.0
376     aux5 = 0.0
377     aux6 = 0.0
378     DO 5550 i = 2, n1
379         j     = i + n2
380         k     = j + n2
381         aux1 = aux1 + a(1,i)*x(i)
382         aux2 = aux2 + a(n2,i)*x(i)
383         aux3 = aux3 + a(1,i)*x(j)
384         aux4 = aux4 + a(n2,i)*x(j)
385         aux5 = aux5 + a(1,i)*x(k)
386         aux6 = aux6 + a(n2,i)*x(k)
387     5550 CONTINUE
388     aux7     = a(n2,1)/a(1,1)
389     x(n2)    = (Cadent(1) + auxM*(aux7*aux1 - aux2))/
390     #        (1.0 + auxM*(a(n2,n2) - aux7*a(1,n2)))
391     x(1)     = - (a(1,n2)*x(n2) + aux1)/a(1,1)
392     x(n4)    = (Cadent(2) + auxM*(aux7*aux3 - aux4))/
393     #        (1.0 + auxM*(a(n2,n2) - aux7*a(1,n2)))
394     x(n3)    = - (a(1,n2)*x(n4) + aux3)/a(1,1)
395     x(n6)    = (Tadent + auxH*(aux7*aux5 - aux6))/
396     #        (1.0 + auxH*(a(n2,n2) - aux7*a(1,n2)))
397     x(n5)    = - (a(1,n2)*x(n6) + aux5)/a(1,1)
398     Tr(1)    = x(n5)
399     Tr(n2)   = x(n6)
400 C
401 C   Normalizacao
402 C
403     aux = Cadtot + 2.0*Cadent(1) + Cadent(2)
404     DO 1000 i = 1, n2
405         j     = i + n2
406         ext(1,i) = Cadent(1) - x(i)
407         ext(2,i) = Cadent(2) - x(j) + ext(1,i)
408         extT     = ext(1,i) + ext(2,i)
409         extD     = ext(1,i) - ext(2,i)
410         Ctot    = Cadtot + extT
411         w(1)    = (Cadent(1) - ext(1,i))/Ctot
412         w(2)    = (Cadent(2) + extD )/Ctot
413         w(3)    = (Cadent(3) + ext(2,i))/Ctot
414         w(nc)   = (Cadent(nc) + extT )/Ctot
415         wt      = w(1) + w(2) + w(3) + w(nc)
416         w(1)    = w(1)/wt
417         w(2)    = w(2)/wt
418         w(3)    = w(3)/wt
419         w(nc)   = w(nc)/wt
420         x(i)    = aux*w(1)/(1.0 + 2.0*w(1) + w(2))

```



```
421         x(j)      = (aux*w(2) - 2.0*w(2)*x(i))/(1.0 + w(2))
422         ext(1,i) = Cadent(1) - x(i)
423         ext(2,i) = Cadent(2) - x(j) + ext(1,i)
424     1000 CONTINUE
425     C
426     C     Impressao de resultados e teste de convergencia
427     C
428         WRITE (*,400) bT(1,1), (x(i), i = 1, n2)
429         WRITE (*,410) bT(2,1), (x(i), i = n3, n4)
430         WRITE (*,420) nint,      (x(i), i = n5, n6)
431     IF (int .EQ. imp) THEN
432         WRITE (2,400) bT(1,1), (x(i), i = 1, n2)
433         WRITE (2,410) bT(2,1), (x(i), i = n3, n4)
434         WRITE (2,420) nint,      (x(i), i = n5, n6)
435         int = 0
436     ENDIF
437     qmax = 0.0
438     DO 8000 i = 1, nmax
439         erro = DABS(xi(i) - x(i))
440         qmax = DMAX1(qmax, erro)
441         xi(i) = x(i)
442     8000 CONTINUE
443     IF (nint .GT. maxint) THEN
444         WRITE (*,700) nint
445         WRITE (2,700) nint
446         GOTO 8500
447     ENDIF
448     IF (qmax .GE. tol) GOTO 5000
449     C
450     8500 CONTINUE
451         WRITE (*,400) bT(1,1), (x(i), i = 1, n2)
452         WRITE (*,410) bT(2,1), (x(i), i = n3, n4)
453         WRITE (*,420) nint,      (x(i), i = n5, n6)
454         WRITE (2,400) bT(1,1), (x(i), i = 1, n2)
455         WRITE (2,410) bT(2,1), (x(i), i = n3, n4)
456         WRITE (2,420) nint,      (x(i), i = n5, n6)
457     C
458     C     Balanco de massa adimensional para o decano, deceno,
459     C     decadieno e hidrogenio
460     C
461         DO 9500 i = 1, n2
462             CA(i) = Cadent(1) - ext(1,i)
463             CB(i) = Cadent(2) + ext(1,i) - ext(2,i)
464             CC(i) = Cadent(3) + ext(2,i)
465             CH(i) = Cadent(nc) + ext(1,i) + ext(2,i)
466             x(i) = ext(1,i)
467             xi(i) = ext(2,i)
468     9500 CONTINUE
469     C
470     C     Impressao dos resultados na tela e em arquivo
471     C
472         WRITE (*,450)
473         WRITE (2,450)
```

```
474         DO 7700 i = 1, n2
475             WRITE (*,500) r(i), ext(1,i), ext(2,i), CA(i), CB(i), CC(i),
476             #             CH(i), Tr(i)
477             WRITE (2,500) r(i), ext(1,i), ext(2,i), CA(i), CB(i), CC(i),
478             #             CH(i), Tr(i)
479     7700 CONTINUE
480     C
481     C     Calculo do valor interpolado p/ rint = r1,r1+0.05,r1+0.1,...,1.0
482     C     Interpolacao de Lagrange
483     C
484         DO 7500 i = 1, 21
485             j     = i + 21
486             k     = j + 21
487             uint = (i - 1)/20.0
488             CALL IntLg (n2, uint, u, x, f(i))
489             CALL IntLg (n2, uint, u, xi, f(j))
490             CALL IntLg (n2, uint, u, Tr, f(k))
491     7500 CONTINUE
492     C
493     C     Balanco de massa adimensional para o decano, deceno e hidrogen
494     C
495         DO 9700 i = 1, 21
496             j     = i + 21
497             k     = j + 21
498             CA(i) = Cadent(1) - f(i)
499             CB(i) = Cadent(2) + f(i) - f(j)
500             CC(i) = Cadent(3) + f(j)
501             CH(i) = Cadent(nc) + f(i) + f(j)
502     9700 CONTINUE
503     C
504     C     Impressao final (com dimensoes) do perfil de concent. e temp.
505     C
506             WRITE (*,600)
507             WRITE (2,600)
508         DO 7800 i = 1, 21
509             j     = i + 21
510             k     = j + 21
511             f(k) = f(k)*TmaxK - 273.15
512             ra   = (i - 1)/20.0*h + r1
513             WRITE (*,500) ra, f(i), f(j), CA(i)*Cent(1), CB(i)*Cent(1),
514             #             CC(i)*Cent(1), CH(i)*Cent(1), f(k)
515             WRITE (2,500) ra, f(i), f(j), CA(i)*Cent(1), CB(i)*Cent(1),
516             #             CC(i)*Cent(1), CH(i)*Cent(1), f(k)
517     7800 CONTINUE
518             WRITE (*,650)
519             WRITE (2,650)
520         DO 7900 i = 1, 21
521             j     = i + 21
522             k     = j + 21
523             ra   = (i - 1)/20.0*h + r1
524             IF (i .EQ. 21) THEN
525                 sele = 1.0
526             ELSE
```

```

580      n1  = n  + 1
581      n2  = n  + 2
582      n3  = n2 + 1
583      n4  = 2*n2
584      n5  = 2*n2 + 1
585      n6  = 3*n2
586      n7  = n6 + 1
587      nmax = n6
588      CALL Funcao (z0, xi, f)
589      CALL Aderiv (z0, xi, ajac)
590  C
591  C      Solucao do sistema linear por eliminacao de Gauss
592  C
593      DO 1000 i = 1, nmax
594          ajac(i,n7) = - f(i)
595  1000 CONTINUE
596      CALL Gausl (60, 60, nmax, 1, ajac)
597  C
598  C      Calculo do perfil de concentracao com normalizacao e do
599  C      perfil de temperatura
600  C
601      DO 8000 i = 1, n2
602          j      = i + n2
603          k      = j + n2
604          x(i) = xi(i) + amort*ajac(i,n7)
605          x(j) = xi(j) + amort*ajac(j,n7)
606          x(k) = xi(k) + amort*ajac(k,n7)
607  8500 CONTINUE
608  C
609  C      Normalizacao
610  C
611      IF ((x(i)+x(j)) .GT. (1D0 + 1D-14)*(Cadent(1)+Cadent(2))) THEN
612          x(i) = x(i)*(Cadent(1) + Cadent(2))/(x(i) + x(j))
613          x(j) = x(j)*(Cadent(1) + Cadent(2))/(x(i) + x(j))
614          GOTO 8500
615      ENDIF
616  8000 CONTINUE
617  C
618      RETURN
619      END
620  C
621  C
622  C*****
623  C
624  C      Subrotina definida pelo usuario
625  C      Calculo do SEANL
626  C
627  C      SUBROUTINE Funcao (z0, x, f)
628  C
629  C
630  C      Argumentos da subrotina:
631  C
632  C      z0          - variavel independente

```

```

633 C      x          - vetor variavel
634 C      f          - vetor funcao calculada
635 C
636 C
637 C      Glossario:
638 C
639 C
640 C      Subrotinas ou Funcoes chamadas:
641 C
642 C      Taxa          - atualiza o valor do termo relativo a taxa da reac
643 C      beT          - atualiza o valor do termo relativo a entalpia
644 C
645 C=====
646 C
647 C
648 C      SUBROUTINE Funcao (z0, x, f)
649 C
650 C      IMPLICIT REAL*8 (a-h,o-z)
651 C      DIMENSION f(60), x(60)
652 C      COMMON /func1/ cQ(20,20), cM(20,20), Da, poroL
653 C      COMMON /func2/ a(20,20), auxM, auxH, Tadent
654 C      COMMON /taxa1/ bT(2,20), Cadent(4), Cadtot, Cent(4),
655 C      #              txref, taxar(2,20)
656 C      COMMON /betaT/ Cp(4,4), DCp(2,4), DH298(2), nc, nr,
657 C      #              TmaxK, TrefK
658 C      COMMON /exten/ ext(2,20)
659 C      COMMON /grau/  n
660 C
661 C      n1 = n  + 1
662 C      n2 = n  + 2
663 C      n3 = n2 + 1
664 C      n4 = 2*n2
665 C      n5 = 2*n2 + 1
666 C      n6 = 3*n2
667 C
668 C      Equacoes diferenciais  i = 2, n1 , j = n3 + 1, 2*n2 - 1 e
669 C      k = n5 + 1, 3*n2 - 1
670 C
671 C      CALL Taxa(n, x)
672 C      CALL beT (n, x)
673 C      DO 1000 i = 2, n1
674 C          j      = i + n2
675 C          k      = j + n2
676 C          f(i) = 0.0
677 C          f(j) = 0.0
678 C          f(k) = 0.0
679 C          DO 1000 m1 = 1, n2
680 C              m2 = m1 + n2
681 C              m3 = m2 + n2
682 C              f(i) = f(i) + cM(i,m1)*x(m1)
683 C              f(j) = f(j) + cM(i,m1)*x(m2)
684 C              f(k) = f(k) + cQ(i,m1)*x(m3)
685 C              IF (i .EQ. m1) THEN

```

