24.5.90
3.11 00.00-9

REINALDO GIUDICI

**MODELAGEM DE REATOR DE OXIDAÇÃO DE ETILENO:
ESTUDO DE PARÂMETROS TÉRMICOS
E
ESTRATÉGIA DE DILUIÇÃO DE CATALISADOR**

**Tese apresentada à
Escola Politécnica da USP
para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia.**

São Paulo, 1990.

FT. 55.4

REINALDO GIUDICI

Engenheiro Químico, Escola Politécnica da USP, 1983.

Mestre em Engenharia Química, Escola Politécnica da USP, 1986.

MODELAGEM DE REATOR DE OXIDAÇÃO DE ETILENO:

ESTUDO DE PARÂMETROS TÉRMICOS

E

ESTRATÉGIA DE DILUIÇÃO DE CATALISADOR

**Tese apresentada à
Escola Politécnica da USP
para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia.**

**Orientador: Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento
Professor Associado, Depto. Engenharia Química**

São Paulo, 1990.

para meus pais e minhas irmãs,
para meus sogros,
e
para Maria Regina e Kelly

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento, pela orientação deste trabalho, pelo constante incentivo e pela valiosa amizade.

Ao Eng. Carlos Itsuo Yamamoto, pelo inestimável auxílio nos trabalhos de simulação.

Aos Engs. André L. Fregolente e Antonio Carlos S. C. Teixeira, e à técnica de laboratório Srta. Cristina J. Ziminiani, pelo auxílio na montagem do equipamento experimental, e aos técnicos mecânicos Srs. Jorge Antonio Frutuoso e Tadeu Frutuoso, pelo auxílio na construção do equipamento experimental.

À Prof. Ana Maria da Silveira, da UFSCar, pelas úteis discussões e trocas de informações relativas ao estudo de transferência de calor.

Ao Quím. João Guilherme R. Poço, do Laboratório de Catálise do IPT, pelo empréstimo de alguns materiais cerâmicos utilizados nos ensaios.

A FAPESP, ao CNPq e a FINEP, pelo auxílio financeiro prestado através de bolsas de iniciação científica e projetos de pesquisa, relacionados a este trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos amigos do LSCP - Laboratório de Simulação e Controle de Processos, pelo constante incentivo e pelo propício ambiente de trabalho proporcionados no convívio diário.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados aspectos relacionados à modelagem matemática de reator catalítico de leito fixo.

Foi realizado um estudo experimental sobre transferência de calor em leitos fixos, em que é proposto um novo tipo de sensor anelar de temperatura, de fácil construção, que permite filtrar as flutuações aleatórias de temperatura observadas quando são usados sensores pontuais. O sensor teve seu funcionamento estudado experimental e teoricamente, e mostrou-se capaz de eliminar a influência da posição angular na medida de temperatura.

Os parâmetros efetivos condutividade térmica radial e coeficiente de transferência parede-leito foram estimados usando-se o modelo bidimensional com dispersão axial. Uma análise de sensibilidade paramétrica deste modelo mostrou que a sensibilidade ao coeficiente de dispersão térmica axial é bastante pequena, o que explica o ajuste pobre que este parâmetro costuma apresentar.

Os estudos de simulação aplicados ao reator de óxido de eteno mostraram que estratégias de diluição de atividade catalítica do leito podem aumentar significativamente a faixa de operabilidade do reator, diminuindo a sensibilidade às condições de operação. A diluição por simples mistura de partículas catalíticas e inertes pode, entretanto, levar a ocorrência de pontos quentes localizados, devido a eventuais aglomerados de partículas ativas.

Os estudos de simulação evidenciam a importância de um bom conhecimento de certos parâmetros do modelo, como os parâmetros térmicos e cinéticos. A identificação do modelo unidimensional frente a medidas experimentais possibilitou representar adequadamente o comportamento de um reator industrial.

ABSTRACT

Mathematical modeling of fixed-bed catalytic reactor was the main scope of this work.

A new type of ring-shaped temperature sensor in experimental studies on fixed-bed heat transfer is proposed. This ring-shaped sensor is easy-to-build and allows to filter randomic temperature fluctuations observed when point sensors are used. This technique has the advantage to eliminate the effect of angular position on temperature measurements. This property has also verified by theoretical studies.

Effective radial thermal conductivities and wall heat transfer coefficients were estimated by using an axially dispersed bidimensional model. A parametric sensitivity analysis of this model showed that sensitivity to axial thermal dispersion coefficient is very small, a result which explains the poor estimation of this parameter.

Simulation studies on ethylene oxide reactor demonstrated that catalyst dilution strategies may extend significantly the reactor operability range by reducing reactor sensitivity. However, when a catalytic bed is diluted by simple mixture of inert and catalytic particles, local hot spots may occur at the agglomerations of active particles.

Simulation studies clearly show how important is the knowledge of some model parameters, as thermal and kinetic ones. The behaviour of an industrial reactor could be adequately represented by adjusting the unidimensional model.

ÍNDICE

	pág.
NOTAÇÃO	i
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xiii
 Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	 1
 Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 4
2.1 Introdução	4
2.2 Modelagem de reatores de leito fixo	4
2.2.1 Classificação dos modelos	6
2.2.2 Métodos numéricos para a solução dos modelos	9
2.2.3 Modelos de reatores de oxidação em leito fixo	10
2.2.4 Modelos que incluem perfis radiais de velocidade ..	13
2.2.5 Modelos que analisam estratégias de diluição do leito catalítico	16
2.2.6 Modelos que consideram a interação do reator com o meio refrigerante	17
2.3 Transferência de calor em reatores de leito fixo	19
2.3.1 Sobre a determinação experimental de parâmetros térmicos	24
2.3.2 Controvérsias, aspectos pouco explorados e modelos não-convencionais	28
2.4 Descrição do processo de produção de óxido de eteno	30

Capítulo 3 - ESTUDO EXPERIMENTAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

EM REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO	35
3.1 Introdução	35
3.2 Equipamento experimental	35
3.2.1 Medidas de temperatura no leito	39
3.3 Materiais utilizados	41
3.4 Ensaio experimental	42
3.5 Tratamento de dados e estimação dos parâmetros	42
3.6 Resultados experimentais e discussão	44
3.7 Estimação de parâmetros usando outros modelos	66
3.7.1 Comparação entre os modelos I e IV (com e sem dispersão axial)	74
3.7.2 Comparação entre os modelos I e II	75
3.7.3 Comparação entre os modelos I e III	78
3.8 Estudo de sensibilidade paramétrica do modelo I	80
3.8.1 Resultados e discussão do estudo de sensibilidade	82
3.9 Modelo teórico para o sensor anelar de temperatura	90
3.10 Conclusões do estudo de transferência de calor	95

Capítulo 4 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR CATALÍTICO

DE LEITO FIXO	96
4.1 Introdução	96
4.2 Modelo 1 - Unidimensional, pseudo-homogêneo, estático ...	97
4.3 Resultados da simulação obtidos com o modelo 1	101
4.3.1 Influência da temperatura de alimentação T_0 e da temperatura da parede do tubo T_w	101
4.3.2 Influência da concentração de reagentes	104
4.3.3 Influência da vazão de alimentação	104

4.3.4	Influência da pressão	108
4.3.5	Influência da atividade catalítica do leito	110
4.3.6	Influência da cinética da reação	110
4.4	Modelo 2 - Bidimensional, pseudo-homogêneo, estático	112
4.5	Resultados obtidos com o modelo bidimensional	115
4.6	Inclusão do perfil radial de velocidade no modelo 2	117
4.7	Comentários gerais	122
Capítulo 5 - ESTUDO DE ESTRATÉGIAS DE DILUIÇÃO DO		
	LEITO CATALÍTICO.....	125
5.1	Introdução	125
5.2	Modelo matemático empregado	125
5.3	Resultados da simulação	127
5.4	Verificação da ocorrência de pontos quentes locais quando a diluição de atividade catalítica é feita por mistura de partículas ativas e inertes	137
5.5	Comentários gerais e conclusões	141
Capítulo 6 - IDENTIFICAÇÃO DE MODELO DE REATOR DE LEITO FIXO .		
6.1	Introdução	143
6.2	O problema de identificação	145
6.3	Aplicação ao reator de óxido de eteno	146
6.3.1	Identificação usando apenas a temperatura e conversões na saída do reator	149
6.3.2	Identificação usando o perfil de temperatura e as conversões na saída do reator	151
6.3.3	Influência dos pesos no ajuste pelo critério de mínimos quadrados absolutos ponderados	154
6.4	Comentários e discussão	155

Capítulo 7 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	157
7.1 Conclusões	157
7.2 Sugestões para continuação dos trabalhos	159
Apêndice A - MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO DE MARQUARDT	161
Apêndice B - SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DO SENSOR ANELAR	163
Apêndice C - SOBRE OS PROGRAMAS UTILIZADOS	165
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	167

NOTAÇÃO

a	- parâmetro definido na equação (4.48.c)
a	- atividade catalítica
a_{fs}	- área interfacial gás-sólido específica ($m^2 m^{-3}$)
A	- área transversal ($= 3,1416 d_t^2/4$) (m^2)
$A_{1,j}$	- elementos da matriz para o cálculo da derivada primeira, do método de colocação ortogonal
a_1, a_2	- parâmetros de equação (5.3)
b	- constante da equação (2.17)
b_j	- parâmetros genérico na equação (3.20)
b_k	- vetor dos parâmetros ajustáveis na iteração k
B	- parâmetro definido na equação (4.44)
$B_{1,j}$	- elementos da matriz para o cálculo do Laplaciano, do método de colocação ortogonal
Bi	- número de Biot ($= h_w R_w/k_r$)
c_i	- concentração da espécie i ($kmol m^{-3}$)
c_{pf}	- calor específico do fluido ($J kg^{-1} ^\circ C^{-1}$)
d_p	- diâmetro de partícula (m)
d_r	- diâmetro do reator (m)
D	- diâmetro do fio que constitui o sensor anelar (m)
D_r	- difusividade radial efetiva ($m s^{-2}$)
E_j	- energia de ativação da reação j ($J kmol^{-1}$)
f	- fator de atrito para escoamento em leito fixo
F_i	- vazão molar do componente i ($kmol s^{-1}$)
g	- fator de amortecimento
G	- densidade de fluxo mássico ($kg m^{-2} s^{-1}$)
h_w	- coeficiente de transferência de calor gás-anel metálico ($W m^{-2} ^\circ C^{-1}$)
h_{fs}	- coeficiente de transferência de calor entre gás e partícula ($W m^{-2} ^\circ C^{-1}$)

- h_w - coeficiente de transferência de calor parede-leito efetivo ($W m^{-2} ^\circ C^{-1}$)
 h_{wf} - coeficiente de transferência de calor fluido-parede ($W m^{-2} ^\circ C^{-1}$)
 h_{ws} - coeficiente de transferência de calor sólido-parede ($W m^{-2} ^\circ C^{-1}$)
 h_j - incremento no parâmetro j , usado na equação (3.24)
 ΔH_j - entalpia da reação j ($J kmol^{-1}$)
 J - matriz jacobiana, definida pela equação (A.5)
 J_0, J_1 - funções de Bessel de ordem zero e 1, respectivamente
 k - condutividade térmica do fio que constitui o sensor anelar ($W m^{-1} ^\circ C^{-1}$)
 k' - parâmetro da equação (3.15)
 k_m - condutividade térmica axial efetiva do leito ($W m^{-1} ^\circ C^{-1}$)
 k_{mf}, k_{ms} - condutividade térmica axial efetiva da fase fluido e da fase sólida, respectivamente ($W m^{-1} ^\circ C^{-1}$)
 k_f - condutividade térmica do fluido ($W m^{-1} ^\circ C^{-1}$)
 k_j - constante cinética da reação j
 k_r - condutividade térmica radial efetiva ($W m^{-1} ^\circ C^{-1}$)
 k_{rf}, k_{rs} - condutividade térmica radial efetiva da fase fluido e da fase sólida, respectivamente ($W m^{-1} ^\circ C^{-1}$)
 K - parâmetro definido pela equação (4.25.d)
 K_i - constante de adsorção da espécie i
 K_A, K_B, K_C, K_D - parâmetros das equações (3.7) e (3.8)
 L - comprimento do leito (m)
 m - parâmetro definido nas equações (4.47) a (4.49)
 M - variável auxiliar definida na equação (3.4)
 n - número de pontos experimentais
 n_x, n_T - número de pontos experimentais de medidas de conversão e de temperatura, respectivamente
 n_t - número de tubos do reator

N	- número de pontos de colocação ortogonal internos; também número de pontos de discretização do domínio por diferenças finitas
Nu	- número de Nusselt ($= h_w d_p / k_f$)
Nu _D	- número de Nusselt gás-sensor anelar ($= h_m D / k_f$)
P	- número de parâmetros
p _i	- pressão parcial do componente i (atm)
P	- pressão (atm)
Pe _m	- número de Peclet axial ($= G c_{pm} d_p / k_m$)
Pe _r	- número de Peclet radial ($= G c_{pm} d_p / k_r$)
Pe _{rm}	- número de Peclet radial de transporte de massa ($= u d_p / D_r$)
Q	- parâmetro definido pela equação (4.45)
r	- posição radial (m)
R	- posição radial adimensional ($= r / R_w$)
R _m	- raio do sensor anelar de temperatura (m)
R _j	- velocidade da reação j ($\text{kmol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
R _g	- constante dos gases ideais
R _w	- raio do reator (m)
Re	- número de Reynolds ($= G d_p / u_f$)
Re _D	- número de Reynolds ($= G D / u_f$)
s ²	- estimativa da variância
S _{I,J}	- sensibilidade da variável I em relação ao parâmetro J, definida pela equação (3.20)
S _m , S _r , S _w	- sensibilidade da temperatura a k _m , k _r e h _w , respectivamente
S _{OE}	- seletividade da reação, definida como número de moles de eteno convertido a óxido de eteno dividido pelo número de moles de eteno reagido
t	- temperatura no anel (°C)
T	- temperatura (°C ou K)
T _f	- temperatura da fase fluido (°C)

T_s	- temperatura da fase sólida ($^{\circ}\text{C}$)
T_0	- temperatura do gás na entrada do reator ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{0,0}$	- temperatura na posição $r=0$ e $z=0$ ($^{\circ}\text{C}$)
T_w	- temperatura da parede do reator ($^{\circ}\text{C}$)
T_{wc}	- temperatura da parede na seção de entrada do reator ($^{\circ}\text{C}$)
u	- velocidade do fluido (m s^{-1})
u_0	- velocidade média do fluido (m s^{-1})
U	- coeficiente de transferência de calor do modelo unidimensional ($\text{W m}^{-2} ^{\circ}\text{C}^{-1}$)
U_A, U_B	- parâmetros da equação (3.12)
w_x, w_T	- pesos para conversões e temperatura para cálculo da soma ponderada dos resíduos quadráticos
W	- vazão mássica (kg s^{-1})
$\underline{W}$	- matriz dos pesos
WW_I	- pesos para a quadratura do método de colocação ortogonal
X_{ET}, X_{OE}	- conversão total do eteno e conversão de eteno a óxido de eteno, respectivamente
y_i	- fração molar do componente i
Y	- vetor das variáveis dependentes do modelo
z	- posição axial (m)
Z	- posição axial adimensional ($= z/L$)
Z_1	- parâmetro da equação (5.3)
α	- coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j
β	- raízes da equação (3.5)
ϵ	- fração de vazios do leito
$\bar{\epsilon}$	- fração de vazios média do leito
ρ	- densidade aparente do leito (kg m^{-3})
ρ	- densidade do fluido (kg m^{-3})
μ	- viscosidade do fluido ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
ϕ	- resíduo quadrado

- θ - posição angular (rad)
 λ - parâmetro do método de Marquardt
 $\nabla\phi$ - gradiente de ϕ

índices

- o - condição de alimentação
HS - ponto quente, ou ponto de máxima temperatura
ET - eteno
OE - óxido de eteno
O2 - oxigênio
CO2 - dióxido de carbono
H2O - água
N2 - nitrogênio e gases "inertes"

superescritos

- - valor médio
^ - valor calculado pelo modelo
T - transposto (vetor ou matriz)

LISTA DE FIGURAS

pág.

FIGURA 2.1. Esquema de configuração experimental para estudo de transferência de calor em reatores de leito fixo	21
FIGURA 2.2. Efeito da condução pela parede sobre o ajuste do modelo sem dispersão axial: (a) modelo com k_r verdadeiro; (b) modelo com k_r maior (extraído de Dixon, 1985b)	26
FIGURA 2.3. Fluxograma simplificado do processo de produção de óxido de eteno (extraído de Piccinini & Levy, 1984) ..	34
FIGURA 3.1. Esquema geral do equipamento	36
FIGURA 3.2. Esquema dos sensores de temperatura: (a) sensor anelar; (b) sensor pontual convencional	36
FIGURA 3.3. Comparação das diversas medidas pontuais em diferentes posições angulares com as medidas feitas com os sensores anelares, para o material nº 5	45
FIGURA 3.4. Perfis de temperatura medidos com os sensores anelares, com os sensores pontuais (média de seis medidas) e calculados pelo modelo. Material nº5	46
FIGURA 3.5. Perfis de temperatura na parede da seção de entrada.	49
FIGURA 3.6. Reprodutibilidade dos perfis de temperatura (a) e dos parâmetros estimados (b). Material nº 5 (anéis de alumina de $d_p = 17$ mm)	50
FIGURA 3.7.a. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 1	51

FIGURA 3.7.b. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 2	52
FIGURA 3.7.c. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 3	53
FIGURA 3.7.d. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 4	54
FIGURA 3.7.e. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 6	55
FIGURA 3.8. Comparação dos resultados deste trabalho com dados da literatura, para esferas de aço inox de 9,5 mm (material nº 3)	58
FIGURA 3.9. Resultados obtidos para os parâmetros h_w e k_r para os diversos materiais	59
FIGURA 3.10. Comparação dos resultados de Pe_r e Nu obtidos neste trabalho com a região de pontos experimentais da literatura (extraído de Gunn et alii, 1987)	61
FIGURA 3.11. Comparação dos resultados de Pe_m obtidos neste trabalho com a região de pontos experimentais da literatura (extraído de Dixon & Cresswell, 1979)	62
FIGURA 3.12. Comparação dos resultados de Bi obtidos neste trabalho com a região de pontos experimentais da literatura e com a correlação de Dixon & Cresswell (1979), equação (3.10)	62

FIGURA 3.13. Resultados relativos ao número de Biot: (a) Bi versus Re para os diversos materiais; (b) visualização da correlação obtida, equação (3.9)	64
FIGURA 3.14. Resultados relativos ao coeficiente global de transferência de calor U : (a) influência da vazão de gás; (b) influência do tamanho da partícula	65
FIGURA 3.15. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo com dispersão axial (modelo I) e com o modelo sem dispersão (modelo IV), para três alturas de leito tratadas simultaneamente e individualmente	76
FIGURA 3.16. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo com dispersão axial (modelo I) e com o modelo sem dispersão (modelo IV), para três alturas de leito tratadas simultaneamente e individualmente	77
FIGURA 3.17. Comparação dos perfis de temperatura em $z=0$ medidos e calculados pelo modelo I e pelo modelo III	79
FIGURA 3.18. Superfícies de sensibilidade a h_w . Casos 1,2 e 3...	83
FIGURA 3.19. Superfícies de sensibilidade a h_w . Casos 4,5 e 6...	84
FIGURA 3.20. Superfícies de sensibilidade a k_r . Casos 1,2 e 3...	85
FIGURA 3.21. Superfícies de sensibilidade a k_r . Casos 4,5 e 6...	86
FIGURA 3.22. Superfícies de sensibilidade a k_a . Casos 1,2 e 3...	87
FIGURA 3.23. Superfícies de sensibilidade a k_a . Casos 4,5 e 6...	88

FIGURA 3.24. $Nu_D (=h_m D/k_f)$ versus $Re_D (= \rho_f u D/\mu_f)$ para escoamento normal a um cilindro (extraído de Welty et alii, 1976)	91
FIGURA 3.25. Resultados do modelo do sensor anelar de temperatura: (a) perfis de temperatura no gás e no anel; (b) perfil de velocidade do gás	93
FIGURA 3.26. Resultados do modelo do sensor anelar de temperatura: (a) perfis de temperatura no gás e no anel; (b) perfil de velocidade do gás	94
FIGURA 4.1. Influência da temperatura da alimentação sobre o comportamento do reator	102
FIGURA 4.2. Influência da temperatura do fluido refrigerante	103
FIGURA 4.3. Influência da concentração de oxigênio na alimentação	105
FIGURA 4.4. Influência da vazão de alimentação. O coeficiente de troca térmica é calculado em função da vazão	106
FIGURA 4.5. Influência da vazão de alimentação quando o coeficiente de transferência de calor é considerado constante ($U=304 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$)	107
FIGURA 4.6. Influência da pressão de operação	109
FIGURA 4.7. Influência da atividade catalítica do leito	111

- FIGURA 4.8. Influência do número de pontos de colocação internos sobre as previsões do modelo. Condições mesmas da Tabela 4.3, caso base. Perfil radial de temperatura na posição axial de máxima temperatura ... 116
- FIGURA 4.9. Comparação entre previsões dos modelos uni e bidimensional: (a) caso base da Tabela 4.3, exceto $T_o=T_w=229^{\circ}\text{C}$, $d_t=31,75\text{ mm}$; $W=25\text{ kg/s}$; (b) caso base da Tabela 4.3 118
- FIGURA 4.10. Perfis radiais de velocidade em leitos fixos de esferas, conforme as previsões de Vortmeyer & Schuster (1983), equações (4.47) a (4.49) (extraído de Tsotsas & Schlunder, 1988) 121
- FIGURA 4.11. Comparação entre previsões do modelo bidimensional convencional (a) e do modelo com perfis radiais de velocidade e porosidade (b). Condições mesmas da Tabela 4.7, exceto $T_o=T_w=229^{\circ}\text{C}$, $W=25\text{ kg/s}$; $d_t=31,75\text{ mm}$; $L=12\text{m}$ 123
- FIGURA 4.12. Comparação entre previsões do modelo bidimensional convencional (a) e do modelo com perfis radiais de velocidade e porosidade (b). Condições mesmas da Tabela 4.7, exceto $T_o=T_w=231^{\circ}\text{C}$, $W=25\text{ kg/s}$; $d_t=31,75\text{ mm}$; $L=12\text{m}$ 124
- FIGURA 5.1. Influência das temperaturas de alimentação e de refrigeração, e da concentração de oxigênio na alimentação sobre o comportamento de um leito de atividade uniforme 128

FIGURA 5.2. Influência dos parâmetros a_1 e Z_1 sobre o	pág.
comportamento de um leito com estratégia de diluição..	130
FIGURA 5.3. Influência das temperaturas de alimentação e de	
refrigeração (a), e da concentração de oxigênio na	
alimentação (b) sobre o comportamento de um leito	
diluído ($a_1=0,75$; $a_2=1,0$; $Z_1=0,25$)	133
FIGURA 5.4. Influência das temperaturas de alimentação e de	
refrigeração sobre a seletividade a óxido de eteno e	
sobre a conversão do eteno, para leito de atividade	
uniforme 1,0 e leito diluído ($a_1=0,75$; $a_2=1,0$;	
$Z_1=0,25$)	135
FIGURA 5.5. Influência do número de patamares de atividade	
catalítica no leito. Condições mesmas da Tabela 5.7 ..	136
FIGURA 5.6. Comparação entre previsões do modelo com	
distribuição discreta e contínua de atividade	
catalítica: (a) resultados com distribuição contínua	
$a(z,r)=0,5$	139
FIGURA 5.6. Comparação entre previsões do modelo com	
distribuição discreta e contínua de atividade	
catalítica: (b) resultados com distribuição discreta,	
aleatória, de valores de atividade $a=0$ e $a=1$	140
FIGURA 6.1. Esquema simplificado de controle com otimização	144
FIGURA 6.2. Perfil de temperatura no reator de óxido de eteno	
(extraído de Piccinini & Levy, 1984)	144

FIGURA 6.3. Comparação dos perfis ajustados com os pontos experimentais. Ajuste obtido usando apenas a temperatura e conversões na saída do reator	pág. 150
FIGURA 6.4. Comparação dos perfis ajustados com os pontos experimentais. Ajuste obtido usando o perfil de temperatura e as conversões na saída, com o critério relativo, equação (6.7)	150
FIGURA 6.5. Comparação dos perfis ajustados com os pontos experimentais. Ajuste obtido usando o perfil de temperatura e as conversões na saída, com o critério absoluto, equação (6.4)	153
FIGURA 6.6. Influência dos pesos w_x e w_T sobre o ajuste usando o critério absoluto, equação (6.4)	153
FIGURA A.1. Esquema da numeração dos pontos de discretização ..	163

LISTA DE TABELAS

	pág.
TABELA 2.1. Alguns trabalhos sobre simulação estacionária de reatores de oxidação	11
TABELA 2.2. Alguns modelos que incluem perfil radial de velocidade e outras não-uniformidades radiais do leito	15
TABELA 2.3. Alguns modelos que consideram a diluição da atividade do leito catalítico	17
TABELA 2.4. Alguns modelos que consideram o fluido refrigerante em corrente cruzada	18
TABELA 2.5. Alguns estudos sobre a cinética da oxidação de eteno	32
TABELA 3.1. Materiais utilizados nos ensaios	41
TABELA 3.2. Resultados obtidos com os diversos materiais	56
TABELA 3.3. Valores típicos dos elementos de correlação cruzada da matriz variância-covariância dos parâmetros (Material nº 5, alturas de leito 100, 200 e 300 mm tratadas simultaneamente)	57
TABELA 3.4. Constantes das equações (3.7) e (3.8)	60
TABELA 3.5. Constantes da equação (3.12)	66
TABELA 3.6. Modelos utilizados para o tratamento de dados	69
TABELA 3.7. Resultados obtidos com o modelo II	70
TABELA 3.8. Resultados obtidos com o modelo III	71
TABELA 3.9. Resultados obtidos com o modelo IV	72

TABELA 3.10. Comparação entre os resíduos quadráticos dos modelos testados	73
TABELA 3.11. Valores dos parâmetros utilizados para o estudo de sensibilidade paramétrica	82
TABELA 3.12. Valores obtidos como o modelo do sensor anelar de temperatura	92
TABELA 4.1. Matriz dos coeficientes estequiométricos	97
TABELA 4.2. Valores dos parâmetros usados na simulação	101
TABELA 4.3. Conjunto base de condições operacionais	101
TABELA 5.1. Valores dos parâmetros usados na simulação e conjunto base de condições operacionais	126
TABELA 5.2. Efeito da temperatura de alimentação e do fluido refrigerante e da concentração de O_2 na alimentação no desempenho do reator para um leito com atividade uniforme	127
TABELA 5.3. Influência da atividade a_1 da primeira seção de leito para $Z_1=0,25$; $a_2=1$; $T_o=T_w=235^{\circ}C$; $y_{ET}=0,17$; $y_{O_2}=0,06$	131
TABELA 5.4. Influência do tamanho Z_1 da primeira seção de leito para $a_1=0,75$; $a_2=1$; $T_o=T_w=235^{\circ}C$; $y_{ET}=0,17$; $y_{O_2}=0,06$	131
TABELA 5.5. Influência da temperatura da alimentação sobre o desempenho do reator com leito diluído, para temperatura do fluido refrigerante mantida constante em $T_w=240^{\circ}C$; $Z_1=0,25$; $a_1=0,75$; $a_2=1$; $T_o=T_w=235^{\circ}C$; $y_{ET}=0,17$; $y_{O_2}=0,06$	132

	pág.
TABELA 5.6. Influência da temperatura da alimentação e do fluido refrigerante e da fração molar de O_2 na alimentação no desempenho do reator com leito diluído: $a_1=0,75$; $a_2=1$; $Z_1=0,25$; $y_{ET}=0,17$	132
TABELA 5.7. Influência do número de patamares com intervalos igualmente espaçados e atividade global média unitária sobre o desempenho do reator: $y_{ET}=0,17$; $y_{O_2}=0,06$; $T_o=T_w=235^\circ C$	137
TABELA 5.8. Comparação dos resultados da simulação usando modelo com distribuição discreta e modelo com distribuição contínua de atividade catalítica	141
TABELA 6.1. Características e condições de operação do reator para a produção de óxido de eteno (extraídas de Piccinini & Levy, 1984)	148
TABELA 6.2. Resultados do ajuste usando apenas a temperatura e conversões na saída do reator	151
TABELA 6.3. Pontos intermediários e de saída utilizados para a identificação do modelo	151
TABELA 6.4. Resultados do ajuste usando perfil de temperatura e conversões na saída do reator	154
TABELA 6.5. Influência dos pesos w_x e w_T sobre o ajuste usando o critério absoluto	155

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Reatores catalíticos de leito fixo são equipamentos de farta utilização na indústria química. Para os reatores tubulares catalíticos não-adiabáticos onde ocorram reações fortemente exotérmicas, os principais problemas de operação estão relacionados à possibilidade de ocorrência de pontos quentes. É especialmente importante prevenir este problema pois leva a consequências indesejáveis, tais como diminuição de seletividade no caso de reações competitivas, desativação do catalisador e especialmente o perigo do descontrole ("runaway") da temperatura do reator.

Este tipo de reator é normalmente do tipo multitubular, com um número elevado de tubos longos e estreitos, refrigerados externamente por um meio de transferência de calor, usualmente um fluido térmico. O comprimento dos tubos é centenas de vezes maior que o diâmetro das partículas, mas o diâmetro do tubo é somente umas poucas vezes maior que o da partícula, o que facilita a troca de calor radial através da parede dos tubos. Na última década, grande atenção tem sido voltada para o estudo de transferência de calor em leitos fixos com baixa relação diâmetro do tubo/diâmetro da partícula.

Para estudar, projetar e analisar o reator, bem como otimizar sua operação e propor sistemas adequados de controle, é fundamental dispor de um modelo matemático suficientemente representativo do processo.

Os modelos matemáticos constituem importantes ferramentas para utilizar as informações e dados existentes visando a previsão

de novas condições, possibilitando estudar, por exemplo, a viabilidade de mudanças de alimentação, catalisadores e condições de operação, a previsão da dinâmica do processo sujeito a dado sistema de controle, a otimização do processo. O grande valor da modelagem e simulação é um melhor entendimento sobre como "funciona" o sistema, e a possibilidade de testar diferentes condições de uma maneira mais rápida, barata e segura do que se fossem testadas diretamente sobre o processo.

Quando melhorias do processo, ainda que pequenas, são conseguidas, pode-se levar a uma economia significativa, especialmente quando grandes quantidades são processadas. Um exemplo citado na literatura (Chen & Joseph, 1987) relata que "em uma típica planta de etileno com capacidade de 1×10^9 lb/ano, um aumento de 1% no rendimento pode resultar em economia da ordem de US\$ $1,5 \times 10^6$ /ano".

Na elaboração de um modelo matemático para reator catalítico, utilizam-se equações fundamentais de conservação de massa, energia e quantidade de movimento. Boas previsões do modelo dependem do adequado conhecimento de certos parâmetros relativos ao processo, tais como parâmetros cinéticos e de transferência de calor.

Alguns parâmetros, entretanto, são pouco conhecidos ou mesmo variáveis ao longo da operação, requerendo que sejam ajustados frente aos dados do processo para garantir boa representação do modelo. Este procedimento é conhecido por identificação do modelo.

Especificamente, este trabalho tem por objetivo:

- estudar a determinação experimental de parâmetros térmicos de reatores de leito fixo, usando reator de laboratório;
- estabelecer modelo matemático para o reator de produção de óxido de eteno, e estudar através da simulação, possíveis estratégias de diluição da atividade catalítica do reator que

permitam diminuir a ocorrência de pontos quentes e aumentar a faixa de operabilidade do reator.

- estudar a identificação do modelo do reator frente a dados do processo.

O processo de produção de óxido de eteno foi escolhido por ser um exemplo típico de reação de oxidação industrial realizado em reator multitubular catalítico de leito fixo, onde o problema de ocorrência de pontos quentes é crítico. Além disso tem relevância como processo industrial que produz um importante intermediário da indústria química.

Frente a estes objetivos, no Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os assuntos de interesse para o trabalho.

No Capítulo 3 é feito um estudo sobre transferência de calor em leitos fixos, enfocando aspectos ligados a determinação experimental de parâmetros térmicos.

No Capítulo 4 são estudados modelos matemáticos para o reator de óxido de eteno, os quais são aplicados, no Capítulo 5, para o estudo de estratégias de diluição da atividade catalítica do leito.

No Capítulo 6 é estudada a identificação do modelo do reator de leito fixo. Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para a continuação deste trabalho.

Alguns dos resultados parciais desta tese foram publicados nos trabalhos de Giudici & Nascimento (1989), Fregolente, Nascimento & Giudici (1989) e Yamamoto, Nascimento & Giudici (1990).

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Neste Capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre assuntos abordados neste trabalho. São tratados os temas modelagem de reatores de leito fixo e transferência de calor neste tipo de equipamento. Além disto é feita uma apresentação do processo de obtenção do óxido de etileno.

2.2 Modelagem de reatores de leito fixo

A modelagem matemática e simulação de reatores de leito fixo tem sido extensivamente estudadas na literatura. Dentre as utilidades da modelagem e simulação, Martinez et alii(1985) citam:

- melhor entendimento do sistema, que permita melhorar o projeto do equipamento;
- previsão da dinâmica do sistema para propósitos de controle da operação;
- otimização das condições de operação;
- análise do comportamento do reator frente a diferentes alimentações, catalisadores e condições de operação;
- auxílio na mudança de escala.

O nível de sofisticação adotado na modelagem de reatores depende em muito do uso a que se destina o modelo. Se, por um lado simplificações muito fortes podem levar o modelo a fornecer previsões incorretas, por outro um detalhamento excessivo pode tornar a solução do modelo computacionalmente complexa ou depender de parâmetros cujos valores não podem ser medidos com precisão a partir dos dados de operação.

As previsões de um modelo não podem em geral ser mais precisas que os parâmetros físicos e químicos introduzidos no modelo. Talvez a maior limitação no uso dos modelos nos dias atuais esteja no conhecimento preciso dos parâmetros. De uma maneira geral, os parâmetros cuja influência seja maior nas previsões do modelo são aqueles que devem ser conhecidos com maior precisão.

Sendo os modelos fundamentais, isto é, baseados em princípios fundamentais (conservação de massa, energia e quantidade de movimento), normalmente os parâmetros tem um significado físico. No entanto, frequentemente, os parâmetros "carregam" ou "absorvem" as simplificações e imperfeições do modelo; isto ocorre quando os parâmetros são usados para ajustar o modelo à realidade física.

Assim, uma etapa de estimação de parâmetros, a partir de dados experimentais, pode ser utilizada para fazer ajustes nos parâmetros, de modo a tornar mais confiáveis as previsões do modelo.

Este aspecto é particularmente útil quando os parâmetros são pouco conhecidos a priori, ou mesmo variáveis com as condições de operação (por exemplo, a atividade de um catalisador que sofra desativação durante a operação). Um exemplo típico em que uma etapa de estimação é utilizada é em controle otimizado de processos, sendo esta etapa conhecida por "identificação" do modelo. Outro exemplo é o caso de otimização em linha de processos, como ilustrado no trabalho de Chen & Joseph (1987).

Nos dois exemplos acima citados (controle e otimização de processos) frequentemente se faz necessário simular o modelo um número elevado de vezes. Neste caso os modelos mais úteis são preferencialmente aqueles mais simples, com menor carga computacional, e por decorrência destas simplificações é

necessário uma identificação do modelo para assegurar uma boa representação da realidade física.

2.2.1 Classificação dos modelos

Os modelos matemáticos de reatores de leito fixo podem ser classificados sob vários aspectos, apresentados e discutidos a seguir. Pode-se separar os modelos em duas grandes categorias:

- os modelos de uma fase ou pseudo-homogêneos;
- os modelos de duas fases ou heterogêneos.

Nos modelos pseudo-homogêneos o leito é considerado como um meio homogêneo hipotético, e as equações de balanço de massa e energia são escritas para esta pseudo-única fase. Nestes modelos a natureza bifásica do leito é considerada apenas indiretamente ou implicitamente, através dos parâmetros "efetivos" do leito.

Nos modelos heterogêneos, as fases sólida (catalisador) e fluida são consideradas explicitamente, ou seja, as equações de balanço são escritas para cada fase separadamente, e acopladas por termos que representam as transferências de calor e massa entre as fases.

Muito embora os modelos heterogêneos sejam fisicamente mais realistas, eles não tem sido tão utilizados quanto os pseudo-homogêneos por duas razões principais, conforme Khana & Seinfeld (1987). Primeiro porque a solução numérica do modelo heterogêneo é consideravelmente mais difícil que a do homogêneo, e segundo porque há muitas situações em que o modelo homogêneo é perfeitamente aceitável.

Assim, o modelo homogêneo parece reter os principais característicos do comportamento do reator, sendo que em muitas situações, o aumento de complexidade matemática ao considerar as

duas fases separadamente não é compensada pelo ganho de informações adicionais do modelo mais detalhado.

Quanto ao número de dimensões consideradas pode-se classificar os modelos em:

- unidimensionais, onde somente são consideradas as variações ao longo da direção do escoamento principal (axial) no reator;
- bidimensionais, onde as propriedades são consideradas variando ao longo de duas direções, a axial (do escoamento) e a radial.

No modelo unidimensional, mais simples, considera-se que as variações radiais sejam desprezíveis. Quando isto não é possível pode-se ainda justificá-lo como uma descrição aproximada das variações de propriedades médias radiais ao longo do comprimento do reator. Este modelo é adequado para simular condições de operação do reator com baixa sensibilidade (Froment & Bischoff, 1979), isto é, quando o comportamento do reator for pouco sensível a pequenas mudanças de condições operacionais.

O modelo bidimensional fornece uma descrição mais detalhada do reator, sendo recomendado para a simulação de condições mais severas de operação, especialmente aquelas mais próximas às condições de maior sensibilidade.

Algumas raras vezes são encontrados trabalhos em que se utilizam modelos tridimensionais. Por exemplo, para descrever o comportamento de reatores em que o catalisador sólido está distribuído não dentro de um tubo, mas do lado de fora dos tubos, como no caso de reator para a síntese de amônia. Exemplos de modelos tridimensionais são dados na revisão de Hlavacek & Votruba (1977) e no trabalho de Ahmed & Fahien (1989).

Outra possível classificação dos modelos é relativa à inclusão ou não do termo de dispersão axial nas equações. Este

termo representa os processos de mistura axial (isto é, na direção do escoamento) que possam ocorrer superposto ao escoamento.

A inclusão do termo de dispersão axial via de regra aumenta em grande extensão a complexidade da solução numérica das equações do modelo.

Com a inclusão deste termo o modelo prevê a possibilidade de ocorrência de multiplicidade de estados estacionários. Como mostrado por exemplo por Froment & Bischoff (1979) a faixa de valores dos parâmetros em que este importante fenômeno pode ocorrer é bastante restrita; é mostrado que para as condições de muitas reações industriais este comportamento não ocorre.

O termo de dispersão axial é desprezível para a maioria das situações típicas de reatores industriais, onde as velocidades de escoamento são elevadas e os leitos são suficientemente longos ($L > 150 d_p$). No entanto este termo pode ser importante para reatores de laboratório, frequentemente operados com leitos curtos e vazões moderadas ou pequenas.

Pereira Duarte et alii (1984) apresentaram critérios qualitativos para a escolha de modelos sem dispersão axial. Basicamente a recomendação é de utilizar o modelo bidimensional para condições mais severas de operação (altos gradientes radiais de temperatura e reações cuja velocidade é muito sensível à temperatura), enquanto o modelo unidimensional é adequado para condições de baixa sensibilidade. Para altas relações entre o diâmetro do reator e o da partícula (d_t/d_p) recomenda-se o modelo pseudo-homogêneo enquanto para baixos valores de d_t/d_p o modelo heterogêneo seria preferível.

A despeito dessa recomendação, a maior parte dos trabalhos sobre modelagem de reatores de oxidação, em que a relação d_t/d_p é baixa, trabalham com modelos homogêneos, como se verá adiante.

2.2.2 Métodos numéricos para a solução dos modelos

Apesar de os modelos de reatores de leito fixo estarem relativamente bem estabelecidos desde a década de 1950, a sua aplicação estava restrita aos modelos mais simples em virtude das dificuldades em se obter a solução das equações. Com o aumento crescente das facilidades computacionais nas décadas seguintes, foi possível cada vez mais viabilizar a utilização de modelos mais sofisticados e novas técnicas de solução numérica das equações foram desenvolvidas.

O estudo destas técnicas é apresentado em várias referências (por exemplo, Finlayson, 1980). A seguir apresentamos resumidamente algumas destas técnicas:

(a) Equações diferenciais ordinárias de condição inicial. Aparecem no modelo unidimensional sem dispersão axial. A literatura dispõe de vários métodos para a solução deste problema, por exemplo o clássico método de Runge-Kutta, os métodos de passo múltiplo e suas variantes. Para problemas "stiff" também estão desenvolvidos pacotes adequados, por exemplo o de Runge-Kutta semi-implícito (Michelsen, 1976) e o de Gear (Gear, 1971; Kahaner et alii, 1989).

(b) Equações diferenciais ordinárias de condição de contorno. É o caso das equações do modelo unidimensional com dispersão axial. A solução é difícil, particularmente para o caso de reações exotérmicas e depende muito do valor do número de Peclet, de acordo com Hlavacek & Rompay (1981). Dependendo do problema pode ser resolvido por integração passo a passo associado a técnicas de convergência. Diferenças finitas e colocação ortogonal podem ser também utilizadas.

(c) Equações diferenciais parciais do tipo parabólico. Surgem por exemplo do modelo bidimensional sem dispersão axial. podem ser usados os métodos de diferenças finitas, o das linhas e o de colocação ortogonal. Usualmente emprega-se diferenças finitas em esquema implícito de Crank-Nicholson ou discretização das derivadas radiais por colocação ortogonal com integração do sistema de equações diferenciais ordinárias resultante por métodos passo a passo.

(d) Equações diferenciais parciais do tipo elíptica. Surgem do modelo bidimensional com dispersão axial. Sua solução é considerada um dos problemas mais difíceis. Algumas técnicas são discutidas no trabalho de Puszynski et alii (1981), cabendo citar o método de dupla colocação utilizado por Yong & Finlayson (1973) e o método do falso transiente [Hlavacek & Rompay (1981)].

2.2.3 Modelos de reatores de oxidação em leito fixo

Na literatura são encontrados vários trabalhos sobre modelagem da operação estacionária de reatores de leito fixo com reações de oxidação. Na Tabela 2.1 são listados alguns destes trabalhos. Outros casos de simulação de reatores de leito fixo são mostrados nos livros de Froment & Bischoff (1979) e Doraiswamy & Sharma (1984). Pode-se observar que os modelos utilizados são, em sua grande maioria, pseudohomogêneos e sem dispersão axial.

Os principais sistemas reativos estudados são a oxidação de orto-xileno a anidrido ftálico, a de naftaleno a anidrido ftálico, a de eteno a óxido de eteno, a de dióxido a trióxido de enxofre.

Os principais estudos realizados referem-se a previsão de pontos quentes e de situações de sensibilidade paramétrica, que devem ser evitadas na escolha das condições de projeto e de operação do reator (Froment, 1967; Carberry & White, 1969; Smith &

Carberry, 1974; Westerterp & Ptasiński, 1984; Makhlin et alii, 1987). Há também estudo sobre otimização em linha do reator (Chen & Joseph, 1987).

Poucas vezes são apresentadas comparações das previsões do modelo com dados experimentais de reatores industriais. Uma exceção é o trabalho de Montalvo-Robles (1973) que simulou o reator de oxidação de eteno e comparou com dados de planta industrial, mostrando boa concordância (no entanto, os dados relativos às dimensões do reator não foram apresentadas, impedindo uma verificação dos resultados).

Tabela 2.1. Alguns trabalhos sobre simulação estacionária de reatores de oxidação.

autor(es)	reação de oxidação	modelo empregado	observações e comentários
Young & Finlayson (1973)	SO_2 a SO_3	-bidimensional -homogêneo -com disp.axial	comparação com dados de reator de laboratório
Minhas & Carberry (1974)	SO_2 a SO_3	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	comparação do desempenho de dois tipos de catalisadores
Smith & Carberry (1974)	naftaleno a anidrido ftálico	-bidimensional -homogêneo -sem disp.axial	estudo de otimização da conversão e da produtividade do reator
Carberry & White (1969)	naftaleno a anidrido ftálico	-bidimensional -heterogêneo -sem disp.axial	com $d_p=0,5$ cm partículas são isotérmicas, mas os gradientes de concentração internos são importantes
Froment (1967)	o-xileno a anidrido ftálico	-bi e unidim. -homogêneo -sem disp.axial	estudo de sensibilidade paramétrica
Westerterp & Ptasiński (1984)	eteno a óxido de eteno	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	estudo de critério para projeto de reator com reações exotérmicas em paralelo

Tabela 2.1. Alguns trabalhos sobre simulação estacionária de reatores de oxidação (Continuação).

autor(es)	reação de oxidação	modelo empregado	observações e comentários
Makhlin et alii (1987)	eteno a óxido de eteno	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	estudo de sensibilidade paramétrica
Chen & Joseph (1987)	eteno a óxido de eteno	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	utilizou o modelo para ilustrar a técnica de otimização "on-line"
Montalvo Robles (1973)	eteno a óxido de eteno	-unidimensional -heterogêneo -sem disp.axial	simulação da planta de óxido de eteno, comparação com dados de reator industrial
D'Ávila (1971)	crotonal-deído a anidrido ftálico	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	estudo da influência de variáveis de operação sobre comportamento do reator
Moura (1984)	etanol a acetal-deído	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	estudo da influência de variáveis de operação sobre comportamento do reator
Soares & Mori (1986)	etanol a acetal-deído	-bidimensional -homogêneo -sem disp.axial	estudo da influência de variáveis de operação sobre o comportamento do reator
McGreavy et alii (1988)	etanol a acetal-deído	-bidimensional -heterogêneo -sem disp.axial	estudo de sensibilidade paramétrica

Em alguns trabalhos os resultados da simulação são comparados com dados de reatores de laboratório. Young & Finlayson (1973) simularam um reator de laboratório de oxidação de SO_2 a SO_3 . Foi necessário incluir no modelo o termo de dispersão axial para um melhor ajuste a dados experimentais existentes na literatura. Os autores discutiram critérios para a importância da dispersão axial em reatores não isotérmicos.

2.2.4 Modelos que incluem perfis radiais de velocidade

Mais recentemente alguns trabalhos tem mostrado que a hipótese de escoamento pistonado (perfil radial plano de velocidade) frequentemente adotada nos modelos de reatores de leito fixo pode, na verdade, levar a erros consideráveis na previsão de pontos quentes.

É conhecido que o perfil radial de velocidade em leitos fixos não é perfeitamente plano, e que, dependendo da relação entre o diâmetro da partícula e o do reator, tal perfil pode apresentar variações radiais bastante pronunciadas. Os perfis resultam de uma variação radial de porosidade (fração de vazios) do leito. A porosidade é maior próximo a parede e menor no centro do leito devido a um grau de empacotamento diferente causado pela presença física da parede do reator ("efeito de parede"). Decorre uma distribuição radial de porosidade, que faz com que a velocidade de passagem do gás seja maior próximo a parede.

Diversos pesquisadores tem procurado estudar estes efeitos, podendo-se citar, por exemplo:

- medição experimental do perfil de fração de vazios [Benenati & Brosilow (1962), Zotin (1985)];
- modelagem teórica do perfil de fração de vazios [Martin (1978); Govindarao & Froment (1986)];
- medição experimental do perfil de velocidade [Morales et alii (1951); Schwartz & Smith (1953); Marivoet et alii (1974); Drahos et alii (1982), McGreavy et alii (1986)];
- modelo teórico para o perfil de velocidade [Vortmeyer & Schuster (1983), McGreavy et alii (1986)].

Revisões sobre o assunto são encontradas nos trabalhos de Lycskowsky (1982), Drahos & Cermak (1986), Zotin & Freire (1986) e Ziolkowska & Ziolkowsky (1988).

Na Tabela 2.2 são apresentados alguns trabalhos em cujos modelos se incluiu o perfil radial de velocidade. Embora utilizando equações diferentes para o perfil de velocidade os trabalhos de Lerou & Froment (1977), Kalthoff & Vortmeyer (1980) e Eigenberg (1984) mostraram que o modelo incluindo perfil resulta em pontos quentes mais pronunciados que o modelo de escoamento pistonado, chegando em casos mais críticos a prever disparos de temperatura em situações em que o modelo convencional não o prevê. Segundo Kalthoff & Vortmeyer (1980), esta observação só é válida para os casos de conversão incompleta de reagente.

Assim, o modelo de escoamento pistonado é menos conservativo que aquele que inclui o perfil de velocidade. Este aspecto é muito importante para os reatores de oxidação parcial, onde por serem tipicamente altas as relações d_p/d_c , são esperados perfis de velocidade mais pronunciados.

Também variações radiais de propriedades de transporte tem sido incluídas em alguns modelos. Ahmed & Fahien (1980) consideraram variações de condutividade térmica radial e difusividade radial efetiva com a posição radial, além do perfil de velocidades descrito pela equação empírica de Fahien & Stankovic (1979). Ahmed & Fahien (1980) introduziram ainda a interessante idéia de que é possível considerar o efeito da dispersão axial apenas na região de entrada do reator. Isto permite trabalhar com um modelo sem dispersão axial para a zona ativa do reator, implicando em menor esforço computacional. A dispersão axial é considerada na zona de pré-aquecimento de modo a corrigir os valores de temperatura e conversão na entrada na zona ativa. Aplicando estas idéias foi possível simular com sucesso o mesmo reator simulado por Young & Finlayson (1973) que haviam mostrado ser necessário considerar o termo de dispersão axial.

Tabela 2.2. Alguns modelos que incluem perfil radial de velocidade e outras não-uniformidades radiais do leito.

autor(es)	reação de oxidação	modelo empregado	observações e comentários
Finlayson (1971)	genérica	-bidimensional -homogêneo -sem disp. axial - $u(r)$ de medidas exp. de Schwartz & Smith (1953)	diferenças de previsões pequenas em relação ao modelo convencional
Lerou & Froment (1977)	o-xileno a anidrido ftálico	-bidimensional -homogêneo -sem disp. axial - $u(r)$ suposto inversamente proporcional a $\epsilon(r)$	previsões de ponto quente maiores que do modelo "plug-flow"; é necessário incluir $u(r)$ para representar oscilações experimentais de $T(r)$
Kalthoff & Vortmeyer (1980)	etano a CO_2 e H_2O	-bidimensional -homogêneo -com disp. axial - $u(r)$ e $\epsilon(r)$ segundo Vortmeyer & Schuster (1983)	inclusão de $u(r)$ e $\epsilon(r)$ melhorou previsões em relação a dados experimentais de reator de bancada
Ahmed & Fahien (1980)	SO_2 a SO_3	-bidimensional -homogêneo -sem disp. axial no leito ativo, mas considerada na seção de entrada - $u(r)$ pela eq. empírica de Fahien & Stankovic (1979) - $k_r(r)$ e $D_r(r)$ também inclusos	boa concordância com dados experimentais de reator de laboratório
Delmas & Froment (1988)	o-xileno a anidrido ftálico	-bidimensional -homogêneo -sem disp. axial - $u(r)$ pela eq. de Ergun modificada com $\epsilon(r)$ -testadas três formas funcionais para $k_r(r)$ e $D_r(r)$	resultados encontrados com modelo diferem bastante dos previstos por modelos convencionais

Mais recentemente Delmas & Froment (1988) discutiram as não-uniformidades estruturais radiais do leito. Devido ao perfil de porosidade, tem-se que a velocidade, a condutividade térmica e a

difusividade efetivas radiais variarão com a posição radial. Os autores testaram sugestões de como introduzir tais variações no modelo. As previsões deste modelo diferem significativamente das do modelo convencional.

Estas não-uniformidades requerem mais estudos para uma melhor compreensão da fluidodinâmica e das propriedades de leitos fixos. As incertezas são particularmente pronunciadas para os casos de maiores relações d_p/d_c , que são aquelas tipicamente encontradas nos reatores de oxidação parcial. No presente momento, pode-se afirmar que este conhecimento é ainda pequeno e que a grande maioria das correlações para os parâmetros efetivos foram obtidas sob a hipótese de escoamento pistonado, o que tem dificultado a maior utilização destes modelos mais realistas.

2.2.5 Modelos que analisam estratégias de diluição do leito catalítico

Em reatores de leito fixo com reações exotérmicas, uma das maiores preocupações na sua operação é o descontrole de temperatura, podendo surgir pontos quentes acentuados. Para prevenir este problema, alguns autores tem proposto uma diluição do leito catalítico com partículas inertes.

Calderbank et alii (1968) analisaram a diluição do leito com um modelo de arranjo tetraédrico de partículas inertes e ativas, estudando a reação de oxidação de orto-xileno a anidrido ftálico. Posteriormente outros autores analisaram a diluição do leito utilizando modelos homogêneos uni e bidimensional [Rase (1977); Eigenberg (1984); Pirkle & Wachs (1987)]. Estes trabalhos, resumidamente apresentados na Tabela 2.3, mostraram ser possível reduzir a sensibilidade do reator ao descontrole de temperatura

nos leitos diluídos em relação aos leitos com atividade catalítica uniforme.

Tabela 2.3. Alguns modelos que consideram a diluição da atividade do leito catalítico

autor(es)	reação de oxidação	modelo empregado	observações e comentários
Calderbank et alii (1968)	o-xileno a anidrido ftálico	-modelo de matriz tridimensional para a distribuição aleatória das partículas ativas e inertes no leito	estratégia de diluição do leito mostrou redução da sensibilidade
Rase (1977)	o-xileno a anidrido ftálico	-bi e unidim. -homogêneo -sem disp.axial	estratégia de diluição do leito mostrou redução da sensibilidade
Eigenberg (1984)	reação exotérmica não especificada	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	apresenta verificação experimental da estratégia de diluição do leito
Pirkle & Wachs (1987)	o-xileno a anidrido ftálico	-bidimensional -homogêneo -sem disp.axial	redução de sensibilidade pode ser conseguida por diluição, mas há casos de sensibilidade reversa

2.2.6 Modelos que consideram a interação do reator com o meio refrigerante

Alguns estudos analisaram as interações térmicas do tubo do reator com o meio de refrigeração. Por exemplo, Borio et alii (1987), utilizando um modelo homogêneo unidimensional, observaram que a refrigeração no sentido concorrente resulta em menor sensibilidade que no contracorrente. Sob condições de baixas vazões de refrigerante o contato contracorrente pode levar a múltiplos estados estacionários, devido à retroalimentação de calor provocada pelo refrigerante. Esta multiplicidade não ocorre

para o caso de contato concorrente, nem para a condição de altas vazões de refrigerante em contracorrente.

Para os reatores multitubulares tipicamente usados em reatores de oxidação, o contato entre o refrigerante e os tubos é do tipo corrente cruzada. Neste caso os efeitos da variação de temperatura do refrigerante ao longo do comprimento dos tubos são mais complexos, estando os diversos tubos submetidos a diferentes temperaturas de refrigeração. Modelos que consideram estes aspectos foram empregados por McGreavy & Dunbbobin (1978), Lasa et alii (1981), Adamska-Rutkowska et alii (1988) e Stankiewicz (1989). Como mostrado na Tabela 2.4, para os tubos pode ser usado um modelo homogêneo unidimensional ou, quando necessário bidimensional, e para o casco é considerado um modelo de células de mistura, ou um modelo contínuo, considerando o contato em corrente cruzada com os tubos.

Tabela 2.4. Alguns modelos que consideram o fluido refrigerante em corrente cruzada.

autor(es)	reação de oxidação	modelo empregado	observações e comentários
Lasa et alii (1981)	o-xileno a anidrido ftálico	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	modelo do casco por células de mistura, em corrente cruzada com os tubos
Adamska-Rutkowska et alii (1988)	benzeno a anidrido maleico	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	modelo do casco por células de mistura, em corrente cruzada com os tubos
Stankiewicz (1989)	benzeno a anidrido maleico	-bidimensional -homogêneo -sem disp.axial	modelo do casco por células de mistura, em corrente cruzada com os tubos
Biscaia Jr. e Dieguez (1983)	benzeno a anidrido maleico	-unidimensional -homogêneo -sem disp.axial	modelo do casco por células de mistura, e por modelo contínuo, em corrente cruzada com os tubos

Neste sistema os tubos situados em diferentes posições no casco terão diferentes valores e posição de pontos quentes, e pode-se verificar a existência de filas de tubos críticos, isto é, sujeitos às condições de refrigeração menos favoráveis. A maior dificuldade na solução do modelo está na dimensão do sistema de equações a resolver, que é largamente aumentada. Uma análise da sensibilidade deste sistema foi apresentada por Biscaia & Dieguez (1983).

2.3 Transferência de calor em reatores de leito fixo

O conhecimento dos parâmetros térmicos que governam a transferência de calor é muito importante no projeto e análise de reatores de leito fixo, especialmente nos casos em que a velocidade de reação for muito sensível à temperatura.

Vários mecanismos podem estar envolvidos na transferência de calor em leitos fixos (Yagi & Kunii, 1957; Balakrishna & Pei, 1978):

- (1) condução de calor através das partículas sólidas;
- (2) condução de calor entre as partículas em contato;
- (3) condução de calor através de fluido estagnado em contato com as partículas;
- (4) condução de calor através do fluido nos poros;
- (5) radiação entre as superfícies das partículas (no caso do fluido ser gás);
- (6) absorção de radiação pelo fluido;
- (7) convecção sólido-fluido e fluido-sólido;
- (8) dispersão térmica na fase fluido.

A transferência de calor envolvendo radiação é importante quando o fluido é um gás e é significativa apenas sob temperaturas elevadas, superiores a 300°C.

Nas condições práticas de operação dos reatores industriais de leito fixo vários destes mecanismos atuam simultaneamente e interagem entre si. Dada a dificuldade do tratamento individual de cada um destes mecanismos, estes podem ter seus efeitos representados conjuntamente por parâmetros "efetivos" de transferência de calor. A formulação de tais parâmetros decorre do modelo matemático utilizado para representar o fenômeno.

Nos modelos heterogêneos, o leito é dividido em uma fase em escoamento (fluido) e uma fase estacionária (sólido mais fluido estagnado). Todo transporte de calor radial é considerado nos parâmetros condutividade térmica radial efetiva do sólido ($k_{r,s}$) e do fluido ($k_{r,f}$). Analogamente, todo transporte axial não associado com a vazão de escoamento é considerado nos parâmetros condutividade axial efetiva do sólido ($k_{a,s}$) e do fluido ($k_{a,f}$). A transferência de calor entre as fases é expressa pelo coeficiente de transferência fluido-partículas ($h_{f,s}$).

A resistência adicional ao transporte radial de calor que se verifica ocorrer próximo à parede do reator é considerada nos parâmetros coeficiente de transferência parede-fluido ($h_{w,f}$) e parede-sólido ($h_{w,s}$). Esta resistência adicional está relacionada a uma maior fração de vazios nas proximidades da parede, devido a uma diferente geometria de empacotamento das partículas (efeito de parede), que diminui $k_{r,s}$, e também a um amortecimento das flutuações turbilhonares próximo à parede, o que diminui $k_{r,f}$.

No modelo pseudo-homogêneo, estas contribuições de cada fase são consideradas de forma conjunta, pelos parâmetros pseudo-homogêneos condutividade radial efetiva (k_r), condutividade axial efetiva (k_a) e coeficiente de transferência de calor parede-leito (h_w).

No modelo pseudo-homogêneo unidimensional, o transporte de calor radial é representado por um único parâmetro, o coeficiente global de transferência de calor (U).

Com o objetivo de ilustrar os aspectos apresentados e dar subsídios à discussão a seguir, considere a configuração esquematizada na figura 2.1, tipicamente utilizada para experimentos de transferência de calor. Consta de um leito cilíndrico, com escoamento axial, com as partículas preenchendo duas seções: uma região de entrada (ou seção calma), em que se espera que o perfil de velocidade se estabeleça, e uma seção térmica, dotada de uma camisa que mantém a parede a uma temperatura T_w diferente daquela na seção de entrada.

Figura 2.1. Esquema da configuração experimental para estudo de transferência de calor em reatores de leito fixo.

Considerando o modelo bidimensional heterogêneo, as equações podem ser escritas na forma (Dixon & Cresswell, 1979):

$$G c_p \frac{\partial T_f}{\partial z} = k_{rf} \left(\frac{\partial^2 T_f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_f}{\partial r} \right) + k_{zf} \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} - a_{fa} h_{fa} (T_f - T_a) \quad (2.1)$$

$$0 = k_{ra} \left(\frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_a}{\partial r} \right) + k_{za} \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2} + a_{fa} h_{fa} (T_f - T_a) \quad (2.2)$$

com condições de contorno:

$$(\partial T_f / \partial r) = (\partial T_m / \partial r) = 0 \quad r = 0 \quad (2.3)$$

$$-k_{rf} \frac{\partial T_f}{\partial r} = \begin{cases} h_{wf}(T_f - T_w) & z > 0 \\ h_{wf}(T_f - T_o) & z < 0 \end{cases} \quad r = R_w \quad (2.4)$$

$$-k_{rm} \frac{\partial T_m}{\partial r} = \begin{cases} h_{wm}(T_m - T_w) & z > 0 \\ h_{wm}(T_m - T_o) & z < 0 \end{cases} \quad r = R_w \quad (2.5)$$

$$T_m \rightarrow T_o, \quad T_f \rightarrow T_o \quad z \rightarrow -\infty \quad (2.6)$$

$$T_m \rightarrow T_w, \quad T_f \rightarrow T_w \quad z \rightarrow +\infty \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} T_f(0^+) &= T_f(0^-) \\ T_m(0^+) &= T_m(0^-) \\ \partial T_f / \partial z(0^+) &= \partial T_f / \partial z(0^-) \\ \partial T_m / \partial z(0^+) &= \partial T_m / \partial z(0^-) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Para a mesma situação, o modelo bidimensional pseudo-homogêneo é representado por

$$G c_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} = k_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_m \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2.9)$$

com condições de contorno:

$$(dT/dr) = 0 \quad r = 0 \quad (2.10)$$

$$-k_r \frac{dT}{dr} = \begin{cases} h_w (T - T_w) & z > 0 \\ h_w (T - T_o) & z < 0 \end{cases} \quad r = R_w \quad (2.11)$$

$$T \rightarrow T_o \quad z \rightarrow -\infty \quad (2.12)$$

$$T \rightarrow T_w \quad z \rightarrow +\infty \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} T(0^+) &= T(0^-) \\ \partial T / \partial z(0^+) &= \partial T / \partial z(0^-) \end{aligned} \quad (2.14)$$

No modelo mais simples, pseudohomogêneo unidimensional sem dispersão axial, a equação correspondente seria:

$$G c_{pf} \frac{dT}{dz} = U \frac{4}{d_c} (T - T_w) \quad (2.15)$$

com condição inicial:

$$T = T_o \quad z = 0 \quad (2.16)$$

A medida em que se diminui o nível de complexidade dos modelos, diminui também o número de parâmetros de transferência de calor. Por outro lado os parâmetros de modelos mais simples representam um número maior de mecanismos de transferência.

Isto torna perigosa a extrapolação de correlações de tais parâmetros das condições de laboratório para as de um reator industrial, uma vez que os diferentes mecanismos representados pelo parâmetro podem variar em diferentes graus na extrapolação (Dixon & Cresswell, 1979).

Para modelos de estado estacionário, Dixon & Cresswell (1979) mostraram ser possível obter relações entre os parâmetros efetivos pseudo-homogêneos e os parâmetros do modelo heterogêneo bidimensional, os quais, por serem mais fundamentais, podem ser correlacionados e extrapolados de maneira mais confiável. Estas relações foram obtidas comparando-se as soluções analíticas simplificadas dos modelos bidimensionais pseudo-homogêneo e heterogêneo. Posteriormente, Dixon (1985a) obteve relações semelhantes a partir de combinação de resistências à transferência de calor.

A interrelação entre os parâmetros pseudo-homogêneos dos modelos uni- e bidimensional são discutidos no trabalho de Martinez et alii (1985), e pode ser colocada na forma:

$$1/U = 1/h_w + R_w/(b k_r) \quad (2.17)$$

Se se supõe que o perfil radial de temperatura é parabólico, obtém-se o valor $b=4$ (Beek & Singer, 1951). Crider & Foss (1965) encontraram $b=3,0665$ por minimização das diferenças entre as soluções dos modelos uni- e bidimensional. Finlayson (1980) estabeleceu a equivalência a partir do método de colocação

ortogonal com um ponto radial, obtendo o valor $b=3$ ao utilizar os polinômios de Jacobi e $b=4$ com os polinômios de Legendre. Para um valor finito de Bi ($=h_w R_w / k_r$), Villadsen & Michelsen (1978) mostraram que a melhor escolha é a que leva a $b=4$.

2.3.1 Sobre a determinação experimental de parâmetros térmicos

Para a estimação de parâmetros térmicos é feito um ajuste do modelo aos valores de temperatura medidos experimentalmente. O modelo utilizado tipicamente é o bidimensional pseudo-homogêneo. Apesar de representar uma descrição mais detalhada e mais "realista" dos reatores de leito fixo, os modelos heterogêneos tem seu emprego restrito na análise da transferência de calor devido à dificuldade de determinação experimental da temperatura de cada fase separadamente. Além disso, a despeito de suas inerentes simplificações e da ausência de um significado físico bem estabelecido para a temperatura pseudo-homogênea, o modelo homogêneo mostra-se capaz de representar adequadamente o comportamento essencial do reator.

No tratamento de dados convencionalmente utilizado pela maioria dos trabalhos, considera-se desprezível o termo de dispersão axial na equação (2.9). Quando não é considerada a dispersão axial, o termo $k_m(\partial^2 T / \partial z^2)$ não aparece, e as correspondentes condições de contorno "axiais" (2.12), (2.13) e (2.14) são substituídas por uma condição do tipo:

$$T=T(0,r) \qquad z=0 \qquad (2.18)$$

e frequentemente se adota $T(0,r)=T_0$. Os valores de k_r e h_w assim obtidos apresentaram uma dependência sistemática da altura de

leito utilizada nos ensaios (por exemplo, Dewasch & Froment, 1972; Ziolkowski e Legawiec, 1987).

Uma análise das técnicas experimentais e do tratamento de dados de diversos autores foi feita por Li & Finlayson (1977). Estes autores recomendaram que somente dados obtidos com leitos suficientemente longos deveriam ser usados para se obter valores assintóticos de k_r e h_w , os quais seriam adequados para utilização em projeto de reatores.

Mais recentemente, os trabalhos de Dixon et alii (1978) e Dixon (1985b) defendem que tal dependência da altura de leito não existe, surgindo devido à utilização de um modelo inadequado para a estimação dos parâmetros. Dixon (1985b) utilizou o modelo com dispersão axial, ajustando seus três parâmetros h_w , k_r e k_m . Quando o termo de dispersão axial foi considerado, obteve-se valores de k_r e h_w isentos da dependência da altura de leito.

Ao se ajustar os três parâmetros térmicos simultaneamente, observou-se que k_m é mal estimado, isto é, seu valor apresenta-se com grandes intervalos de confiança e com grande dispersão estatística de valores. Isto também foi observado por Gunn & Khalid (1975) e Stanek & Vychodyl (1984). O ajuste, no entanto, mostrou-se pouco sensível ao valor de k_m , isto é, mudanças significativas no seu valor não afetam muito as previsões do modelo.

Assim, k_m parece ser muito mais um parâmetro de ajuste do que um parâmetro com um significado físico claro neste tipo de experimento (Lerou & Froment, 1979), sendo entretanto necessário para uma estimação adequada de k_r e h_w sem dependência do comprimento do leito.

Na argumentação de Dixon (1985b), os fenômenos que estariam sendo compensados no ajuste de k_m estariam ligados à condição de

contorno na entrada da seção térmica ($z=0$). Foi observado que o perfil de temperatura $T(r)$ em $z=0$ também é afetado pela condução de calor da seção térmica para a seção calma através da parede do reator. A temperatura em $z=0$ é diferente de T_0 , mostrando que a condição de contorno do modelo sem dispersão não está sendo satisfeita. Para que o modelo sem dispersão seja ajustado em um determinado ponto z^* , é preciso usar um valor de k_r maior que o real, como ilustra a figura 2.2. Quanto menor o valor de z^* , maior o valor de k_r que se precisa impor para o ajuste, explicando assim a dependência da altura de leito.

Figura 2.2. Efeito da condução pela parede sobre o ajuste do modelo sem dispersão axial: (a) modelo com k_r verdadeiro; (b) modelo com k_r maior (extraído de Dixon, 1985b).

Thomé & Freire (1989) e Thomé (1990) verificaram experimentalmente que a condução de calor pela parede afeta o perfil radial de temperatura na seção de entrada. Este efeito é significativo para o escoamento de gás, porém sua intensidade é

bem menor para o caso de o fluido ser um líquido (Silveira et alii, 1989).

Para levar em conta o fenômeno de condução pela parede do reator, Dixon (1985b) propôs um modelo alternativo para o tratamento de dados; a condição de contorno na parede é trocada por:

$$-k_r \frac{\partial T}{\partial r} = \begin{cases} h_w (T - T_w) & z > 0 \\ h_w [T - T_{wc}(z)] & z < 0 \end{cases} \quad r = R_w \quad (2.19)$$

onde $T_{wc}(z)$ representa o perfil de temperatura na parede da seção calma, medido experimentalmente. A solução do modelo com esta condição de contorno foi obtida numericamente (Dixon, 1981). Este modelo também produziu ajustes satisfatórios de k_r e h_w (isto é, isentos da dependência da altura de leito), sem necessidade de ajustar k_m . Os valores de k_r e h_w obtidos por este modelo não diferem significativamente dos obtidos com o modelo a 3 parâmetros (k_r , h_w , k_m), porém a carga computacional é maior.

Outro modelo, baseado na equação (2.9) mas com diferente condição de contorno na saída do leito, isto é substituindo a condição (2.13) por:

$$z=L \quad \partial T / \partial z = 0 \quad (2.20)$$

foi testado por Dixon et alii (1978). Por comparação frente a dados experimentais este modelo mostrou ser menos adequado que aquele com a condição (2.13).

Quanto às técnicas experimentais usadas na obtenção de parâmetros térmicos, podem ser encontradas nos trabalhos de Freire (1979), Soomro (1981) e Thoméo (1990).

2.3.2 Controvérsias, aspectos pouco explorados e modelos não-convencionais

Há algumas controvérsias na literatura quanto à avaliação dos parâmetros térmicos ser feita de maneira independente como defendem Paterson & Carberry (1983), ou conjuntamente como proposto por Clement & Jorgensen (1983). O principal problema refere-se à existência de interdependências entre os parâmetros de transferência de calor e outros parâmetro do modelo, tais como parâmetros cinéticos.

Recentemente Wyngaarden & Westerterp (1989) apresentaram uma explicação para o fato observado por alguns autores na literatura, de que os valores de k_r e h_w obtidos em ensaios com reação química são diferentes daqueles obtidos em ensaios sem reação. Fundamentalmente a explicação é baseada na idéia de que, quando há reação química, pode haver uma diferença de temperatura significativa entre as fases sólida e gasosa; dessa forma os valores de k_r e h_w estimados por ajuste do modelo homogêneo sofreriam um desvio sistemático, levando a uma falsa dependência entre os parâmetros térmicos e cinéticos.

A questão, portanto, parece estar ligada a simplificações inerentes ao modelo utilizado, que são absorvidas nos parâmetros ajustáveis.

Outro problema importante é com respeito à pertinência de se utilizar nos modelos dinâmicos os parâmetros térmicos obtidos a partir de modelos e experimentos estáticos. Segundo Dixon & Cresswell (1986) esta aproximação, apesar de muito usada, é válida somente para escoamentos com $Re < 10$, tipicamente encontrados em estudos de laboratório. Entretanto, para condições de reatores industriais tem-se $Re > 100$, o que compromete o uso da referida aproximação.

Um aspecto pouco abordado na literatura é o relativo aos limites de aplicabilidade dos modelos pseudo-homogêneos. Whitaker (1966) desenvolveu um critério matemático para a homogeneidade de meios porosos. Do ponto de vista matemático um meio pode ser considerado homogêneo se algum comprimento característico microscópico for muito menor que outro comprimento característico sobre o qual se tomam valores médios. Se considerarmos em um reator de leito fixo serem o diâmetros da partícula d_p e o diâmetro do reator d_r estes comprimentos característicos, a condição de homogeneidade seria

$$d_p \ll d_r \quad (2.21)$$

Se se considera que d_r deva ser ao menos uma ordem de grandeza maior que d_p , a condição limite seria a correspondente a $d_r/d_p=10$ (Vortmeyer & Winter, 1984). No entanto, para estudos de transferência de calor, os modelos homogêneos tem sido usados mesmo para relações d_r/d_p tão pequenas quanto 4,06 (Olbrich & Potter, 1972), 5 (Dixon et alii, 1978), 5,6 (Ziolkowski & Legawiec, 1987) e 3,7 e mesmo 2,3 (Gunn et alii, 1987).

Para situações com reação, Vortmeyer & Winter (1984) mostraram ser razoável aplicar o modelo homogêneo para d_r/d_p até 4, porém não se obteve bons resultados para $d_r/d_p = 2,8$ e 2,1.

É razoável esperar que em experimentos sem reação e estáticos, o critério possa ser menos restritivo. No entanto não há até o momento um critério quantitativo melhor estabelecido.

Outro ponto que merece comentários se refere à variação de propriedades ao longo do raio do reator. Já fora citado que os modelos "clássicos" representam a maior resistência à transferência de calor próxima à parede por um coeficiente de

transferência (h_w , ou h_{w1} e h_{w2}). Algumas abordagens diferentes tem sido reportadas.

Usando uma abordagem relativamente simples, Gunn et alii (1987) consideraram o leito dividido radialmente em duas regiões: um núcleo central, onde as propriedades térmicas k_r e k_m são constantes, e uma região estreita próxima à parede onde estas propriedades variam, sendo a temperatura e o gradiente constantes através das regiões. Os autores compararam este modelo de duas regiões com o modelo bidimensional pseudo-homogêneo com dispersão axial. Observou-se que para partículas pequenas com alta condutividade térmica ambos os modelos mostraram-se adequados, mas para partículas grandes de baixa condutividade o modelo de duas regiões apresentou um ajuste muito melhor.

Abordagens mais sofisticadas, que propõe representar variações radiais de propriedades como função das não-uniformidades do leito, também são encontradas na literatura sobre transferência de calor. Por exemplo, Lerou & Froment (1977) observaram oscilações pronunciadas nos perfis radiais de temperatura experimentais. Para representar tais oscilações foram incluídas no modelo variações radiais de velocidade e de k_r . Outras abordagens deste tipo para sistemas com reação foram apresentadas por Ahmed & Fahien (1980) e Delmas & Froment (1988).

2.4 Descrição do processo de produção do óxido de eteno

A oxidação de eteno para a produção de óxido de eteno é uma importante reação em virtude da sua aplicação industrial e da vasta utilização do produto como intermediário na indústria química. São apresentadas a seguir algumas considerações sobre o processo, para o qual foi realizado estudo de simulação do reator, desenvolvido nos Capítulos 4 e 5 deste trabalho.

A oxidação de eteno para a produção de óxido de eteno é realizada industrialmente com oxigênio ou ar fazendo uso de catalisadores à base de prata em suporte de alumina. As partículas de catalisador são esferas, cilindros ou anéis de dimensões entre 0,003 e 0,010 m.

O reator é do tipo leito fixo multitubular, operando com temperatura entre 220 e 300°C e pressão entre 10 e 30 atm. Tipicamente, o reator pode ter entre 2000 e 10000 tubos, com diâmetro de 0,02 a 0,05 m e comprimento de 6 a 12 m. O fluido refrigerante que circula por fora dos tubos no casco é óleo térmico, e nos reatores mais modernos é água em ebulição.

As principais reações do processo são:

formando um esquema triangular ou série-paralelo. Dependendo do nível de conversão a reação (r3) pode ou não ser importante.

Uma revisão da literatura aberta sobre a cinética dessas reações mostra que, a despeito do grande número de trabalhos publicados, não há um consenso geral sobre a cinética nem sobre o mecanismo da reação. Os dados cinéticos de seletividade, conversão total de eteno e parâmetros cinéticos (energias de ativação, ordens aparentes, efeitos dos produtos da reação) reportados na literatura são frequentemente conflitantes e não conclusivos. A Tabela 2.5 apresenta uma compilação de alguns destes estudos.

As variações de valores dos parâmetros cinéticos podem ser atribuídas às diferentes formulações de catalisador utilizadas pelos diversos autores, em particular quanto a aditivos - promotores que aumentam a estabilidade e a atividade como tais como cério, potássio, cálcio, bário, estrôncio e moderadores que

melhoram a seletividade tais como cloro, bromo, selênio, telúrio, enxofre, bismuto.

Tabela 2.5. Alguns estudos sobre a cinética da oxidação de eteno.

autor(es)	catalisador suporte aditivos	tipo de expressão para a cinética	energias de ativação (kJ/mol)		
			E ₁	E ₂	E ₃
Twigg (1946)	Ag/fibras de vidro	lei de potências	67	67	84
Murray (1950)	Ag/suporte não especificado com Ba	lei de potências	50	63	--
Wan (1953)	Ag/alumina preparado com Ba	lei de potências	81	--	--
Kurilenko et alii (1958)	Ag/suporte não especificado	Temkin	64	83	--
Fognani & Montarnal (1959)	Ag/corundo com Ba	LHHW	82	138	54
Buntin (1962)	Ag/alumina preparado	LHHW	57	63	--
Imre (1970)	Ag/suporte não especificado com Cd	lei de potências	32	39	--
Alfani & Carberry (1970)	Ag/alumina comercial (Engelhard) sem moderador	lei de potências	35	31	48
Klugherz & Harriot (1970)	Ag/alfa-alumina preparado	LHHW	--	--	--
Valle (1978) Valle & Schmall (1978)	Ag/alumina comercial (Oxiten)	LHHW	--	--	--
Dettwiler et alii. (1979)	Ag/pumice preparado	LHHW	77	63	85
Temkin (1979)	Ag/alumina preparado com Se, Cl, Te	Temkin	80	90	--

LHHW = expressão tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

Tabela 2.5. Alguns estudos sobre a cinética da oxidação de eteno (continuação).

autor(es)	catalisador suporte aditivos	tipo de expressão para a cinética	energias de ativação (kJ/mol)		
			E ₁	E ₂	E ₃
Heggs & Assaf (1981)	Ag/alfa-alumina comercial(ICI)	lei de potências	62	73	--
Dogu (1981)	Ag/pumice preparado	lei de potências	83	117	--
Stoukides & Vayenas (1980, 1981)	Ag/zircônia	LHHW	61	92	85
Al-Saleh et alii. (1988)	Ag/alfa-alumina comercial (Harshaw- Filtrol) com Fe,Cl,S	LHHW	75	90	--

LHHW = expressão tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

Há poucos estudos publicados sobre o efeito de inibidores gasosos industrialmente utilizados em mistura com os reagentes (por exemplo dicloroetano, compostos clorados, metano, etano). Uma exceção é o trabalho de Petrov et alii (1986) e de Eliyas et alii (1988) que analisaram o efeito do dicloroetano sobre a cinética de oxidação de eteno e de óxido de eteno, respectivamente.

A figura 2.3 mostra simplificadaamente um fluxograma do processo de produção de óxido de eteno. O reator é alimentado com uma mistura dos reagentes e do gás proveniente do compressor de reciclo. Nos reatores resfriados a óleo térmico, este é circulado resfriado em um trocador externo onde é gerado vapor. Os gases que saem do reator pré-aquecem a alimentação em um trocador de calor e passam por um sistema de absorvedoras com água onde se retira o óxido de eteno, que segue para o setor de purificação. Uma parte do gás passa por absorvedor onde parte do dióxido de carbono é

retido. O gás, após uma purga e reposição de reagentes, é reciclado ao reator.

A cinética, os processos de adsorção e os possíveis mecanismos associados com a reação de oxidação de eteno estão descritas na revisão de Sachter et alii (1981). Aspectos referentes à tecnologia de fabricação do óxido de eteno são descritos por Zommerdijk & Hall (1981). Nas revisões de Landau & Lidov (1969) e de Berty (1983) são discutidos tanto aspectos fundamentais (cinética, mecanismos) como os tecnológicos ligados ao processo de obtenção do óxido de eteno.

Figura 2.3. Fluxograma simplificado do processo de produção de óxido de eteno (extraído de Piccinini & Levy, 1984)

Capítulo 3

ESTUDO EXPERIMENTAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO

3.1 Introdução

Neste Capítulo apresenta-se um estudo sobre a determinação experimental de parâmetros de transferência de calor em reator de leito fixo.

Procurando ampliar a gama do estudo, foram utilizados além de materiais cerâmicos tipicamente usados como suporte de catalisadores, também outros materiais (metálicos), com distintas formas e tamanhos de partícula. Entretanto em função da disponibilidade dos materiais, não foi possível variar estes três aspectos (tipo de material, forma e tamanho) independentemente.

Procurou-se nesta parte do trabalho contribuir para um melhor entendimento dos modelos utilizados para a estimação dos parâmetros térmicos, e também contribuir para um melhoramento de certos aspectos experimentais ligados a esta determinação.

3.2 Equipamento Experimental

O equipamento experimental, esquematizado na figura 3.1, é similar ao utilizado por outros pesquisadores (Gunn & Khalid, 1975; Dixon et alli, 1978; Dixon, 1985b; Gunn et alli., 1987; Dixon, 1988).

O reator consta de uma seção térmica (aquecida pela parede) e uma seção de entrada ou seção calma (para desenvolvimento e estabilização do perfil de velocidade), ambas de mesmo diâmetro e preenchidas com o mesmo material.

- C - compressor
 V - válvula
 T - trocador de calor
 M - rotâmetro
 E - gerador de vapor
 S - chave seletora
 I - indicador digital de temperatura

Figura 3.1. Esquema geral do equipamento.

Figura 3.2. Esquema dos sensores de temperatura: (a) sensor anelar; (b) sensor pontual convencional.

A seção térmica é formada por um tubo de aço inox de 60 mm de diâmetro interno e 400 mm de comprimento, dotado de camisa de aquecimento onde condensa vapor de água proveniente de uma pequena caldeira elétrica. A temperatura da parede do reator é medida por termopar.

Abaixo do reator, a seção de entrada é formada por um tubo de PVC de 60 mm de diâmetro interno e 250 mm de comprimento, estando acoplada ao reator por flange de nylon. Na parede da seção de entrada foram colados cinco termopares (nas posições $z = -5, -12, -25$ e -65 mm) para verificar a ocorrência de condução de calor pela parede entre as duas seções do reator.

Ar, o fluido utilizado nas experiências, é suprido por um compressor centrífugo; passa por uma válvula e por um trocador de calor e por um rotâmetro. É então alimentado no fundo da seção de entrada do reator, onde sua temperatura é medida por termopar soldado a uma pequena chapa metálica, o que melhora sensivelmente a precisão da medida (Freire, 1986).

O trocador de calor é formado de uma serpentina de cobre de 15 mm de diâmetro interno e comprimento total de aproximadamente 3 metros, mergulhada em um pequeno tanque onde a água é constantemente renovada. Neste trocador o ar entra aquecido devido a sua passagem pelo compressor centrífugo, e é resfriado para uma temperatura próxima da ambiente, para então ter sua vazão medida pelo rotâmetro.

Para a medição do perfil radial de temperatura na saída do leito foram utilizados dois tipos de dispositivos, os quais estão ilustrados na figura 3.2.

O dispositivo mostrado na figura 3.2(a) é formado por quatro anéis metálicos concêntricos (raios $r = 8, 15, 21$ e 27 mm), suspensos por um suporte de nylon. Em cada anel, feito com fio de

cobre de 2,5 mm de espessura, está soldado um termopar. Um quinto termopar foi soldado a um pequeno pedaço de fio de cobre o qual foi fixado no centro do suporte ($r=0$). A idéia que levou à proposta deste dispositivo formado por sensores anelares é discutida no item 3.2.1.

O outro tipo de dispositivo ilustrado na figura 3.2(b) é formado por nove termopares suspensos por um suporte em forma de cruz, feito de nylon. Este conjunto mede a temperatura pontual em nove posições radiais diferentes ($r = 0, 10, 11, 17, 18, 22, 24, 26$ mm) havendo repetição em $r = 22$ mm, como ilustra a figura 2(a). Os termopares foram colocados dentro de pequenos tubos de aço, os quais estão presos ao suporte. Estes tubos servem para manter o termopar na posição desejada, impedindo deslocamentos em relação ao suporte. Este tipo de dispositivo é de uso consagrado na literatura (Dixon, 1978; Dewasch & Froment, 1972; Soomro, 1981, entre outros), e foi usado neste trabalho para testar experimentalmente as medidas do dispositivo anelar acima descrito.

Cada um destes dispositivos, quando utilizado, é colocado afastado a uma pequena distância acima do leito (aproximadamente 3 mm), e mede o perfil radial de temperatura do gás ao sair do leito. Testes experimentais feitos por Soomro (1981) mostraram que não há diferenças significativas entre medidas realizadas com os termopares colocados pouco acima do leito e aquelas realizadas com os sensores cobertos por sucessivas camadas de partículas.

Os termopares utilizados são de chromel-alumel e estão ligados por chaves seletoras a um pirômetro indicador digital.

O equipamento foi projetado seguindo as recomendações dadas no trabalho de Dixon (1985b) no sentido de (a) usar material de baixa condutividade térmica no suporte dos termopares para evitar condução entre os sensores; (b) usar material de baixa

condutividade na seção de entrada, diminuindo a condução pela parede; (c) medir o perfil de temperatura fora do leito para evitar perturbação no empacotamento pela inserção de termopares.

3.2.1 Medidas de temperatura no leito

O perfil radial de temperatura em um experimento de transferência de calor pode ser medido de diversas maneiras, como por exemplo:

(a) inserção de termopares dentro do leito, técnica que apesar de relativamente simples e muito utilizada, tem como desvantagem a possibilidade de perturbar o empacotamento do leito. Além disso, há a possibilidade de perturbar a medida de temperatura devido à condução de calor pelo termopar, quando este atravessa a parede aquecida do reator, como constatado por Thoméo e Freire (1988) e Dixon (1985b), e consequentemente pode afetar os parâmetros térmicos obtidos dessa forma.

(b) dispor um único termopar no topo do leito e deslocá-lo em diferentes posições radiais e angulares por sobre o leito (Thoméo & Freire, 1988);

(c) termopares suspensos por suporte em forma de cruz, colocados a uma pequena distância acima do leito, para medir a temperatura de saída do gás. Esta técnica tem sido muito utilizada, por exemplo nos trabalhos de Dewasch & Froment (1972), Dixon et alii (1978), e vários outros. Dixon (1985b) recomenda que o suporte seja feito de material de baixa condutividade térmica para evitar que a condução pelo suporte possa alterar as medidas de temperatura.

(d) colocação de cilindros concêntricos no topo do leito para separação do gás, dispondo termopares em cada seção anular para

tomar uma temperatura média em cada região, como utilizado por Gunn & Khalid (1975) e Gunn et alii (1987).

Quando medidas são feitas em diferentes posições angulares, tem sido observado por diversos pesquisadores que existem flutuações significativas, mas aparentemente aleatórias, de temperatura em leitos porosos. Tais flutuações são devido a não-uniformidades locais de empacotamento inerentes ao próprio leito, e parecem ser mais acentuadas quanto maior for a relação d_p/d_c . Os modelos normalmente utilizados não consideram estas flutuações. Assim torna-se necessário "filtrar" tais flutuações no tratamento de dados, pois de outra forma estas são incorporadas no tratamento estatístico de dados como erro experimental e os parâmetros térmicos serão estimados com largos intervalos de confiança, ou seja, com pequena precisão.

Uma forma de abordar este problema é tomar medidas de temperatura em diversas posições angulares, por exemplo pela técnica (c), e usar uma média dos valores medidos como a temperatura em cada posição radial considerada. Outro modo seria utilizar sensores de temperatura em forma de anéis, como proposto por Ziolkowski & Legawiec (1987), os quais medem uma temperatura média ao longo da posição radial sobre a qual o sensor é colocado.

Neste trabalho são propostos sensores baseados nesta idéia, porém construídos de uma forma bastante simples, utilizando termopares. Cada sensor consiste de um anel metálico ao qual foi soldado um termopar. Sendo o material do anel (cobre) de alta condutividade térmica, o termopar registra uma média das temperaturas a que cada ponto do anel está submetida. Um modelo teórico para o funcionamento deste sensor é descrito no item 3.10.

O desempenho deste tipo de sensor foi testado experimentalmente, comparando suas medições com as de uma

dispositivo do tipo (c), já descrito anteriormente, de uso consagrado na literatura, o qual é formado por um conjunto de 10 termopares suspensos próximo ao topo do leito por um suporte de nylon em forma de cruz, conforme ilustra a figura 3.2(b). Quando este dispositivo foi usado, o suporte foi colocado em seis diferentes posições angulares, e em cada uma das posições foram feitas medições. A temperatura de cada posição radial usada no tratamento de dados é a média das seis medidas realizadas em cada posição angular da cruz.

3.3 Materiais utilizados

Os materiais ensaiados estão apresentados na Tabela 3.1

Tabela 3.1. Materiais utilizados nos ensaios.

nº	tipo do material	uso ou origem	forma e dimensões	d_p (mm)	d_p/d_c
1	sílica-alumina	catalisador de craqueamento de petróleo	aproximad. esféricas, entre pe-neiras -5+6	3,7	0,062
2	óxido de zinco	absorvente para remoção de H_2S	cilindros de 7 mm com diâm. de 4 mm	5,5	0,092
3	aço inox	usadas em mancais	esferas	9,5	0,158
4	pedras	cascalho natural de fundo de rio	forma típica	10,0	0,167
5	alumina impregnada com 15% de níquel	catalisador de reforma a vapor	anéis cilíndricos de 17 x 17 mm com furo coaxial de 6 mm	17,0	0,283
6	ferro	usadas em moinhos de bolas	aproximad. esféricas	20,0	0,333

3.4 Ensaaios experimentais

Os experimentos foram realizados da seguinte maneira: uma vez carregado o reator com um material até uma certa altura, o sensor de medida do perfil radial de temperatura era aproximado pelo topo do leito e fixado. Cinco valores pré-ajustados de vazões de ar (190, 160, 120, 80 e 40 L/min CNTP) eram então ensaiadas, correspondendo a cinco valores de número de Reynolds para cada material.

Três alturas de leito (usualmente 100, 200 e 300 mm) foram empregadas em cada ensaio, isto é, para cada vazão de ar e material ensaiado.

3.5 Tratamento de Dados e Estimacão de Parâmetros

O tratamento de dados foi realizado usando o modelo bidimensional pseudohomogêneo com dispersão axial, representado matematicamente por:

$$k_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = G c_p \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.1)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad (\partial T / \partial r) = 0 \quad (3.2.a)$$

$$r = R \quad -k_r (\partial T / \partial r) = \begin{cases} h_w (T - T_w) & z > 0 \\ h_w (T - T_o) & z < 0 \end{cases} \quad (3.2.b)$$

$$z \rightarrow -\infty \quad T \rightarrow T_o \quad (3.2.c)$$

$$z \rightarrow +\infty \quad T \rightarrow T_w \quad (3.2.d)$$

$$z = 0 \quad \begin{aligned} T(0^+) &= T(0^-) \\ \partial T / \partial z (0^+) &= \partial T / \partial z (0^-) \end{aligned} \quad (3.2.e)$$

A solução desta equação para $z > 0$ é (Dixon et alii, 1978):

$$\frac{T - T_o}{T_w - T_o} = 1 - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Bi}{Bi^2 + \beta_j^2} \frac{J_o(\beta_j r/R)}{J_o(\beta_j)} \frac{1 - M_j}{M_j} \exp\left[-\frac{z(1 - M_j)Pe_m}{2 d_p}\right] \quad (3.3)$$

onde

$$M_j = \left[1 + 4 \beta_j^2 d_p^2 / (R^2 Pe_m Pe_r) \right]^{-1/2} \quad (3.4)$$

e β_j são as raízes da equação:

$$\beta J_1(\beta) - Bi J_o(\beta) = 0 \quad (3.5)$$

A partir das medidas em estado estacionário da distribuição radial de temperatura na saída do leito (para 3 alturas de leito e 5 medidas radiais em cada altura), das temperaturas da parede T_w e do ar na entrada do leito T_o , os parâmetros Bi , Pe_r e Pe_m são ajustados pelo critério dos mínimos quadrados, ou seja, para minimizar a função:

$$\phi = \sum_{I=1}^3 \sum_{K=1}^5 (\hat{T}_{I,K} - T_{I,K})^2 \quad (3.6)$$

onde $\hat{T}$ é a temperatura calculada pelo modelo, no caso pela equação (3.3). O método de otimização utilizado foi o de Marquardt (1963), descrito no Apêndice A.

As raízes da equação (3.5) foram obtidas automaticamente pelo método de bipartição do intervalo de procura e as funções de Bessel foram calculadas por aproximações polinomiais adequadas (Abramowitz & Stegun, 1965). A somatória da equação (3.3) foi feita com os primeiros 20 termos da série, número julgado suficiente para uma boa precisão a partir de testes previamente realizados (no entanto, quando se necessita calcular temperaturas em $z=0$, é necessário incluir no mínimo 100 termos da somatória para uma razoável precisão, da ordem de $0,5^\circ\text{C}$).

3.6 Resultados Experimentais e Discussão

Durante os ensaios realizados, o tempo para o sistema atingir o estado estacionário esteve tipicamente entre 80 e 100 minutos após a fixação das condições do ensaio, a partir de uma condição estacionária anterior. Aproximadamente o dobro deste tempo era necessário para atingir o regime quando o equipamento era colocado em funcionamento pela primeira vez no dia.

A comparação entre os perfis de temperatura medidos pelos sensores anelares e pelos sensores pontuais convencionais (cruz) está mostrado na figura 3.3 para o material nº 5. Observa-se que as flutuações angulares de temperatura são bastante grandes, muitas vezes da ordem de grandeza da variação de temperatura média ao longo do raio, como também relatado por Dixon et alii (1978). Observa-se também que os sensores anelares permitem obter medidas de temperatura isentas das flutuações aleatórias observadas com as medidas pontuais, concordando razoavelmente bem com os valores médios das seis medidas pontuais em diferentes posições angulares, como ilustra a figura 3.4. Com os sensores anelares não é necessário deslocar o dispositivo angularmente. Quando isto foi feito, as flutuações de medidas observadas não ultrapassaram 1°C que é o valor da sensibilidade do indicador de temperatura utilizado - isto é, a menor diferença de temperatura que o indicador pode acusar. As medidas com os sensores anelares são portanto adequadas para o tratamento de dados.

Os sensores anelares apresentam entretanto uma pequena desvantagem quanto ao número de medidas radiais em relação aos sensores pontuais convencionais. Para que os anéis de cobre tenham boa resistência mecânica o fio empregado para a construção dos anéis não pode ser muito fino. Isto impede a montagem de um

Figura 3.3. Comparação das diversas medidas pontuais em diferentes posições angulares com as medidas feitas com os sensores anelares, para o material nº 5.

Legenda: (•) $L=300$ mm ; (×) $L=200$ mm ; (◦) $L=100$ mm
 (▲) $L=0$; (⊗ ⊗ ⊗ ⊗) medidas com o sensor anelar.

Figura 3.4. Perfis de temperatura medidos com os sensores anelares (Δ $\times$ $\bullet$ $\odot$ $\square$ $\diamond$), com os sensores pontuais (média de seis medidas, $\bullet$ $\times$ $\bullet$ Δ), e calculados pelo modelo (—). Material nº 5: (Δ $\odot$) $L = 0$, ($\bullet$ $\odot$) $L = 100$ mm, ($\times$ $\odot$) $L = 200$ mm, ($\circ$ $\odot$) $L = 300$ mm.

dispositivo com muitos anéis, os quais não podem ficar muito próximos entre si pois, de outra forma restaria pouca área de passagem do gás, o que perturbaria o escoamento. Este problema não ocorre com os sensores pontuais, que podem ser distribuídos em diferentes braços do suporte.

No caso do dispositivo aqui utilizado, o diâmetro do fio foi de 2,5 mm e a distância livre entre dois anéis vizinhos foi tipicamente 3,5 a 4,0 mm, com o uso de quatro anéis no suporte.

Particularmente para o material n° 5, também foram tentadas medições do perfil radial de temperatura em $z=0$. Isto foi feito do mesmo modo que as medidas para outras alturas de leito, isto é, carregou-se o leito até a altura $z=0$ (isto é, só na seção de entrada) e aproximou-se o dispositivo sensor pelo topo, ligeiramente acima do leito. Para medir o perfil em $z=0$ com os sensores pontuais foi usado um outro dispositivo, semelhante ao da figura 3.2(b), porém feita em PVC e com a localização dos sensores feita de modo um pouco diferente (posições radiais $r=7, 12, 14, 17, 23, 25$ e 28 mm), devido a aspectos construtivos. Pode-se observar pela figura 3.4 que as medidas nesta cota apresentam-se sensivelmente mais dispersas. A mesma dificuldade de medição em $z=0$ foi relatada por Dixon (1985b), que a atribuiu a certa imprecisão em preencher o leito exatamente até $z=0$, e em posicionar o dispositivo sensor. Dixon et alii (1978) haviam tentado medir este perfil inserindo termopares radialmente através da flange de separação entre as seções térmica e de entrada, e também observaram grande dispersão, atribuída à perturbação do empacotamento do leito e à condução pelos termopares.

Devido a esta imprecisão de medidas os dados em $z=0$ não foram utilizados no tratamento de dados para a estimação dos parâmetros térmicos. Estas medidas, mesmo que sob aspecto apenas

"qualitativo", são de utilidade na discriminação entre os modelos, que é discutida no item 3.8.

Outro aspecto experimental observado refere-se ao fenômeno de condução de calor da parede da seção térmica para a parede de seção de entrada. Pelas medidas de temperatura ao longo da parede da seção de entrada é possível verificar que ocorre tal fenômeno, como também fora observado por Dixon (1985b). Devido à utilização de material de baixa condutividade térmica na seção de entrada (PVC ligado por flange de nylon), este efeito é pequeno, embora seja mensurável, como ilustra a figura 3.5.

Alguns ensaios foram realizados para verificar a reprodutibilidade das medidas e um caso típico é mostrado na figura 3.6. Estes ensaios de reprodutibilidade foram feitos com novo carregamento de material, para incluir variações decorrentes de eventuais diferenças de grau de empacotamento do leito, que é reconhecido na literatura (Ziolkowski & Legawiec, 1987) como um dos principais fatores de dispersão de resultados. Observou-se uma boa reprodutibilidade dos perfis de temperatura e por decorrência também dos parâmetros térmicos radiais obtidos.

Os perfis de temperatura medidos com os sensores anelares para os materiais ensaiados são apresentados na figura 3.7. Também são mostradas as curvas obtidas através do ajuste do modelo, onde se pode observar a qualidade do ajuste. Para o material nº 5 os perfis estão mostrados na figura 3.4.

A Tabela 3.2 resume o conjunto dos resultados obtidos. Os parâmetros diretamente ajustados no tratamento de dados são os adimensionais Bi (número de Biot), Pe_r (número de Peclet radial) e Pe_a (número de Peclet axial), sendo que os demais parâmetros são calculados a partir destes.

Figura 3.5. Perfis de temperatura na parede da seção de entrada.

(a)

(b)

Figura 3.6. Reprodutibilidade dos perfis de temperatura (a) e dos parâmetros estimados (b). Material nº 5 (anéis de alumina de $d_p = 17$ mm).

Figura 3.7.a. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 1.

Figura 3.7.b. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 2.

Figura 3.7.c. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 3.

Figura 3.7.d. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 4.

Figura 3.7.e. Comparação entre os perfis de temperatura medidos e calculados. Material nº 6.

Tabela 3.2. Resultados obtidos com os diversos materiais.

Re	Bi	Pe _r	Pe _m	Nu	h_w W/m ² °C	k _r W/m°C	U W/m ² °C	G kg/m ² s
----- esferas de ferro ----- d _p = 20 mm -----								
314	1,80	4,34	0,36	61	82	1,37	57	0,28
629	1,26	5,88	1,34	63	85	2,02	65	0,56
943	0,99	6,06	2,61	72	97	2,94	78	0,85
1258	0,94	6,80	4,86	81	109	3,49	88	1,13
1493	0,86	7,06	311,00	85	115	4,00	95	1,34
----- anéis cilíndricos de alumina ----- d _p = 17 mm -----								
267	1,47	4,36	2,92	36	57	1,16	42	0,28
534	1,41	5,86	0,43	51	81	1,72	60	0,56
802	1,10	6,16	0,85	57	90	2,46	71	0,85
1069	1,08	7,11	0,41	64	102	2,84	80	1,13
1269	1,04	7,78	0,39	68	107	3,08	85	1,34
----- pedras (areia) ----- d _p = 10 mm -----								
157	2,91	2,67	1,85	40	108	1,11	62	0,28
314	2,68	4,06	3,66	48	131	1,46	78	0,56
472	2,56	4,78	2,43	59	159	1,87	97	0,85
629	2,28	5,24	2,10	64	173	2,27	110	1,13
747	2,32	5,66	27,00	71	192	2,49	122	1,34
----- esferas de aço inox ----- d _p = 9,5 mm -----								
149	3,17	1,89	0,24	55	157	1,49	88	0,28
299	2,58	3,43	0,73	50	142	1,65	86	0,56
448	2,31	4,17	1,26	55	156	2,03	99	0,85
597	2,11	4,77	1,11	59	166	2,37	109	1,13
709	2,04	5,17	1,42	62	176	2,59	117	1,34
----- cilindros de óxido de zinco ----- d _p = 5,5 mm -----								
86	7,20	3,39	0,33	23	115	0,48	41	0,28
173	5,61	4,65	0,42	27	132	0,70	55	0,56
259	5,37	5,39	0,52	33	162	0,91	69	0,85
346	4,39	5,66	0,58	34	169	1,15	80	1,13
411	4,48	6,13	0,47	39	189	1,27	89	1,34
----- esferas de sílica-alumina ----- d _p = 3,7 mm -----								
58	19,0	2,73	0,26	35	254	0,40	44	0,28
116	13,3	4,51	0,15	29	215	0,49	50	0,56
174	14,2	5,76	0,13	37	271	0,57	59	0,85
231	11,7	6,60	0,12	35	258	0,66	66	1,13
260	10,7	6,52	0,20	37	269	0,75	73	1,27

Valores típicos dos elementos de intercorrelação da matriz variância-covariância são apresentados na Tabela 3.3. Pode-se observar que praticamente não há correlação entre Pe_m e Pe_r e entre Pe_m e Bi , exceto talvez para números de Reynolds pequenos. Por outro lado há correlação apreciável entre os parâmetros "radiais" Pe_r e Bi , como seria esperado. Estes resultados são semelhantes aos apresentados por Dixon et alii (1978).

Tabela 3.3. Valores típicos dos elementos de correlação cruzada da matriz variância-covariância dos parâmetros (Material nº 5, alturas de leito 100, 200 e 300 mm, tratadas simultaneamente)

pares de parâmetros de intercorrelação			
Re	Bi e Pe_r	Bi e Pe_m	Pe_r e Pe_m
267	0,12	-0,19	-0,14
534	0,13	-0,007	-0,01
802	0,08	-0,012	-0,05
1069	0,24	-0,009	-0,05
1269	0,25	-0,008	-0,06

Dentre os materiais ensaiados, o de nº3 (esferas de aço de 9,5 mm) pode ter seus resultados comparados diretamente com os da literatura por ter sido estudado também por outros autores. A comparação dos parâmetros térmicos Pe_r e Bi está mostrada na figura 3.8, onde se observa uma concordância relativamente boa.

Os resultados relativos aos parâmetros de transferência radial obtidos com os seis materiais são mostrados na figura 3.9(a) e 3.9(b). Foi possível, para cada material, obter relações lineares entre k_r e Re e entre h_w e Re , na forma:

$$k_r = K_A + K_B Re \quad (3.7)$$

$$h_w = K_C + K_D Re \quad (3.8)$$

As constantes K_A , K_B , K_C e K_D são mostradas na Tabela 3.4.

Figura 3.8. Comparação dos resultados deste trabalho com dados da literatura, para esferas de aço inox de 9,5 mm (material nº 3).

Figura 3.9. Resultados obtidos para os parâmetros h_w e k_r para os diversos materiais.

Tabela 3.4. Constantes das equações (3.7) e (3.8).

material nº	d_p/d_c	$k_r = K_A + K_B \cdot Re$		$h_w = K_C + K_D \cdot Re$	
		K_A (W/m.K)	K_B (W/m.K)	K_C (W/m ² K)	K_D (W/m ² K)
1	0,062	0,29	0,0017	253	0,053
2	0,092	0,27	0,0025	99	0,23
3	0,158	0,98	0,0023	118	0,081
4	0,167	0,73	0,0024	87	0,14
5	0,283	0,70	0,0020	61	0,037
6	0,333	0,667	0,0023	63	0,035

O conjunto dos seis materiais ensaiados apresenta diferentes tamanhos de partícula ($3,7 \text{ mm} < d_p < 20 \text{ mm}$), formas (esferas, cilindros, anéis) e materiais (metálicos e cerâmicos). Devido ao fato de que tais fatores não foram variados independentemente, torna-se difícil tirar conclusões inequívocas sobre a influência de cada um destes fatores sobre os parâmetros térmicos. Para alguns parâmetros, no entanto, é possível perceber um fator cuja influência seja preponderante.

Da análise da figura 3.9(b) pode-se perceber que a influência do diâmetro da partícula sobre o coeficiente h_w é bem mais pronunciada que a do material ou da forma da partícula. Quanto à condutividade térmica radial efetiva, os resultados não permitem estabelecer um fator preponderante de maneira conclusiva, embora se tenham indicações de que o material seja um fator importante.

As relações entre Pe_r e Re , entre Nu e Re , entre Bi e Re e entre Pe_w e Re são ilustradas nas figuras 3.10, 3.11 e 3.12. Estas figuras mostram que os resultados obtidos neste trabalho estão dentro das regiões de pontos experimentais de diversos autores obtidas na literatura.

Figura 3.10. Comparação dos resultados de Pe_r e Nu obtidos neste trabalho com a região de pontos experimentais da literatura (extraído de Gunn et alii, 1987).

Figura 3.11. Comparação dos resultados de Pe_a obtidos neste trabalho com a região de pontos da literatura (extraído de Dixon & Cresswell, 1979).

Figura 3.12. Comparação dos resultados de Bi obtidos neste trabalho com a região de pontos da literatura e com a correlação de Dixon & Cresswell (1979), equação (3.10).

Para o número de Biot, a figura 3.13(a) mostra uma clara dependência do tamanho da partícula e praticamente não há dependência da condutividade do material. Uma correlação dos dados de todos os materiais estudados neste trabalho levou à correlação empírica:

$$Bi = 2,18 (d_p/d_t)^{-1,13} Re^{-0,31} \quad (3.9)$$

como ilustra a figura 3.12(b). O expoente do grupo (d_p/d_t) concorda razoavelmente com o da correlação proposta por Dixon & Cresswell (1979):

$$Bi = 1,5 (d_p/d_t)^{-1} Re^{-0,25} \quad (3.10)$$

Esta equação também representa de modo aceitável os dados obtidos neste trabalho, como ilustra a figura 3.12.

Em conformidade com a literatura (Gunn & Khalid, 1975; Dixon et alli., 1978; Dixon, 1985b) foi observado que o coeficiente de dispersão axial é mal ajustado neste tipo de experimento, sendo a minimização pouco sensível a este parâmetro. Este fato pode ser explicado a partir do estudo de sensibilidade paramétrica do modelo utilizado no tratamento de dados, como mostrado adiante. Os resultados para o número de Peclet axial, mostrados na figura 3.11, apresentam grande dispersão, ficando a maior parte dos pontos na região entre 0,1 e 3,0, em concordância com a faixa de resultados da literatura.

Os valores do coeficiente global de transferência de calor do modelo unidimensional obtidos por

$$1/U = 1/h_w + R_w/(4k_p) \quad (3.11)$$

são mostrados na figura 3.14 para os diversos materiais e vazões ensaiados. Os resultados na figura 3.14(a) mostram uma relação linear entre U e a densidade de fluxo mássico G :

Figura 3.13. Resultados relativos ao número de Biot: (a) Bi versus Re para os diversos materiais; (b) visualização da correlação obtida, equação (3.9).

(a)

(b)

Figura 3.14. Resultados relativos ao coeficiente global de transferência de calor U : (a) influência da vazão de gás; (b) influência do tamanho da partícula.

$$U = U_A + U_B \cdot G \quad (3.12)$$

como também fora observado por Dixon (1988). Na Tabela 3.5 são apresentados os parâmetros U_A e U_B para os seis materiais (foi utilizado G no lugar de Re para retirar a influência do diâmetro da partícula que aparece em Re).

Tabela 3.5. Constantes da equação (3.12).

$U = U_A + U_B \cdot G$			
material nº	d_p/d_c	U_A (W/m ² .K)	U_B (J/kg.K)
1	0,062	35	28
2	0,092	29	45
3	0,158	65	38
4	0,167	47	57
5	0,283	42	33
6	0,333	45	37

Foi observado que o máximo valor de U (máxima transferência de calor) ocorre para d_p/d_c ao redor de 0,15, conforme ilustra a figura 3.14(b). Este resultado está em concordância com aqueles obtidos por Leva (1953), Ziolkowski & Legawiec (1987) e Chalbi et alli. (1987).

3.7 Estimação de parâmetros usando outros modelos

Além do modelo bidimensional pseudohomogêneo com dispersão axial representado pela equação (3.3), foram realizados testes com outras variantes deste modelo (isto é considerando outras condições de contorno) e com o modelo sem dispersão axial. Estes testes foram realizados para verificar se algum outro modelo representaria melhor os dados experimentais.

Os seguintes modelos foram testados:

(I) O modelo bidimensional pseudohomogêneo com dispersão axial com condições de contorno no infinito, descrito no item 3.5, representado matematicamente pela equação (3.1) com condições de contorno (3.2.a) a (3.2.e), cuja solução é representada pela equação (3.3). Este modelo foi usado para estimar os parâmetros térmicos cujos resultados foram apresentados no item 3.6.

(II) Idem ao modelo (I), porém com condição de contorno finita correspondente à saída do leito, onde se substituiu a condição (3.2.d) por outra do tipo:

$$z=L \quad (\partial T/\partial z) = 0 \quad (3.13)$$

ou seja, considera-se um escoamento sem dispersão axial no espaço acima do leito. Sob esta condição, a solução da equação diferencial (3.1) se apresenta na forma (Dixon et alii, 1978):

$$\begin{aligned} \frac{T - T_o}{T_w - T_o} = 1 - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Bi}{Bi^2 + \beta_j^2} \frac{J_o(\beta_j r/R)}{J_o(\beta_j)} \frac{1-M_j}{M_j} \left(\exp\left[\frac{z(1-M_j)Pe_m}{2 d_p}\right] + \right. \\ \left. + \frac{M_j+1}{M_j-1} \exp\left[\frac{(1-M_j)Pe_m}{2 d_p} [M_j(2L-z)-z]\right] \right) \end{aligned} \quad (3.14)$$

(III) Um terceiro modelo que foi testado frente aos pontos experimentais foi baseado no proposto por Olbrich & Potter (1972), em que se considera como condição de contorno na saída do leito a condição (3.13) e adicionalmente se substitui a condição na entrada do leito por uma do tipo:

$$z=0 \quad (T-T_{o,o})/(T_w-T_{o,o}) = k' [1-J_o(2,4048 r/R)] \quad (3.15)$$

ou seja, supõe-se um perfil radial de temperatura em $z=0$ com a forma dada pela equação (3.15). O parâmetro k' representa o grau

de não-uniformidade do perfil radial de temperatura em $z=0$ e $T_{o,o}$ é a temperatura em $z=0$ e $r=0$. Com essa condição, a solução fica:

$$\frac{T - T_{o,o}}{T_w - T_{o,o}} = 1 - \sum_{j=1}^{\infty} A_j \exp\left\{-\left[\frac{z}{d_p} \left(\frac{Pe_m}{2} - \left(\frac{Pe_m^2}{4} + \frac{\beta_j^2 Pe_m d_p^2}{Pe_r R^2}\right)^{1/2}\right)\right]\right\} \quad (3.16)$$

onde

$$A_j = \frac{2 [Bi(1-k') + n J_1(n) k' \beta_j^2 / (n^2 - \beta_j^2)]}{(\beta_j^2 + Bi) J_0(n)} \quad (3.17)$$

sendo $n = 2,4048$. Olbrich & Potter (1972) usaram esta equação para tratar seus dados, porém estimando apenas Pe_r e k' , e fixando valores para Pe_m e Bi . Neste trabalho preferiu-se fixar $Pe_m = 2$, como sugerido por Olbrich & Potter (1972), e foram estimados os parâmetros k' , Pe_r e Bi . Entretanto, como o valor experimental de $T_{o,o}$ não estava disponível para todos os materiais (as medidas em $z=0$ foram feitas apenas com o material nº 5) foi utilizado como uma aproximação $T_{o,o} = T_o$, ou seja, a temperatura de entrada no leito.

(IV) O modelo sem dispersão axial pode ser obtido como caso limite da equação (3.3) para $Pe_m \rightarrow \infty$, obtendo-se:

$$\frac{T - T_o}{T_w - T_o} = 1 - 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Bi}{Bi^2 + \beta_j^2} \frac{J_0(\beta_j r/R)}{J_0(\beta_j)} \exp\left[-\frac{\beta_j^2 d_p z}{Pe_r R^2}\right] \quad (3.18)$$

A Tabela 3.6 mostra os quatro modelos apresentados que foram empregados para estimar os parâmetros térmicos.

A partir da distribuição radial de temperatura na saída do leito, das temperaturas da parede T_w e do ar na entrada do leito T_o , os parâmetros de todos os quatro modelos apresentados foram ajustados pelo critério dos mínimos quadrados, equação (3.6), usando o método de Marquardt (1963).

Tabela 3.6. Modelos utilizados para o tratamento de dados.

modelo	características	equação	parâmetros ajustáveis
I	com dispersão axial e cond. de cont. infinito (3.2)	(3.3)	Bi, Pe_r, Pe_m
II	com dispersão axial e cond. de cont. finita (3.13)	(3.14)	Bi, Pe_r, Pe_m
III	com dispersão axial e cond. cont. com perfil radial na entrada dado pela eq.(3.17)	(3.16)	Bi, Pe_r, k'
IV	sem dispersão axial	(3.18)	Bi e Pe_r

Os resultados obtidos com o modelo (I) - com dispersão axial e condições de contorno no infinito - foram apresentados na Tabela 3.2 e discutidos no item 3.7. Os resultados obtidos com os demais modelos são apresentados nas Tabelas 3.7 a 3.9.

Os valores do resíduo quadrático, calculados pela equação (3.6), para trinta minimizações realizadas (cinco vazões para cada um dos seis materiais, com dados de três alturas de leito ajustadas simultaneamente), para cada um dos modelos testados, estão apresentados na Tabela 3.10.

Observa-se que há apreciável flutuação de valores de ϕ , decorrentes dos erros experimentais. Para comparar a qualidade do ajuste foi utilizado como critério o valor médio de ϕ para todas as minimizações de cada modelo. Observa-se que o modelo I foi o que apresentou menor resíduo quadrático médio (124,0) em relação aos modelos II (139,3), III (128,3) e IV (181,4).

O modelo IV, sem dispersão axial, foi o que apresentou maior desvio médio frente aos pontos experimentais. Como este modelo tem apenas dois parâmetros ajustáveis (Bi e Pe_r) e os demais tem três parâmetros, um critério mais adequado de comparação é a variância do modelo frente aos pontos experimentais, dada por:

Tabela 3.7. Resultados obtidos com o modelo II.

Re	Bi	Pe _r	Pe _m	Nu	h _w W/m ² °C	k _r W/m°C	U W/m ² °C	G kg/m ² s
----- esferas de ferro ----- d _p = 20 mm -----								
314	1,90	1,52	0,085	182	247	3,90	167	0,28
629	1,59	2,27	0,066	207	279	5,25	199	0,56
943	1,29	3,13	0,083	182	245	5,69	185	0,85
1258	1,29	3,23	0,052	234	316	7,36	239	1,13
1493	1,02	5,92	0,023	120	162	4,76	129	1,34
----- anéis cilíndricos de alumina ----- d _p = 17 mm -----								
267	1,49	3,56	0,061	44	70	1,42	51	0,28
534	1,62	3,03	0,092	113	178	3,32	127	0,56
802	1,21	4,25	0,16	90	143	3,56	110	0,85
1069	1,25	3,82	0,074	138	220	5,30	168	1,13
1269	1,28	3,72	0,051	172	273	6,44	207	1,34
----- pedras (areia) ----- d _p = 10 mm -----								
157	2,94	2,40	0,87	45	121	1,23	119	0,28
314	2,66	4,03	16	48	130	1,47	78	0,56
472	2,52	4,68	3,8	59	160	1,91	98	0,85
629	2,23	5,14	21	64	172	2,31	110	1,13
747	2,31	5,65	196	71	192	2,50	122	1,34
----- esferas de aço inox ----- d _p = 9,5 mm -----								
149	---	---	---	---	---	---	---	0,28
299	3,85	1,39	0,041	183	521	4,06	265	0,56
448	2,74	3,52	0,22	77	220	2,41	131	0,85
597	2,36	4,28	0,30	73	207	2,63	130	1,13
709	2,22	4,84	0,45	72	205	2,77	132	1,34
----- cilindros de óxido de zinco ----- d _p = 5,5 mm -----								
86	11,9	2,17	0,052	61	298	0,75	75	0,28
173	8,21	3,94	0,088	46	227	0,83	74	0,56
259	7,69	4,90	0,019	52	256	1,00	88	0,85
346	5,86	5,32	0,12	49	241	1,23	98	1,13
411	5,84	5,71	0,13	54	265	1,36	106	1,34
----- esferas de sílica-alumina ----- d _p = 3,7 mm -----								
58	29,9	2,39	0,12	62	458	0,46	54	0,28
116	22,3	3,80	0,060	58	429	0,58	65	0,56
174	25,8	4,91	0,053	79	576	0,67	77	0,85
231	17,1	5,77	0,062	59	433	0,76	82	1,13
260	14,4	6,06	0,094	53	389	0,81	85	1,27

Tabela 3.8. Resultados obtidos com modelo III.

Re	Bi	Pe _r	k'	Nu	h _w W/m ² °C	k _r W/m°C	U W/m ² °C	G kg/m ² s
----- esferas de ferro ----- d _p = 20 mm -----								
314	1,62	5,46	0,47	43	59	1,09	42	0,28
629	1,24	5,92	0,14	62	83	2,01	63	0,56
943	1,00	6,01	0,064	73	99	2,96	79	0,85
1258	0,95	6,66	0,028	84	113	3,57	91	1,13
1493	0,89	6,91	0,00001	89	121	4,08	99	1,34
----- anéis cilíndricos de alumina ----- d _p = 17 mm -----								
267	1,48	4,28	0,091	37	58	1,18	42	0,28
534	1,32	6,61	0,31	42	67	1,52	50	0,56
802	1,08	6,43	0,16	53	85	2,36	67	0,85
1069	1,01	7,82	0,26	55	87	2,58	69	1,13
1269	0,97	8,43	0,25	58	92	2,85	74	1,34
----- pedras (areia) ----- d _p = 10 mm -----								
157	2,91	2,69	0,12	40	107	1,11	62	0,28
314	2,69	4,01	0,049	49	133	1,48	79	0,56
472	2,55	4,80	0,070	58	158	1,86	97	0,85
629	2,28	5,28	0,066	63	171	2,25	109	1,13
747	2,36	5,58	0,00001	73	200	2,53	126	1,34
----- esferas de aço inox ----- d _p = 9,5 mm -----								
149	2,73	2,47	0,52	37	104	1,14	62	0,28
299	2,46	3,55	0,18	46	131	1,59	81	0,56
448	2,28	4,18	0,078	54	154	2,03	98	0,85
597	2,06	4,79	0,082	57	162	2,36	107	1,13
709	2,02	5,16	0,057	62	175	2,60	116	1,34
----- cilindros de óxido de zinco ----- d _p = 5,5 mm -----								
86	6,33	3,58	0,23	20	96	0,45	37	0,28
173	5,12	4,72	0,13	24	118	0,69	52	0,56
259	5,05	5,24	0,049	32	157	0,93	69	0,85
346	4,13	5,45	0,031	34	165	1,20	81	1,13
411	4,19	5,79	0,033	38	187	1,34	91	1,34
----- esferas de sílica-alumina ----- d _p = 3,7 mm -----								
58	14,5	2,98	0,31	24	178	0,37	39	0,28
116	9,91	4,78	0,26	21	152	0,46	44	0,56
174	10,4	5,96	0,22	26	190	0,55	53	0,85
231	8,71	6,74	0,20	26	188	0,65	59	1,13
260	9,05	6,57	0,12	31	225	0,75	69	1,27

Tabela 3.9. Resultados obtidos com modelo sem dispersão axial, modelo IV.

Re	Bi	Pe _r	Nu	h_w W/m ² °C	k_r W/m°C	U W/m ² °C	G kg/m ² s
----- esferas de ferro ----- d _p = 20 mm -----							
314	1,45	4,39	48	65	1,35	48	0,28
629	1,16	5,60	61	82	2,12	64	0,56
943	0,95	5,86	71	96	3,04	78	0,85
1258	0,91	6,63	80	108	3,59	88	1,13
1493	0,86	7,04	85	115	4,01	95	1,34
----- anéis cilíndricos de alumina ----- d _p = 17 mm -----							
267	1,44	4,33	35	56	1,17	41	0,28
534	1,20	5,35	47	75	1,89	58	0,56
802	1,01	5,71	56	89	2,65	71	0,85
1069	0,92	6,17	63	100	3,27	81	1,13
1269	0,87	6,56	67	107	3,66	88	1,34
----- pedras (areia) ----- d _p = 10 mm -----							
157	2,89	2,73	38	105	1,09	61	0,28
314	2,66	4,05	48	130	1,47	78	0,56
472	2,50	4,73	58	157	1,89	97	0,85
629	2,22	5,14	63	171	2,31	110	1,13
747	2,31	5,64	71	192	2,50	122	1,34
----- esferas de aço inox ----- d _p = 9,5 mm -----							
149	2,53	2,01	42	118	1,40	72	0,28
299	2,29	3,25	47	133	1,74	85	0,56
448	2,16	4,01	54	152	2,11	99	0,85
597	1,95	4,53	57	162	2,49	109	1,13
709	1,93	4,94	61	174	2,71	117	1,34
----- cilindros de óxido de zinco ----- d _p = 5,5 mm -----							
86	6,08	3,22	21	102	0,51	41	0,28
173	4,89	4,32	25	123	0,75	55	0,56
259	4,83	5,03	32	157	0,97	71	0,85
346	3,98	5,27	34	165	1,24	83	1,13
411	4,02	5,58	38	186	1,39	93	1,34
----- esferas de sílica-alumina ----- d _p = 3,7 mm -----							
58	15,6	2,68	29	212	0,41	43	0,28
116	10,3	4,18	25	180	0,53	51	0,56
174	10,5	5,20	30	222	0,63	61	0,85
231	8,82	5,84	30	220	0,75	69	1,13
260	8,98	6,03	33	243	0,82	75	1,27

Tabela 3.10. Comparação entre os resíduos quadráticos dos modelos testados.

dp (mm)	Re	valores de ϕ para os modelos			
		I	II	III	IV
20	314	29,3	110,2	33,6	128,4
	629	73,6	71,5	74,1	96,1
	943	70,4	47,5	69,7	79,0
	1258	102,1	74,0	100,2	105,2
	1493	101,3	88,7	89,5	101,2
17	267	83,1	88,5	83,3	87,6
	534	94,7	227,5	88,7	254,7
	802	79,1	129,6	77,0	137,2
	1069	190,1	340,5	178,3	361,2
	1269	197,0	345,6	188,3	379,5
10	157	31,3	33,0	31,3	33,4
	314	123,2	124,4	123,6	124,4
	472	152,5	156,0	152,6	156,0
	629	181,4	185,6	181,4	185,7
	747	125,0	124,9	126,9	124,9
9,5	149	17,7	72,8	21,8	107,0
	299	48,1	46,1	53,0	102,5
	448	75,0	66,8	76,3	97,4
	597	85,9	88,6	87,4	107,9
	709	55,5	56,1	55,9	74,1
5,5	86	91,0	78,5	104,5	153,9
	173	78,3	43,7	99,8	143,0
	259	131,9	77,1	146,0	169,2
	346	126,5	76,5	135,8	154,9
	411	103,2	57,3	112,8	132,3
3,7	58	395,6	426,3	386,2	445,0
	116	235,3	269,4	247,3	376,9
	174	177,0	187,7	211,6	337,5
	231	228,8	253,5	256,5	304,8
	260	237,0	230,3	254,6	380,9
$\sum \phi$		3720,9	4178,2	3848,0	5441,8
$\bar{\phi}$		124,0	139,3	128,3	181,4
$s^2 = \bar{\phi} / (n-p)$		10,34	11,61	10,69	13,95
p		3	3	3	2

$$s^2 = \phi / (n-p) \quad (3.19)$$

onde p é o número de parâmetros ajustáveis e n o número de pontos experimentais usados no cálculo do resíduo ϕ . Mesmo usando este critério de comparação, observa-se que a variância média do modelo sem dispersão IV (13,95) é maior que a dos modelos I (10,34), II (11,61) e III (10,69).

3.7.1 Comparação entre os modelos I e IV (com e sem dispersão axial)

Uma discussão sobre a conveniência de se incluir o termo de dispersão axial no tratamento de dados pode ser feita a partir dos resultados obtidos.

Quando o ajuste foi feito para três alturas de leito tratadas simultaneamente, foi observado em praticamente todos os casos que o resíduo para o modelo sem dispersão foi maior que o do modelo com o termo de dispersão, embora não se possa afirmar que o modelo com dispersão seja estatisticamente superior ao sem dispersão, frente aos erros experimentais.

No entanto, quando se analisou os dados medidos em $z=0$ (medidas feitas com o material n° 5), rigorosamente o modelo sem dispersão axial não pode ser considerado adequado. O modelo sem dispersão prevê $T = T_0$ em $z=0$, enquanto o modelo com dispersão prevê a existência de um perfil radial de temperatura não plano nesta cota, sendo mais coerente com as observações experimentais mostradas na figura 3.4. Apesar da existência de imprecisões nas medições feitas em $z=0$, já discutidas previamente no item 3.6, estas medidas mostram, ao menos qualitativamente, que o perfil de temperatura nesta cota não é plano, nem tampouco igual à temperatura de entrada do ar no leito T_0 , como previsto pelo modelo sem dispersão axial.

Figura 3.16. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo com dispersão axial (modelo I) e com o modelo sem dispersão (modelo IV), para as três alturas de leito tratadas simultaneamente e individualmente.

As diferenças entre os parâmetros radiais obtidos com os modelos (I) e (IV) não são excessivas, situando-se no máximo em 10% nos valores de Pe_r e 20% nos valores de Bi .

O modelo sem dispersão foi empregado também para ajustar dados de alturas individuais. Alguns resultados são ilustrados nas figuras 3.15 e 3.16. A dependência do comprimento de leito que poderia ser esperada ocorrer sobre os parâmetros do modelo (IV) quando ajustado a alturas individuais nem sempre foi claramente observada. Estes resultados são similares aos de Dixon (1985b), que observou que a dependência do comprimento do leito é bem menos evidente quando se utiliza um suporte dos termopares feito em material de baixa condutividade térmica, como utilizado no presente trabalho.

3.7.2 Comparação entre os modelos I e II

Ambos os modelos I e II incluem o termo de dispersão axial, e tem como parâmetros ajustáveis Bi , Pe_r e Pe_m , diferindo nas condições de contorno adotadas.

As diferenças entre os valores dos parâmetros obtidos com o modelo II (condição de contorno finita) e aqueles obtidos com o modelo I (condição de contorno no infinito) foram bem maiores que aquelas entre os modelos I e IV. Com o modelo II ocorreu, em alguns casos, dificuldade na minimização do resíduo quadrático.

As diferenças de previsões entre estes modelos é menor que entre I e IV, como se pode ver pelo resíduo quadrático médio ou pela variância. Novamente as maiores diferenças de previsões entre os modelos ocorre em $z=0$. O modelo II prevê $T(z=0)=T_o$, o que discorda das observações experimentais, e assim, frente a uma consideração mais rigorosa, também pode ser considerado inadequado.

Figura 3.15. Comparação entre os resultados obtidos com o modelo com dispersão axial (modelo I) e com o modelo sem dispersão (modelo IV), para três alturas de leito tratadas simultaneamente e individualmente.

3.7.3 Comparação entre os modelos I e III

O modelo III considera o termo de dispersão axial mas, ao invés de ajustar Pe_z , este parâmetro teve seu valor fixado em 2,0 e os efeitos de contorno na entrada da seção térmica são representados no perfil radial nesta cota, dado pela equação (3.17), sendo o parâmetro k' ajustável.

Este modelo foi o que melhor se aproximou das previsões do modelo I, tendo praticamente o mesmo valor de variância média deste.

Mais uma vez, para uma discriminação mais segura entre os modelos, deve-se comparar os valores de previsões em $z=0$, local de máxima divergência entre os modelos. Apesar de prever a existência de um perfil radial de temperatura em $z=0$ as previsões do modelo III para este perfil foram algo piores que as do modelo I, especialmente para baixos valores de Re , conforme ilustra a figura 3.17. No entanto, é preciso lembrar que o modelo III foi testado usando-se a aproximação $T_{o,o} = T_o$, o que sabe-se não ser perfeitamente realista, conforme dados de Silveira et alii (1989).

Dessa forma, o modelo III apresenta uma interessante alternativa para se evitar o ajuste de Pe_z a valores fisicamente irreais que pode ocorrer no modelo I. No modelo I o coeficiente de dispersão axial é muito mais um parâmetro de ajuste do que propriamente um parâmetro com um significado físico bem definido, e seu ajuste parece servir para compensar certas diferenças entre o experimento e a formulação do modelo. Este parâmetro de ajuste no modelo III é k' , que expressa o grau de não uniformidade do perfil em $z=0$, o que pode ser mais facilmente interpretado.

As maiores diferenças de previsão entre o modelo III e a realidade física parece estar na própria definição da condição de contorno (perfil) em $z=0$, e parece ter sido decorrente da

Figura 3.17. Comparação dos perfis de temperatura em $z=0$ medidos (● sensor anelar, ○ média de seis medidas com sensor pontual) e calculados pelo modelo I (—) e pelo modelo III (----). Material n: 5.

aproximação $T_{o,o} = T_o$ utilizada. Parece ser possível melhorar este modelo com uma proposição mais adequada do perfil radial em $z=0$, o que passa necessariamente por uma medição experimental mais precisa deste perfil do que as técnicas atuais tem permitido.

3.8 Estudo de Sensibilidade Paramétrica do modelo I

Na estimação de parâmetros de um modelo a partir de medidas experimentais é importante saber em que região do domínio dos experimentos é mais conveniente localizar os sensores. Esta informação está relacionada com a sensibilidade paramétrica do modelo utilizado aos parâmetros que se deseja estimar.

Sklivaniotis et alii (1988) apresentaram um estudo de sensibilidade paramétrica do modelo bidimensional sem dispersão axial. Neste item apresenta-se uma extensão daquele estudo ao modelo com dispersão axial (modelo I), utilizado no presente trabalho.

Define-se sensibilidade de uma variável de estado a um parâmetro do sistema como sendo a mudança do valor da variável causada por uma pequena mudança no valor do parâmetro. Assim, sendo Y_I a variável I do vetor do estado Y ($I=1,2,3,...,N$) e b_J o parâmetro J do sistema, a sensibilidade da variável Y_I ao parâmetro b_J é

$$S_{I,J} = (\partial Y_I / \partial b_J) \quad (3.20)$$

Aplicando esta definição ao problema de transferência de calor em leito fixo, a variável medida experimentalmente é a temperatura e os parâmetros do modelo bidimensional pseudohomogêneo considerado são h_w (coeficiente de transferência de calor parede-leito), k_r (condutividade térmica radial efetiva) e k_a (condutividade térmica axial efetiva). Dessa forma pode-se definir três sensibilidades:

$$S_w = (\partial T / \partial h_w) \quad (3.21)$$

$$S_r = (\partial T / \partial k_r) \quad (3.22)$$

$$S_m = (\partial T / \partial k_m) \quad (3.23)$$

A sensibilidade é uma informação útil pois se for conhecida como varia ao longo do leito, pode-se local os sensores de temperatura nas posições onde a sensibilidade é maior, obtendo-se com isso, melhores estimativas dos parâmetros (melhores no sentido estatístico, isto é, os parâmetros serão estimados com maior precisão, ou seja com menores intervalos de confiança).

As sensibilidades S_w , S_r e S_m foram calculadas por fórmulas de aproximação de diferença central:

$$\frac{\partial T}{\partial b_j} = \frac{T(b_1, \dots, b_j + h_j, \dots, b_m) - T(b_1, \dots, b_j - h_j, \dots, b_m)}{2h_j} \quad (3.24)$$

com $h_j = 10^{-3} b_j$, e T calculado pela equação (3.3). O mapeamento das sensibilidades foi feito calculando seus valores em diversos pontos ao longo da seção térmica. A região correspondente à seção térmica ($0 < z < L$, $0 < r < R$) foi dividida em uma grade com 11 divisões axiais e 6 divisões radiais, igualmente espaçadas, e os valores de S_r , S_w e S_m foram calculados em cada ponto da grade.

O cálculo foi feito para um reator com as dimensões $L = 0,3$ m e $R = 0,03$ m, adotando-se $T_o = 25^\circ\text{C}$ e $T_w = 144^\circ\text{C}$, e números de Reynolds iguais a 10, 100 e 1000. As dimensões escolhidas correspondem basicamente àquelas do equipamento usado neste trabalho. Para se calcular as sensibilidades é preciso conhecer a priori o valor dos parâmetros. Para isso valores típicos de k_r , h_w e k_m foram estimados a partir de correlações da literatura (Dixon & Cresswell, 1979, Gunn et alii, 1987), obtendo-se os valores mostrados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11. Valores dos parâmetros utilizados para o estudo de sensibilidade paramétrica.

Caso	Re	h_w (W/m ² K)	k_r (W/mK)	k_m (W/mK)	Bi	Pe _r	Pe _m
1	10	197	0,394	1,05	15,0	0,8	0,3
2	100	210	0,630	4,50	10,0	5,0	0,7
3	1000	656	3,94	31,50	5,0	8,0	1,0
4	10	39	0,394	1,05	3,0	0,8	0,3
5	100	42	0,630	4,50	2,0	5,0	0,7
6	1000	131	3,94	31,50	1,0	8,0	1,0

3.8.1 Resultados e discussão do estudo de sensibilidade

Os mapas de sensibilidade paramétrica obtidos são mostrados nas figuras 3.18 a 3.23.

Observa-se, como esperado, que S_w é maior na região mais próxima à parede, ou seja, quanto mais próximas da parede as medidas de temperatura melhores estimativas de h_w são obtidas. Para Re menores S_w aumenta com z e depois diminui à medida que z aumenta; para Re=1000 S_w cresce com z até atingir valor máximo próximo a $z=L$. Curiosamente, nos casos 4, 5 e 6 os valores de S_w para Re=100 são significativamente maiores que para Re=10 e Re=1000.

Quanto a S_r seus valores são maiores na região central do leito e menores nas proximidades da parede. A região de máximo S_r ocorre perto de $z=0$ para Re=10, deslocando-se para z maiores quando se aumenta Re. Observa-se que para números de Reynolds muito elevados S_r é significativamente menor.

Os valores de S_m observados foram muito pequenos em praticamente todo o domínio da seção térmica. Isto está de acordo com Gunn & Khalid (1975), Dixon et alii (1978) e Dixon (1985b), que observaram ser o modelo muito pouco sensível a k_m , e por consequência este parâmetro é pobremente determinado neste tipo de

Figura 3.18. Superfícies de sensibilidade
a h_w . Casos 1, 2 e 3.

Figura 3.19. Superfícies de sensibilidade a h_w . Casos 4, 5 e 6.

Figura 3.20. Superfícies de sensibilidade
a k_r . Casos 1, 2 e 3.

Figura 3.21. Superfícies de sensibilidade
a k_r . Casos 4, 5 e 6.

Figura 3.22. Superfícies de sensibilidade
a k_a . Casos 1, 2 e 3.

Figura 3.23. Superfícies de sensibilidade
a k_a . Casos 4, 5 e 6.

experimento. A região de maior sensibilidade a k_m está praticamente em $z=0$; isto explica a afirmação de Dixon et alii (1978) de que seria possível melhorar a estimação de k_m medindo com mais precisão o perfil de temperatura em $z=0$. Observa-se também que para maiores Re , menor a sensibilidade a k_m , o que é esperado pois o termo de dispersão axial $k_m \partial^2 T / \partial z^2$ tende a tornar-se menos importante que o termo convectivo $Gc_p \partial T / \partial z$.

De uma forma geral para os casos simulados neste trabalho, para Re muito baixos ($Re=10$) há uma região de maior sensibilidade a k_r e h_w próximo à entrada da seção térmica ($z=0$), sendo S_r maior na região central e S_w maior junto à parede. Esta região de máxima sensibilidade a k_r e h_w desloca-se no sentido de z crescente à medida que Re aumenta.

Pode-se perceber ainda que a distribuição e os valores numéricos de sensibilidades dependem das condições experimentais e do valor dos parâmetros, como também fora observado por Sklivaniotis et alii (1988) para o modelo sem dispersão axial. Pode-se, dessa forma, estender algumas das suas conclusões ao modelo com dispersão estudado no presente trabalho: a localização ótima dos termopares no leito para um experimento de estimação de parâmetros só pode ser obtida por um procedimento iterativo, após obter uma primeira estimativa dos parâmetros; no entanto podem ocorrer dificuldades de caráter prático ao se tentar localizar sensores em determinadas posições do reator. Por outro lado, o conhecimento da distribuição de sensibilidade permite ponderar com menores pesos as medidas tomadas em locais de pequena sensibilidade, diminuindo a influência dos erros experimentais e melhorando a confiabilidade das estimativas.

3.9 Modelo Teórico para o Sensor Anelar de Temperatura

Nos itens 3.2.1 e 3.6 foi proposto e testado experimentalmente um tipo de sensor de temperatura em forma de anel que permite filtrar as flutuações angulares de temperatura. Neste item este dispositivo é analisado teoricamente.

Cada sensor consiste de um anel metálico colocado coaxialmente ao reator a uma pequena distância acima do leito. Cada ponto do anel, a uma diferente posição angular, troca calor com uma corrente de gás saindo do leito, correntes estas que apresentam variações de velocidade e de temperatura. Deseja-se medir uma temperatura média em determinada posição radial em que o anel se encontra. Um termopar está soldado a um ponto do anel, registrando portanto a temperatura deste ponto.

Considerando-se o fio metálico que forma o anel seja suficientemente fino de tal modo que se possa desprezar a variação de temperatura ao longo do raio do fio, a seguinte equação rege a distribuição de temperatura $t(\theta)$ ao longo da posição angular θ no anel:

$$\frac{k}{R_m^2} \frac{d^2 t}{d\theta^2} = h_m \frac{4}{D} (t - T_g) \quad (3.25)$$

com as condições de contorno (continuidade do fio)

$$t(\theta=0) = t(\theta=2\pi) \quad (3.26)$$

$$dt/d\theta (\theta=0) = dt/d\theta (\theta=2\pi) \quad (3.27)$$

O coeficiente de transferência de calor h_m entre o gás e o fio foi calculado pela correlação na forma $Nu_D = f(Re_D)$, com $Re_D = u_{gr} D / \nu_g$ e $Nu_D = h_m D / k_g$, sendo a função descrita graficamente na figura 3.24 (Welty et alii, 1976), válida para escoamento perpendicular a cilindros. Portanto além da velocidade u e da temperatura T_g também h_m foi considerado variar localmente.

Figura 3.24. Nu_D ($= h_a D / k_f$) versus Re_D ($= \rho_f u D / \mu_f$) para escoamento normal a um cilindro (extraído de Welty et alii, 1976).

A equação foi discretizada pelo método de diferenças finitas e o sistema linear resultante foi resolvido pelo método de eliminação de Gauss (detalhes no Apêndice B).

Resultados típicos para um anel de cobre ($k=380 \text{ W/m}^\circ\text{C}$) com raio $R_m = 0.02 \text{ m}$ e diâmetro do fio $D = 0.002 \text{ m}$ são mostrados nas figuras 3.25 e 3.26. Para as simulações realizadas adotou-se um perfil angular de temperatura, cuja distribuição e amplitude foi baseada nas observações experimentais descritas no item 3.7, e um perfil de velocidade do gás baseado em resultados experimentais descritos na literatura (Mariovet et alii, 1974; Ziolkowska & Ziolkowski, 1988; Drahos & Cermak, 1986). Os dois casos apresentados referem-se à situação onde os máximos de temperatura coincidem com os máximos do perfil de velocidade, e onde os máximos de um perfil coincidem com os mínimos do outro.

Observa-se que mesmo para os casos em que o perfil $T_\theta(\theta)$ apresenta grandes variações, $t(\theta)$ se mantém bastante uniformizado, sem flutuações significativas, com valores praticamente iguais à temperatura média do gás. A comparação destes valores é dada na Tabela 3.12; a temperatura do gás foi suposta ter variações de até 15°C e a máxima diferença de temperatura entre dois pontos do anel foi $0,3^\circ\text{C}$. O valor de temperatura em qualquer ponto no anel difere menos de 1°C do valor médio da temperatura do gás.

Tabela 3.12 Valores obtidos com o modelo do sensor anelar de temperatura.

perfis de velocidade e de temperatura	$T_\theta(^{\circ}\text{C})$ máx./ min.	$t(^{\circ}\text{C})$ máx./ min.	$\langle T_\theta \rangle = \frac{\int T_\theta u \, d\theta}{\int u \, d\theta}$
figura 3.25	98,0/83,0	90,7/90,4	90,7
figura 3.26	98,0/83,0	90,4/90,1	89,8

(a)

(b)

Figura 3.25. Resultados do modelo do sensor anelar de temperatura
(a) perfis de temperatura no gás e no anel; (b) perfil de velocidade do gás.

Figura 3.26. Resultados do modelo do sensor anelar de temperatura
 (a) perfis de temperatura no gás e no anel, (b) perfil de velocidade do gás.

As previsões teóricas do modelo apresentado confirmam a idéia de que o anel de material de alta condutividade filtra adequadamente as flutuações de temperatura angulares que ocorrem nos experimentos de transferência de calor em leito fixo.

3.10 Conclusões do estudo de transferência de calor

A partir do estudo de transferência de calor em leito fixo apresentado neste Capítulo, foram obtidas as seguintes conclusões:

- o sensor anelar de temperatura proposto neste trabalho é de fácil construção; testado experimentalmente apresentou bons resultados quanto à capacidade de filtrar as flutuações de temperatura que são observadas em reatores de leito fixo; estes resultados foram também verificados a partir de uma análise teórica do sensor;

- dentre os modelos testados para a estimação de parâmetros, o modelo com dispersão axial e condições de contorno no infinito (modelo I) mostrou ser o que melhor descreve os perfis de temperatura medidos e foi o usado para tratar os dados; o modelo que inclui um perfil de temperatura como condição de contorno em $z=0$ (modelo III) também apresentou bons resultados e pode ser aperfeiçoado;

- a análise de sensibilidade paramétrica do modelo com dispersão axial (modelo I) mostrou que os valores de sensibilidade dependem fortemente das condições experimentais e do valor dos parâmetros; mostrou ainda que a sensibilidade ao coeficiente de dispersão axial é bastante pequena, o que explica o ajuste pobre que este parâmetro costuma apresentar;

- os parâmetros térmicos obtidos apresentam comportamento e valores coerentes com resultados da literatura.

Capítulo 4

MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO

4.1 Introdução

Neste Capítulo é apresentada a modelagem matemática do reator catalítico de leito fixo. O processo de produção de óxido de eteno foi escolhido por se tratar de um exemplo típico de reação de oxidação industrial onde o problema da ocorrência de pontos quentes é crítico, além de sua grande importância industrial.

Foram elaborados os seguintes modelos para a operação estacionária do reator:

- um modelo unidimensional pseudo-homogêneo (modelo 1), empregado para estudar a previsão de pontos quentes e para uma análise preliminar da influência das variáveis de processo no comportamento do reator e para o estudo de estratégias de diluição do leito visando prevenir a ocorrência de pontos quentes;

- um modelo bidimensional pseudo-homogêneo (modelo 2), empregado para a verificação mais apurada das previsões sob condições mais severas e para verificar efeitos da inclusão de não uniformidades radiais no modelo.

Foram consideradas, em princípio, as três principais reações que podem ocorrer no processo de oxidação de eteno:

A matriz dos coeficientes α_{ij} , mostrada na Tabela 4.1, tem característica ("rank") igual a 2, sendo que a reação (r3) pode ser escrita como combinação linear de (r1) e (r2). Assim, havendo

apenas duas equações estequiométricas linearmente independentes, basta escrever equações diferenciais de balanço de massa para duas espécies, sendo que as quantidades das demais espécies são obtidas por relações estequiométricas.

Tabela 4.1. Matriz dos coeficientes estequiométricos.

		espécies i							
		C ₂ H ₄	O ₂	C ₂ H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	N ₂ +outros inertes		
		i=1	i=2	i=3	i=4	i=5	i=6		
reações									
(r1)	j=1	$\begin{bmatrix} -1 & -1/2 & +1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -3 & 0 & +2 & +2 & 0 \\ 0 & -5/2 & -1 & +2 & +2 & 0 \end{bmatrix}$	-1	-1/2	+1	0	0	0	= [α _{ij}] ^T
(r2)	j=2		-1	-3	0	+2	+2	0	
(r3)	j=3		0	-5/2	-1	+2	+2	0	

4.2 Modelo 1 - unidimensional, pseudo-homogêneo, estático

As principais hipóteses adotadas na elaboração deste modelo são:

- modelo unidimensional, isto é as variações de propriedades são consideradas somente na direção axial do reator; é parcialmente justificada pelo fato de os tubos serem relativamente estreitos; a validade desta hipótese é verificada posteriormente por comparação com os resultados do modelo 2;

- tratamento pseudo-homogêneo, ou seja, não se faz distinção entre as fases sólida e gasosa, utilizando-se parâmetros cinéticos e térmicos "efetivos";

- estado estacionário;

- não se considera a dispersão axial de calor e massa, por serem estes termos desprezíveis frente aos termos convectivos para

condições industriais típicas ($L/d_p > 500$); o escoamento é pistonado ("plug-flow");

- todos os tubos do reator estão sujeitos às mesmas condições de resfriamento pelo fluido da carcaça;

- temperatura do fluido refrigerante e da parede dos tubos constante; dados reportados na literatura - Piccinini & Levy (1984) - mostram que a variação na temperatura do fluido refrigerante é pequena nos reatores industriais, mesmo quando refrigerados por fluido monofásico;

- propriedades físicas constantes com a temperatura, já que a variação de temperatura é pequena; exceção feita para a densidade da fase gasosa, onde foi suposto o comportamento de gás ideal (apesar de a pressão de operação ser razoavelmente elevada, a hipótese de gás ideal não é muito restritiva pois as expressões cinéticas utilizadas no modelo são coerentes com esta consideração; outras hipóteses do modelo são mais restritivas).

As equações diferenciais de balanços de massa, energia e queda de pressão para o modelo 1 são:

$$\frac{dX_{ET}}{dz} = \frac{A \rho_b a (-R_1 - R_2)}{(F_{ET})_0} \quad (4.1)$$

$$\frac{dX_{OE}}{dz} = \frac{A \rho_b a (+R_1 - R_3)}{(F_{ET})_0} \quad (4.2)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{G C_{pT}} \left[-\rho_b a \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) R_j - \frac{4 U}{d_c} (T - T_w) \right] \quad (4.3)$$

$$\frac{dP}{dz} = \frac{-f G u}{d_p} \quad (4.4)$$

com condição inicial

$$z=0 \quad X_{ET}=0 \quad X_{OE}=0 \quad T=T_0 \quad P=P_0 \quad (4.5)$$

As equações de balanço de massa são escritas em termos da conversão total do eteno X_{ET} e da conversão de eteno a óxido de eteno X_{OE} . As vazões molares dos componentes são calculadas a partir de relações estequiométricas por:

$$F_1 = F_{ET} = (F_{ET})_0 (1 - X_{ET}) \quad (4.6)$$

$$F_2 = F_{O_2} = (F_{O_2})_0 + (5/2 X_{OE} - 3 X_{ET}) (F_{ET})_0 \quad (4.7)$$

$$F_3 = F_{O_E} = (F_{O_E})_0 + (F_{ET})_0 X_{OE} \quad (4.8)$$

$$F_4 = F_{CO_2} = (F_{CO_2})_0 + (-2 X_{OE} + 2 X_{ET}) (F_{ET})_0 \quad (4.9)$$

$$F_5 = F_{H_2O} = (F_{H_2O})_0 + (-2 X_{OE} + 2 X_{ET}) (F_{ET})_0 \quad (4.10)$$

$$F_6 = F_{N_2} = (F_{N_2})_0 \quad (4.11)$$

$$F_{TOTAL} = \sum_{i=1}^6 F_i \quad (4.12)$$

e as frações molares e pressões parciais dos componentes são definidas por:

$$y_i = F_i / F_{TOTAL} \quad (4.13)$$

$$p_i = y_i P \quad (4.14)$$

O fator de atrito f para leito fixo foi calculado pela equação de Ergun:

$$f = \left[1.75 + \frac{150 (1-\epsilon)}{Re} \right] \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right) \quad (4.18)$$

onde $Re = G d_p / \mu$.

O coeficiente global de troca térmica (U) foi obtido a partir do valor de condutividade térmica efetiva radial, obtida por (Gunn et alii, 1987):

$$\frac{G C_{p,r} d_p}{k_r} = \frac{1}{10} + \frac{8}{Re Pr} \quad (4.19)$$

onde $Pr = 0,74$, e do coeficiente de transferência de calor parede-leito, obtido a partir de (Dixon & Creswell, 1979):

$$\frac{h_w R_w}{k_r} = 3,0 (R_w/d_p) Re^{-0,25} \quad (4.20)$$

sendo combinados na forma:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_t}{8 k_r} \quad (4.21)$$

As correlações utilizadas são tipicamente encontradas na literatura e suas previsões não diferem muito dos valores obtidos experimentalmente neste trabalho, apresentados no Capítulo 3.

As equações para o cálculo das velocidades das reações ("modelo cinético") foram calculadas pelas expressões propostas por Westerterp & Ptasiński (1984):

$$R_1 = k_1 \exp(-E_1/R_g T) p_{O_2} \quad (4.22.a)$$

$$R_2 = k_2 \exp(-E_2/R_g T) p_{O_2} \quad (4.22.b)$$

$$R_3 = 0. \quad (4.22.c)$$

e as constantes cinéticas são:

$$k_1 = 70,4 \text{ (m}^3\text{)(kg cat)}^{-1}\text{(s)}^{-1}, \quad E_1/R_g = 7200 \text{ K}^{-1}$$

$$k_2 = 29400 \text{ (m}^3\text{)(kg cat)}^{-1}\text{(s)}^{-1}, \quad E_2/R_g = 10800 \text{ K}^{-1}$$

A seletividade a óxido de eteno é definida por

$$S_{OE} = X_{OE} / X_{ET} \quad (4.23)$$

Os valores dos demais parâmetros e constantes utilizadas na simulação são mostrados na Tabela 4.2.

O sistema de equações diferenciais ordinárias (4.1) a (4.4) foi resolvido numericamente pelo método de Runge-Kutta-Gill de 4ª ordem.

Tabela 4.2. Valores dos parâmetros usados na simulação.

parâmetro	símbolo e valor
calor específico médio dos gases	$c_{p,g} = 1050 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
viscosidade dos gases	$\mu = 3 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$
porosidade média do leito	$\epsilon = 0.5$
diâmetro médio de partícula	$d_p = 0.008 \text{ m}$
diâmetro interno dos tubos	$d_t = 0.04 \text{ m}$
comprimento dos tubos	$L = 8 \text{ m}$
número de tubos	$n_t = 4000$
densidade aparente do catalisador	$\rho_b = 850 \text{ kg/m}^3$

4.3. Resultados da simulação obtidos com o modelo 1

Para verificar a influência das variáveis de processo na resposta do reator, foi escolhido um conjunto base de condições operacionais e depois cada parâmetro sofreu uma variação, mantendo-se os outros constantes. Esse conjunto base de condições operacionais é mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Conjunto base de condições operacionais.

parâmetro	símbolo e valor
temperatura de alimentação	$T_o = 220 \text{ }^\circ\text{C}$
temperatura de refrigeração	$T_w = 220 \text{ }^\circ\text{C}$
vazão total de alimentação	$W = 40 \text{ kg/s}$
pressão de entrada	$P_o = 20 \text{ atm}$
composição da alimentação (frações molares)	$\text{C}_2\text{H}_4 = 0.17$ $\text{O}_2 = 0.06$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = 0.$ $\text{CO}_2 = 0.$ $\text{H}_2\text{O} = 0.$ inertes = 0.77
$(y_i)_o$	
atividade do leito catalítico	$a = 1$

4.3.1 Influência da temperatura de alimentação T_o e da temperatura da parede do tubo T_w

Ambas as temperaturas (de alimentação e do fluido refrigerante) são importantes variáveis para a operação do reator, como pode ser observado nas figuras 4.1 e 4.2. Em ambos os casos

Figura 4.1. Influência da temperatura da alimentação sobre o comportamento do reator.

Figura 4.2 Influência da temperatura do fluido refrigerante.

uma elevação excessiva de T_c ou T_w pode elevar a sensibilidade paramétrica e provocar disparo de temperatura ("pontos quentes") no reator.

4.3.2 Influência da concentração de reagentes

Observa-se na figura 4.3 que um aumento da concentração de reagente limitante (oxigênio) provoca um aumento na conversão, como esperado. Para as condições simuladas observa-se que esta variável deve ser mantida dentro de faixa estreita para que se obtenha uma conversão razoável mas sem o risco de ocorrência de disparos de temperatura.

Nas simulação foram utilizadas expressões simplificadas para a cinética das reações, válidas para condições tipicamente encontradas em reatores de oxidação de eteno com oxigênio. Nestas condições o etileno está presente em grande excesso em relação ao oxigênio, e por isso a cinética passa a praticamente não depender da concentração de eteno.

4.3.3 Influência da vazão de alimentação

Foram feitos dois tipos de consideração nesta análise:

- coeficiente global de troca térmica calculado em função da vazão de alimentação, como apresentado no item 4.2;
- coeficiente global de troca térmica mantido constante; esta segunda abordagem é frequentemente encontrada na literatura.

Em ambos os casos, mostrados nas figuras 4.4 e 4.5, o aumento da vazão de alimentação provoca uma diminuição da conversão de eteno, como consequência da diminuição do tempo de residência dos gases no reator.

Quando se fixa o valor do coeficiente de troca térmica U , observa-se uma mudança substancial de comportamento das previsões

Figura 4.3. Influência da concentração do oxigênio na alimentação.

Figura 4.4. Influência da vazão de alimentação. O coeficiente de troca térmica é calculado em função da vazão.

Figura 4.5. Influência da vazão de alimentação quando o coeficiente de transferência de calor é considerado constante ($U = 304 \text{ W/m}^2\text{^{\circ}C}$).

frente a uma variação da vazão de alimentação. Ao aumentar-se a vazão de alimentação a temperatura do ponto quente permanece praticamente a mesma e sua localização varia, deslocando-se mais para dentro do reator, como ilustra a figura 4.5. Este tipo de análise é frequentemente encontrada na literatura (p.ex. Rutzler, 1980) e indicaria que a vazão influi muito pouco na temperatura de ponto quente, mudando apenas a sua localização dentro do reator.

Contudo, quando se considera que o coeficiente de transferência de calor depende da vazão, observa-se que mudanças de vazão também podem levar a mudanças de temperatura máxima no reator, como mostrado na figura 4.4. Estas observações podem ser explicadas pela análise das equações usadas para o cálculo do coeficiente de transferência de calor.

Portanto, tem-se duas previsões de comportamento bastante distintas. O coeficiente global de troca térmica é um parâmetro que deve ser conhecido com bastante precisão para uma boa previsão do comportamento do reator.

4.3.4 Influência da pressão

Pela figura 4.6 verifica-se que quanto maior a pressão, até um certo limite, maior a conversão de etileno, com pouca mudança na seletividade a óxido de eteno. Uma elevação excessiva de pressão pode entretanto levar a disparos de temperatura. A escolha da pressão de operação decorre, entretanto, de uma análise econômica que envolve o custo de compressão dos gases, recuperação do produto e custo do reator.

Pela simulação verificou-se que também que a queda de pressão no leito é pequena (cerca de 5 a 10 % da pressão na entrada). Se reduzir o tempo de processamento do programa for importante o balanço de quantidade de movimento pode ser desconsiderado pois

Figura 4.6. Influência da pressão de operação.

afeta muito pouco o resultado final da simulação, nas condições estudadas.

4.3.5 Influência da atividade catalítica do leito

Como era esperado, quanto maior a atividade catalítica do leito, maiores serão a conversão e a temperatura. Os resultados mostrados na figura 4.7 sugerem que se possa obter uma estratégia de distribuição de atividade catalítica no leito a fim de se conter a conversão na entrada do reator e, conseqüentemente, reduzir a temperatura do ponto quente. Este assunto é abordado no Capítulo 5 deste trabalho.

4.3.6 Influência da cinética da reação

Além do modelo cinético de Westerterp & Ptasinski (1984), equações (4.22.a) a (4.22.c), também foram experimentados outros modelos cinéticos, como o de Heggs & Assaf (1981), representado por:

$$R_1 = k_1 \exp(-E_1/R_g T) p_{ET}^{0,70} p_{O_2}^{0,30} \quad (4.24.a)$$

$$R_2 = k_2 \exp(-E_2/R_g T) p_{ET}^{1,1} p_{O_2}^{0,04} \quad (4.24.b)$$

$$R_3 = 0. \quad (4.24.c)$$

$$k_1 = 18,0 \text{ (kmol)(kg cat)}^{-1} \text{(s)}^{-1}; \quad E_1/R_g = 7461 \text{ K}^{-1}$$

$$k_2 = 713,9 \text{ (kmol)(kg cat)}^{-1} \text{(s)}^{-1}; \quad E_2/R_g = 8747 \text{ K}^{-1}$$

e o de Dogu (1981), expresso na forma:

$$R_1 = k_1 \exp(-E_1/R_g T) C_{ET}^{1/2} C_{O_2} \quad (4.25.a)$$

$$R_2 = k_2 \exp(-E_2/R_g T) C_{ET}^{1/2} C_{O_2} \quad (4.25.b)$$

$$R_3 = 0. \quad (4.25.c)$$

$$k_1 = 3,04 \times 10^9 \text{ (kmol)(kg cat)}^{-1} \text{(s)}^{-1}; \quad E_1/R_g = 7461 \text{ K}^{-1}$$

$$k_2 = 3,73 \times 10^{12} \text{ (kmol)(kg cat)}^{-1} \text{(s)}^{-1}; \quad E_2/R_g = 8747 \text{ K}^{-1}$$

Figura 4.7. Influência da atividade catalítica do leito.

e o de Buntin (1962):

$$R_1 = \frac{k_1 \exp(-E_1/R_g T) P_{O_2}^{1/2} P_{ET}}{K (1 + K_{ET} P_{ET})} \quad (4.26.a)$$

$$R_2 = \frac{k_2 \exp(-E_2/R_g T) P_{O_2}^{1/2} P_{ET}}{K (1 + K_{ET} P_{ET}) (1 + K_{O_2} P_{O_2}^{1/2})} \quad (4.26.b)$$

$$R_3 = 0. \quad (4.26.c)$$

$$K = 1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} (P_{CO_2} + P_{EO}) \quad (4.26.d)$$

com

$$\begin{aligned} k_1 &= 2,619 \times 10^{-5} \text{ (kmol)(kg cat)}^{-1} \text{ (s)}^{-1} \text{ (atm)}^{-3/2} \\ k_2 &= 2,451 \times 10^{-5} \text{ (kmol)(kg cat)}^{-1} \text{ (s)}^{-1} \text{ (atm)}^{-3/2} \\ E_1/R_g &= 13600 \text{ K}^{-1} \\ E_2/R_g &= 15000 \text{ K}^{-1} \\ K_{ET} &= 24,548 \text{ atm}^{-1} \\ K_{O_2} &= 1,7175 \text{ atm}^{-1/2} \\ K_{CO_2} &= 7,676 \text{ atm}^{-1} \\ K_{H_2O} &= 30,628 \text{ atm}^{-1} \end{aligned}$$

Testes comparativos das previsões destas três cinéticas foram realizados e mostraram que as previsões do modelo são fortemente dependentes da expressão do modelo cinético e do valor de seus parâmetros. As expressões acima apresentam previsões bastante diferentes; esta variedade é decorrente do fato de tais expressões terem sido obtidas a partir de ensaios cinéticos com catalisadores a base de prata de diferentes formulações. Isto mostra que boas previsões quantitativas da simulação dependem de um adequado conhecimento da cinética das reações. Também deve ser enfatizada a necessidade de uma estimativa correta de parâmetros cinéticos, aos quais o modelo é bastante sensível.

4.4 Modelo 2 - bidimensional, pseudo-homogêneo, estático

O modelo 2 difere do modelo 1 na hipótese do número de dimensões consideradas. No modelo 2, bidimensional, são consideradas variações radiais, além das longitudinais no reator. Este maior nível de detalhamento do reator é importante para

estudar o perfil radial de temperatura, que pode ser bastante acentuado, ou seja, podem ocorrer diferenças significativas de temperatura entre o centro e a parede do reator.

O modelo pode ser representado pelas seguintes equações diferenciais parciais de balanços de massa e energia na forma adimensional dada por Carberry (1979):

$$\frac{\partial X_{ET}}{\partial Z} = \frac{d_p L}{R_w^2 Pe_{rm}} \left(\frac{\partial^2 X_{ET}}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial X_{ET}}{\partial R} \right) + \frac{\rho_b (-R_1 - R_2) L}{(F_{ET})_0} \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial X_{OE}}{\partial Z} = \frac{d_p L}{R_w^2 Pe_{rm}} \left(\frac{\partial^2 X_{OE}}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial X_{OE}}{\partial R} \right) + \frac{\rho_b (+R_1 - R_3) L}{(F_{ET})_0} \quad (4.28)$$

$$\frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{d_p L}{R_w^2 Pe_r} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right) + \frac{\rho_b \sum (-\Delta H_j) R_j L}{G c_{pf} T_0} \quad (4.29)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$R=0 \quad (\partial X_{ET}/\partial R)=0 \quad (\partial X_{OE}/\partial R)=0 \quad (\partial T/\partial R)=0 \quad (4.30)$$

$$R=1 \quad (\partial X_{ET}/\partial R)=0 \quad (\partial X_{OE}/\partial R)=0 \quad -(\partial T/\partial R)=Bi(T-T_w) \quad (4.31)$$

$$Z=0 \quad X_{ET}=0 \quad X_{OE}=0 \quad T=T_0 \quad (4.32)$$

onde foram utilizadas as seguintes variáveis e parâmetros adimensionais:

$$Z = z/L \quad R = r/R_w \quad (4.33)$$

$$Pe_r = G c_{pf} d_p / k_r \quad (4.34)$$

$$Pe_{rm} = d_p u / D_r \quad (4.35)$$

$$Bi = h_w R_w / k_r \quad (4.36)$$

Neste caso não foi incluído o balanço de quantidade de movimento (para calcular a queda de pressão ao longo do leito) em função dos resultados apresentados no item 4.3, onde se mostra que esta não é uma simplificação drástica. No entanto não há qualquer dificuldade conceitual ou de resolução em se incluir neste modelo a equação (4.4) para o cálculo da queda de pressão.

As equações (4.19) a (4.20) foram utilizadas para o cálculo dos números de Peclet radial de calor Pe_r e de Biot Bi , respectivamente. Para o número de Peclet radial de massa utilizou-se o seguinte valor, recomendado por Carberry(1979):

$$Pe_{rm} = 10 \quad (4.37)$$

As equações diferenciais parciais (4.27) a (4.32) foram resolvidas numericamente utilizando-se os métodos do colocação ortogonal e Runge-Kutta-Gill. O método de colocação ortogonal (Finlayson, 1980) foi aplicado às derivadas radiais (N pontos de colocação internos), resultando no seguinte sistema de $3N$ equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{dX_{ET,J}}{dZ} = \frac{d_p L}{R_w^2 Pe_{rm}} \sum_{I=1}^{N+1} B_{JI} X_{ET,I} + \frac{a \rho_b (-R_{1J} - R_{2J}) L}{(F_{ET})_0} \quad (4.38)$$

$$\frac{dX_{OE,J}}{dZ} = \frac{d_p L}{R_w^2 Pe_{rm}} \sum_{I=1}^{N+1} B_{JI} X_{OE,I} + \frac{a \rho_b (+R_{1J} - R_{2J}) L}{(F_{ET})_0} \quad (4.39)$$

$$\frac{dT_J}{dZ} = \frac{d_p L}{R_w^2 Pe_r} \sum_{I=1}^{N+1} B_{JI} T_I + \frac{a \rho_b \sum (-\Delta H_K) R_{KJ} L}{G c_{pf} T_0} \quad (4.40)$$

$J=1, 2, \dots, N$

que foram resolvidas pelo método de Runge-Kutta-Gill. As condições de contorno em $R=0$ estão automaticamente satisfeitas quando se usam polinômios ortogonais de grau par, e as condições de contorno em $R=1$ ficam na forma:

$$\sum_{I=1}^{N+1} A_{N+1,I} X_{ET,I} = 0 \quad (4.41)$$

$$\sum_{I=1}^{N+1} A_{N+1,I} X_{OE,I} = 0 \quad (4.42)$$

$$-\sum_{I=1}^{N+1} A_{N+1,I} T_I = Bi (T_{N+1} - T_w) \quad (4.43)$$

Os valores médios radiais em cada posição axial foram calculados a partir dos pesos de quadratura WW_x do método de colocação ortogonal:

$$\overline{X_{ET}} = \sum_{I=1}^{N+1} WW_x X_{ET,I} \quad (4.44)$$

$$\overline{X_{OE}} = \sum_{I=1}^{N+1} WW_x X_{OE,I} \quad (4.45)$$

$$\overline{T} = \sum_{I=1}^{N+1} WW_x T_x \quad (4.46)$$

Para efeito de comparação, foram utilizadas as mesmas condições operacionais e os mesmos parâmetros do modelo unidimensional.

4.5 Resultados obtidos com o modelo bidimensional

A discretização das equações do modelo bidimensional aplicando o método de colocação ortogonal às derivadas radiais pode levar a desvios na resposta numérica. Esses desvios são minimizados à medida em que se aumenta o número de pontos internos de colocação. Entretanto, se utilizamos um número muito grande de pontos internos de colocação o número de equações diferenciais ordinárias a serem integradas cresce bastante e, conseqüentemente, o tempo de processamento computacional também.

Além disso, com o aumento do número de pontos de colocação radial é necessário diminuir o passo de integração axial do método de Runge-Kutta, pois aumenta a tendência do sistema de equações ser tornar rígido ("stiff") (Finlayson, 1980).

A figura 4.8 apresenta perfis radiais de temperatura na posição axial de máxima temperatura, perfis estes obtidos com diferentes números de pontos de colocação. Observa-se que uma boa

Figura 4. 8. Influência do número de pontos de colocação internos sobre as previsões do modelo. Condições mesmas da Tabela 4.3, caso base. Perfil radial de temperatura na posição axial de máxima temperatura.

solução de compromisso entre precisão e tempo de processamento é conseguida utilizando-se dois pontos internos de colocação.

Um típico resultado comparativo entre as previsões do modelo bidimensional e as do unidimensional está mostrado na figura 4.9. Foi observado que os valores de temperatura no centro do reator sempre foram superiores às correspondentes temperaturas previstas pelo modelo unidimensional. O modelo unidimensional é, portanto, menos conservativo que o bidimensional.

Dessa forma, para a simulação de condições mais severas de operação, seria mais recomendável utilizar o modelo bidimensional.

A análise paramétrica do sistema quando realizada em torno de típicas condições de operação industrial mostra que as condições práticas estão bastante afastadas das regiões onde podem ocorrer instabilidades no processo (por exemplo longe de condições onde pode haver disparo de temperatura no reator). Nestas condições, o estudo da influência das variáveis de processo com o modelo bidimensional leva às mesmas conclusões qualitativas apresentadas com base no modelo unidimensional, uma vez que, neste caso os valores médios obtidos com o modelo bidimensional são praticamente iguais aos obtidos com o modelo unidimensional.

4.6 Inclusão de perfil radial de velocidade no modelo 2

Como discutido no Capítulo 2, uma hipótese muito frequentemente adotada é a de que o perfil radial de velocidade é plano (escoamento pistonado). Neste item são apresentados resultados referentes a testes sobre a influência da presença de perfis radiais de velocidade e de porosidade não achatados sobre as previsões do modelo.

Para incluir um perfil radial no modelo bidimensional pode-se recorrer a duas abordagens: (1) impor um perfil de velocidade $u(r)$

Figura 4.9. Comparação entre previsões dos modelos uni e bidimensional: (a) caso base da Tabela 4.3, exceto $T_O = T_W = 229^\circ C$, $d_t = 31,75$ mm; $W = 25$ kg/s; (b) caso base da Tabela 4.3.

conhecido a priori e resolver as equações de massa e energia sujeitas a este escoamento (p.ex. Eigenberg, 1984), ou (2) acrescentar no modelo uma equação diferencial de balanço de quantidade de movimento bidimensional capaz de prever o perfil $u(r)$ (p.ex. Delmas & Froment, 1988). Esta última abordagem, mais rigorosa, permite considerar a influência da temperatura sobre o perfil de velocidade, porém aumenta consideravelmente a complexidade da simulação.

A dificuldade de ambas as abordagens está no pouco conhecimento existente sobre as não-uniformidades radiais de leitos fixos.

Seguindo a primeira abordagem, usou-se o perfil de velocidade obtido teoricamente por Vortmeyer & Schuster (1983), por solução numérica da equação de Brinkman extendida (balanço diferencial de quantidade de movimento incluindo o termo de atrito com o leito), que foi posteriormente correlacionado na forma:

$$u/u_m = B \{ 1 - \exp[aQ(1 - r/R_w)] [1 - mQ(1 - r/R_w)] \} \quad (4.47)$$

onde

$$B = \frac{Q^2}{2} \left[\frac{Q^2}{2} - \frac{(mQ - 1)(aQ + 1)}{a^2} + m \left(\frac{Q^2}{a} + \frac{2Q}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right) - \frac{\exp(aQ)}{a^2} \left(1 - mQ + \frac{2m}{a} - 1 \right) \right] \quad (4.48.a)$$

$$Q = R_w/d_p \quad (4.48.b)$$

$$a = 4m/(4-m) \quad (4.48.c)$$

$$m = 112,5 - 26,31Re + 10,97Re^2 - 0,1804Re^3 \quad 0,1 < Re < 1 \quad (4.49.a)$$

$$m = -1803 + 201,62(\ln Re + 4) - 3737(\ln Re + 4)^{1/2} + 5399(\ln Re + 4)^{1/3} \quad 1 < Re < 1000 \quad (4.49.b)$$

$$m = 27 \quad Re > 1000 \quad (4.49.c)$$

Esta equação prevê perfis de velocidade com um máximo bastante acentuado a uma distância aproximada de $0,25 d_p$ da parede, conforme ilustra a figura 4.10.

Além do perfil de velocidade, também a variação radial de fração de vazios deve ser incluída no modelo. Isto se reflete nas velocidades de reação, que devem ser multiplicadas pelo fator $[1-\epsilon(r)]/[1-\bar{\epsilon}]$, que corrige o fato de as reações ocorrerem apenas na fase sólida. O perfil de porosidade $\epsilon(r)$ foi calculado usando a seguinte equação usada por Votmeyer & Schuster (1983):

$$\epsilon(r) = \bar{\epsilon} \{ 1 + \exp[1,5(d_t/d_p) (2r/d_t - 1)] \} \quad (4.50)$$

Com a inclusão dos perfis radiais de velocidade e de fração de vazios, as equações (4.26) a (4.28) ficam:

$$\frac{u(r)}{u_0} \frac{\partial X_{ET}}{\partial Z} = \frac{d_p L}{R_w^2 Pe_{rw}} \left(\frac{\partial^2 X_{ET}}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial X_{ET}}{\partial R} \right) + \frac{a^*(r) L \rho_b (-R_1 - R_2)}{(F_{ET})_0} \quad (4.51)$$

$$\frac{u(r)}{u_0} \frac{\partial X_{OE}}{\partial Z} = \frac{d_p L}{R_w^2 Pe_{rw}} \left(\frac{\partial^2 X_{OE}}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial X_{OE}}{\partial R} \right) + \frac{a^*(r) L \rho_b (+R_1 - R_3)}{(F_{ET})_0} \quad (4.52)$$

$$\frac{u(r)}{u_0} \frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{d_p L}{R_w^2 Pe_r} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right) + \frac{a^*(r) L \rho_b \sum (-\Delta H_j) R_j}{G c_{pf} T_0} \quad (4.53)$$

onde

$$a^*(r) = a [1-\epsilon(r)]/[1-\bar{\epsilon}] \quad (4.54)$$

Para a solução destas equações, com as mesmas condições de contorno (4.30) a (4.32), foi usado também o método de colocação ortogonal para a direção radial e o método de Runge-Kutta-Gill para a integração na direção axial. No entanto, neste caso, para que o perfil $u(r)$ fosse razoavelmente bem representado, foi

Figura 4.10. Perfis radiais de velocidade em leitos fixos de esferas, conforme as previsões de Vortmeyer & Schuster (1983), equações (4.47) a (4.49) (extraído de Tsotsas & Schlunder, 1988).

preciso considerar um maior número de pontos de colocação radial; testes mostraram ser necessários no mínimo 4 pontos internos.

Resultado deste modelo modificado estão mostrados nas figura 4.11 e 4.12, em comparação com as previsões do modelo bidimensional convencional. Observa-se que o modelo que inclui perfis de velocidade e porosidade é mais conservativo que o modelo bidimensional convencional, prevendo temperaturas de ponto quente maiores. Sob condições mais extremas, como na figura 4.12, o modelo com perfis radiais prevê disparos de temperatura enquanto que o modelo convencional não o prevê.

4.7 Comentários gerais

Neste Capítulo foram estudados alguns modelos para a simulação do reator catalítico de leito fixo para produção de óxido de eteno. Os modelos de diferentes graus de complexidade foram estudados, mostrando-se, em cada caso, situações em que se podem obter informações importantes a partir da simulação.

Os estudos de simulação evidenciam a necessidade de um bom conhecimento de certos parâmetros do modelo, tais como parâmetros cinéticos e de transferência de calor. Mesmo o modelo mais simples, o unidimensional pseudo-homogêneo, pode ter grande utilidade em estudos do processo, como se mostra no Capítulo 5. Para que certas deficiências do modelo, como as estudadas neste Capítulo 4, possam ser corrigidas, faz-se necessário uma identificação do modelo com dados do processo, de modo que aqueles parâmetros mais importantes possam ser ajustados. Este procedimento de identificação do modelo é estudado no Capítulo 6.

Figura 4.11. Comparação entre as previsões do modelo bidimensional convencional (a) e do modelo com perfis radiais de velocidade e porosidade (b). Condições mesmas da Tabela 4.7, exceto $T_o = T_w = 229^\circ\text{C}$, $W = 25 \text{ kg/s}$, $d_t = 31,75 \text{ mm}$, $L = 12 \text{ m}$.

Figura 4.12. Comparação entre as previsões do modelo bidimensional convencional (a) e do modelo com perfis radiais de velocidade e porosidade (b). Condições mesmas da Tabela 4.3, exceto $T_o = T_w = 231^\circ\text{C}$; $W = 25$ kg/s; $d_t = 31,75$ mm; $L = 12$ m.

Capítulo 5

ESTUDO DE ESTRATÉGIAS DE DILUIÇÃO DO LEITO CATALÍTICO

5.1 Introdução

Neste Capítulo são apresentados resultados de um estudo sobre a viabilidade de se utilizar estratégias de diluição do leito catalítico do reator de produção de óxido de eteno, visando diminuir ou evitar pontos quentes, reduzir a sensibilidade do reator às condições de processo e aumentar a faixa de operação segura.

Para tanto foi usado o modelo unidimensional pseudo-homogêneo ao qual foram incluídos diferentes perfis de atividade catalítica do leito. Também foi verificada a possibilidade de ocorrência de pontos quentes localizados quando a diluição do leito é feita por mistura de partículas ativas e inertes.

5.2 Modelo matemático empregado

O modelo utilizado neste estudo é o unidimensional pseudo-homogêneo sem dispersão axial, já descrito e testado no Capítulo 4 (modelo 1). As principais equações são a seguir reproduzidas:

$$\frac{dX_{ET}}{dz} = \frac{A \rho_b (-R_1 - R_2) a}{(F_{ET})_0} \quad (4.1)$$

$$\frac{dX_{OE}}{dz} = \frac{A \rho_b (+R_1 - R_3) a}{(F_{ET})_0} \quad (4.2)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-\rho_b \sum (-\Delta H_j) R_j a - U (4/d_e) (T - T_w)}{G C_{pF}} \quad (4.3)$$

$$\frac{dP}{dz} = \frac{-f G u}{d_p} \quad (4.5)$$

onde a atividade do leito catalítico é, neste estudo, uma função da posição, ou seja, $a = a(z)$.

O fator de atrito foi calculado pela equação de Ergun (4.18) e o coeficiente global de transferência de calor pelas equações (4.19), (4.20) e (4.21).

As velocidades das reações foram calculadas pelo modelo cinético de Westerterp & Ptasiński (1984):

$$R_1 = k_1 \exp(-E_1/R_g T) C_{O_2} \quad (4.22.a)$$

$$R_2 = k_2 \exp(-E_2/R_g T) C_{O_2} \quad (4.22.b)$$

$$R_3 = 0 \quad (4.22.c)$$

onde $k_1 = 70,4 \text{ (m}^3\text{)(kg cat)}^{-1}\text{(s)}^{-1}$, $E_1/R_g = 7200 \text{ K}^{-1}$,

$k_2 = 29400 \text{ (m}^3\text{)(kg cat)}^{-1}\text{(s)}^{-1}$, $E_2/R_g = 10800 \text{ K}^{-1}$

Tipicamente as condições utilizadas em reator industrial de oxidação de eteno com oxigênio, a concentração de eteno na alimentação é da ordem de 17% molar, bastante superior à de oxigênio (em torno de 6% molar), o que explica as expressões cinéticas (5.1) e (5.2) utilizadas. Os valores dos parâmetros e condições utilizadas na simulação são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Valores dos parâmetros usados na simulação e conjunto base de condições operacionais.

parâmetro	símbolo e valor	
calor específico médio dos gases	$c_{p,m} = 1050 \text{ J/kg/K}$	
viscosidade dos gases	$\mu = 3 \times 10^{-5} \text{ kg/m/s}$	
porosidade média do leito	$\epsilon = 0,5$	
diâmetro médio de partícula	$d_p = 0,008 \text{ m}$	
diâmetro interno dos tubos	$d_t = 0,04 \text{ m}$	
comprimento dos tubos	$L = 12 \text{ m}$	
número de tubos	$n_t = 4000$	
temperatura de alimentação	$T_o = 225 \text{ }^\circ\text{C}$	
temperatura do fluido refrigerante	$T_w = 225 \text{ }^\circ\text{C}$	
vazão total de alimentação	$W = 25 \text{ kg/s}$	
pressão de entrada	$P_o = 20,0 \text{ atm}$	
densidade aparente do catalisador	$\rho_b = 850 \text{ Kg/m}^3$	
coeficiente de transf. de calor	$U = 316 \text{ W/m}^2\text{K}$	
composição da alimentação	(frações molares)	
$C_2H_4 = 0,17$	$O_2 = 0,06$	$C_2H_4O = 0,00$
$CO_2 = 0,00$	$H_2O = 0,00$	$N_2 = 0,77$

5.3 Resultados da simulação

As variáveis de operação utilizadas para analisar a sensibilidade paramétrica do modelo foram a temperatura, a composição e a vazão da alimentação. Como nos reatores industriais existe uma seção de pré-aquecimento, em muitos dos casos simulados a temperatura de alimentação foi considerada igual à da parede dos tubos.

Para um reator de leito catalítico de atividade uniforme a influência da temperatura e concentração de oxigênio na alimentação sobre os perfis de temperatura é mostrada na Tabela 5.2 e na figura 5.1. Observa-se que há uma limitação nas condições de entrada para que não ocorra disparo de temperatura no leito.

Tabela 5.2. Efeito da temperatura de alimentação e do fluido refrigerante e da concentração de O_2 na alimentação no desempenho do reator para um leito com atividade uniforme

$T_o = T_w (^{\circ}C)$	y_{O_2}	$T_{HS} (^{\circ}C)$	Z_{HS}	$X_{ET} (\%)$	$S_{O_2} (\%)$
220	0,060	233,1	0,15	16,2	78,6
225	0,060	243,2	0,15	18,4	76,8
230	0,060	258,5	0,16	20,4	74,4
232	0,060	270,8	0,18	21,3	72,7
233	0,060	287,5	0,21	21,9	70,4
234	0,060	disparo	----	20,0	47,6
225	0,060	243,2	0,15	18,4	76,8
225	0,070	253,5	0,18	22,5	75,5
225	0,075	278,5	0,26	25,8	72,3
225	0,076	disparo	----	25,2	47,9

Considerando como limite aceitável que a seletividade em óxido de eteno não deva ser menor que 70%, verifica-se que os limites de operação são muito estreitos quando se usa um leito de atividade uniforme.

Figura 5.1. Influência das temperaturas de alimentação e de refrigeração, e da concentração de oxigênio na alimentação sobre o comportamento de um leito de atividade uniforme.

Algumas estratégias de diluição de leito podem ser propostas para que se possa ampliar os limites de operabilidade do reator. A diluição do leito pode ser implantada, em princípio, variando-se a quantidade de sítios ativos dentro da partícula de catalisador (ou a quantidade de prata no suporte de alumina, no caso da reação em estudo) ou constituindo o leito com uma mistura de partículas catalíticas ativas com partículas de material inerte (por exemplo alumina)

A primeira estratégia de diluição estudada foi a descrita por Pirkle & Wachs (1987) composta de dois patamares de atividade, formalmente expressa por :

$$a = \begin{cases} a_1 & \text{para } 0 < z/L < Z_1 \\ a_2 & \text{para } Z_1 < z/L < 1 \end{cases} \quad (5.1)$$

caracterizada , portanto , por três parâmetros (a_1, a_2, Z_1).

Como ilustram a Tabela 5.3 e a figura 5.2(a), fixando-se $a_2 = 1$ e $Z_1 = 0,25$ e variando a_1 observa-se que valores elevados de a_1 (p.ex. 0,95) conduzem a uma elevação de temperatura no início do reator. Um valor excessivamente baixo de a_1 (p.ex. 0,1) provoca uma pequena conversão na primeira parte do leito porém um pico de temperatura na segunda seção. Este fenômeno é dito sensibilidade reversa (Pirkle & Wachs, 1987). Para uma condição intermediária ($a_1 = 0,75$) é observada a máxima seletividade e o menor pico de temperatura. Isto mostra claramente a ocorrência de um problema de otimização.

Fixando $a_1 = 0,75$; $a_2 = 1$ e aumentando Z_1 , observa-se uma diminuição da temperatura máxima e uma elevação da seletividade. Entretanto, como o leito está com uma atividade global menor, a conversão total também diminui apreciavelmente. A Tabela 5.4 e a figura 5.2(b) mostram alguns resultados simulados.

Figura 5.2. Influência dos parâmetros a_1 e Z_1 sobre o comportamento de um leito com estratégia de diluição.

Tabela 5.3. Influência da atividade a_1 da primeira seção de leito para $Z_1 = 0,25$; $a_2 = 1$; $T_o = T_w = 235$ °C ; $y_{ET} = 0,17$; $y_{o2} = 0,06$

a_1	$T_{HS}(^{\circ}\text{C})$	Z_{HS}	$X_{ET}(\%)$	$S_{oE}(\%)$
0,10	disparo	----	20.1	48,3
0,30	281,7	0,43	20.8	71,0
0,50	267,6	0,38	20.7	72,8
0,70	260,5	0,345	21.1	73,2
0,75	259,3	0,33	21.2	73,2
0,80	259,5	0,16	21.4	73,1
0,85	264,5	0,16	21.5	72,7
0,90	272,8	0,18	21.7	72,0
0,95	disparo	----	21.1	52,9

Tabela 5.4. Influência do tamanho Z_1 da primeira seção de leito para $a_1 = 0,75$; $a_2 = 1$; $T_o = T_w = 235$ °C ; $y_{ET} = 0,17$; $y_{o2} = 0,06$

Z_1	$T_{HS}(^{\circ}\text{C})$	Z_{HS}	$X_{ET}(\%)$	$S_{oE}(\%)$
0,15	273,7	0,26	21.8	71,9
0,40	255,9	0,145	20.6	73,6
0,65	255,9	0,145	19.6	73,9
0,80	255,9	0,145	19.0	73,9

Uma característica interessante do leito diluído com o perfilado pela equação (5.1) é mostrada na Tabela 5.5. Fixando-se a temperatura do fluido refrigerante, uma diminuição da temperatura de alimentação provoca um aumento na tendência de disparo de temperatura, comportamento oposto ao observado para leito uniforme. Este fenômeno é outro caso de sensibilidade reversa, e também foi observado por Pirkle & Wachs (1987). Este fenômeno pode ser explicado quando se analisam os valores de conversão e temperatura na entrada da segunda seção do leito (estes valores também estão reportados na Tabela 5.5). Quanto menor a temperatura de alimentação, maior a temperatura e menor a conversão na entrada da segunda seção de leito, favorecendo, nesta, a ocorrência de disparo de temperatura.

Os dois casos de sensibilidade reversa observados mostram a necessidade de estudos cuidadosos para uma implantação prática da diluição do leito catalítico, para que se delimite bem sua faixa adequada de operação.

Tabela 5.5. Influência da temperatura da alimentação sobre o desempenho do reator com leito diluído, para temperatura do fluido refrigerante mantida constante em $T_w = 240^\circ\text{C}$; $Z_1 = 0,25$; $a_1 = 0,75$; $a_2 = 1$; $y_{ET} = 0,17$; $y_{O_2} = 0,06$

$T_o(^{\circ}\text{C})$	$T_{HS}(^{\circ}\text{C})$	Z_{HS}	$X_{ET}(\%)$	$S_{OE}(\%)$	valores em $z=0,25$	
					$T(^{\circ}\text{C})$	$X_{ET}(\%)$
240	274,8	0,16	22,5	70,5	266,6	9,8
220	275,8	0,31	22,6	70,4	268,3	9,0
200	281,2	0,33	22,6	70,1	269,4	8,5
180	286,7	0,33	22,6	69,6	270,1	8,1
150	298,6	0,36	22,8	68,3	270,8	7,7
100	disparo	----	22,4	55,6	271,2	7,3

As vantagens de se aplicar a diluição do leito catalítico ficam evidentes no exemplo mostrado a seguir. Para um perfil de atividades dado por $a_1 = 0,75$; $a_2 = 1$ e $Z_1 = 0,25$ os resultados da Tabela 5.6 e figuras 5.3(a) e (b) mostram que os limites operacionais podem ser substancialmente ampliados em relação à operação com atividade do leito uniforme.

Tabela 5.6. Influência da temperatura da alimentação e do fluido refrigerante e da fração molar de O_2 na alimentação no desempenho do reator com leito diluído: $a_1 = 0,75$; $a_2 = 1$; $Z_1 = 0,25$; $y_{ET} = 0,17$

$T_o=T_w(^{\circ}\text{C})$	y_{O_2}	$T_{HS}(^{\circ}\text{C})$	Z_{HS}	$X_{ET}(\%)$	$S_{OE}(\%)$
233	0,060	254,9	0,33	20,5	74,1
235	0,060	259,3	0,33	21,2	73,2
238	0,060	265,7	0,31	22,1	71,7
240	0,060	274,8	0,16	22,5	70,5
242	0,060	305,4	0,215	22,7	66,3
243	0,060	disparo	----	19,0	45,5
225	0,060	239,4	0,34	17,4	77,1
225	0,070	244,5	0,345	21,2	76,4
225	0,080	253,2	0,36	25,6	75,3
225	0,085	263,3	0,38	28,3	74,1
225	0,087	279,4	0,43	30,4	72,3
225	0,088	disparo	----	34,3	50,9

Figura 5.3. Influência das temperaturas de alimentação e de refrigeração (a) e da concentração de oxigênio na alimentação (b) sobre o comportamento de um reator com leito diluído ($a_1=0,75$; $a_2=1,0$; $Z_1=0,25$).

Com o leito diluído, para $T_o=T_w=225^\circ\text{C}$, a fração molar de oxigênio na alimentação pode chegar até 0,087 sem que ocorra disparo de temperatura (temperaturas excessivamente elevadas) enquanto que para o leito uniforme o limite máximo é 0,075. Para $y_{o2} = 0,06$ na alimentação o limite da temperatura de entrada para uma seletividade acima de 70% sobe de 233°C (leito uniforme) para 240°C (leito com diluição).

Nas figuras 5.4(a) e (b) apresentam-se a conversão total e a seletividade em função da fração molar de oxigênio e da temperatura da alimentação e de refrigeração. Nelas podemos definir claramente onde começa haver disparo de temperatura no reator e também comparar o desempenho do leito diluído com o leito uniforme. A ampliação dos limites de operabilidade conseguida com a diluição do leito é bastante significativa.

O efeito do número de patamares de atividade do leito catalítico na performance do reator é ilustrado na Tabela 5.7 e figura 5.5. Nesta outra estratégia de diluição tentou-se preservar uma atividade global média unitária com um aumento do nível de atividade gradativo ao longo do reator. Assim, para o comprimento total do leito dividido em N patamares, o perfil de atividade seria dado por

$$a(Z) = (2i - 1)/N \quad (i-1)/N < Z < i/N \quad (5.2)$$

que resulta em atividade média unitária. A situação limite para N tendendo a infinito leva a uma função linear de aumento de atividade no leito com Z , isto é $a(Z) = 2Z$.

Para os casos simulados, nota-se que um aumento do número de patamares permitiu diminuir a máxima temperatura do reator. No entanto um número excessivo de patamares pode levar a maiores temperaturas e menores seletividades, situação esta que, embora

Figura 5.4. Influência das temperaturas de alimentação e de refrigeração sobre a seletividade a óxido de eteno e sobre a conversão do eteno, para leito da atividade uniforme 1,0 e leito diluído ($a_1=0,75$; $a_2=1,0$; $Z_1=0,25$).

Figura 5.5. Influência do número de patamares de atividade catalítica no leito. Condições mesmas da Tabela 5.7.

não esteja clara na Tabela 5.7, já fora observada sob outras situações (Yamamoto et alii, 1990).

Tabela 5.7. Influência do número de patamares com intervalos igualmente espaçados e atividade global média unitária sobre o desempenho do reator:
 $y_{ET} = 0,17$; $y_{OR} = 0,06$; $T_a = T_w = 235$ °C

N	T_{HB} (°C)	Z_{HB}	X_{ET} (%)	S_{OR} (%)
1	disparo	----	20,6	41,6
2	disparo	----	21,9	54,9
3	270,6	0,48	21,4	72,3
4	273,9	0,61	23,1	71,9
5	264,6	0,66	23,0	72,3
10	265,3	0,63	23,1	72,2
infinito*	265,1	0,61	23,1	72,2

* corresponde a perfil de atividade linear $a(Z)=2 Z$

5.4 Verificação da ocorrência de pontos quentes locais quando a diluição de atividade catalítica é feita por mistura de partículas ativas e inertes

A diluição do leito catalítico pode ser feita na prática basicamente de duas maneiras. Uma técnica seria usar catalisadores com diferentes atividades, isto é, diferentes quantidades de sítios ativos, e estas diferentes formulações seriam distribuídas ao longo do tubo segundo a estratégia desejada. Outro modo seria fazer o leito com uma mistura de partículas catalíticas ativas e partículas inertes, variando a proporção entre ambas conforme se deseje um leito mais ou menos ativo. No caso do reator de óxido de eteno, a primeira técnica consistiria em usar catalisadores com diferentes atividades (por exemplo com diferentes porcentagens de prata na formulação), enquanto a segunda técnica corresponderia a misturar partículas inertes de alumina (suporte) sem prata às partículas catalíticas.

No caso da utilização desta segunda técnica, surge uma preocupação quanto ao grau de "homogeneidade" do leito, isto é na distribuição aleatória de partículas ativas e inertes pelo leito

poderiam ocorrer aglomerados de partículas ativas que se comportariam como uma pequena porção de leito com maior atividade. Com isso poderiam ocorrer pontos quentes localizados no reator, os quais não seriam previstos quando se considera um valor médio de atividade de uma dada mistura de partículas.

Para estudar esta "micro-heterogeneidade" espacial de atividade catalítica do leito, foi adaptado ao modelo bidimensional pseudo-homogêneo apresentado no Capítulo 4 uma distribuição estocástica de atividades "locais", correspondentes as partículas ativas e inertes aleatoriamente distribuídas, de modo discreto, ao longo do raio e do comprimento do reator. As previsões deste modelo foram comparadas com as obtidas supondo uma distribuição contínua de atividade, de valor constante e igual ao valor médio de atividade do leito.

A solução do modelo discreto foi obtida usando os métodos de diferenças finitas para a direção radial e integração por Runge-Kutta-Gill na direção axial.

Alguns dos resultados obtidos estão ilustrados nas figuras 5.6. e indicam que as "micro-heterogeneidades" podem ser importantes, levando a formação de pontos quentes locais, quando ocorrer aglomerados de partículas ativas. Nos casos testados, muito embora o comportamento do modelo de distribuição discreta estocástica apresente oscilações em torno da previsão do modelo de distribuição contínua de atividade, foram obtidos valores locais com até 20°C acima da temperatura prevista usando uma atividade contínua média da mistura de partículas. A distribuição local de atividade pode afetar os resultados médios globais do reator, como mostra a Tabela 5.8.

Figura 5.6. Comparação entre previsões do modelo com distribuição discreta e contínua de atividade catalítica: (a) resultados com distribuição contínua $a(z,r)=0,5$.

Figura 5.6. Comparação entre as previsões do modelo com distribuição discreta e contínua de atividade catalítica: (b) resultados com distribuição discreta, aleatória, de valores de atividade $a=0$ e $a=1$.

Tabela 5.8. Comparação dos resultados da simulação usando modelo com distribuição discreta e modelo com distribuição contínua de atividade catalítica.

condições utilizadas na simulação:				
W = 35 kg/s	T _o = T _w = 232 °C	d _t = 0,04 m		
L = 8 m	P _o = 20 atm	d _p = 0,008 m		
demais condições são as mesmas do caso base da Tabela 5.1				
distr.	a(z,r)	T _{Hb} (°C)	X _{ET} (%)	S _{OR} (%)
contínua	0,5	259,4	15,02	70,88
discreta	1 ou 0*	279,1	17,00	69,72

* distribuição aleatória (média 0,5).

5.5 Comentários Gerais e Conclusões

Estratégias de diluição mais elaboradas do que as dadas pelas equações (5.1) e (5.2) podem ser propostas e testadas usando a metodologia aqui estudada, e assim obter perfis de temperatura mais suavizados ou então permitir utilizar condições mais severas de operação do reator que proporcionem maiores conversões. No entanto, estratégias mais simples são recomendadas devido a facilidade de sua implantação prática em reatores industriais multitubulares.

Para otimizar a estratégia de diluição do leito catalítico deve ser feita uma avaliação econômica do processo utilizando como parâmetros a estratégia de diluição do leito (a_1, a_2, Z_1), a temperatura de entrada e do fluido refrigerante (T_o, T_w), a concentração de oxigênio da alimentação (y_{o2}) e a vazão dos gases (W). Deve considerar nesta otimização as interrelações entre o reator e as outras unidades do circuito industrial, por exemplo o trocador de calor que pré-aquece a alimentação com os gases de saída do reator, as torres absorvedoras de óxido de eteno e de gás carbônico, o compressor que movimenta o gás no circuito, etc. Maiores produtividades poder-se-iam obter então através de

mudanças de condições de operação aliada a eficientes estratégias de diluição de catalisador.

Pelos resultados apresentados, a estratégia de diluição do catalisador parece ser uma alternativa bastante promissora na ampliação da faixa de operabilidade do reator, possibilitando diminuir a sensibilidade paramétrica do mesmo. Dependendo da estratégia proposta é possível ocorrer sensibilidade reversa quanto a algumas variáveis, o que pode ser previsto através da simulação. É possível estudar a otimização da estratégia de diluição do leito catalítico, selecionando as melhores estratégias para serem testadas na prática. A diluição baseada em mistura de partículas inertes com partículas catalíticas ativas pode levar a formação de pontos quentes localizados se houver má distribuição das partículas ativas ao longo do leito.

Capítulo 6

IDENTIFICAÇÃO DE MODELO DE REATOR DE LEITO FIXO

6.1 Introdução

Neste Capítulo é apresentado um estudo sobre identificação de modelo de reator catalítico de leito fixo.

Este assunto é de utilidade no controle otimizado de processos envolvendo este tipo de reator. O esquema simplificado do controle otimizado é mostrado na figura 6.1. Dados medidos no processo, após serem tratados e reconciliados, são usados para a identificação de um modelo estático, ajustando-se parâmetros deste para que se obtenha uma adequada representação do comportamento estacionário do processo. O modelo identificado é então utilizado para a etapa de otimização estática, em que se determinam os valores das variáveis de processo que maximizam ou minimizam uma dada função objetivo, sujeita a restrições inerentes ao processo. Estas informações são enviadas como sendo os "set-points" do módulo de controle que monitora o processo. O controlador se utiliza ainda de uma etapa de identificação de um modelo dinâmico simplificado, com o qual é possível estabelecer, dentro da etapa de regulação, o caminho mais adequado para a mudança dos "set-points" de seus valores atuais para os valores ótimos, sem violar restrições do processo durante este período transitório.

As etapas de identificação dinâmica e de atuação do controlador devem ser feitas em linha ("on-line"), em tempo real, e por isso frequentemente o modelo dinâmico é simplificado. As etapas de identificação do modelo estático e de otimização do processo são feitas não em tempo real, com uma frequência menor, permitindo o uso de modelos mais rigorosos.

Figura 6.1. Esquema simplificado de controle com otimização.

Figura 6.2. Perfil de temperatura no reator de óxido de eteno (extraído de Piccinini & Levy, 1984).

Entretanto dois aspectos limitam o uso de modelos muito sofisticados:

- as variáveis medidas experimentalmente, com as quais se faz a identificação do modelo normalmente não são muito detalhadas especialmente em reatores industriais (modelos muito sofisticados normalmente requerem medidas detalhadas para ajuste de seus parâmetros);

- o modelo identificado é utilizado em rotina de otimização onde são efetuados cálculos repetitivos com o modelo, dificultando o uso de modelos que impliquem em grande tempo de processamento.

6.2 O problema de identificação

Tipicamente os dados disponíveis para um procedimento de identificação estática de reator tubular, seja em escala de bancada, piloto ou industrial, são medidas do perfil axial de temperatura $T(z)$, a temperatura do meio externo T_{ext} e medidas de composição da corrente de entrada e da de saída do reator. Eventualmente, mas não usualmente, pode-se dispor do perfil axial de composição; estas medidas podem ser mais facilmente encontradas para reatores de laboratório em escala de bancada ou menor, sendo raras em reatores piloto e mais raras ainda em reatores industriais.

O modelo empregado tipicamente é o unidimensional pseudo-homogêneo, que representa um bom compromisso entre uma representação razoável do reator, frente às medidas disponíveis, e um adequado tempo de processamento. Para o caso do reator de óxido de eteno, o modelo é dado por:

$$(F_{ET})_0 (dX_{ET}/dz) = \rho_b A (a_1 R_1 + a_2 R_2) \quad (6.1)$$

$$(F_{ET})_0 (dX_{OE}/dz) = \rho_b A a_1 R_1 \quad (6.2)$$

$$G c_p \frac{dT}{dz} = p_b \sum_{j=1}^3 a_j R_j (-\Delta H_j) - U (4/d_c) (T - T_{ext}) \quad (6.3)$$

com condições iniciais conhecidas e com expressões para a velocidade de reação em função da temperatura e composição.

Os parâmetros considerados ajustáveis neste modelo foram as atividades catalíticas a_1 e a_2 das reações (a 3ª reação não foi considerada) e o coeficiente de transferência de calor U . Os valores destes parâmetros cinéticos e térmico devem ser ajustados, usando regressão não-linear, de maneira a fazer com que o modelo represente o mais fielmente possível as medidas experimentais. O critério normalmente utilizado é minimizar a função objetivo soma dos quadrados dos resíduos:

$$\phi = \sum_{i=1}^{n_T} w_T (T_i - \hat{T}_i)^2 + \sum_{i=1}^{n_X} w_X [(X_{ET,i} - \hat{X}_{ET,i})^2 + (X_{OE,i} - \hat{X}_{OE,i})^2] \quad (6.4)$$

A identificação do modelo constitui portanto um problema de otimização. Os valores calculados provêm da solução numérica das equações (6.1) a (6.3), pelo método de Runge-Kutta-Gill. Estimativas iniciais dos parâmetros ajustáveis devem ser fornecidas e o método de otimização de Marquardt (1963) foi usado para o ajuste.

6.3 Aplicação ao reator de óxido de eteno

Uma pesquisa da literatura aberta mostrou que dados medidos em reatores industriais do processo de oxidação de eteno são raramente publicados.

Foram encontrados dois trabalhos que trazem dados relativos ao processo. O primeiro é o de Montalvo-Robles et alii (1973), em que são mostrados dados relativos a um reator industrial de

oxidação de eteno com ar. Os autores usam estes dados para comparação com resultados de simulação do reator. Entretanto nenhuma informação sobre a geometria do reator foi fornecida (número de tubos, diâmetro e comprimento dos tubos, etc.) o que impede a utilização destes dados para os fins de identificação.

Outro trabalho é o de Piccinini & Levy (1984), que traz um estudo sobre análise de segurança do processo para o projeto do sistema de refrigeração do reator de óxido de eteno. Neste trabalho são apresentados dados de operação de um reator. Estes dados apresentam-se razoavelmente detalhados e foram usados no presente trabalho para teste da rotina de identificação do modelo do reator.

Os dados geométricos e operacionais referentes a este reator piloto são dadas na Tabela 6.1. Além dos dados relativos às correntes de entrada e de saída mostrados na Tabela 6.1, também é apresentado um esboço do perfil de temperatura ao longo do leito, reproduzido na figura 6.2.

Estes dados foram utilizados para a identificação do modelo do reator. Ao modelo formado pelas equações (6.1) a (6.3), devem ser acrescentadas expressões para a cinética das reações. Dois "modelos cinéticos" foram considerados:

(a) o de Westerterp & Ptasinski (1984), representado por:

$$R_1 = 70,4 \exp(-7200/T) C_{O_2} \quad (6.5.a)$$

$$R_2 = 24700 \exp(-10800/T) C_{O_2} \quad (6.5.b)$$

$$R_3 = 0 \quad (6.5.c)$$

(b) o de Buntin (1962), representado por:

$$R_1 = \frac{2,619 \times 10^{-5} \exp(-13600/T) P_{ET} P_{O_2}^{1/2}}{K (1 + 24,548 P_{ET})} \quad (6.6.a)$$

$$R_2 = \frac{2,451 \times 10^{-5} \exp(-15000/T) P_{ET} P_{O_2}^{1/2}}{K (1 + 24,548 P_{ET}) (1 + 1,17175 P_{O_2}^{1/2})} \quad (6.6.a)$$

$$R_3 = 0 \quad (6.6.c)$$

$$K = 1 + 30,628 P_{H_2O} + 7,676 (P_{CO_2} + P_{O_2}) \quad (6.6.d)$$

Tabela 6.1. Características e condições de operação do reator para a produção de óxido de eteno (extraídas de Piccinini & Levy, 1984).

Reator		
tipo	multitubular de leito fixo	
número de tubos	2348	
diâmetro interno dos tubos	39,25 mm	
diâmetro externo dos tubos	44,45 mm	
comprimento dos tubos	16 m	
comprimento de leito inerte na entrada	4 m	
comprimento do leito ativo	12 m	
diâmetro do casco	3,39 m	
Catalisador		
tipo	prata suportada em alumina	
diâmetro equivalente	7,6 mm	
Condições de operação		
pressão de operação	2,027 MPa	
vazão de entrada	75 kg/s	
temperatura de entrada no reator	220 °C	
temperatura de entrada no leito ativo	245 °C	
temperatura de saída do reator	260 °C	
seletividade em óxido de eteno	74 %	
conversão de eteno	12,85 %	
conversão a óxido de eteno	9,51 %	
fluido de refrigeração	n-nonano	
temperatura média do fluido refrigerante	252 °C	
Composição volumétrica (%) das correntes de entrada e de saída		
	entrada	saída

C ₂ H ₄	17,35	15,27
O ₂	7,28	4,77
C ₂ H ₄ O	---	1,65
CO ₂	11,48	12,73
H ₂ O	0,24	1,40
N ₂	6,30	6,35
CH ₄	44,36	44,73
C ₂ H ₆	4,02	4,05
Ar	8,97	9,05
moderador	traços	traços

Dois critérios de ajuste foram testados. Um critério de mínimos quadrados absolutos, em que se minimiza a função objetivo ϕ dada pela equação (6.4), com pesos unitários, e um critério de mínimos quadrados relativos, na forma

$$\phi = \sum_{i=1}^{n_T} \left| \frac{\hat{T}_i - T_i}{T_i} \right|^2 + \sum_{i=1}^{n_X} \left| \frac{\hat{X}_{ET,i} - X_{ET,i}}{X_{ET,i}} \right|^2 + \left| \frac{\hat{X}_{OE,i} - X_{OE,i}}{X_{OE,i}} \right|^2 \quad (6.7)$$

6.3.1 Identificação usando apenas a temperatura e conversões de saída do reator

Nesta parte foram considerados conhecidos apenas os dados relativos às correntes de entrada e de saída do leito catalítico ativo. Neste caso fica-se com um número de parâmetros (3) igual ao número de pontos experimentais, portanto sem nenhum grau de liberdade estatístico.

Os parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 6.2. Observa-se que nesta situação, para cada cinética considerada, ambos os critérios (mínimos quadrados absoluto e relativo) levaram ao mesmo valor dos parâmetros ajustados.

A figura 6.3 mostra os perfis de temperatura e conversões calculados pelo modelo e os pontos experimentais utilizados, mostrando um bom ajuste, tanto com a cinética de Westerterp & Ptasiński (1984), equação (6.5), como com a cinética de Buntin (1962), equação (6.6). As conversões (e a composição obtida a partir destas) e temperatura na saída do reator calculadas praticamente coincidem com os valores experimentais. O perfil de temperatura calculado difere algo do suposto perfil experimental (mostrado na figura 6.2), porém as diferenças não ultrapassam 10°C, e pode ser considerado aceitável, uma vez que este ajuste

Figura 6.3. Comparação dos perfis ajustados com os pontos experimentais. Ajuste obtido usando apenas a temperatura e conversões na saída do reator.

Figura 6.4. Comparação dos perfis ajustados com os pontos experimentais. Ajuste obtido usando o perfil de temperatura (●) e as conversões na saída (■ X_{ET} , ▲ X_{OE}), com o critério relativo, equação (6.7).

foi baseado apenas nas medidas de entrada e saída do reator, sem qualquer informação relativa a pontos internos ao leito.

Tabela 6.2. Resultados do ajuste obtidos usando apenas a temperatura e conversões na saída do reator.

expressão cinética critério de ajuste	equação (6.5)		equação (6.6)		valor exp.
	absoluto	relativo	absoluto	relativo	
parâmetros					
a_1	0,2142	0,2142	7,508	7,509	---
a_2	0,1769	0,1769	7,646	7,638	---
U (W/m ² /K)	509,6	509,6	498,0	497,9	---
resultados (corrente de saída)					
T (°C)	260,0	260,0	260,0	260,0	260
X_{ET} (%)	12,86	12,86	12,85	12,85	12,85
X_{OE} (%)	9,513	9,513	9,508	9,51	9,51
Z C ₂ H ₄	15,25	15,25	15,25	15,25	15,27
Z O ₂	4,75	4,75	4,75	4,75	4,77
Z C ₂ H ₄ O	1,66	1,66	1,66	1,66	1,65
Z CO ₂	12,74	12,74	12,74	12,74	12,73
Z H ₂ O	1,41	1,41	1,41	1,41	1,40
Z outros	64,19	64,19	64,19	64,19	64,18

6.3.2 Identificação usando o perfil de temperatura e as conversões na saída do reator

Neste caso além das medidas feitas na corrente de saída do reator foram incluídos como "medidas" cinco valores de temperatura tomados ao longo do leito ativo, obtidos a partir do esboço do perfil de temperatura apresentado no trabalho de Piccinini & Levy (1984). Os pontos utilizados são mostrados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Pontos intermediários e de saída utilizados para a identificação do modelo.

z/L	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
T (°C)	245	255	256	257	258	259	260
X_{ET} (%)	0	---	---	---	---	---	12,85
X_{OE} (%)	0	---	---	---	---	---	9,51

Os parâmetros ajustados para este caso estão mostrados na Tabela 6.4. Observa-se que neste caso há uma forte influência do

critério de ajuste utilizado sobre o valor dos parâmetros. A figura 6.4 mostra a comparação entre os perfis ajustados pelo critério de mínimos quadrados relativo e os pontos experimentais. Na figura 6.5 a mesma comparação é feita com o ajuste pelo critério de mínimos quadrados absoluto. Observa-se que o ajuste pelo critério relativo é adequado, o que não acontece com o critério absoluto. Usando o critério absoluto obtém-se uma representação adequada para o perfil de temperatura, mas não para os valores de conversão. Com isso, a composição da corrente de saída calculada pelo critério absoluto difere apreciavelmente da composição experimental, como mostrado na Tabela 6.4. Também como decorrência destes aspectos, ocorrem diferenças apreciáveis entre os valores do coeficiente de troca de calor U ajustados pelos dois critérios.

A explicação para estas observações está no fato de que as variáveis dependentes apresentam diferentes ordens de grandeza. As conversões X_{ET} e X_{OE} , expressas em porcentagens, tem ordem de grandeza 10, ao passo que as temperaturas, medidas em $^{\circ}\text{C}$, tem ordem de grandeza 100. Diferenças absolutas aceitáveis entre o valor experimental e o calculado para as conversões são da ordem de 0,1 ou menores, enquanto que para temperaturas são de ordem de 1 a 2°C , ou menores. Isto leva a diferenças relativas da mesma ordem de grandeza, em torno de 0,01, tanto para temperaturas como para conversões.

Usando o critério absoluto, só as temperaturas são razoavelmente ajustadas, já que a função objetivo torna-se pouco sensível às diferenças absolutas em conversões, e como reflexo disto, as conversões são mal ajustadas. Por outro lado o critério relativo procura ajustar igualmente bem tanto as temperaturas como

Figura 6.5. Comparação dos perfis ajustados com os pontos experimentais. Ajuste obtido usando o perfil de temperatura ($\bullet$) e as conversões na saída ($\blacksquare$ X_{ET} , $\blacktriangle$ X_{OE}), com o critério absoluto, equação (6.4).

Figura 6.6. Influência dos pesos w_X e w_T sobre o ajuste usando o critério absoluto, equação (6.4).

as conversões, levando a uma representação adequada do comportamento do reator.

Tabela 6.4. Resultados do ajuste usando perfil de temperatura e conversões na saída do reator.

expressão cinética	equação (6.5)		equação (6.6)		valor exp.
	absoluto	relativo	absoluto	relativo	
parâmetros					
a_1	0,2461	0,2468	7,861	8,794	---
a_2	0,2103	0,2186	0,5735	9,032	---
U (W/m ² /K)	263,0	967,8	238,7	1005	---
resultados (corrente de saída)					
T (°C)	258,0	255,4	257,8	255,1	260
X_{ET} (%)	11,27	12,83	11,15	12,84	12,85
X_{OE} (%)	10,90	9,52	10,89	9,52	9,51
X C ₂ H ₄	15,54	15,25	15,56	15,25	15,27
X O ₂	6,20	4,77	6,26	4,77	4,77
X C ₂ H ₄ O	1,91	1,67	1,91	1,67	1,65
X CO ₂	11,74	12,74	11,68	12,74	12,73
X H ₂ O	0,37	1,40	0,33	1,40	1,40
X outros	64,24	64,17	64,26	64,17	64,18

6.3.3 Influência dos pesos no ajuste pelo critério de mínimos quadrados absolutos ponderados

Pode-se corrigir o efeito citado no item anterior usando pesos adequados no critério absoluto. Os pesos w_x seriam feitos maiores que os w_T , o que faz com que o critério se torne igualmente sensível às diferenças em X e em T . Particularmente se se escolhe o peso de cada ponto como inversamente proporcional ao quadrado do valor experimental da medida considerada, obtém-se o critério de mínimos quadrados relativo. O efeito do valor dos pesos w_x e w_T no critério absoluto é ilustrado na Tabela 6.5 e figura 6.6. Fixado o valor de $w_T = 1$ e aumentando-se o valor de w_x , observa-se como esperado um ajuste cada vez melhor de conversões, em detrimento do ajuste das temperaturas. Para $w_x = 100$ e $w_T = 1$ obteve-se um ajuste semelhante ao obtido com o critério relativo.

Ao se usar o critério absoluto, os pesos devem ser usados não só para compensar diferenças de "qualidade" das medidas, mas também diferenças de ordens de grandeza das variáveis dependentes. Parece ser preferível usar o critério relativo, reservando os pesos para ponderar os pontos conforme a "qualidade" das medidas experimentais, ou seja, usar pesos menores para os pontos sujeitos a maiores erros de medição ou maiores graus de dispersão estatística.

Tabela 6.5. Influência dos pesos w_x e w_T sobre o ajuste usando o critério absoluto.

expressão cinética	equação (6.5)				valor exp.
critério de ajuste	absoluto	absoluto	absoluto	absoluto	
$(w_x ; w_T)$	(1;1)	(10;1)	(100;1)	(1000;1)	
parâmetros					
a_1	0,2461	0,2448	0,2466	0,2469	---
a_2	0,2103	0,1106	0,2100	0,2195	---
U (W/m ² /K)	263,0	578,2	934,2	969,2	---
resultados (corrente de saída)					
T (°C)	258,0	256,6	255,5	255,4	260
X_{ET} (%)	11,27	12,05	12,78	12,85	12,85
X_{OE} (%)	10,90	10,22	9,57	9,52	9,51
$\% C_2H_4$	15,54	15,40	15,26	15,25	15,27
$\% O_2$	6,20	5,49	4,82	4,76	4,77
$\% C_2H_4O$	1,91	1,79	1,67	1,67	1,65
$\% CO_2$	11,74	12,22	12,70	12,74	12,73
$\% H_2O$	0,37	0,88	1,36	1,41	1,40
$\% outros$	64,24	64,22	64,19	64,17	64,18

6.4 Comentários e discussão

A partir dos resultados apresentados neste Capítulo verifica-se que o problema de identificação de modelo de reator de leito fixo é influenciado pelo critério de ajuste utilizado. Ao se usar o critério de mínimos quadrados absolutos os pesos devem ser cuidadosamente escolhidos para que o ajuste não negligencie as variáveis cujos valores apresentem menor ordem de grandeza. O uso do critério de mínimos quadrados relativos é recomendado como forma de evitar esta escolha. Isto resguarda aos pesos sua função

de fatores de ponderação relacionados a "qualidade" dos pontos experimentais, quando se conhece a estrutura de distribuição de erros sobre as variáveis experimentais.

O modelo unidimensional pseudo-homogêneo mostrou-se adequado a representação dos dados disponíveis do reator industrial de oxidação de eteno.

Também ambos os modelos cinéticos usados, mesmo oriundos de diferentes fontes e possivelmente relativas a catalisadores de diferentes formulações, possibilitaram uma boa representação do reator, fazendo-se ajuste apenas das atividades catalíticas (a_1 e a_2), sem a necessidade de incluir como parâmetros ajustáveis outras constantes cinéticas, como por exemplo as energias de ativação. Entretanto esta conclusão não pode ser generalizada para outras situações, uma vez que só foram testados dados referentes a um particular reator e catalisador. Para outras situações pode ser necessário um melhor conhecimento da cinética do processo.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste Capítulo é feita uma apresentação das conclusões obtidas ao longo do desenvolvimento do trabalho. Também são apresentadas algumas recomendações e sugestões de futuros trabalhos para continuidade da pesquisa.

7.1 Conclusões

Quanto ao estudo experimental de transferência de calor em reatores de leito fixo, conclui-se que:

- o sensor anelar de temperatura proposto é de fácil construção e apresentou boa capacidade de filtrar as flutuações de temperatura observadas em leitos fixos, o que permite diminuir o trabalho experimental de medições neste tipo de experimento eliminando a influência da posição angular na medida de temperatura; estes resultados foram também verificados por uma análise teórica do funcionamento do sensor;
- dentre alguns modelos testados, o modelo com dispersão axial e condições de contorno no infinito (modelo I) foi o que melhor representou os perfis de temperatura medidos; a despeito do fato de o coeficiente de dispersão térmica axial ser um parâmetro de ajuste sem um significado físico claro, este modelo foi usado para a estimação dos parâmetros térmicos radiais, condutividade radial efetiva e coeficiente de transferência parede-leito;
- a análise de sensibilidade paramétrica do modelo utilizado mostrou que os valores de sensibilidade dependem fortemente das

condições experimentais e do valor dos parâmetros; mostrou ainda que a sensibilidade ao coeficiente de dispersão axial é bastante pequena, o que explica o ajuste pobre que este parâmetro costuma apresentar;

- os parâmetros térmicos obtidos para os materiais ensaiados apresentam comportamento e valores coerentes com resultados de literatura; não foi possível, entretanto, obter correlações gerais para os parâmetros térmicos devido ao pequeno número de materiais ensaiados, os quais não permitiram variar independentemente a forma, o tamanho e o tipo de material.

Quanto à modelagem matemática do reator catalítico de leito fixo para a produção de óxido de eteno, as conclusões são:

- os estudos realizados com modelos de diferentes graus de complexidade mostraram que o modelo bidimensional é mais conservativo que o unidimensional, e que o modelo que considera a existência de perfis radiais de velocidade e de porosidade no leito é mais conservativo que o modelo bidimensional convencional; a utilização do modelo com perfis de velocidade e porosidade é dificultada por algum aumento de complexidade computacional, mas principalmente pela carência de conhecimento existente sobre tais não-uniformidades radiais do leito, menos ainda sobre como interferem, por exemplo, nos parâmetros térmicos do reator;

- o estudo de estratégias de diluição do leito catalítico permitem obter condições operacionais de menor sensibilidade, com ampliação da faixa de operação segura do reator, como se observou em uma das estratégias estudadas, baseada em dois patamares de atividade diferentes no reator; esta estratégia pode levar a situações de sensibilidade reversa, que podem, no entanto, ser detectadas através de estudo de simulação;

- estratégias de diluição da atividade do leito por mistura de partículas ativas e inertes podem levar a pontos quentes localizados junto a eventuais aglomerados de partículas ativas; este é um comportamento diferente do que seria previsto supondo uma atividade catalítica média daquela mistura de partículas;

- os estudos de simulação evidenciam a necessidade de um bom conhecimento de certos parâmetros, tais como parâmetros térmicos e cinéticos; o ajuste de tais parâmetros permite corrigir certas deficiências do modelo unidimensional, obtendo-se assim um modelo computacionalmente mais simples e ainda suficientemente representativo do processo; isto foi verificado fazendo a identificação do modelo com dados de operação de um reator industrial de óxido de eteno, obtidos na literatura;

- para a identificação do modelo, é recomendado que se disponha de medidas de temperatura ao longo do leito, além das medidas de temperatura e composição de entrada e saída do reator;

- na identificação feita com base no critério de mínimos quadrados absolutos, devem ser escolhidos adequadamente pesos para as diferentes variáveis, para que o ajuste do modelo seja sensível tanto aos valores de temperaturas como aos de conversões; o uso do critério de mínimos quadrados relativos evita esta dificuldade e reserva aos pesos sua função relacionada apenas à "qualidade" dos pontos experimentais.

7.2 Sugestões para continuação dos trabalhos

Quanto a sugestões para continuidade das pesquisas sobre os assuntos abordados neste trabalho, pode-se citar:

- (a) no estudo de transferência de calor, trabalhar com um maior número de materiais, com diferentes tamanhos, formas e tipo

de material, de modo que a influência destas características possam ser estudadas independentemente e quantificadas;

(b) pesquisar outra forma de medir o perfil radial de temperatura na entrada da seção térmica, de maneira a melhor caracterizar os efeitos de entrada sobre a medição dos parâmetros térmicos;

(c) pesquisar um modelo mais adequado para a estimação de parâmetros térmicos, sem a necessidade de ajustar parâmetros de pouca sensibilidade e sem significado físico claro como k_m no modelo I (Capítulo 3). O modelo III, que infere um tipo de perfil de temperatura na entrada da seção térmica, apresentou resultados interessantes e parece poder ser aperfeiçoado para esta finalidade. Este estudo dependerá da pesquisa citada em (b);

(d) estudar estratégias de diluição de atividade catalítica que permita otimizar as vantagens observadas no presente estudo;

(e) estudar experimentalmente estratégias de diluição da atividade catalítica, em reator de bancada e piloto (em condições de processo industrial);

(f) pesquisar, experimental e teoricamente, outras possíveis formas de quantificar as não-uniformidades radiais em leitos fixos e suas consequências sobre os parâmetros e sobre o comportamento de reatores;

(g) testar o programa de identificação de reator com um maior número de reatores e situações, e aplicar o programa na etapa de identificação de modelo estático de um esquema de controle com otimização.

APÊNDICE A

MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO DE MARQUARDT

Em problema de estimação de parâmetros de modelos matemáticos

$$Y = f(X, b) \quad (A.1)$$

o critério mais usual é o de mínimos quadrados, isto é, os parâmetros são ajustados de maneira a minimizar a função:

$$\phi = \sum_{I=1}^n (y_{\text{exp}, I} - y_{\text{calc}, I})^2 w_I = [Y - f(X, b)]^T W [Y - f(X, b)] \quad (A.2)$$

Conforme Himmelblau (1970), dentre os métodos que usam derivadas, o método de Newton-Gauss, ou Gauss-Seidel, baseia-se na linearização do modelo, por expansão em série de Taylor truncada nos termos de derivada primeira, ao redor da estimativa b_0 . A partir deste ponto a procura segue o seguinte algoritmo:

$$db_{k+1} = (\underline{J}_k^T W \underline{J}_k)^{-1} (\underline{J}_k^T W [Y - f(X, b)]]) \quad (A.3)$$

$$b_{k+1} = b_k + g db_{k+1} \quad (A.4)$$

onde k é o número da iteração, $\underline{J}$ é a matriz jacobiana:

$$\underline{J}_k = (J_{IJ})_k = (\partial f(x_I, b_k) / \partial b_J) \quad (A.5)$$

e g é um fator de amortecimento. O método de Gauss-Seidel corresponde a solução do sistema normal de equações não lineares pelo método de Newton-Raphson multivariável.

Outro método é o do gradiente, o qual baseia-se na linearização da função objetivo ϕ . Seu algoritmo tem a forma:

$$db_{k+1} = [-\nabla \phi(b_k)] / \left[\sum_{j=1}^p (-\partial \phi / \partial b_j)^2 \right]^{1/2} \quad (A.6)$$

$$b_{k+1} = b_k + g db_{k+1} \quad (A.7)$$

Enquanto o método de Gauss-Seidel mostra-se rápido e convergente para estimativas próximas da solução, mas pode falhar para estimativas iniciais pobres de b , o método do gradiente mostra-se efetivo longe da solução mas apresenta certas dificuldades próximo a solução para certos tipos de problema.

O método de Marquardt (1963) apresenta um algoritmo que combina as direções de procura dos métodos de Gauss-Seidel e do gradiente, aproveitando melhor as vantagens de cada um durante a procura do mínimo. O método pode ser representado pela equação:

$$db_{k+1} = (\underline{J}_k^T \underline{J}_k - \lambda_k \underline{I})^{-1} (\underline{J}_k^T \underline{J}_k (Y - f(X, b))) \quad (A.8)$$

$$b_{k+1} = b_k + g db_{k+1} \quad (A.9)$$

onde $\underline{I}$ é a matriz identidade e λ_k é um fator que adapta e controla a direção e o tamanho do passo. Para $\lambda_k = 0$ tem-se o método de Gauss-Seidel e para $\lambda_k \rightarrow \infty$ tem-se o método do gradiente. O algoritmo para a mudança do valor de λ_k durante a procura pode ser resumido na forma:

- inicialmente toma-se $\lambda_0 = 10^{-2}$ e $v = (2 \text{ a } 5)$;
- para a iteração k , tenta-se $\lambda = \lambda_{k-1}/v$ e calcula-se $\phi(\lambda)$;
- se $\phi(\lambda) < \phi_{k-1}$, então o passo é aceito, senão tenta-se sucessivamente $\lambda = \lambda.v$ até que $\phi(\lambda) < \phi_{k-1}$, quando então a iteração é aceita.

Os programas usados para a estimação de parâmetros de modelo representado por equação algébrica não linear (determinação dos parâmetros térmicos no Capítulo 3) e equações diferenciais ordinárias (identificação do modelo do reator no Capítulo 6) utilizam o método de Marquardt. Os programas foram desenvolvidos pelo autor do presente trabalho para fazer parte da biblioteca de subrotinas de otimização do SIMPRO - Simulador de Processos da Indústria Química, em projeto conjunto desenvolvido pela USP, UFSCar, UNICAMP e UFUberlândia.

APÊNDICE B

SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DO SENSOR ANELAR

O modelo do sensor anelar de temperatura, apresentado no item 3.10, é representado pelas equações:

$$\frac{k}{R_m^2} \frac{d^2 t}{d\theta^2} = h_m \frac{4}{D} (t - T_\varphi) \quad (3.25)$$

$$t(\theta=0) = t(\theta=2\pi) \quad (3.26)$$

$$dt/d\theta (\theta=0) = dt/d\theta (\theta=2\pi) \quad (3.27)$$

onde $h_m = h_m(\theta)$ e $T_\varphi = T_\varphi(\theta)$ são funções da posição angular θ .

Discretizando a equação (3.25) aproximando a derivada segunda por fórmula de diferença central, obtém-se:

$$\frac{t_{j+1} - 2t_j + t_{j-1}}{(\Delta\theta)^2} = \left(\frac{4h_{mj}R_m^2}{kD} \right) (t_j - T_{\varphi j}) \quad j=1,2,3,\dots,N-1 \quad (A.1)$$

onde $\Delta\theta = 2\pi/N$ representa o espaçamento entre os N pontos de discretização.

Das condições de contorno decorre (vide figura A.1)

$$t_0 = t_N, \quad t_1 = t_{N+1}, \quad t_2 = t_{N+2} \quad (A.2)$$

Figura A.1. Esquema da numeração dos pontos de discretização.

Aplicando a equação (A.1) aos N pontos de discretização e considerando a equação (A.2), chega-se a:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2t}{d\theta^2}\right)_1 &= \frac{t_2 - 2t_1 + t_N}{(\Delta\theta)^2} = \frac{4 R_m^2}{k D} h_{m1}(t_1 - T_{f1}) \quad j=1 \\ \left(\frac{d^2t}{d\theta^2}\right)_j &= \frac{t_{j+1} - 2t_j + t_{j-1}}{(\Delta\theta)^2} = \frac{4 R_m^2}{k D} h_{mj}(t_j - T_{fj}) \quad j=2 \dots N-1 \quad (A.3) \\ \left(\frac{d^2t}{d\theta^2}\right)_N &= \frac{t_1 - 2t_N + t_{N-1}}{(\Delta\theta)^2} = \frac{4 R_m^2}{k D} h_{mN}(t_N - T_{fN}) \quad j=N \end{aligned}$$

O rearranjo destas equações leva ao seguinte sistema linear:

$$\begin{bmatrix} A_1 & -1 & 0 & 0 & . & . & 0 & -1 \\ -1 & A_2 & -1 & 0 & . & . & 0 & 0 \\ 0 & -1 & A_2 & -1 & . & . & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & A_{N-1} & -1 \\ -1 & 0 & 0 & . & . & . & -1 & A_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \\ . \\ . \\ . \\ t_{N-1} \\ t_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K h_{m1} T_{f1} \\ K h_{m2} T_{f2} \\ K h_{m3} T_{f3} \\ . \\ . \\ . \\ K h_{mN-1} T_{fN-1} \\ K h_{mN} T_{fN} \end{bmatrix} \quad (A.4)$$

onde

$$A_j = 2 + K h_{mj} \quad (A.5)$$

$$K = 4 R_m^2 (\Delta\theta)^2 / (k D) \quad (A.6)$$

A solução do sistema linear (A.4) foi obtida pelo método de eliminação de Gauss. O valor de N foi tomado igual a 20, não havendo diferenças significativas em relação à escolha N=40.

APÊNDICE C

SOBRE OS PROGRAMAS UTILIZADOS

Ao longo deste trabalho foram elaborados e utilizados os seguintes programas de computador, descritos de modo sucinto:

- programa MT3.FOR: para a estimação de parâmetros térmicos do modelo I do Capítulo 3, a partir dos dados experimentais de temperatura $T(r,z)$; este programa faz a estimação dos parâmetros em equação algébrica não-linear, usando o método de otimização de Marquardt;

- programa FBC.FOR: idem para o modelo II do Capítulo 3;

- programa ENT.FOR: idem para o modelo III do Capítulo 3;

- programa MT2.FOR: idem para o modelo IV do Capítulo 3.

- programa SENSI.FOR: calcula os valores de sensibilidade paramétrica S_w , S_r e S_m ao longo do raio e do comprimento do reator, dados os valores dos parâmetros e as condições operacionais;

- programa ANEL.FOR: simula o funcionamento do sensor anelar de temperatura, calculando o perfil de temperatura no anel, dados o perfil de velocidade e o de temperatura do gás ao longo da posição angular;

- programa UNI.FOR: simula o reator de leito fixo usando o modelo unidimensional pseudo-homogêneo; tem opção para estudos de algumas estratégias de diluição da atividade catalítica $a(z)$; solução numérica usando o método de Runge-Kutta-Gill de 4ª ordem;

- programa BIDI.FOR: idem usando o modelo bidimensional pseudo-homogêneo; opção para inclusão de perfil radial de porosidade e de velocidade no modelo; solução numérica usando os

métodos de colocação ortogonal (direção radial) e Runge-Kutta-Gill (direção axial);

- programa BIDGRAD.FOR: simula o reator de leito fixo usando o modelo bidimensional pseudo-homogêneo, com uma distribuição discreta e aleatória (obtida a partir de um gerador de números aleatórios 0 e 1) de partículas ativas e inertes no leito; solução numérica usando os métodos de diferenças finitas (direção radial) e Runge-Kutta-Gill (direção axial);

- programa IDENT.FOR: faz a identificação do modelo do reator de leito fixo, usando o modelo unidimensional pseudo-homogêneo (solução pelo método de Runge-Kutta-Gill), estimando seus parâmetros térmicos e cinéticos ajustáveis pelo método de otimização de Marquardt; faz portanto estimação de parâmetros em equações diferenciais ordinárias de condição inicial.

- programa COEFSYM.FOR: gera as matrizes A, B e o vetor WW do método de colocação ortogonal para polinômios ortogonais de Jacobi; este último programa foi montado a partir de subrotinas do livro de Villadsen & Michelsen (1978).

Todos os programas foram escritos em linguagem FORTRAN e rodados em microcomputador PC-AT. Cópias dos programas em disquete podem ser solicitadas ao autor ou ao LSCP - Laboratório de Simulação e Controle de Processos Químicos, Escola Politécnica da USP, Depto. Engenharia Química, Conjunto das Químicas Bloco 21, Caixa Postal 61548, CEP 05508, São Paulo, SP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOWITZ, M. & STEGUN, I.A. (Ed.) - Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, 1965.
- ADAMSKA-RUTKOWSKA, D. ; STANKIEWICZ, A. & LECZCZYNSKI, Z. - Simulation of the operational characteristics of large-scale multitubular reactor for maleic anhydride production, Comput. Chem. Eng., 12(2/3), 171-175, 1988.
- AHMED, M. & FAHIEN, R.W. - Tubular reactor design - I: Two-dimensional model, Chem. Eng. Sci., 35, 889-895, 1980.
- AHMED, M. & FAHIEN, R.W. - Tubular reactor design - III: Three-dimensional model, Chem. Eng. Sci., 43, 2801-2806, 1988.
- ALFANI, F. & CARBERRY, J.J. - An exploratory kinetic study of ethylene oxidation over an unmoderated supported catalyst, La Chimica & L'Industria, 52(12), 1192-1196, dec. 1970.
- AL-SALEH, M.A.; AL-AHMADI, M.S. & SHALABI, M.A. - Kinetic study of ethylene oxidation in a Berty reactor, Chem. Eng. Journal, 37, 35-41, 1988.
- BALAKRISHNA, A.R. & PEI, D.C.T. - Heat transfer in gas-solid packed bed systems. 1. A critical review, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18(1), 30-39, 1979.
- BEEK, J. & SINGER, E. - A procedure for scaling-up a catalytic reactor, Chem. Eng. Progr., 47, 534-540, 1951.

BENENATI, R.F. & BROSILOV, G.B. - Void fraction distribution in beds of spheres, A.I.Ch.E. Journal, 8, 359-362, 1962.

BERTY, J.M. - Ethylene oxide synthesis, IN Applied Industrial Catalysis, B.E.Leach (ed.), vol.1, Cap.8, p.207-238, 1983.

BISCAIA Jr., E.C. & DIEGUEZ, L.C. - Influência do número de tubos no comportamento estacionário de reatores catalíticos de leito fixo, Revista Brasileira de Engenharia Química, 7(1), 27-30, 1983.

BORIO, D.O. ; BUCALÀ, V. ; PORRAS, J.A. & ROMAGNOLI, J.A. - Operabilidad de reactores multitubulares de lecho fijo, XIV Jornadas sobre Investigaciones en Ciencias de la Ingenieria Química y Química Aplicada, Santa Fé, Argentina, Actas, vol. 1, p 411-416, 1987.

BUNTIN, R.R., Ph.D.Thesis, Purdue University, 1961 [citado em Montalvo Robles, 1975].

CALDERBANK, P.H. CALDWELL, A. & ROSS, G. - The 'diluted-catalyst' fixed-bed reactor for exothermic catalytic reactions, 4th European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Brussels, Proc., p.93-106, 1968.

CARBERRY, J.J. - Chemical Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, New York, 1979.

- CARBERRY, J.J. & WHITE, D. - On the role of transport phenomena in catalytic reactor behaviour. Digital simulation of naphthalene oxidation over V_2O_5 , Ind. Eng. Chem., 61(7), 27-35, 1969.
- CHALBI, M.; CASTRO, J.A.; RODRIGUES, A.E. & ZOULALIAN, A.- Heat transfer parameters in fixed bed exchangers, Chem. Eng. Journal, 34, 89-97, 1987.
- CHEN, C.Y. & JOSEPH, B. - On-line optimization using a two-phase approach: an application study, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1924-1930, 1987.
- CLEMENT, K. & JORGENSEN, S.B. - Experimental investigation of axial and radial thermal dispersion in a packed bed, Chem. Eng. Sci., 38(6), 835-842, 1983.
- CRIDER, J.E. & FOSS, A.S. - Effective wall heat transfer coefficients and thermal resistances in mathematical models of packed beds, A.I.Ch.E. Journal, 11, 1012-1019, 1965.
- D'ÁVILA, S.G. - Oxidação catalítica de crotonaldeído a anidrido maleico, Tese de Doutorado, COPPE-UFRJ, 1971.
- DELMAS, H. & FROMENT, G.F. - A simulation model accounting for structural radial nonuniformities in fixed bed reactors, Chem. Eng. Sci., 43(8), 2281-2287, 1988.

- DETTWILER, H.R. ; BAIKER, A. & RICHARZ, W. - Kinetics of ethylene oxidation on a supported silver catalyst, Helvetica Chimica Acta, 62(2), 1689-1700, 1979.
- DE WASCH, A.P. & FROMENT, G.F. - Heat transfer in packed beds, Chem. Eng. Sci., 27, 567-576, 1972.
- DIXON, A.G. & CRESSWELL, D.L. - Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds, A.I.Ch.E. Journal, 25(4), 663-676, 1979.
- DIXON, A.G. ; PATERSON, W.R. & CRESSWELL, D.L. - Heat transfer in packed beds of low tube/particle diameter ratio, ACS Symp. Series, 65, 238-253, 1978.
- DIXON, A.G. - Solution of packed-bed heat-exchanger models by orthogonal collocation using piecewise cubic Hermite functions, ACS Symp. Series, 168, 287, 1981.
- DIXON, A.G. - Thermal resistance models of packed-bed effective heat transfer parameters, A.I.Ch.E. Journal, 31(5), 826-834, 1985 (a).
- DIXON, A.G. - The length effect on packed bed effective heat transfer parameters, Chem. Eng. Journal, 31, 163-173, 1985 (b).
- DIXON, A.G. - Wall and particle-shape effects on heat transfer in packed beds, Chem. Eng. Comm., 71, 217-237, 1988.

- DOGU, G. - The effect of temperature and diffusion limitations on the selectivity of catalytic oxidation of ethylene, 2nd World Congress Chem. Eng., Canadá, Proc., vol.3, 280-284, 1981.
- DORAISWAMY, L.K. & SHARMA, M.M. - Heterogeneous reactions: analysis, examples, and reactor design, vol. 1: Gas-solid and solid-solid reactions, Wiley, New York, 1984.
- DRAHOS, J. & CERMÁK, J. - Analysis of gas discharge from packed beds, IN Encyclopedia of Fluid Mechanics, vol. 3: Gas-liquid flows, Gulf Publishing, Houston, 1986.
- DRAHOS, J. ; CERMÁK, J. ; ZIOLKOWSKA, I. & ZIOLKOWSKI, D. - Statistical analysis of local gas velocities at the exit from a packed bed, Chem. Eng. Journal, 24, 71-80, 1982.
- EIGENBERG, G. - Practical problems in the modelling of chemical reactions in fixed bed reactors, Chem. Eng. Process., 18, 55-63, 1984.
- ELIYAS, A. ; PETROV, L. & SHOPOV, D. - Ethylene oxide oxidations over a supported silver catalyst II. Kinetics of inhibited oxidation, Applied Catalysis, 41, 39-52, 1988.
- FAHIEN, R.W. & STANKOVIC, I.M. - An equation for the velocity profiles in packed columns, Chem. Eng. Sci., 34, 1350-1354, 1979.
- FINLAYSON, B.A. - Packed bed analysis by orthogonal collocation, Chem. Eng. Sci., 26, 1081-1091, 1971.

- FINLAYSON, B.A. - Nonlinear Analysis in Chemical Engineering, McGraw-Hill, New York, 1980.
- FOGNANI, F. & MONTARNAL, R., Rev. Inst. Fr. Pet., 14, 191, 1959
[citado em Sachtler et alii, 1981].
- FREIRE, J.T. - Transferência de calor em meios porosos, Tese de Doutorado, COPPE-UFRJ, 1980.
- FREIRE, J.T. - Comunicação Pessoal, 1986.
- FREGOLENTE, A.L.; NASCIMENTO, C.A.O. & GIUDICI, R. - Transferência de calor em reator catalítico de leito fixo II: aspectos experimentais, 17º Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, São Carlos, 1989.
- FROMENT, G.F. - Fixed bed catalytic reactors, Ind. Eng. Chem., 59(2), 18-27, 1967.
- FROMENT, G.A. & BISCHOFF, K.B. - Chemical Reactor Analysis and Design, Wiley, 1979.
- GEAR, C. W. - Numerical initial value problems in ordinary differential equations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971.
- GIUDICI, R. & NASCIMENTO, C.A.O. - Transferência de calor em reator catalítico de leito fixo II: modelos, 17º Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, São Carlos, 1989.

- GOVINDARAO, V.M.H. & FROMENT, G.F. - Voidage profiles in packed beds of spheres, Chem. Eng. Sci., 41(3), 533-539, 1986.
- GUNN, D.J. ; AHMAD, M.M. & SABRI, M.N. - Radial heat transfer to fixed bed of particles, Chem. Eng. Sci., 42, 2163-2173, 1987.
- GUNN, D.J. & KHALID, M. - Thermal dispersion and wall heat transfer in packed beds, Chem. Eng. Sci., 30, 261-267, 1975.
- HEGGS, P.J. & ASSAF, A.M. - Investigation of the kinetics of ethylene oxidation over silver catalyst, 2nd World Congress Chem. Eng., Canadá, Proc., vol.3, 280-284, 1981.
- HERCE-VIGIL, J.L. et alii - Experimental determination of heat transfer parameters in catalytic beds, 10^o Congresso Interamericano de Engenharia Química, Santiago, Chile, Anais, vol. 1, p. 101-105, 1983.
- HIMMELBLAU, D.M. - Process Analysis by Statistical Methods, Wiley, New York, 1970.
- HLAVACEK, V. & ROMPAY, P.V. - Current problems of multiplicity, stability and sensitivity of states in chemically reacting systems, Chem. Eng. Sci., 36, 1587-1597, 1981.
- HLAVACEK, V. & VOTRUBA, J. - Steady-state operation of fixed-bed reactors and monolithic structures, Cap. 6 IN L. Lapidus & N.R. Amundson (ed.), Chemical Reactor Theory. A Review, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1977.

- IMRE, V.L. - Untersuchungen zum Mechanismus der Oxydation von Athylen durch Sauerstoff zu Athylenoxid ann Silber als Katalysator, Berichte de Bunsen-Gesellschaft, 74(3), 220-226, 1970.
- KALTHOFF, O. & VORTMEYER, D. - Ignition/extinction phenomena in a wall cooled fixed bed reactor. Experiments an model calculations including radial porosity and velocity distributions, Chem. Eng. Sci., 35, 1637-1643, 1980.
- KAHANER, D. ; MOLER, C. & NASH, S. - Numerical methods and software, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1989.
- KHANA, R. & SEINFELD, J.H. - Mathematical modeling of packed bed reactors: numerical solutions and control model development, Advances in Chemical Engineering, vol. 13, p. 113-191, 1987.
- KLUGHERZ, P.D. & HARRIOT, P. - Kinetics of ethylene oxidation on a supported silver catalyst, A.I.Ch.E. Journal, 17(4), 856-866, 1971.
- KURILENKO, A.I. ; KUL'KOWA, N.V. ; RYBAKOWA, N.A. & TEMKIN, M.I., Zh. Fiz. Khim., 32, 797, 1958 [citado em Sachtler et alii, 1981].
- LANDAU, R. & LIDOV, R.E. - Ethylene oxide, IN Ethylene and its Industrial Derivatives, S.A.Miller (ed.), Ernest Benn, London, 1969.

- LASA, H.de ; MOK, L.K. & SORIA LOPEZ, A. - Oxidation of ortho-xylene in a catalytic packed bed reactor. The cross flow operation. The critical row of tube case, 2nd World Congress Chem. Eng., Canadá, Proc., vol.3, 297-300, 1981.
- LEROU, J.J. & FROMENT, G.F. - Velocity, temperature and conversion profiles in fixed bed catalytic reactors, Chem. Eng. Sci., 32, 853-861, 1977.
- LEROU, J.J. & FROMENT, G.F. - Reply to comments by A.G.Dixon and D.L.Cresswell on "Estimation of heat transfer parameters in packed beds from radial temperature profiles", Chem. Eng. Journal, 17, 247-249, 1979.
- LEVA, M. - Heat transfer to gases through packed tubes, Ind. Eng. Chem., 40, 857-65, 1947.
- LI, C.H. & FINLAYSON, B.A. - Heat transfer in packed beds - a reevaluation, Chem. Eng. Sci., 32, 1055-1066, 1977.
- LYCZKOWSKI, R.W. - Modeling of flow nonuniformities in fissured porous media, Can. J. Chem. Eng., 60, 61-75, 1982.
- MAKHLIN, V.V. ; EVENCHIK, A.S. ; GROSHEV, G.A. & SLINKO, M.G. - Parametric sensitivity, interruption of stationary heat conditions, "decomps", and critical loads of a tubular ethylene oxide synthesis reactor, Khimicheskaya Promyshlennost, 19(8), 31-35, 1987.

- MARIVOET, J.; TEODORIU, P. & WAJC, S.J. - Porosity, velocity and temperature profiles in cylindrical packed bed, Chem. Eng. Sci., 29, 1836-1840, 1974.
- MARQUARDT, D.W. - An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters, J. Soc. Indust. Appl. Math., 11(2), 431-441, 1963.
- MARTIN, H. - Low Peclet number particle-to-fluid heat and mass transfer in packed beds, Chem. Eng. Sci., 33, 913-919, 1978.
- MARTINEZ, O.M. ; PEREIRA DUARTE, S.I. & LEMCOFF, N.O. - Modelling of fixed bed catalytic reactor, Comp. Chem. Eng., 9(5), 535-545, 1985.
- McGREAVY, C. & DUNBBOBIN, B.R. - Operational flexibility considerations in the design of multitubular reactors, Proc. of 5th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Houston, A.C.S. Symp. Series, 65, 214-222, 1978 [citado em McGreavy et alii, 1988].
- McGREAVY, C. ; FOUMENY, E.A. & JAVED, K.H. - Characterization of transport properties for fixed bed in terms of local bed structure and flow distribution, Chem. Eng. Sci., 41, 787-797, 1986.

- McGREAVY, C. ; MACIEL FILHO, R. ; CASTRO, J.A.A. & MOURA, J.C. - Processo alternativo para a obtenção do acetaldeído: oxidação catalítica do álcool etílico, XI Simp. Iberoam. Cat., Guanajuato, México, Anais, p. 655-663, 1988.
- MICHELSSEN, M.L. - An efficient general-purpose method for the integration of stiff ordinary differential equations, A.I.Ch.E. Journal, 22, 594-597, 1976.
- MINHAS, S. & CARBERRY, J.J., Br. Chem. Eng., 14(6), 799, 1969 [citado em Carberry, 1979].
- MORALES, M. ; SPINN, C.W. & SMITH, J.M. - Velocities and effective thermal conductivities in packed beds, Ind. Eng. Chem., 43(1), 225-232, 1951.
- MONTALVO ROBLES, A. - Simulacion de un proceso para la sintesis de oxido de etileno, Boletim Técnico da Petrobrás, 18(3/4), 129-144, jul./dez. 1975.
- MOURA, J.C. - Oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado, Tese de Doutorado, UNICAMP, 1984.
- MURRAY, K.E. - Austr. J. Sci. Res., A3, 433, 1950 [citado em Sachtler et alii, 1981].
- OLBRICH, W.E. & POTTER, O.E. - Heat transfer in small diameter packed beds, Chem. Eng. Sci., 27, 1723-1732, 1972.

- PATERSON, W.R. & CARBERRY, J.J. - Fixed bed catalytic reactor modelling - the heat transfer problem, Chem. Eng. Sci., 38(1), 175-180, 1983.
- PEREIRA DUARTE, S.I. ; BARRETO, G.F. & LEMCOFF, N.O. - Comparison of two-dimensional models for fixed bed catalytic reactors, Chem. Eng. Sci., 39(6), 1017-1024, 1984.
- PETROV, L. ; ELIYAS, A. & SHOPOV, D. - Kinetics of ethylene oxidation over a silver catalyst in the presence of dichloethane, Applied Catalysis, 24, 145-165, 1986.
- PICCININI, N. & LEVY, G. - Process safety analysis for better reactor cooling system design in the ethylene oxide reactor, Can. J. Chem. Eng., 62, 541-546, 1984
- PIRKLE, J.C. & WACHS, I.E. - Activity Profiling in Catalytic Reators, Chem. Eng. Progress, 83(8), 29-34, Aug. 1987.
- PUSZYNSKI, J. ; SNITA, D. ; HLAVACEK, V. & HOFMANN, H. - A revision of multiplicity and parametric sensitivity concepts in nonisothermal nonadiabatic packed bed chemical reactors, Chem. Eng. Sci., 36(10), 1605-1609, 1981.
- RASE, H.F. - Chemical Reactor Design for Process Plants, vol. 2, Case Studies & Design Data, Wiley, 1977.
- RUTZLER, W. - Nonlinear estimation methods for tubular reactors, Ph.D. Thesis , University of Minnesota, 1980.

- SACHTLER, W.M.H. ; BACKX, C. & VAN SANTEN, R.A. - On the mechanism of ethylene epoxidation, Cat. Rev. Sci. Eng., 23(1/2), 127-149, 1981.
- SCHWARTZ, C.E. & SMITH, J.M. - Flow distribution in packed beds, Ind. Eng. Chem., 45, 1209-1218, 1953.
- SILVEIRA, A.M. ; MASSARANI, G. & FREIRE,, J.T. - Transferência de calor no escoamento de um líquido em leito fixo, 17º Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, São Carlos, 1989.
- SKLIVANIOTIS, M. ; CASTRO, J.A.A. & MCGREAVY, C. - Characteristic features of parametric sensitivity in a fixed bed heat exchanger, Chem. Eng. Sci., 43(7), 1517-1522, 1988.
- SMITH, T.G. & CARBERRY, J.J. - Optimization of a non-isothermal, non-adiabatic fixed-bed catalytic reactor model, Advances in Chemical Series, 133, 362-375, 1974.
- SOOMRO, M.A. - Heat transfer in packed bed reactors, Ph.D. Thesis, University of Salford, 1981.
- STANEK, V. & VYCHODIL, P. - On the length effect of the heat dispersion parameters, Chem. Eng. Commun., 27, 69-78, 1984.
- STANKIEWICZ, A. - Advances in modelling and design of multitubular fixed-bed reactors. I. Description of interaction between reactants and coolant, Chem. Eng. Technol., 12, 113-130, 1989.

- STANKIEWICZ, A. - Advances in modelling and design of multitubular fixed-bed reactors. II. A mathematical model of the cocurrent multitubular reactor system, Chem. Eng. Technol., 12, 170-175, 1989.
- SOARES, J.B.P. & MORI, M. - Análise do reator de leito fixo na cinética de oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado, 2º Congresso Latinoamericano de Transferência de Calor e Matéria, São Paulo, Anais, vol. 3, p. 1458-1469, 1986.
- STOUKIDES, M. & VAYENAS, C.G. - Solid-electrolyte-aided study of the ethylene oxidation on polycrystalline silver, Journal of Catalysis, 69(1), 18-31, 1981.
- STOUKIDES, M. & VAYENAS, C.G. - Solid-electrolyte-aided study of ethylene oxide oxidation on silver, Journal of Catalysis, 64, 18-28, 1980.
- TEMKIN, M.I. - The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions, Advances in Catalysis, 28, 173-291, 1979.
- THOMÉO, J.C. - Análise experimental dos efeitos de entrada térmicos sobre os coeficientes de transferência de calor em leito fixo, Dissertação de Mestrado, UFSCar, 1990.

THOMÉO, J.C. & FREIRE, J.T. - Transferência de calor em reator tubular em leito fixo, baixa razão L/D e escoamento monofásico, 16º Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, Petrópolis, Anais, vol. 1, p. 122-135, 1988.

THOMÉO, J.C. & FREIRE, J.T. - Efeitos de entrada térmicos sobre os coeficientes de transferência de calor em leito fixo, 17º Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, São Carlos, 1989.

TSOTSAS, E. & SCHLUNDER, E.U. - Some remarks on channelling and on radial dispersion in packed beds, Chem. Eng. Sci., 43(5), 1200-1203, 1988.

TWIGG, G.H. - The catalytic oxidation of ethylene, Trans. Faraday Soc., 42, 284-291, 1946.

VALLE, M.L.L. - O efeito da concentração dos reagentes sobre a taxa de processo na oxidação do etileno - conversão, seletividade e efetividade do catalisador, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 1978.

VALLE, M.L.M. & SCHMALL, M. - Influência da concentração dos reagentes sobre a taxa de oxidação de etileno, 6º Simpósio Iberoamericano de Catálise, Anais, vol. 3, 975-993, 1978.

VILLADSEN, J. & MICHELSEN, M.L. - Solution of differential equation models by polynomial approximation, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1978.

- VORTMEYER, D. & SCHUSTER, J. - Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method, Chem. Eng. Sci., 38, 1691-1699, 1983.
- VORTMEYER, D. & WINTER, R.P. - On the validity limits of packed bed reactor continuum models with respect to tube to particle diameter ratio, Chem. Eng. Sci., 39(9), 1430-1432, 1984.
- YAGI, S. & KUNII, D. - Studies on effective thermal conductivities in packed beds, A.I.Ch.E. Journal, 3(3), 373-381, 1957.
- YAMAMOTO, C.I. ; NASCIMENTO, C.A.O. & GIUDICI, R. - Simulação de reator de leito fixo com reações de oxidação: aplicação ao processo de oxidação de etileno, 1º Seminário sobre Aplicações e Desenvolvimentos em Simuladores de Processo, Petrobrás, Rio de Janeiro, Anais, vol. 2, 1990.
- YOUNG, L.C. & FINLAYSON, B.A. - Axial dispersion in nonisothermal packed bed chemical reactors, Ind. Eng. Chem. Fundam., 12(4), 412-422, 1973.
- WAN, S.W. - Oxidation of ethylene to ethylene oxide, Ind. Eng. Chem., 45(1), 234-238, 1953.
- WELTY, J.R.; WILSON, R.E. & WICKS, C.E. - Fundamentals of momentum, heat and mass transfer, 2ª ed., Wiley, 1976.
- WESTERTERP, K.R. & PTASINSKI, K.J. - Safe design of cooled tubular reactors for exothermic, multiple reactions; parallel reactions - II ; The design and operation of an ethylene oxide reactor, Chem. Eng. Sci., 39, 245-252, 1984.

- WHITAKER, S. - Advances in theory of fluid motion in porous media, Ind. Eng. Chem., 61(12), 14-28, 1969.
- WYNGAARDEN, R.J. & WESTERTEP, K.R. - Do the effective heat transfer conductivity and the heat transfer coefficient at the wall inside a packed bed depend on a chemical reaction? Weakness and applicability of current models, Chem. Eng. Sci., 44(8), 1653-1663, 1989.
- ZIÓLKOWSKI, D. & LEGAWIEC, B. - Remarks upon thermokinetic parameters of the one- and two-dimensional mathematical models of heat transfer in a tubular flow apparatus with a packed bed, Chem. Eng. Process., 21, 65-76, 1987.
- ZIÓLKOWSKA, I. & ZIÓLKOWSKI, D. - Fluid flow inside packed beds, Chem. Eng. Process., 23, 137-164, 1988.
- ZOMERDIJK, J.C. & HALL, M.W. - Technology for the manufacture of ethylene oxide, Catal. Rev. Sci. Eng., 23(1/2), 163-185, 1981.
- ZOTIN, F.M.Z. - O efeito de parede em colunas de recheio, Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 1985.
- ZOTIN, F.M.Z. & FREIRE, J.T. - Efeito de parede em colunas de recheio, IN Tópicos Especiais de Sistemas Particulados, J.T.Freire e J.C.Gubulin (ed.), vol.2, p.289-392, 1986.