Vinicius Theodoro de Souza

**Desenvolvimento de um Simulador de Reatores Agitados para
Etoxilações de Álcoois Carboxílicos**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia.

São Paulo
2007

Vinicius Theodoro de Souza

**Desenvolvimento de um Simulador de Reatores Agitados para
Etoxilações de Álcoois Carboxílicos**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Mecânica

Orientador:
Prof. Doutor Agenor de Toledo Fleury

São Paulo
2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 05 de janeiro de 2008.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Souza, Vinícius Theodoro de
Desenvolvimento de um simulador de reatores agitados para
etoxilações de álcoois carboxílicos / V.T. de Souza. -- ed.rev. --
São Paulo, 2008.
140 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Reatores químicos (Modelagem matemática; Simulação
numérica) 2. Reações químicas 3. Agitações de líquidos I. Uni-
versidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Mecânica II. t.

Dedico esse trabalho à pessoa que sempre me mostrou o amor pela beleza dos seus atos, que enche meu peito de vida mesmo nos momentos mais ásperos, e que é mais do que nunca parte de mim.

À minha noiva, futura esposa,

À mulher que amo e que me faz amar a vida cada vez mais,

À Patrícia.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Agenor de Toledo Fleury, pela orientação nesse trabalho, pelos conselhos sempre bem colocados, pelas inestimáveis conversas que sempre me fizeram ver a beleza da engenharia e pela confiança depositada em meu potencial.

À Clariant, que me apoio em toda essa jornada que foi meu mestrado, que me deu a chance de conhecer um de seus processos chave e que deposita grande confiança em mim.

Aos meus amigos e irmãos, com quem muitas vezes deixei de estar, mas que sempre me apoiaram e entenderam minha ausência nos últimos anos.

Aos meus pais, Ari e Maria Tereza, que sempre me ensinaram e cultivaram os verdadeiros valores que constroem o caráter de um homem.

À Suely, que sempre me apoiou e acolheu como um filho, e que me deu o maior presente que tenho.

À minha noiva Patrícia, por todo seu apoio, amor e compreensão durante a realização desse trabalho.

RESUMO

A reação de óxido de etileno com substratos orgânicos é um dos principais processos empregados na obtenção de tensoativos. Apesar da grande importância comercial dessas reações, ainda existe muito a se explorar sobre o assunto. As publicações encontradas em geral tratam somente do estudo da cinética dessa reação, e existem poucos trabalhos sobre a aplicação dessas leis cinéticas e de solubilidade em reatores comerciais, de forma a estudar o mecanismo da reação integrado aos diferentes equipamentos usados nas plantas químicas.

O principal objetivo desse trabalho consiste no desenvolvimento de um modelo matemático que integra os mecanismos cinéticos, de solubilidade e de transferência de calor para reatores comerciais de etoxilação mecanicamente agitados.

Devido ao grau de complexidade e das análises laboratoriais necessárias, optou-se por utilizar modelo cinético disponível para reações de etoxilação. A reação de etoxilação, modelada como uma reação de 2ª ordem, depende da concentração de óxido de etileno e catalisador no meio reacional.

A solubilidade do óxido de etileno no substrato reacional foi estudada considerando-se a mistura entre óxido e substrato uma mistura não-ideal, e os coeficientes de atividade desses reagentes na mistura foram obtidos conforme o método de Wilson. A transferência de massa na interface entre gás e líquido foi modelada a partir da teoria de dois filmes de Whitman, na qual é considerada a existência de uma faixa fixa na fase gasosa e na fase líquida através da interface.

O reator estudado é um reator mecanicamente agitado, com agitador de turbinas axiais inclinadas 45°. O controle de temperatura do reator é continuamente ativado através da abertura das válvulas de resfriamento da serpentina. A vazão de água de resfriamento é calculada através da análise iterativa da perda de carga na serpentina, considerando-se a possibilidade de escoamento líquido e bifásico. Com as equações obtidas foi elaborado um simulador dinâmico no software Matlab, e os gráficos obtidos comparados com as variáveis medidas no reator industrial.

Palavras-chave: Modelagem matemática, Simulação numérica, Reações químicas.

ABSTRACT

The chemical reaction between Ethylene Oxide and organic substrates is one of the most important processes for the tensioactive production. Besides the commercial significance of these reactions, there is too much to study about this subject. The papers published in general deal only with the reaction kinetics, and there is only a few papers about applying these kinetic and solubility laws in commercial reactors, in such a way to study the reaction mechanism integrated with the process equipments used in chemical plants.

The objective of this project is the development of mathematical models for mechanically stirred industrial reactors concerning the kinetic, solubility and heat transfer laws for ethoxylation reactions. Due to the complexity of the laboratorial analysis required to obtain the kinetic parameters, an available kinetic model for ethoxylation reactions was chosen. The ethoxylation reaction is modeled as a 2^a order reaction, and depends on the Ethylene Oxide and catalyst concentration in the bulk reaction.

The ethylene oxide solubility in the bulk reaction was analyzed according to the non-ideality of the mixture between ethylene oxide and reaction bulk, and the activity coefficients of these reagents were obtained using Wilson methodology. The mass transfer in the gas-liquid interface was modeled according to the two film theory of Whitman, in which a stagnant layer in both phases along the interface is supposed to exist.

The mechanically stirred reactor analyzed has some 45° pitched axial turbines along the motion axe. The temperature control acts on the cooling water valves of the submersed coil installed inside the reactor. The cooling water flow is calculated using iterative analysis of the head losses in the coil as a function of the water mass flow, in which is considered the possibility of single and two phase evaporative flow.

Using the obtained equations a dynamic simulator in the Matlab software was developed, and the results were compared with measured variables in an industrial reactor.

Key-words: Mathematical Modeling, Numerical Simulation, Chemical Reactions.

Sumário

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO.....	10
1.1) Motivação.....	10
1.2) Objetivo do trabalho.....	11
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1) Introdução: principais características da reação.....	12
2.2) O Óxido de etileno.....	14
2.2.1) A molécula.....	14
2.2.2) Segurança intrínseca.....	15
2.2.3) Combustão.....	15
2.2.4) Decomposição e reação de desproporcionalização.....	16
2.3) Reações de etoxilação e mecanismos cinéticos.....	17
2.3.1) Breve histórico.....	17
2.3.2) Mecanismos reacionais.....	18
2.4) Transferência de Massa.....	23
2.4.1) Transferência de massa em filme estagnante.....	23
2.4.2) Transferência da fase gasosa à interface gás-líquido.....	24
2.4.3) Transferência da interface gás-líquido ao meio reacional.....	26
2.5) Transferência de Calor.....	30
2.5.1) Agitação e transferência de calor em reatores.....	30
2.5.2) Transferência de calor e perda de carga na serpentina.....	32
2.5.2.1) Escoamento monofásico da água.....	32
2.5.2.2) Escoamento bifásico da água.....	34
3) MODELAGEM MATEMÁTICA.....	38
3.1) Descrição Geral.....	39
3.2) Cinética Reacional.....	43
3.2.1) Determinação das concentrações ao longo do processo.....	45
3.3) Transferência do óxido ao meio reacional.....	49
3.3.1) Solubilidade do óxido de etileno	50
3.3.2) Concentração do óxido de etileno no meio reacional.....	53
3.3.2.1) Cálculo da velocidade mínima para aeração superficial.....	54
3.3.2.2) Velocidade mínima para dissipação das bolhas.....	55
3.3.2.3) Cálculo da retenção de gás na fase líquida.....	55
3.3.2.4) Área interfacial e coeficiente de transferência na fase líquida.....	56
3.4) Balanço Molar de Óxido de Etileno.....	57
3.4.1) Balanço de massa do óxido de etileno na fase líquida.....	58
3.4.2) Balanço de massa do óxido de etileno na fase gasosa.....	59
3.4.3) Aumento da pressão no reator.....	60
3.4.4) Balanço molar na fase gasosa.....	61
3.4.5) Variação de nível no reator.....	61
3.5) Balanço Energético no reator.....	61
3.6) Transferência de calor para a serpentina.....	65
3.6.1) Coeficiente de transferência de calor entre a serpentina e o reator.....	66
3.6.2) Cálculo do coeficiente de película interna na serpentina.....	68
3.6.3) Determinação do ponto de saturação da água.....	70
3.6.4) Determinação da troca térmica no caso de aquecimento puro da água.....	72
3.6.5) Aquecimento e vaporização da água na serpentina.....	74
3.6.6) Determinação do calor retirado pela serpentina.....	80
3.7) Determinação da vazão e perda de carga na serpentina	80

3.7.1)	Perda de carga nas válvulas controladoras de entrada de água.....	81
3.7.2)	Perda de carga durante o escoamento da água líquida.....	82
3.7.3)	Perda de carga no trecho com escoamento bifásico.....	84
3.7.4)	Perda de carga no escoamento de vapor puro.....	87
3.7.4.1)	Metodologia de cálculo.....	89
3.7.5)	Análise de perda de carga.....	91
3.8)	Controle de temperatura.....	92
3.9)	Síntese das variáveis de estado do modelo.....	94
4)	DESENVOLVIMENTO DO SOFTWARE.....	97
4.1)	Arquitetura geral.....	98
4.2)	Programa central.....	99
4.3)	Estrutura de execução.....	100
5)	RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES NUMÉRICAS.....	104
5.1)	Análise comparativa com os gráficos na planta.....	104
5.2)	Etoxilação de polipropileno glicol.....	116
5.3)	Etoxilação de álcool carboxílico.....	127
6)	CONCLUSÕES.....	136
7)	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138

1) Introdução

A análise matemática de processos comerciais usuais traz um conhecimento aprimorado de processos que muitas vezes são observados somente sob a ótica da experiência cotidiana. Dessa forma, o estudo dos mecanismos cinético-reacionais, de transferência de calor e de massa envolvidos em um processo químico pode evidenciar oportunidades de melhoria até então não observadas.

As reações de etoxilação, selecionadas como base para esse projeto, são a rota principal para obtenção de muitos tensoativos usados no nosso dia-a-dia, e portanto são muito importantes na sociedade. Como será detalhado adiante, reações de etoxilação são caracterizadas pela adição contínua de moléculas de óxido de etileno a um reagente, em geral lipofílico, de forma que a massa molar desse reagente aumente ao longo do tempo.

Diversos estudos foram feitos nas últimas décadas sobre os mecanismos cinéticos das reações de etoxilação, no entanto, a aplicação desses conceitos na modelagem e simulação de um processo fabril exige a análise integrada entre os mecanismos cinético-reacionais e os efeitos térmicos presentes em um reator químico.

1.1) Motivação

Os pesquisadores Santacesaria e Di Serio, da Universidade Frederico de Napoli, dedicaram-se ao estudo dos mecanismos das reações de etoxilação, ao estudo da aplicação de diferentes catalisadores e à análise das diferenças no comportamento reacional em função de características como a acidez dos reagentes originais.

No entanto existem poucos trabalhos que aplicam esses conceitos cinéticos à modelagem integrada de reações de etoxilação industriais, ou seja, à obtenção de modelo matemático que integra os mecanismos cinético-reacionais aos fenômenos de transferência de calor e de massa, de modo a obter uma análise completa da reação e da máquina na qual ela ocorre, o reator químico.

Também existe falta de simuladores que apresentem a dinâmica completa desses reatores industriais, mostrando a atuação dos controladores em função de desvios das variáveis controladas. Além disso, simuladores comerciais possuem custo de aquisição elevado, o que dificulta o acesso.

1.2) Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é construir um modelo completo de reações de etoxilação em reatores agitados mecanicamente. Esse modelo contemplará a cinética de reação de álcoois carboxílicos com óxido de etileno, o estudo da solubilidade do óxido gasoso na fase líquida em função da temperatura e da quantidade de óxido distribuído na massa reacional, o estudo da homogeneidade de óxido dissolvido na fase líquida em função de características do reator e de seu agitador, além da análise de transferência de calor ao longo do processo, ou seja, será verificado o resfriamento solicitado pelo controlador de temperatura e a resposta da planta em termos de vazão de água.

Com isso será construído um modelo completo, multi-variável, adaptável a qualquer reator de etoxilação mecanicamente agitado. A partir desse modelo será elaborado um programa para realizar simulações do processo. Dessa forma, obter-se-á um simulador elaborado a partir de um modelo integrado de reatores de etoxilação mecanicamente agitados, que será usado para entender melhor o processo, simular mudanças imaginadas para a planta ou elaborar técnicas de controle multivariáveis avançadas, como Controle Ótimo ou Controle Preditivo.

2 Revisão Bibliográfica e Estado da Arte

Este capítulo apresenta alguns trabalhos relacionados aos tópicos de maior interesse nesse projeto. Será apresentado um panorama do estado da arte de modelagem de reações entre óxido de etileno e substratos lipofílicos, como álcoois carboxílicos e ácidos carboxílicos. Os conceitos desenvolvidos nesses trabalhos aliados aos conceitos de transferência de massa entre sistemas gás-líquido e transferência de calor serão apresentados.

Neste capítulo serão apresentadas características gerais sobre reações de etoxilação, explicações sobre o óxido de etileno, trabalhos relacionados ao estudo cinético das reações de Etoxilação, trabalhos relacionados à obtenção da solubilidade de óxido de etileno em substratos lipofílicos, mecanismos e modelos de transferência de massa em sistemas gás-líquido e por fim, estudos sobre mecanismos de transferência de calor e perda de carga em escoamentos monofásicos e bifásicos em tubos circulares.

2.1) Introdução: Principais Características da Reação

Tensoativos não-iônicos são obtidos em escala industrial através da reação entre óxido de etileno com compostos hidrofóbicos com hidrogênio ativo, como álcoois e ácidos carboxílicos. Essas reações geralmente são processadas em meio catalisado por bases (SCHICK, 1967), sendo KOH e NaOH as principais bases usadas.

Nessas reações, moléculas de óxido de etileno são adicionadas continuamente ao reagente original, de forma que o peso molecular do produto aumenta ao longo da reação. A definição do número ideal de moléculas de Óxido de Etileno (EO, do inglês “Ethylene Oxide”) adicionadas é baseada na aplicação desejada ao produto final.

É importante citar outro óxido usado na produção de tensoativos não-iônicos: o óxido de propileno. Em muitos casos esses dois óxidos são adicionados de forma intercalada ao substrato original, para que se obtenham propriedades específicas do tensoativo resultante. A adição de óxido de etileno a uma molécula, com posterior adição de óxido de propileno, faz com que o produto resultante forme menos espuma. Em contrapartida, a adição de óxido de etileno a um substrato previamente propoxilado aumenta o caráter hidrofílico do produto resultante (KROSSING ,1994; SANTACESARIA, 2005).

Reações de Etoxilação são usualmente processadas em reatores semi-batelada, ou seja, reatores em que um dos reagentes, no caso o óxido de etileno, é adicionado continuamente ao longo da reação.

Essas reações possuem número de Hatta relativamente baixo ($Ha=1$), e portanto são consideradas moderadamente lentas (SANTACESARIA, 1995, 2005). O número de Hatta pode ser definido pela relação entre o tempo de reação e o tempo de difusão, conforme apresenta Kongto (2005):

$$H_a^2 = \frac{t_{Difusão}}{t_{Reação}} = \frac{\delta_m^2 / D}{C / R}$$

Onde:

δ_m : espessura filme transferência de massa

D : difusividade do gás no meio líquido

C : concentração do reagente gasoso no meio reacional

R : Lei de reação

Apesar de possuir velocidade relativamente baixa, uma de suas características marcantes é o alto calor liberado na reação, de aproximadamente 92 kJ/mol de EO adicionado. Portanto, a capacidade de troca térmica é um dos fatores determinantes do tempo de carga (SANTACESARIA, 2005).

2.2) O Óxido de Etileno (EO)

O óxido de etileno foi primeiramente preparado pelo químico francês Charles-Adolf Wurtz, em 1859, através do tratamento de 2-cloroetanol com uma base, mas passou a ter importância industrial durante a 2ª Guerra Mundial, quando foi usado como precursor do fluido refrigerante etileno glicol e da arma química gás mostarda. Em 1931, Theodore Leford descobriu uma maneira de preparar Óxido de Etileno através da oxidação direta de etileno, usando prata como catalisador a cerca de 260°C (WIKIPEDIA, 2007).

A capacidade anual de produção de óxido de etileno excede 11 milhões de toneladas, e o produto mais importante originado a partir desse óxido é o Etileno Glicol, usado na manufatura de Poliéster e anti-congelantes (EO USER'S GUIDE, 1999).

2.2.1) A Molécula

O óxido de etileno, o mais simples éter cíclico, é composto por dois átomos de carbono tencionados ligados a um átomo de oxigênio. Uma representação de sua molécula é apresentada abaixo:

Fig.2.1 - Molécula de EO (fonte:EO USER'S GUIDE)

Como as ligações carbono-carbono são curtas e muito tencionadas, a molécula é muito reativa, e sua estrutura pode ser facilmente aberta. Por isso o óxido de etileno é um dos químicos intermediários mais usados e versáteis (EO USER'S GUIDE, 1999).

2.2.2) Segurança Intrínseca

Devido à sua alta reatividade e elevadas energias associadas à abertura de sua molécula, processos envolvendo óxido de etileno possuem diversas limitações operacionais e construtivas. A tabela abaixo lista algumas reações conhecidas associadas ao óxido de etileno e as respectivas energias liberadas.

	kJ/kg	BTU/lb
Combustion	-27,649	-11,889
Decomposition	-3,051	-1,312
Isomerization	-2,621	-1,127
Polymerization	-2,093	-900
Hydrolysis	-2,081	-895 (a)
Hydrolysis	-1,996	-858 (b)
(a) Calculated from heat of formation values in CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data, CRC Press 1994.		
(b) Reference [9]		

Tabela 2.1: Calores associados às reações com óxido de Etileno.
Fonte: EO User's guide

2.2.3) Combustão

Óxido de Etileno é um químico inflamável e explosivo, que possui baixíssimo limite inferior de explosividade. Como pode ser visto no diagrama de explosividade de misturas entre Ar-Nitrogênio e Óxido de Etileno na figura 2.2, uma fração volumétrica de 2,6% de EO dissolvido em ar é suficiente para tornar essa mistura explosiva. No mesmo diagrama é possível verificar

que uma mistura exclusiva entre nitrogênio e óxido de etileno, caso a concentração de óxido de etileno for maior que 80% em volume, será explosiva.

Fig.2.2 – Diagrama de explosividade da mistura Ar-N₂-EO (fonte:EO User's Guide).

Por esse motivo, reatores que trabalham com óxido de etileno precisam ter a atmosfera gasosa extremamente controlada. O método comercial mais utilizado para evitar a formação de atmosfera explosiva em reatores de etoxilação é a inertização da fase gasosa através da inserção de nitrogênio no reator, com posterior controle da vazão máxima permitida para dosagem de EO em função da concentração máxima permitida de EO na fase gasosa.

No presente trabalho a mitigação da explosividade é feita através da inertização do reator com nitrogênio, garantindo-se que ao longo do processo a concentração de óxido de etileno na fase gasosa não excede 80% em volume. Essa condição gera uma limitação de pressão parcial máxima de óxido de etileno no reator, caracterizada por uma curva limítrofe.

2.2.4) Decomposição e Reação de Desproporcionalização

Duas outras reações perigosas associadas ao óxido de etileno são as reações de decomposição e desproporcionalização. Óxido de Etileno pode se decompor de forma explosiva

na presença de ar ou mesmo de outros gases inertes. À pressão atmosférica, a temperatura de decomposição do óxido de etileno puro é de 560°C.

Vapores de Óxido de Etileno em contato com grandes áreas de óxidos de metais, como óxido de ferro, podem originar reações exotérmicas localizadas, chamadas de reações de desproporcionalização; que podem atingir temperaturas localizadas superiores à temperatura de decomposição do óxido de etileno. Reações de desproporcionalização podem ser iniciadas a temperaturas bem inferiores à temperatura de decomposição do EO (EO USER'S GUIDE, 1999).

2.3) Reações de Etoxilação e Mecanismos Cinéticos

2.3.1) Breve Histórico:

Surfactantes não-iônicos são obtidos em escala industrial através da adição contínua de moléculas de óxido de etileno a substratos hidrofóbicos capazes de liberar um próton H⁺ em solução, e que portanto são chamados de substratos com hidrogênio ativo. São exemplos de compostos hidrofóbicos os ácidos carboxílicos, álcoois carboxílicos e alquilfenóis (SCHICK, 1967, 1987), como a figura abaixo de uma molécula de Nonilfenol.

Figura 2.3) Molécula de Nonilfenol 1 (fonte: SANTACESARIA; DI SERIO; LISI, 1990)

Apesar da importância comercial dessas reações, poucas pesquisas sobre os aspectos cinéticos dessa reação foram desenvolvidas até o trabalho sobre Etoxilação do Nonilfenol apresentado por Santacesaria (SANTACESARIA; DI SERIO; LISI, 1990). Os trabalhos encontrados em geral tratavam da etoxilação usando catalisadores alcalinos e também foram

encontradas referências a patentes sobre distribuição seletiva de moléculas de óxido de etileno no substrato lipofílico em função do catalisador usado.

Bobleter (1956) e Lowe e Wiebull (1954) em seus trabalhos apresentaram a reação entre óxido de etileno e fenol como uma reação de terceira ordem, resultado controverso a trabalhos anteriores de Wistein e Hederson (1950), Ingold (1953) e Eliel (1956), na qual estuda-se essa reação através do mecanismo SN2 de abertura do anel de EO catalisada por base. As análises cinéticas feitas para etoxilação de fenóis nesses trabalhos foram baseadas na medição do consumo de óxido de etileno ao longo da carga e em métodos analíticos para determinar a distribuição de óxido nas moléculas do reagente original.

Em seu trabalho sobre etoxilação de Nonilfenol, Santacesaria (1990) usou um cromatógrafo líquido de alta performance para determinar a concentração de todos os oligômeros formados na reação entre Nonilfenol e óxido de etileno, ou seja, para determinar o número médio e a distribuição das moléculas de EO nas moléculas de Nonilfenol. Com esse estudo, comprovou-se que o modelo cinético de terceira ordem proposto anteriormente não explicava adequadamente a reação, e que o mecanismo de reação de 2ª ordem com catalisador básico representava bem a reação.

2.3.2) Mecanismos Reacionais

A partir dos trabalhos desenvolvidos por Santacesaria e Di Serio pode-se detalhar os mecanismos envolvidos nas reações de etoxilação com substâncias lipofílicas como álcoois e ácidos carboxílicos (DI SERIO M. et al, 1994; SANTACESARIA E. et al 1992a; DI SERIO M. et al 1996).

2.3.2.1) Adição de Catalisador:

A adição de catalisador ao substrato original é instantânea e pode ser representada por:

Onde:

B^{-} :representa hidroxila (OH^{-})da base usada como catalisador, em geral NaOH ou KOH.

RXH :representa o substrato com hidrogênio ativo, como álcoois (ROH) e ácidos carboxílicos (RCOOH).

Nesse processo ocorre a liberação de água, representada na equação acima pelo termo BH , que deixa a massa reacional na forma de vapor.

2.3.2.2) Reação de Iniciação

A reação de iniciação é a reação do íon $RX^{-}M^{+}$ indicado acima com a primeira molécula de óxido de etileno. Para exemplificar, o íon $RX^{-}M^{+}$ na reação de álcoois catalisada por KOH é $RO^{-}K^{+}$. No caso da reação de ácidos carboxílicos catalisada por NaOH esse íon é o $RCOO^{-}Na^{+}$, onde R representa a cadeia carbônica do reagente original.

Na reação de iniciação, a abertura do anel do óxido ocorre como consequência do ataque nucleofílico em um dos dois carbonos do óxido de etileno, conforme figura 2.4.(ANNUAL SURFACTANTS REVIEW, 1999).

Figura 2.4) Substituição nucleofílica na molécula de óxido de etileno (fonte: Annual Surfactants Review, 1999)

A reação de iniciação em álcoois carboxílicos pode ser representada por:

Sendo essa uma reação de segunda ordem dependente das concentrações de óxido de etileno na fase líquida $[EO]$ e de ácido carboxílico $[RO^-M^+]$, a taxa de reação é dada por:

$$r_{iniciação} = k_i * [EO] * [RO^-M^+]$$

Conforme Santacesaria et al(1992), o ânion oxietilênico formado $[RX(EO)^-]$ pode se envolver em duas reações distintas: propagação da reação, na qual reagirá com outra molécula de óxido de etileno, ou próton-transferência, na qual as moléculas de etoxilados presentes no substrato apresentarão a troca de íons M^+ e H^+ , provenientes do catalisador e do reagente hidrofóbico original, respectivamente.

2.3.2.3) Reações de Propagação

Nessas reações ocorre a adição sequencial de moléculas de EO no ânion oxietilênico formado na reação de iniciação, que pode ser expressa de forma generalizada por:

Essa reação pode ser estendida para reações continuadas de propagação da seguinte forma (DI SERIO M. et al 1994; ANNUAL SURFACTANTES REVIEW, 1999):

E a taxa de reação do mecanismo de propagação pode ser generalizada por:

$$r_{propagação} = k_p * [RX(CH_2CH_2O)_n^-] * [EO]$$

Devido à similaridade das moléculas formadas nas reações de propagação, espera-se constantes de reação k_p bem próximas para sucessivas reações de propagação. Conforme Santacesaria et al (1990, 1992, 1994, 1996) para alguns substratos existe semelhança entre as constantes de iniciação e de propagação, e para outros essa semelhança não ocorre. Para álcoois etoxilados esperam-se valores próximos entre a constante da reação de iniciação k_i e a constante de reação de propagação k_p . No entanto, existe diferença entre essas constantes para

etoxilações de fenóis e acentuada diferença para etoxilações de ácidos carboxílicos. No caso de fenóis, a propagação é levemente mais rápida que a etapa de iniciação. No caso de ácidos carboxílicos, a taxa de reação é bastante acelerada após a adição do primeiro mol de EO às moléculas de ácido carboxílico, como pode ser visto na figura 2.5 (SANTACESARIA, E.; IENGO, P.; DI SERIO, M., 1999). Na etoxilação de álcoois esse comportamento não é verificado, e para o Nonilfenol a inflexão é bem menos relevante que para os ácidos carboxílicos.

Esse comportamento diferenciado está associado ao caráter ácido do substrato reagente, e está diretamente relacionado ao mecanismo de próton-transferência.

Figura 2.5) Andamento da reação para Ácido Dodecanóico, Dodecanol e Nonilfenol..

2.3.2.4) Mecanismo de Próton-Transferência

Durante toda a adição de óxido de etileno ocorre uma reação reversível, chamada próton-transferência. Nessa reação, os íons H^+ do substrato reacional original (álcool, ácido) e M^+ do catalisador trocam de posição, conforme apresentam Santacesaria e Di Serio (1992, 1994, 1996).

A transferência de próton em álcoois etoxilados pode ser expressa pela reação abaixo:

Em ácidos carboxílicos essa reação reversível é:

Esse mecanismo reversível é diretamente dependente da acidez do substrato reacional. Nas reações de etoxilação de ácidos carboxílicos a atuação do ácido original $RCOOH$ é pronunciada, e isso faz com que o equilíbrio acima seja deslocado para a esquerda (DI SERIO M.; SANTACESARIA E.; DI MARTINO S., 1994).

No entanto, como o íon $RCOO^- M^+$ é catalisador pouco ativo, percebe-se que não ocorre diferença de velocidade entre a reação de iniciação catalisada e a não catalisada, representadas abaixo:

E portanto a taxa de **reação de iniciação** de ácidos carboxílicos é a mesma para reações com ou sem catalisador, conforme pode ser visto na figura abaixo, na qual percebe-se que após a adição do primeiro mol de EO, a reação de etoxilação de Ácido Láurico catalisada sofre pronunciado aumento de velocidade:

Figura 2.6) Etoxilação de Ácido Láurico a 150°C e 4 bar-g na presença e ausência de catalisador. (fonte: Santacesaria, 1994)

Como o caráter ácido de **álcoois** não é pronunciado, esse fenômeno praticamente não é observado nas etoxilações de álcoois carboxílicos, de forma que a reação catalisada é mais rápida que a não catalisada e a taxa de reação de iniciação e propagação é praticamente a mesma (SANTACESARIA E. et al, 1992; DI SERIO M. et al, 1996).

2.4) Transferência de Massa

Serão agora apresentados os principais tópicos estudados sobre a transferência de massa do óxido de etileno da fase gasosa ao substrato reacional. Será também apresentado o modelo de transferência usado para estimar esse mecanismo: **o modelo dos dois filmes fixos**.

Posteriormente serão citados trabalhos relacionados à dissolução de óxido de etileno da fase gasosa na fase líquida, e na parte final, os estudos relacionados à transferência do óxido na fase líquida e homogeneização da concentração de EO no meio reacional.

2.4.1) Transferência de Massa em Filme Estagnante

Diversos modelos foram propostos para representar o fenômeno que ocorre quando um gás é colocado em contato com líquido (Froment; Bischoff, 1991). O modelo que tem sido mais usado é a **teoria de dois filmes**, proposto por Whitman (1923). Nessa teoria pressupõe-se a existência de um filme estagnante entre a fase líquida e gasosa, conforme figura abaixo:

Figura 2.7) Teoria de dois filmes para transferência de massa gás-líquido, proposto por Whitman.

Adaptado: FROMENT G. F.; BISCHOFF K. B., 1991.

Na fase gasosa a substância A sofre resistência à sua transferência até a interface, na qual a concentração de A é C_{Ai} . Na interface não se considera existência de resistência, conforme Froment (1991). Dessa forma, a transferência de massa na fase gasosa e na fase líquida pode ser separada em duas equações distintas:

$$\text{Transferência na fase gasosa: } N_{AG} = \left(\frac{D_{Ag}}{y_G} \right) \cdot (p_A - p_{Ai}) = k_G \cdot (p_A - p_{Ai})$$

$$\text{Transferência na fase líquida: } N_{AL} = \left(\frac{D_{AL}}{y_L} \right) \cdot (C_{Ai} - C_{Ab}) = k_L \cdot (C_{Ai} - C_{Ab})$$

Nos próximos tópicos serão apresentadas as teorias usadas para determinar as taxas de transferências de massa e as concentrações de óxido de etileno na interface gás-líquido, e efetivamente no meio reacional, onde se processa a reação.

2.4.2) Transferência da Fase Gasosa à Interface Gás-Líquido.

Para determinar a concentração de óxido de etileno na interface líquido-gás (C_{Ai}), Di Serio e Santacesaria (1996) realizaram alguns experimentos sobre a solubilidade do óxido em diferentes substratos orgânicos: nonilfenol e seus derivados etoxilados, dodecanol e seus derivados etoxilados e derivados etoxilados de ácido láurico. O procedimento elaborado foi adicionar amostras medidas desses três substratos em um equipamento fechado, adicionar quantidades aferidas de óxido de etileno em temperaturas pré-fixadas, e então tomar a pressão de equilíbrio da mistura (DI SERIO M. et al, 1995).

Com esses dados de pressão parcial do óxido de etileno, pressão de vapor dos substratos orgânicos e do óxido de etileno na temperatura do teste e considerando-se que a fase gasosa é mistura ideal, calculou-se a fração molar de EO na fase líquida supondo-se equilíbrio entre as fases de vapor e líquido, conforme apresentado em literatura (SMITH; VAN NESS, 1984).

Dessa forma, a fração molar de EO na fase líquida foi calculada por:

$$x_{EO} = \frac{P_{EO}}{\gamma_{EO} * P_{EO}^0}$$

Onde:

P_{EO} : é a pressão parcial de EO no equipamento

γ_{EO} : é o coeficiente de atividade do EO na fase líquida da mistura EO-substrato.

P_{EO}^0 : é a pressão parcial do EO na temperatura do teste.

Para se determinar os coeficientes de atividade do EO e dos substratos testados na fase líquida foram testados três métodos de estimativa de parâmetros distintos: método de Wilson, método UNIFAC e método NRTL (*Non Random Two Liquid Theory*).

Esses métodos apresentam equações para calcular os coeficientes de atividade na fase líquida em função das frações molares de EO e de substrato no meio reacional, que estão representadas abaixo:

$$\ln(\gamma_{EO}) = -l_n(x_{EO} + x_S \Lambda_1) + x_S \left[\left(\frac{\Lambda_1}{x_{EO} + x_S \Lambda_1} \right) - \left(\frac{\Lambda_2}{x_{EO} \Lambda_2 + x_S} \right) \right]$$

e

$$\ln(\gamma_S) = -l_n(x_{EO} \Lambda_2 + x_S) - x_{EO} \left[\left(\frac{\Lambda_1}{x_{EO} + x_S \Lambda_1} \right) - \left(\frac{\Lambda_2}{x_{EO} \Lambda_2 + x_S} \right) \right]$$

Onde os termos Λ_1 e Λ_2 são dependentes do número de moléculas de óxido adicionadas às moléculas do substrato original, conforme Di Serio et al(1995).

Para se obter os coeficientes de atividade e as frações molares de EO e substrato na fase líquida, solucionaram-se as equações acima em conjunto com a equação gerada a partir do equilíbrio de fase e que relaciona a pressão no equipamento com as pressões parciais, frações molares na fase líquida e coeficientes de atividade do EO e do substrato, conforme Smith (1984):

$$P = x_{EO} \cdot \gamma_{EO} \cdot P_{EO}^0 + x_S \cdot \gamma_S \cdot P_S$$

Os resultados obtidos pelos cálculos acima, usando as correlações de Wilson, forneceram boas estimativas da pressão teórica de equilíbrio em comparação com a pressão medida para diversos testes elaborados. A figura 2.8 apresenta no eixo das coordenadas as pressões medidas para a dosagem de EO em dodecanol e no eixo das abscissas os valores calculados para a pressão de equilíbrio utilizando-se o método de Wilson para obter os coeficientes de atividade, ambas em atmosferas.

Figura 2.8) Resultados de pressão de equilíbrio obtidos para misturas de EO com dodecanol utilizando-se o método de Wilson (fonte: DI SERIO et al, 1995)

No presente trabalho utilizou-se essa metodologia, com coeficientes de atividade na fase líquida obtidos pelo Método de Wilson, para calcular a concentração de EO na interface líquido-gás ($C_{EO,i}$).

2.4.3) Transferência da Interface Gás-Líquido ao Meio Reacional.

A outra representação utilizada para estudar o mecanismo de transferência do gás até o meio reacional é a transferência de massa na fase líquida. Estudos direcionados a explicar os mecanismos e parâmetros que mais influem na determinação da área interfacial a (m^2 / m^3) e do coeficiente de transferência de massa k_L ($m^3 / m^2 .s$), em geral são feitos em equipamentos de pequena escala e que se distanciam dos equipamentos industriais. Em seu artigo de revisão sobre vasos mecanicamente agitados, Joshi et al (1982) apresentam diversos trabalhos sobre o assunto e algumas conclusões encontradas.

Em geral, os métodos laboratoriais para análises desses importantes parâmetros envolvem análises visuais ou análises amparadas em reações químicas. A determinação da área interfacial tem sido feita por 2 formas:

- Análises visuais, como as técnicas de reflexão de luz (CALDERBANK; EVANS; RENNIE, 1965) ou de análise fotográfica no equipamento em que as bolhas de gás são formadas.
- Análises Químicas: técnicas que utilizam uma reação com propriedades químicas e físicas conhecidas para se determinar os valores de área interfacial (WESTERTERP; VAN DIERENDONCK; DE KRAA, 1963).

Para a determinação do coeficiente de transferência de massa k_L , os métodos mais difundidos são (JOSHI; PANDITA; SHARMA, 1982):

- Químico: usa-se uma reação química instantânea, e que portanto não possui limitações relacionadas à velocidade reacional, para medir a transferência do reagente gasoso. A reação de dióxido de carbono com hidróxido de sódio é um exemplo (WESTERTERP, VAN DIERENDONCK, DE KRAA, 1963).
- Físico: Absorção ou liberação de um gás em condições não estáveis.

Conforme Froment e Bischoff (1991) e Joshi (1981), a área interfacial é dada pela expressão:

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon}{d_b}$$

sendo d_b o diâmetro da bolha e ε a fração de gás retido no vaso (*fractional gás hold-up*), que depende diretamente da vazão de gás que entra no fundo do vaso.

É consenso entre os trabalhos pesquisados que existe uma velocidade mínima de agitação, chamada de velocidade crítica de agitação, abaixo da qual a rotação mecânica **não** causa efeito algum na área interfacial. Para ilustrar esse efeito é apresentada a figura 2.9 abaixo. Observa-se que, abaixo da rotação N_0 , a variação da velocidade de agitação não causa efeito algum na área interfacial de transferência de massa. Ou seja, para que a rotação do agitador aumente o valor da área interfacial é necessário que a velocidade de agitação seja maior que a rotação crítica (N_0).

Figura 2.9: Representação da velocidade crítica do impeller (N_0). Fonte: JOSHI et al (1982).

Westerterp, Van Dierendonck e Kraa (1963) apresentam em seu trabalho algumas velocidades críticas encontradas para reatores com relação de diâmetro do vaso por diâmetro do agitador entre 0,5 e 0,2. As velocidades críticas encontradas estavam entre 6 e 30 s^{-1} .

A velocidade crítica de agitação varia inversamente com a relação entre os diâmetros do agitador e do reator, assim espera-se que a velocidade crítica de agitação será menor em sistemas com agitador de grande diâmetro inserido em um reator mais estreito.

Outro fenômeno que pode incrementar a transferência de massa na fase líquida é a Aeração de Superfície. Nesse caso, acima de uma velocidade característica de rotação, bolhas são formadas na superfície do líquido devido à turbulência e arrastadas novamente para o meio reacional pelo fluxo descendente gerado pelo agitador.

Conforme apresenta Joshi (1981) em seu estudo comparativo, diversos trabalhos foram feitos para encontrar formas experimentais de determinar a área interfacial e o coeficiente k_L . Froment e Bischoff (1981) apresentam relações propostas por Calderbank (1967) e Van Dierendonck et al (1971). Desses estudos, os dados de Van Dierendonck et al (1971) apresentaram maior semelhança com reatores comerciais e se aproximaram dos dados de área interfacial e do coeficiente de transferência de massa esperado para o reator estudado. Por essa

razão foram utilizadas as relações propostas por Van Dierendonck et al (1971) no cálculo desses dois parâmetros.

2.5) Transferência de Calor

No presente trabalho a análise da transferência de calor no reator envolve três mecanismos distintos: transferência de calor entre a massa reacional e a serpentina, transferência de calor para água com aquecimento e eventualmente, vaporização de parte dessa água. Portanto, três áreas distintas de pesquisa estão envolvidas nesse processo: agitação em reatores e obtenção dos coeficientes de troca térmica externos, escoamento líquido monofásico e coeficientes de troca térmica em canais circulares, e escoamento bifásico e coeficientes de transferência de calor em canais circulares. Serão apresentados trabalhos pesquisados em cada uma dessas áreas.

2.5.1) Agitação e transferência de calor em reatores

Agitação é o movimento induzido de um líquido em um caminho específico, usualmente em um padrão circulatório dentro de um vaso. Esse conceito é diferente de mistura, que é a mistura aleatória de duas ou mais fases inicialmente separadas (MCCABE, 1976). Portanto o padrão de agitação em vasos deve ser escolhido embasado no tipo de escoamento desejado para cada processo. Dispersar um gás em fase líquida requer um padrão de escoamento que pode diferir consideravelmente da agitação necessária em um processo que requer alta taxa de troca térmica.

A escolha do perfil de agitação desejado definirá qual o tipo de agitador necessário.

Conforme McCabe (1976) os três principais tipos de agitadores são:

- Agitadores de Fluxo Radial: fornecem fluxo radial e tangencial, conforme mostrado na figura 2.10.a

- Agitadores de Pás Retas Inclinadas: fornecem principalmente fluxo axial, ou seja paralelo à direção do eixo do agitador, e fluxo radial (figura 2.10.b)
- *Propellers*: agitadores com diâmetro menor, que usualmente trabalham a alta rotação (acima de 400 r/min) e produzem fluxo axial, conforme figura 2.10.c.

Figura 2.10) a) Agitador Fluxo Radial

b) Agitador Pás Retas Inclinadas

c) *Propeller* (fonte: Joshi, 1982)

Dois importantes parâmetros envolvidos no dimensionamento da agitação em um vaso são:

o número de bombeamento, $N_Q = \frac{q}{n \cdot D_a^3}$, que relaciona a vazão gerada pelo agitador com sua

rotação e diâmetro; e o número de potência, $N_P = \frac{P \cdot g_c}{n^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho}$, que é usado no cálculo da

potência consumida pelo agitador a uma dada velocidade (MCCABE, 1976) que relaciona a potência consumida pelo agitador (P) com o produto entre rotação (n), diâmetro do agitador (D_a) e densidade do fluido (ρ).

Para a definição do coeficiente de transferência de calor no reator é necessário conhecer o

número de Reynolds no reator, $N_{Re} = \frac{n \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu}$, que é função da rotação n e do diâmetro do agitador D_a .

Dream (1999) apresentou uma síntese das principais relações empíricas usadas para determinar os coeficientes de transferência de calor disponíveis na literatura. Alguns dos trabalhos apresentados são: a relação de Parker (1964, p165) para turbinas retas, a relação de

Hicks (1976) para agitadores de pás inclinadas e o trabalhos de Brooks (1959) para *propellers*. A relação escolhida e o detalhamento desse procedimento de cálculo serão apresentados na modelagem matemática.

Outro ponto a ser analisado é a influência da aspersão de gases no coeficiente de transferência de calor. Rao e Murthy (1973) relataram aumento da eficiência de troca térmica em função da aspersão de gases, independente da rotação do agitador. Já Steiff e Weinspach (1978) relataram aumento no coeficiente de transferência de calor, com posterior queda, em função da rotação do agitador, sugerindo assim que existe uma velocidade de rotação limítrofe acima da qual a aspersão dos gases **não** aumenta o coeficiente de troca térmica.

2.5.2) Transferência de Calor e Perda de Carga na serpentina

A transferência de calor dentro do reator também é função direta da vazão e do tipo de escoamento de água dentro da serpentina. Devido à alta taxa de calor liberada na reação, parte da água usada para o resfriamento pode evaporar, ocasionando a formação de dois regimes distintos de troca térmica e de perda de carga: o escoamento monofásico e bifásico da água dentro da serpentina.

2.5.2.1) Escoamento Monofásico da Água

Funções para o cálculo da perda de carga e da transferência de calor em escoamentos monofásicos dentro de tubos circulares são conhecidas na literatura e de uso cotidiano.

O cálculo do coeficiente de transferência de calor interno envolve a determinação de dois importantes parâmetros adimensionais, o número de Reynolds na serpentina e o número de

Prandt da água. Com esses valores é possível calcular o número de Nusselt do escoamento e o coeficiente de película interno (INCROPERA; DEWITT, 1996).

A relação de Dittus-Boelter (DITTUS; BOELTER, 1930) é muito difundida e foi escolhida para a determinação do coeficiente de película interno nesse trabalho:

$$\left(\frac{h}{k_{\text{água}}} \cdot D_{\text{serpentina}} \right) = 0.023 * R_e^{4/5} * \text{Pr}^{0.4}$$

onde:

- h : coeficiente de película interno na serpentina.
- $k_{\text{água}}$: condutividade térmica da água.
- $D_{\text{serpentina}}$: diâmetro interno da serpentina.
- R_e : número de Reynolds do escoamento da água na serpentina, será definido no capítulo de modelagem.
- Pr : número de Prandt da água

No entanto, a definição da vazão na serpentina é função da perda de carga durante o escoamento. Dessa forma o cálculo da perda de carga durante o escoamento é necessário para se obter a vazão de água na serpentina, o número de Reynolds do escoamento e por consequência o coeficiente de transferência de calor interno. Nas condições simuladas a vazão mínima necessária para manter a temperatura no reator acarretou escoamento turbulento dentro serpentina. Por esse motivo optou-se por estimar o fator de atrito na serpentina através da expressão de Colebrook para escoamentos turbulentos.

A perda de carga foi calculada em função da velocidade da água no tubo, do comprimento percorrido pela água e do fator de atrito do escoamento, obtido através do Diagrama de Moody. Uma relação empírica proposta por Colebrook (1938) foi utilizada para se determinar o fator de

atrito no escoamento turbulento, e a partir desse valor pode-se obter a perda de carga no trecho de escoamento monofásico:

$$\Delta P = \rho_{\text{água}} \cdot f_{\text{atrito}} \cdot \left(\frac{L_{\text{escoamento}}}{D_{\text{serpentina}}} \right) \cdot \frac{V^2}{2}$$

Onde as variáveis apresentadas são:

- $\rho_{\text{água}}$: densidade da água
- f_{atrito} : fator de atrito
- $L_{\text{escoamento}}$: comprimento percorrido pela água no escoamento monofásico.
- V : velocidade da água na serpentina

Os estudos apresentados são bastante difundidos fora dos meios acadêmicos e foram utilizados com resultados coerentes para o cálculo da perda de carga e do coeficiente de película no trecho de escoamento líquido dentro da serpentina.

2.5.2.2) Escoamento Bifásico da Água

Devido a taxas de vazão relativamente baixas de água e à alta taxa de calor liberado, parte da água evapora durante o início do resfriamento. Nesse caso o regime de escoamento muda e deve-se levar em consideração a evaporação de água na determinação da perda de carga.

Collier e Thome (1996) apresentam diversos estudos realizados sobre escoamento bifásicos de diversos fluidos, além de trabalhos dedicados à determinação dos coeficientes de película em processos de ebulição nucleada e convectiva.

Na determinação de perda de carga em escoamentos bifásicos, um dos principais modelos usados é o modelo homogêneo, em que as duas fases são modeladas como uma única fase com propriedades intermediárias entre a fase líquida e vapor (COLLIER; THOME, 1996). Esse é o método mais usado para se calcular perdas de carga em escoamentos bifásicos.

No modelo homogêneo a perda de carga é dividida em 3 partes:

- Friccional: devido ao atrito gerado pelo escoamento. Esse termo é função da vazão mássica no escoamento, do volume específico do vapor e da água, do diâmetro da tubulação e do fator de atrito da mistura água-vapor.
- Acelerativa: proporcional à fração molar de vapor no escoamento e à diferença de volume específico entre vapor e água.
- Gravitacional: relacionada à diferença de altura entre o ponto de entrada e de saída do escoamento.

O termo relacionado à perda por atrito é similar à perda de carga para escoamentos monofásicos, com a particularidade de que a viscosidade do escoamento é calculada como um valor intermediário entre as viscosidades do líquido e do vapor. Algumas relações foram elaboradas com o intuito de se obter essa correlação de viscosidade (McADAMS; WOODS; BRYAN, 1942) e a de Cicchitti (1960). Nesse trabalho optou-se pela correlação de viscosidade proposta por McAdams et al (1942). A partir da viscosidade encontrada é possível determinar o coeficiente de atrito do escoamento.

Lockhart e Martinelli (1944) publicaram outro tipo de modelo para escoamentos bifásicos, o modelo heterogêneo. Nesse caso, o vapor e o líquido são considerados separadamente, cada qual com sua própria velocidade. As principais premissas do modelo heterogêneo são velocidades constantes mas não necessariamente iguais entre os dois fluxos, e equilíbrio termodinâmico entre as duas fases.

Estudos mais recentes consideram o escoamento bifásico separado em seus diversos perfis: fluxo borbulhante (*Bubbly flow*), fluxo em forma de bolsas (*slug flow*) e fluxo anular (COLLIER; THOME, 1996), esses perfis de escoamento podem ser vistos na figura 2.11 que representa um fluxo bifásico ascendente em um tubo circular.

Figura 2.11) Desenvolvimento de escoamento bifásico ao longo de tubo vertical. (fonte: COLLIER ; THOME, 1996)

O cálculo dos coeficientes de película evaporativos envolve a determinação de duas contribuições: a ebulição nucleada, na qual bolhas de vapor se formam na superfície do tubo e se desprendem e a ebulição convectiva, na qual a porcentagem de vapor no escoamento é maior e a distinção entre a fase vapor e líquida é pronunciada.

Diversos autores estudaram fluxos térmicos evaporativos. Chen (1963) desenvolveu uma série de estudos com fluidos como água, metanol, heptano e pentano em tubos verticais com diferentes fluxos térmicos controlados. Em seu método, o coeficiente de película total do escoamento bifásico é dado pela soma direta do coeficiente de ebulição nucleada e convectiva.

Assim como Chen, Shah (1982) desenvolveu relações empíricas para determinar os coeficientes de transferência de calor por evaporação nucleada e convectiva. Nesse caso seu estudo abrangeu tubos verticais e horizontais.

Gunger e Winterton (1986) publicaram estudo estatístico com mais de 3600 dados para determinação dos coeficientes de película. Seguindo outra linha, Steiner e Taborek (1992), elaboraram um modelo matemático baseado nos princípios de ebulição convectiva e nucleada. No presente trabalho optou-se por calcular a perda de carga através do modelo de escoamento homogêneo e usar as relações de Shah (1982) para tubos horizontais para determinar os coeficientes de película dentro da serpentina.

3. Modelagem Matemática do Reator

A proposta desta dissertação é desenvolver um modelo matemático para reações de etoxilação em reatores agitados e construir um programa para simular e comparar esse modelo com um reator industrial. O *software* foi projetado de forma que as equações cinéticas dessa reação sejam executadas no programa principal, que terá interfaces com programas auxiliares para calcular a dissolução de óxido no meio reacional e a transferência de calor entre o reator e sua serpentina de resfriamento.

A base para esse desenvolvimento foram os trabalhos sobre a cinética e solubilidade de óxido de etileno em substratos lipofílicos, publicados pelos pesquisadores Santacesaria e Di Serio entre 1990 e 2005. Como características principais, nesses trabalhos a reação é modelada como uma reação de 2ª ordem, dependente da concentração de óxido e de catalisador no meio reacional. Os parâmetros necessários para determinação da cinética da reação, como a energia de ativação e o fator pré-exponencial da reação, foram determinados nesses trabalhos. O cálculo da solubilidade do óxido no meio reacional foi feito considerando-se a mistura reacional não-ideal na fase líquida, com os coeficientes de atividade obtidos pelas relações de Wilson.

O cálculo de troca térmica é baseado no resfriamento via adição de água na serpentina interna, com possibilidade de vaporização de parte dessa água devido à alta taxa de calor liberado nessa reação. A vazão de água de resfriamento é função direta da abertura das válvulas de resfriamento e da perda de carga na serpentina, e portanto a perda de carga na serpentina e os coeficientes de troca térmica são calculados continuamente.

Espera-se a necessidade de ajustes no coeficiente de transferência de calor dentro do reator, uma vez que a presença da serpentina aumenta consideravelmente a área de troca térmica em relação ao resfriamento feito na camisa do reator, porém também representa uma espécie de barreira para o pleno desenvolvimento da recirculação dentro do vaso.

Ao longo desse capítulo serão apresentados: um descritivo geral do processo e do reator estudado, dados sobre reações de etoxilação, determinação da solubilidade do EO e modelagem do mecanismo de transferência de massa da fase gasosa para a líquida, estudo da troca térmica no reator e métodos de determinação dos coeficientes de transferência de calor durante o aquecimento e durante a vaporização da água, e determinação da perda de carga em escoamentos de água, escoamentos bifásicos e escoamento de vapor dentro da serpentina.

3.1) Descrição Geral

Reações de Etoxilação de Álcoois são reações de 2ª ordem dependentes da concentração de catalisador e de óxido no meio reacional, com velocidades de reação relativamente baixas e caracterizadas por altas taxas de liberação de calor. (SANTACESARIA et al, 1990, 2005). Espera-se portanto que a taxa máxima de adição de óxido seja limitada pela velocidade da reação e pela capacidade de resfriamento do reator.

Devido a necessidades de pós-tratamento do produto final, como a neutralização do catalisador usado e ao alto calor de reação, o processo usualmente adotado em escala industrial é a reação em semi-batelada, na qual o óxido é adicionado continuamente durante a reação.

O processo acontece nas seguintes etapas:

1. Óxido líquido é adicionado no fundo do reator a uma vazão constante.
2. Devido ao seu baixo ponto de ebulição, o óxido entra no reator e evapora rapidamente.
3. A pressão dentro do reator aumenta.
4. À medida que a pressão aumenta, parte do óxido se dissolve na fase líquida.
5. A fase líquida formada por álcool carboxílico e EO dissolvido entra em equilíbrio, e a pressão dentro do vaso se estabiliza.

Durante esse processo a concentração de óxido no meio reacional aumenta, e com isso também aumenta a taxa de reação. A energia liberada é retirada do reator pela atuação do controlador de temperatura, com abertura da válvula de saída da serpentina e da válvula de entrada de água.

Fluxograma descritivo do processo:

Figura 3.1: Fluxograma descritivo do reator estudado

Principais considerações e características:

- A concentração de óxido na fase líquida é igual em todo o reator, ou seja, considera-se que existe homogeneidade na fase líquida, e portanto a taxa de reação e a concentração de EO na fase líquida são tomadas como variáveis concentradas.
- A pressão e o volume dentro do vaso variam ao longo da reação em função do aumento de massa.
- No início da carga existem duas reações ocorrendo paralelamente: Iniciação e Propagação. Sabe-se que a velocidade dessas reações é praticamente igual para etoxilações de álcoois carboxílicos.

A figura 3.2 abaixo representa o reator de etoxilação estudado. A dosagem de óxido de etileno é feita via borbulhador no fundo do equipamento. Durante a dosagem de óxido não é permitida a entrada de vapor dentro reator, sendo que as válvulas de admissão de vapor ficam bloqueadas.

O controle de temperatura da carga é feito através de três válvulas:

- Uma válvula instalada na saída da serpentina, que despressuriza a serpentina à medida que é aberta. O processo de despressurização da serpentina corresponde ao deslocamento do ponto de saturação da mistura vapor-água dentro da serpentina para temperaturas e pressões mais baixas. Dessa forma, com a queda da temperatura de saturação, ocorrerá troca térmica entre o vaso e a serpentina. Quando essa válvula é fechada, a temperatura na serpentina se iguala à temperatura do reator.
- Uma válvula globo DN25 instalada na entrada da serpentina, responsável por enviar fluxo menor de água ao reator.
- Uma válvula esfera DN80 instalada na entrada de água na serpentina, responsável por enviar maior fluxo de água à serpentina.

Figura 3.2 Representação esquemática do reator

As três válvulas trabalham em série em função da variável de saída do controlador de temperatura, da seguinte forma:

- A válvula de saída da serpentina abre integralmente conforme a variável de saída do controlador varie de 0% a 30%.
- A válvula globo com 25mm de diâmetro abre integralmente se a variável de saída do controlador variar de 30% a 60%.
- A válvula globo com 80 mm de diâmetro abre integralmente se a variável de saída do controlador variar de 60% a 100%.

Sabe-se que esse mecanismo de controle favorece o surgimento de descontinuidades durante o resfriamento.

A serpentina de resfriamento é bifurcada e intercalada, ou seja, o fluxo de água de resfriamento que entra no reator é dividido em duas serpentinas intercaladas, com 50 mm de diâmetro e comprimento total de aproximadamente 93 metros.

O sistema de agitação possui 3 pás retas inclinadas a 45°, distribuídas ao longo do eixo, cada uma com 1,25 metros de diâmetro e 0,25 metros de altura.

3.2) Cinética Reacional

Conforme trabalhos apresentados por Santacesaria e DiSerio (1990, 1992, 2002, 2005), três reações distintas podem ocorrer durante a adição de óxido de etileno à moléculas de álcoois carboxílicos: iniciação, propagação e próton-transferência.

A acidez do substrato original é característica determinante para explicar o mecanismo da reação. De modo geral, quanto maior a acidez do substrato original, mais lenta é a reação de iniciação comparada à de propagação. Para reagentes com baixa acidez, a taxa da reação de iniciação é praticamente igual à de reação de propagação (DI SERIO M. et al, 1996).

Sendo que o cátion M^+ é proveniente do catalisador utilizado na reação, que nesse trabalho é um catalisador de metais alcalino-terrosos, como NaOH e KOH.

Na medida em que a reação prossegue, ocorre a formação dos chamados oligômeros etoxilados, $RO(EO)_iH$ e $RO(EO)_j^-M^+$, que entram em um processo reversível de substituição do próton presente na molécula, a próton-transferência.

Próton-Transferência de Álcoois:

O fenômeno de Próton-Transferência desempenha papel importante nas reações, afetando as reações de iniciação e propagação e a distribuição de moléculas de óxido de etileno nesses oligômeros.

A respeito dos diversos substratos utilizados, Santacesaria et al (1992a) compara o comportamento de substratos com acidez diferentes. No caso de substratos com pronunciado caráter ácido, como nas reações de ácidos graxos carboxílicos, a próton-transferência é completamente dominada pela acidez do substrato original, e o mecanismo de equilíbrio apresentado abaixo é deslocado para a direita.

Como a interação do ânion $RCOO^-$ com o metal do catalisador é pouco efetiva, a reação de iniciação não é acelerada pela presença do catalisador, e então a etapa de iniciação é dominada pela reação não catalisada (DI SERIO M.; SANTACESARIA E.; DI MARTINO S., 1994):

Dessa forma, devido à maior acidez do $RCOOH$ original em relação aos oligômeros etoxilados, enquanto houver ácido livre no substrato o mecanismo de próton-transferência será deslocado no sentido de produção do íon $RCOO^- M^+$, que apresenta pequena interação com o catalisador e portanto não consegue acelerar a etapa de iniciação.

Já nos casos em que substrato inicial não possui acidez acentuada, como nas etoxilações de álcoois, a interação entre os oligômeros etoxilados com o cátion do catalisador pode influenciar o equilíbrio de próton-transferência (SANTACESARIA E.; DI SERIO M.; GARAFFA, R.; ADDINO, G., 1992c).

Nesse caso a próton-transferência:

Pode ter diferentes estabilidades para os pares iônicos etoxilados em função do catalisador usado.

No caso de etoxilações de álcoois com KOH como catalisador, apenas uma constante de equilíbrio K_{eq} é suficiente para reproduzir a distribuição dos oligômeros, e portanto a constante de equilíbrio para as reações de próton-transferência dos diversos etoxilados é a mesma.

3.2.1) Determinação das concentrações ao longo do processo

A determinação das concentrações dos oligômeros etoxilados é baseada nas reações de iniciação e de propagação. Será agora apresentada a metodologia usada para determinar a distribuição das moléculas de óxido de etileno no reagente original. Feito isso, será demonstrada a taxa total de reação e de consumo de óxido de etileno em função da concentração de catalisador.

Por simplificação será considerada m_0 a soma das concentrações de álcool original e de álcool com próton substituído por catalisador: $m_0 = [ROH] + [RO^- M^+]$. De forma análoga, seja m_i a soma das concentrações do oligômero i etoxilado ($[RO(EO)_i H]$) e desse oligômero com próton substituído por catalisador ($[RO(EO)_i^- M^+]$): $m_i = [RO(EO)_i H] + [RO(EO)_i^- M^+]$.

Para a reação de iniciação do álcool carboxílico,

A taxa de reação é dada por:

$$\frac{dm_0}{dt} = r_1 = -k \cdot [RO^- M^+] [EO]_b \quad (3.1)$$

Sendo que $[EO]_b$ representa a concentração de óxido de etileno no meio reacional, $[RO^- M^+]$ representa a concentração de álcool substituído pelo metal do catalisador e k é a constante de reação, que no caso de álcoois é igual para reações de iniciação e propagação.

No cálculo da concentração de cada oligômero, deve-se analisar a reação de consumo e de produção desse componente.

A reação de produção do oligômero etoxilado i é dada abaixo:

A reação de consumo é:

Dessa forma, a variação da concentração desse oligômero no meio reacional é dada por:

$$\frac{dm_i}{dt} = r_i - r_{i+1} = k.[EO]_b.([RO(EO)_{i-1}^- M^+] - [RO(EO)_i^- M^+]) \quad (3.2)$$

Por conservação de massa, a concentração de catalisador na massa reacional é igual à soma da concentração de todas as moléculas com íons substituídos pelo íon M^+ do catalisador, ou seja:

$$[cat] = [RO^- M^+] + [RO(EO)_1^- M^+] + \dots + [RO(EO)_n^- M^+] = \sum_{i=0}^n [RO(EO)_i^- M^+]$$

Como a massa de catalisador presente na reação é pequena, a concentração de álcool com íon substituído pelo catalisador, $[RO^- M^+]$, é pequena comparada à concentração do álcool original, $[ROH]$, e portanto $m_0 \cong [ROH]$. Raciocínio análogo para os oligômeros etoxilados conduz a $m_i \cong [RO(EO)_i H]$.

Dessa forma, as equações 3.1 e 3.2 podem ser simplificadas para calcular a variação da concentração de álcool ao longo tempo:

$$r_1 = \frac{d([ROH])}{dt} = -k.[RO^- M^+].[EO]_b \quad (3.3)$$

E para o enésimo oligômero:

$$r_i - r_{i+1} = \frac{d([RO(EO)_i H])}{dt} = k.[EO]_b.([RO(EO)_{i-1}^- M^+] - [RO(EO)_i^- M^+]) \quad (3.4)$$

No entanto, para se calcular a variação das concentrações propostas em 3.3 e 3.4 é necessário conhecer a concentração de cada oligômero com íon substituído por catalisador: $[RO^- M^+]$, $[RO(EO)_1^- M^+]$, ..., $[RO(EO)_i^- M^+]$. Esses valores são obtidos com auxílio da análise da reação de próton-transferência do álcool original com os outros oligômeros etoxilados

(SANTACESARIA E. et al, 1992^a). A reação de próton-transferência do enésimo oligômero etoxilado com o álcool original é dada por:

E a constante de equilíbrio K_{eoi} é:

$$K_{eoi} = \frac{[ROH][RO(EO)_i^{-}M^{+}]}{[RO^{-}M^{+}][RO(EO)_iH]} \Leftrightarrow K_{eoi} \cdot \frac{[RO(EO)_iH][RO^{-}M^{+}]}{[ROH]} = [RO(EO)_i^{-}M^{+}]$$

Utilizando-se as definições $m_0 \cong [ROH]$ e $m_i \cong [RO(EO)_iH]$:

$$\Leftrightarrow K_{eoi} \cdot \frac{m_i}{m_0} \cdot [RO^{-}M^{+}] = [RO(EO)_i^{-}M^{+}] \quad (3.5)$$

Tomando-se a soma de todos os oligômeros na equação 3.5:

$$\sum_{i=1}^n K_{eoi} \cdot \frac{m_i}{m_0} \cdot [RO^{-}M^{+}] = \underbrace{\sum_{i=1}^n [RO(EO)_i^{-}M^{+}]}_{[cat] - [RO^{-}M^{+}]} = [cat] - [RO^{-}M^{+}]$$

A concentração de álcool etoxilado com íon substituído pelo íon do catalisador é obtida desenvolvendo-se a equação acima:

$$[RO^{-}M^{+}] = \frac{[cat] \cdot m_0}{\left(m_0 + \sum_{i=1}^n K_{eoi} \cdot m_i \right)} \quad (3.6)$$

Unindo-se as equações 3.5 e 3.6, encontra-se uma expressão para o cálculo de todos os oligômeros etoxilados com íon substituído pelo íon M^{+} do catalisador:

$$[RO(EO)_i^{-}M^{+}] = K_{eoi} \cdot \frac{m_i}{m_0} \cdot [RO^{-}M^{+}] = K_{eoi} \cdot \frac{m_i}{m_0} \cdot \left\{ \frac{[cat] \cdot m_0}{\left(m_0 + \sum_{i=1}^n K_{eoi} \cdot m_i \right)} \right\} \quad (3.7)$$

Com o desenvolvimento contínuo dessas equações é possível obter a distribuição de moléculas de óxido de etileno pelos oligômeros ao longo da reação.

Para o cálculo da taxa total de consumo de óxido, precisamos somar as contribuições de cada uma dessas reações.

$$r_1 + r_2 + \dots + r_n = \sum r_i = k.[EO]_b \cdot \underbrace{\left\{ [RO^- M^+] + [RO(EO)_1^- M^+] + \dots + [RO(EO)_n^- M^+] \right\}}_{(= \text{concentração total de catalisador})}$$

Em que o termo entre colchetes representa a concentração total de catalisador, e portanto a taxa total de reação fica:

$$\sum r_i = k.[EO]_b \cdot [cat], \text{ em mol/m}^3.s \quad (3.8)$$

Outro importante parâmetro do processo é o grau de oligomerização (n_a). Esse índice que representa a média de moléculas de óxido adicionada ao álcool original, é calculado pela expressão:

$$n_a = \frac{\partial \left(\frac{n_{EO}}{n_{ROH^0}} \right)}{\partial t} = k.(EO)_b \cdot (cat) \cdot \frac{V}{n_{ROH^0}}, \text{ em } \frac{\text{mols EO}}{\text{mols ROH} \cdot s}, \quad (3.9)$$

Esse índice é utilizado na determinação da variação da viscosidade, da densidade e da solubilidade do óxido de etileno no substrato reacional ao longo da carga.

Nas equações acima a constante de reação é obtida conforme a Lei de Arrhenius,

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (3.10)$$

Em que a T representa a temperatura da reação em graus kelvins, R é a constante universal dos gases e os valores do fator pré-exponencial (A) e da energia de ativação (E_a) para etoxilações de álcoois são dados conforme tabela abaixo:

Tabela 3.1) Parâmetros cinéticos para etoxilações de álcoois catalisada por KOH. (adaptado de SANTACESARIA, E.; IENGO, P.; DI SERIO, M., Annual Surfactants Review, 1999)

Catalisador	Fator Pré-Exponencial (m ³ /mol.s)	Energia de ativação (J/mol)	Constante de equilíbrio da próton-transferência
KOH	654,9	55600	4,1

3.3) Transferência do óxido ao meio reacional

Para a determinação da concentração do óxido de etileno na massa reacional é necessário conhecer os fenômenos de transferência de massa da fase gasosa ao meio líquido que regem o processo.

O modelo adotado para estimar essa dissolução é a teoria de filmes estagnados, proposto por Whitman (1923). Nessa teoria pressupõe-se a existência de um filme fixo entre a fase líquida e gasosa.

A transferência de massa pode ser dividida em duas etapas: transferência do óxido gasoso à interface dos dois filmes, e transferência do óxido dissolvido na interface até o meio reacional

(FROMENT G. F.; BISCHOFF K. B., 1991). A aplicação da Lei de Fick, $N_A = -D_A \cdot \frac{dC_A}{dy} \Big|_{y=0}$,

ao processo produz as equações que representam esse conceito de dissolução:

$$\text{Transferência na fase gasosa } N_{EO,g} = \left(\frac{D_{EO,g}}{y_G} \right) \cdot (p_{EO} - p_{EO,i}) = k_G \cdot (p_{EO} - p_{EO,i})$$

$$\text{Transferência na fase líquida } N_{EO,l} = \left(\frac{D_{EO,l}}{y_L} \right) \cdot (C_{EO,i} - C_{EO,meio}) = k_L \cdot (C_{EO,i} - C_{EO,meio}), \text{ em}$$

$\frac{\text{mols}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$, onde $D_{EO,l}$ representa a difusividade do óxido de etileno no meio reacional e k_L

representa o coeficiente de transferência de massa.

Considera-se que o regime de transferência é permanente, e que portanto não existe acúmulo de óxido em nenhuma das fases. O passo inicial é determinar a concentração na interface entre as duas fases. Para isso será necessário estudar a solubilidade do óxido gasoso no substrato, que é tanto maior quanto maior for o número de moléculas de EO adicionadas ao álcool original (DI SERIO M. et al, 1995).

3.3.1) Solubilidade do óxido de etileno

O cálculo da solubilidade do óxido de etileno é fundamental no entendimento e na determinação da cinética da reação. Nesse trabalho esse cálculo é feito a partir de algumas premissas:

- A mistura de etoxilados é considerada uma substância única, com peso molecular médio calculado a partir do grau de oligomerização (n_a)
- Considera-se que existe equilíbrio entre líquido e vapor da mistura binária formada pelo óxido de etileno e pelo álcool carboxílico.
- Considera-se que a fase gasosa é uma mistura ideal, devido às pressões relativamente baixas envolvidas no processo.
- Considera-se que a fase líquida não é uma mistura ideal, e os coeficientes de atividade do EO e do álcool na fase líquida são calculados conforme o método de Wilson.

A pressão de uma mistura não-ideal na fase líquida em equilíbrio é dada por (SMITH J.M.; VAN NESS H.C., 1975):

$$P = x_A \cdot \gamma_A \cdot P_A^0 + x_B \cdot \gamma_B \cdot P_B^0 = y_A \cdot P + y_B \cdot P$$

No modelo em questão considera-se equilíbrio entre o óxido de etileno e o álcool, mas nesse caso a fração molar de nitrogênio na fase gasosa é de pelo menos 50%. Logo, a pressão que deve ser utilizada no equilíbrio entre álcool e óxido é a pressão parcial de óxido de etileno.

Assim, a equação usada para o cálculo da fração molar de óxido de etileno e álcool na fase líquida fica:

$$P_{EO} = x_{EO} \cdot \gamma_{EO} \cdot P_{EO}^0 + x_{ROH} \cdot \gamma_{ROH} \cdot P_{ROH}^0 \quad (3.11)$$

Na expressão acima, x_{EO} representa a fração molar de óxido de etileno na fase líquida, x_{ROH} representa a fração molar de álcool na fase líquida, P_{EO}^0 e P_{ROH}^0 são respectivamente a pressão de vapor do óxido de etileno e do álcool carboxílico na temperatura de reação, e γ_{EO} e γ_{ROH} são os coeficientes de atividade do óxido de etileno e do álcool na fase líquida. A pressão de

saturação do óxido de etileno na temperatura da reação, P_{EO}^0 , é obtida segundo as equações de Antonie (PRAUSNITZ J.; ANDERSON T, 1980):

$$P_{EO} = \frac{\exp\left(16,74 - \frac{2568}{(T - 29,01)}\right)}{760}, [T] = K \text{ e } [P_{EO}] = atm$$

Di Serio et al (1995) testou três métodos para a obtenção dos coeficientes de atividade na fase líquida: método UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1977), método NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e método de Wilson (1964). O método de Wilson apresentou os melhores resultados quando comparado às análises laboratoriais feitas por Di Serio et al (1995).

Pelo método de Wilson, os coeficientes de atividade na fase líquida e as frações molares dos líquidos estão relacionados conforme as equações:

$$\ln(\gamma_{EO}) = -l_n(x_{EO} + x_S \Lambda_1) + x_S \left[\left(\frac{\Lambda_1}{x_{EO} + x_S \Lambda_1} \right) - \left(\frac{\Lambda_2}{x_{EO} \Lambda_2 + x_S} \right) \right] \quad (3.12)$$

e

$$\ln(\gamma_S) = -l_n(x_{EO} \Lambda_2 + x_S) - x_{EO} \left[\left(\frac{\Lambda_1}{x_{EO} + x_S \Lambda_1} \right) - \left(\frac{\Lambda_2}{x_{EO} \Lambda_2 + x_S} \right) \right] \quad (3.13)$$

As equações (3.11), (3.12) e (3.13) devem ser resolvidas em conjunto e de forma iterativa, variando-se a fração molar de óxido na fase líquida até que a pressão parcial de EO dada pela equação 3.11 seja igual à pressão parcial de óxido de etileno estimada dentro do reator.

Em seu trabalho, Di Serio et al (1995) consideraram os parâmetros Λ_1 e Λ_2 dependentes do número médio de moléculas de óxido de etileno adicionadas por molécula de álcool, ou seja, os parâmetros Λ_1 e Λ_2 são funções do grau de oligomerização (n_a). Desprezou-se a dependência desses parâmetros em relação à temperatura.

No presente trabalho os parâmetros Λ_1 e Λ_2 são calculados conforme as equações:

$$\Lambda_1 = A_{12} + B_{12} \cdot n_{EO} + C_{12} \cdot n_{EO}^2 \quad (3.14)$$

e

$$\Lambda_2 = A_{21} + B_{21} \cdot n_{EO} + C_{21} \cdot n_{EO}^2 \quad (3.15)$$

Em que os parâmetros para álcoois carboxílicos etoxilados são:

Tabela 3.2) Parâmetros para obtenção dos coeficientes de atividade na fase líquida via método de Wilson. (adaptado de DI SERIO M. et al, 1995).

A_{12}	B_{12}	C_{12}	A_{21}	B_{21}	C_{21}
13	0,9611	-0,01967	-0,4069	0,04714	-0,00134

No presente trabalho foi elaborada uma função auxiliar para calcular os coeficientes de atividade e as frações molares de óxido de etileno e álcool na massa reacional ao longo da carga.

A pressão parcial de óxido de etileno no reator é uma das entradas dessa função.

A partir da fração molar de EO na fase líquida, pode-se determinar sua concentração:

$$x_{EO} = \frac{n_{eo}}{n_{eo} + n_{ROH}} \Leftrightarrow n_{eo} = \frac{x_{eo}}{1 - x_{eo}} \cdot n_{ROH} \Leftrightarrow$$

$$[EO]_{interface} = \frac{x_{eo}}{1 - x_{eo}} \cdot [ROH] \quad (3.16)$$

O procedimento acima foi usado para determinar a concentração e a fração molar de óxido de etileno na interface líquido-vapor durante a reação. Dando continuidade a essa análise, serão apresentadas as equações e considerações usadas para determinar a transferência de massa da interface reacional para a fase líquida.

3.3.2) Concentração do óxido de etileno no meio reacional

A dissolução do óxido presente na interface teórica para o meio líquido reacional é dependente de características dimensionais do reator, como velocidade de agitação, diâmetro do reator, diâmetro do agitador, altura de líquido no reator, além de propriedades de escoamento e do substrato reacional, como viscosidade, densidade, vazão do reagente gasoso e tensão superficial do substrato.

Diversos autores apresentaram trabalhos com equações empíricas que relacionam essas propriedades para obter os dois principais parâmetros de transferência na fase líquida: área interfacial a (m^2/m^2) e coeficiente de transferência de massa k_L ($m^3/m^2.s$), como Calderbank (1967), Westerterp et al (1963), Prasher e Wills (1973) e Van Dierendonck et al (1971).

Após análises dos estudos propostos, optou-se pelas equações propostas por Van Dierendonck et al (1971) em função da faixa de aplicação das mesmas e pela coerência dos resultados encontrados.

Para as equações apresentadas a seguir, são definidas as seguintes variáveis:

- D_A : diâmetro do agitador $\Rightarrow 1,25$ m
- D_R : diâmetro do reator $\Rightarrow 1,95$ m
- H_L : altura de líquido dentro do reator
- H_A : altura do agitador inferior em relação ao fundo do reator
- Q_g : vazão de óxido de etileno
- V_g : velocidade do óxido gasoso dentro do reator
- σ : tensão superficial da massa reacional
- μ_g e μ_l : viscosidade do óxido gasoso e da massa reacional respectivamente
- ρ_g e ρ_l : densidade do óxido gasoso e da massa reacional respectivamente
- ε : gás retido na massa líquida (*gas hold-up*)

- N : rotação do agitador => entre 0,83 e 1,66 revoluções por segundo.
- N^* : rotação necessária para ocorrer aeração superficial, ou seja, reentrância de gases na superfície do reator.
- N_{min} : rotação mínima do agitador necessária para dispersar o fluxo gasoso
- S_c : número de Schmidt, adimensional que relaciona a viscosidade da mistura com a difusividade do gás nela
- d_{bolha} .: diâmetro calculado da bolha dentro do reator
- D_{EO} : difusividade do óxido de etileno no substrato reacional

Todos os parâmetros e variáveis acima estão no sistema internacional de unidades.

3.3.2.1) Cálculo da velocidade mínima para aeração superficial

Um fenômeno importante que acarreta aumento da transferência de massa gasosa ao meio líquido é a Aeração Superficial. Com o aumento da rotação do agitador pode ocorrer formação de bolhas na superfície líquida do vaso, provenientes da reentrância dos gases presentes no alto do reator na fase líquida. A esse fenômeno dá-se o nome de Aeração Superficial (JOSHI; PANDITA; SHARMA, 1982). Logo, a partir de certa rotação passa a ocorrer Aeração Superficial no reator.

Van Dierendonck (1971, 1972) apresenta a seguinte relação para calcular qual a velocidade mínima a partir da qual ocorre aeração superficial:

$$N^* = 2 * \left(\frac{H_L - H_A}{D_R} \right)^{0,5} * \left(\frac{\sigma^* g}{\rho_l} \right)^{0,25} * \left(\frac{D_R}{D_A^2} \right), \text{ em revoluções/segundo} \quad (3.17)$$

Onde o valor de altura de líquido acima do agitador H_L é calculado continuamente em função do volume de líquido dentro de reator.

Com o auxílio da equação acima verifica-se que no presente trabalho pode ocorrer aeração superficial no reator, e portanto espera-se aumento da transferência de massa na fase líquida em função desse fenômeno.

3.3.2.2) Velocidade mínima para dissipação das bolhas

Van Dierendonck et al (1971) apresenta uma fórmula empírica para determinar qual a velocidade mínima de agitação necessária para dissipar as bolhas de gás dentro do reator. Essa rotação depende diretamente da relação entre o diâmetro do agitador e o diâmetro do reator, e da vazão de óxido gasoso.

$$N_{\min} = \left(\frac{Q_g * g * \left(\frac{D_R}{D_A} \right)^{3,3}}{16 * D_A^4} \right)^{0,33} \quad (3.18)$$

Alguns cálculos que se seguem são baseados na comparação entre a rotação do agitador no reator e as rotações mínimas para aeração superficial e dissipação. Conforme Van Dierenconck et al (1971), caso a velocidade de agitação for ao menos 2,5 vezes maior que a velocidade mínima de aeração superficial, pode-se usar a fórmula abaixo para calcular o diâmetro das bolhas dentro do vaso:

$$d_b = \sqrt{\frac{0,41 * \sigma}{g * (\rho_l - \rho_g)}} \quad (3.19)$$

No caso estudado essa condição é satisfeita, e portanto utilizou-se a referida expressão para calcular o diâmetro da bolha no reator.

3.3.2.3) Cálculo da retenção de gás na fase líquida (*gás hold-up*)

Van Dierendonck (1970, 1971) apresenta a seguinte relação para o cálculo do *hold-up* de gás, válida nas seguintes condições:

- Líquidos puros: considera-se que a massa reacional é formada por um líquido puro com propriedades dadas em função do grau de oligomerização do álcool (n_a).
- *Hold-up* menor que 0,25: condição satisfeita nas vazões de óxido usuais do processo
- Velocidade dos gases no reator maior que 0 e menores que 0,25 m/s, que é satisfeita nas condições de processo usuais.

Nessas condições, pode-se calcular o gás retido na fase líquida por:

$$\varepsilon = 0,31 * \left(\frac{V_g}{\sqrt[4]{\frac{\sigma * g}{\rho_l}}} \right)^{2/3} + 0,45 * \frac{(N - N^*) * D_A^2}{D_R * \sqrt{g * D_R}} \quad (3.20)$$

3.3.2.4) Área Interfacial e Coeficiente de Transferência na fase líquida

A partir dos resultados acima pode se obter os valores da área interfacial e do coeficiente de transferência de massa, conforme Van Dierendonck (1970, 1971):

$$a = \frac{6 * \varepsilon}{d_b} \quad (3.21)$$

Para líquidos puros o coeficiente de transferência de massa fica:

$$k_L = 0,42 * \sqrt[3]{\frac{\mu_L * g}{\rho_L}} * Sc^{-0,5} \quad (3.22)$$

Em que o número de Schmidt é dado por:

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L * D_{EO}} \quad (3.23)$$

A tabela 3.3 apresenta alguns valores adotados e/ou calculados para os principais parâmetros relacionados à transferência de massa na fase líquida.

Tabela 3.3: Parâmetros principais encontrados relacionados à transferência de massa na fase líquida

D_A	V_g (m/s)	$N(s^{-1})$	$N^*(s^{-1})$	$N_{min}(s^{-1})$	d_{bolha} (m)	ε	$D_{EO}(m^2/s)$	$a(m^2/m^3)$	$k_L(m^3/m^2.s)$
$0,63 * D_R$	0,028	1	0,24	0,46	0,001	0,17	1E-9	996	2,24E-4

3.4) Balanço molar do óxido de etileno

A partir das expressões definidas para a concentração de óxido na interface reacional e das taxas de dissolução de óxido na fase líquida é possível realizar o balanço molar de óxido de etileno dentro do reator.

As variáveis usadas nas expressões abaixo são:

- $[EO]_b$: concentração de óxido de etileno no meio reacional (mols/m³).
- $[EO]_i$: concentração de óxido de etileno na interface (mols/m³).
- $[cat]$: concentração de catalisador no reator (mols/m³).
- $k_L.a$: coeficiente global de transferência de massa da fase gasosa à fase líquida (s^{-1}).
- k : constante de reação da etoxilação. Da tabela 3.1: $k = 654,9 * \exp\left(\frac{55600}{8,314 * T}\right)$,
(m³/mol.s)
- F_{eo} : vazão molar de óxido de etileno para o reator (mols/s).
- V: volume de líquido no reator (m³)
- $n_{eo,g}$: número de mols de Óxido de Etileno na fase gasosa
- n_g : número de mols na fase gasosa: Nitrogênio e Óxido de Etileno
- $\dot{n}_{N_2}$: aumento do número de mols de nitrogênio na fase gasosa do reator
- $H_{N_2,EO}^{4^\circ C} = 120,3 \frac{bar_a \cdot Kg}{mol}$: constante de Henry para o cálculo da solubilidade do nitrogênio no óxido de etileno a 4°C.
- $\dot{m}_{eo}$: vazão mássica de óxido de etileno dosado no reator.

- $P_{tan\ que,\ EO}=4,42$ bar-atm: Pressão de armazenamento do tanque de óxido de etileno.
- T: temperatura no reator, em kelvins.
- $P_{EO,4^{\circ}C}^0$: Pressão de vapor do óxido de etileno a 4°C.
- M_{eo} : Massa molar do óxido de etileno.

O reator estudado trabalha em regime de semi-batelada, no qual o óxido de etileno é o reagente continuamente adicionado. Como o reator possui boa agitação, a concentração de óxido na massa reacional pode ser considerada igual em todo o vaso, portanto essa concentração é uma variável temporal a parâmetros concentrados. Conforme Fogler (1999), a variação da concentração de óxido na fase líquida depende da taxa de dissolução de EO da fase gasosa para o meio reacional e do consumo do óxido promovido pela reação. O modelo apresentado por Froment e Bischoff (1991) para reatores em semi-batelada é similar ao encontrado em Fogler (1999) para reatores com boa homogeneização da massa reacional.

3.4.1) Balanço de Massa do Óxido de Etileno na fase Líquida

O balanço molar de óxido na fase líquida é dado por:

$$EO_{dissolvido} - \underbrace{EO_{sai\ reator}}_{nulo} + EO_{Que\ reage} = \frac{d[EO]_b}{dt}$$

Sabendo que não existe saída de óxido de etileno do reator, o termo que representa a saída de óxido do vaso é nulo. O detalhamento dessa equação fornece:

$$k_L.a.([EO]_i - [EO]_b) - k.[EO]_b.[cat] = \frac{d[EO]_b}{dt}, \quad \frac{mols}{m^3.s} \quad (3.24)$$

Em que o valor do coeficiente global de transferência de massa ($k_L.a$) é dado pelas expressões de Van Dierendonck (1970, 1971), a constante de reação é obtida com os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação da tabela 3.1 e a concentração de interface é obtida considerando-se o sistema álcool carboxílico e óxido de etileno em equilíbrio.

Da equação 3.16: $[EO]_{interface} = \frac{x_{eo}}{1 - x_{eo}} \cdot [ROH]$

Conforme apresentado previamente, o cálculo da fração molar de óxido na fase líquida exige o conhecimento da pressão parcial de óxido de etileno no reator. Essa pressão deve ser calculada ao longo do tempo em função da diferença entre a vazão molar de óxido gasoso que entra no reator e a parcela dessa vazão que é absorvida na massa reacional, ou seja, aplicando-se balanço molar na fase gasosa do reator.

3.4.2) Balanço de massa do óxido de etileno na fase gasosa

O óxido de etileno evapora assim que entra no reator, causando pressurização e dissolução de óxido na fase líquida. Conforme visto, a dissolução de um gás é diretamente proporcional à sua pressão parcial no sistema. Dessa forma, espera-se que a entrada de óxido de etileno na fase gasosa causará aumento de pressão no reator, e conseqüente aumento da dissolução de EO no substrato reacional. A contínua adição de óxido no reator produz um aumento progressivo da pressão dentro do vaso até que se atinge um ponto de equilíbrio, a partir do qual toda a pressão se mantém constante e todo o óxido que entra no vaso é dissolvido na massa reacional. Conforme aferido matematicamente, esse ponto de equilíbrio deve ser calculado continuamente em função da vazão molar de óxido, dissolução em fase líquida e aumento de pressão no reator.

O balanço molar na fase gasosa é dado por:

$$EO_{entra} - \underbrace{EO_{sai\ reator}}_{\substack{\text{dissolvido na} \\ \text{fase líquida}}} + \underbrace{EO_{gerado}}_{\text{Nulo}} = \frac{dn_{eo,g}}{dt}$$

O detalhamento matemático da equação acima conduz a :

$$F_{eo} - k_L \cdot a \cdot ([EO]_i - [EO]_b) \cdot V = \frac{dn_{eo,g}}{dt}, \quad \frac{mols}{s} \quad (3.25)$$

3.4.3) Aumento da Pressão no Reator

A partir da equação de variação temporal do número de mols na fase gasosa é possível calcular o aumento de pressão no reator. Como o reator em geral trabalha a pressões relativamente baixas, pode-se modelar a mistura entre nitrogênio e óxido de etileno na fase gasosa como um gás perfeito. Dessa forma o aumento de pressão no reator é dado por:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_g \cdot R \cdot T}{V_g}\right)}{dt}$$

A equação acima fornece a seguinte expressão para o cálculo da variação da pressão do reator ao longo do tempo:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_g} \cdot \dot{n}_g + \frac{n_g \cdot R}{V_g} \cdot \dot{T} - \frac{n_g \cdot R \cdot T}{V_g^2} \cdot \dot{V}_g, \text{ Pa/s} \quad (3.26)$$

Na equação acima, o cálculo da variação da temperatura no reator ($\dot{T}$) é feita continuamente através de balanço energético dentro do vaso, conforme detalhado na seção seguinte. A variação do volume gasoso no reator ($\dot{V}_g$) é obtida através da verificação do aumento de nível no vaso em função da adição contínua de moléculas de óxido de etileno no reagente original. Já o aumento do número de mols na fase gasosa ($\dot{n}_g$) é função da vazão molar de óxido de etileno para dentro do reator (F_{eo}) e da liberação do nitrogênio dissolvido no óxido de etileno armazenado no tanque dentro do reator ($\dot{n}_{N_2}$). Será agora apresentada expressão para o cálculo do aumento da quantidade de nitrogênio dentro do reator e do número total de mols na fase gasosa.

3.4.4) Balanço molar na fase gasosa

A liberação de nitrogênio dissolvido dentro do reator é dada por (SANTACESARIA; DI SERIO; TESSER, 2005):

$$\dot{n}_{N_2} = \frac{\dot{m}_{EO} \cdot (P_{\text{tan que}, EO} - P_{EO, 4^\circ C}^0)}{H_{N_2, EO}^{4^\circ C}} = \frac{\dot{m}_{EO} \cdot 3,52}{120,3}, \text{ em } \frac{\text{mols}}{s}. \quad (3.27)$$

Portanto, a variação temporal do número de mols na fase gasosa ($\dot{n}_g$) é dada pela análise conjunta das equações 3.25 e 3.27:

$$F_{eo} - k_L \cdot a \cdot ([EO]_i - [EO]_b) \cdot V + F_{eo} \cdot M_{eo} \cdot \left(\frac{P_{\text{tan que}} - P_{EO, 4^\circ C}^{\text{vap}}}{H_{N_2, EO}^{4^\circ C}} \right) = \frac{d_{ng}}{dt} \quad (3.28)$$

3.4.5) Variação de nível no reator

A variação da massa líquida, e consequentemente do nível no reator, é obtida estimando-se o aumento de massa no reator em função da adição de moléculas de óxido de etileno ao reagente original. A equação 3.29 retrata a variação do volume líquido no reator em função da quantidade de óxido de etileno reagido ($k \cdot (EO)_b \cdot (cat) \cdot V$):

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{\rho_l} \cdot \frac{d_m}{dt} = \frac{1}{\rho_l} \cdot k \cdot [EO]_b \cdot [cat] \cdot V \cdot M_{EO}, \text{ em } \left(\frac{m^3}{s} \right) \quad (3.29)$$

3.5) Balanço energético no reator

Para realizar o balanço energético do reator deve-se considerar todas as formas de energia que atravessam a fronteira do vaso, que nesse caso são: o calor retirado pela serpentina $\dot{Q}$, o

trabalho realizado pelo agitador na massa reacional $\dot{W}_s$, e as entalpias das substâncias que entram e deixam o reator. Conforme apresenta Fogler (1999) a partir dessas entalpias obtém-se o calor liberado pela reação.

Da 1ª Lei da termodinâmica aplicada ao volume de controle acima:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^l F_i H_i|_{in} - \sum_{i=1}^m F_i H_i|_{out} = \left(\frac{\partial E_{vc}}{\partial t} \right) \quad (3.30)$$

Em que $F_{i,in}$ e $F_{i,out}$ representa o fluxo molar (mols/s) das enésimas substâncias que entram e saem do reator respectivamente. De maneira análoga, $H_{i,in}$ e $H_{i,out}$ representam as entalpias dessas substâncias. O termo $\left(\frac{\partial E_{vc}}{\partial t} \right)$ é a variação de energia interna dentro do volume de controle, ou seja, dentro do reator.

Nas próximas passagens serão desenvolvidas relações para escrever a equação acima em função do aumento de temperatura no reator, da massa reacional e da energia liberada nas reações.

Desprezando-se a diferença de energia cinética entre as substâncias presentes no reator, o termo de energia do volume de controle pode ser escrito em função da energia interna das substâncias presentes.

$$E_{vc} = \sum_{i=1}^h N_i U_i = \sum_{i=1}^h [N_i (H_i - PV_i)]$$

, onde H_i e V_i representam a entalpia molar e o volume molar de cada substância no reator respectivamente, e P é a pressão no vaso.

A aplicação da equação de energia interna acima no balanço enérgico conduz a:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^l F_i H_i|_{in} - \sum_{i=1}^m F_i H_i|_{out} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial N_i}{\partial t} H_i + N_i \frac{\partial H_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} (N_i P V_i) \right] \quad \Leftrightarrow \quad (3.31)$$

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^l F_i H_i|_{in} - \sum_{i=1}^m F_i H_i|_{out} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial t} H_i + \sum_{i=1}^n N_i \frac{\partial H_i}{\partial t} - \underbrace{\frac{\partial (V)}{\partial t}}_{zero} \cdot P - \left(V \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right)$$

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^l F_i H_i|_{in} - \sum_{i=1}^m F_i H_i|_{out} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial t} H_i + \sum_{i=1}^n N_i \frac{\partial H_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} \left[P \cdot \sum (N_i V_i) \right]$$

Como o volume do reator não varia, o termo $\frac{\partial(V)}{\partial t}$ na equação acima é nulo.

Nessa equação existem duas expressões que precisam ser trabalhadas para se inserir temperatura e entalpia de reação no sistema, a variação do número de mols $\left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)$ e a variação da entalpia $\left(\frac{\partial H_i}{\partial t} \right)$ das enésimas substâncias presentes no volume de controle.

A entalpia de cada substância na massa reacional pode ser escrita como:

$$H_i = H^0(TR) + \int_{TR}^T c_{pi} dT \Rightarrow \frac{\partial H_i}{\partial T} = c_{pi} \Leftrightarrow \partial H_i = c_{pi} \partial T \Leftrightarrow \left(\frac{\partial H_i}{\partial t} \right) = c_{pi} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Sendo que c_{pi} representa o calor específico à pressão constante de cada substância i. Dessa forma a variação de entalpia passa a ser representada em função da variação de temperatura no reator.

O balanço molar de cada substância presente no reator é dado por:

$$\left[\frac{\partial N_i}{\partial t} = \left(\begin{matrix} \text{substâncias} \\ \text{que entram} \end{matrix} \right) - \left(\begin{matrix} \text{substâncias} \\ \text{que saem} \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} \text{substâncias geradas} \\ \text{ou consumidas} \end{matrix} \right) \right]$$

Como a relação estequiométrica de cada reação de etoxilação é 1 mol de reagente:1 mol de EO : 1 mol de etoxilado, o balanço molar acima para cada substância fica:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = F_{i,in} - F_{i,out} - r_{ij}, \text{ onde o índice i faz referência à enésima substância e o índice j faz}$$

referência à j-reação da qual essa substância participa.

Dessa forma, o termo $\sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial t} H_i$ pode ser escrito como:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial t} H_i = \left(\sum_{i=1}^n F_{i,in} - \sum_{i=1}^n F_{i,out} \right) H_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{K \text{ reações}} (r_{ij} H_i) V \Leftrightarrow$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial t} H_i = \sum_{i=1}^n F_{i,in} \cdot H_i - \sum_{i=1}^n F_{i,out} \cdot H_i - \sum_{i=1}^n \left[\overbrace{(\mathcal{G}_1 H_1 + \dots + \mathcal{G}_n H_n)}^{\Delta H_{r1}} r_1 + \overbrace{(\mathcal{G}_1 H_1 + \dots + \mathcal{G}_n H_n)}^{\Delta H_{r2}} r_2 + \dots \right] \cdot V \quad (3.32)$$

Sendo que os termos ΔH_{r1} , ΔH_{r2} , ΔH_{rk} representam a energia de cada uma das k reações dos oligômeros etoxilados dentro do reator.

Aplicando-se as expressões encontradas para a variação de entalpia e variação do número de mols na expressão de balanço térmico, e realizando-se algumas operações algébricas tem-se:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{i,in} H_{i,in} - \sum F_{i,out} H_i = \sum N_i C_{pi} \frac{\partial T}{\partial t} + \sum F_{i,in} H_i - \sum F_{i,out} H_i - \sum (\Delta H_{r1} \cdot r_1 + \dots) V - \frac{\partial P}{\partial t} \cdot V$$

Isolando-se a variação temporal da temperatura:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i,in} (H_{i,in} - H_i) + \sum (\Delta H_1 \cdot r_1 + \Delta H_2 \cdot r_2 \dots + \Delta H_n \cdot r_n) V + \frac{\partial P}{\partial t} \cdot V}{\sum N_i C_{pi}} \right) \quad (3.33)$$

Nas reações em semi-batelada de etoxilação, o único reagente adicionado continuamente é o óxido de etileno, e a **principal variação energética** associada a esse fluxo de óxido para dentro do reator é sua vaporização. Dessa forma, o termo de variação de entalpia do óxido que entra no reator pode ser substituído pela energia de vaporização desse óxido:

$$\sum_{i=1}^n F_{i,in} (H_{i,in} - H_i) = F_{EO} \cdot (\Delta h_{vap,EO})$$

Sendo que F_{EO} representa a vazão molar de óxido e foi desprezado o calor sensível associado ao aquecimento do óxido no vaso.

Conforme detalhado na análise cinética da reação, a taxa global de reação pode ser dada em função da concentração de catalisador na fase líquida (equação 3.8). Repetindo-se essa análise abaixo:

$$r_1 + r_2 + \dots + r_n = \sum r_i = k \cdot [EO]_b \cdot \underbrace{\left\{ (RO^- M^+) + [RO(EO)_1^- M^+] + \dots + [RO(EO)_n^- M^+] \right\}}_{(= \text{concentração total de catalizado } r)} = k [EO]_b \cdot [cat]$$

Dessa forma, temo referente à energia de reação pode ser escrito por:

$$\sum (\Delta H_1 \cdot r_1 + \Delta H_2 \cdot r_2 \dots \Delta H_n \cdot r_n) V = \Delta H_{etoxilação} \cdot k \cdot [EO]_b \cdot [cat]$$

Conforme Santacesaria et al (2005), o calor de reação das reações de iniciação e propagação para álcoois carboxílicos é a mesma.

Dessa forma, o balanço energético no reator fornece a seguinte equação para a variação de temperatura no reator:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + F_{EO} * (\Delta h_{vap,EO}) + (\Delta H_{etoxilação} * k * [EO]_b * [cat]) + \frac{\partial P}{\partial t} * V}{m_r * c_p} \right) \quad (3.34)$$

Considera-se que a massa reacional possui calor específico médio c_p . Será definida agora a transferência de calor com a serpentina ($\dot{Q}$).

3.6) Transferência de Calor para Serpentina

A modelagem da troca térmica envolve algumas etapas, como o cálculo do coeficiente de transferência de calor entre o reator e a parede da serpentina, cálculo da vazão de água na serpentina, definição do ponto de saturação da água, cálculo do coeficiente de transferência de calor dentro da serpentina, tanto para o escoamento de água como para o escoamento bifásico água-vapor, cálculo da perda de carga no trecho com escoamento monofásico, bifásico e com escoamento de vapor.

No simulador elaborado o cálculo de perda de carga e de transferência de calor na serpentina é feito em conjunto, visto que não há como definir os coeficientes de troca térmica sem saber a vazão de água, e a definição dessa vazão passa necessariamente pelo cálculo de perda de carga na tubulação.

A transferência de calor entre o reator e a serpentina é dada pela equação:

$$\dot{Q} = U * A_{troca} * \Delta T_{ML}$$

Onde U é o coeficiente global de transferência de calor no reator (W/m².K), A_{troca} é a área submersa da serpentina (m²) e ΔT_{ML} é a média logarítmica de diferença de temperaturas(K).

O valor do coeficiente global de transferência de calor é obtido a partir do coeficiente de transferência de calor interno da serpentina (h_s) e do coeficiente de transferência de calor do reator (h_R).

$$U = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_R}\right) + \left(\frac{1}{h_s}\right)}, \frac{W}{m^2.K} \quad (3.35)$$

A média logarítmica de temperatura depende da temperatura de entrada (T_e), da temperatura saída da água (T_s) e da temperatura do reator (T), conforme Incropera e Dewitt (1998).

$$\Delta T_{ML} = \frac{(T - T_e) - (T - T_s)}{\ln\left(\frac{T - T_e}{T - T_s}\right)} \quad (3.36)$$

Serão agora definidas as equações e procedimentos usados para calcular o coeficiente de transferência de calor dentro da serpentina, o coeficiente de transferência de calor no reator e a temperatura de saída da água.

3.6.1) Cálculo do coeficiente de transferência de calor entre a serpentina e o reator.

O cálculo do coeficiente interno de transferência de calor no reator passa pelo conhecimento de importantes parâmetros construtivos, como diâmetro do reator e do agitador, rotação do agitador, viscosidade e densidade do fluido e condutividade térmica. Conforme Dream (1999) em seu estudo sobre troca térmica em reatores, esses parâmetros são usados para determinar importantes adimensionais no reator, como o número de Reynolds e de Prandtl, a partir dos quais são obtidos o número de Nusselt e o coeficiente de transferência de calor interna no reator.

Em seu trabalho, Dream (1999) relaciona diversas expressões disponíveis para o cálculo dos coeficientes de película interna em reatores. Essas equações são definidas em função do tipo de agitador usado no processo e da faixa em que se enquadra o número de Reynolds da agitação.

Nesse trabalho utiliza-se a expressão proposta por Holland e Chapman (1965) para turbina retas inclinadas a 45° em reatores com quebra-ondas.

Os parâmetros necessários para esse dimensionamento são:

D_a : diâmetro do agitador $\Rightarrow 1,25$ m

D_R : diâmetro do reator. $\Rightarrow 1,95$ m

N : rotação do reator. $\Rightarrow$ entre 0,83 e 1,38 rps

D_s : diâmetro da serpentina $\Rightarrow 0,05$ m

L_s : comprimento da serpentina $\Rightarrow 93$ m

ρ_R : densidade do fluido reacional. $\Rightarrow$ de 800 a 1000 kg/m³

μ_R : viscosidade do fluido reacional.

k_R : condutividade térmica do fluido reacional.

μ_{RW} : viscosidade do fluido reacional na parede da superfície.

c_p : calor específico do fluido reacional.

Re_R : Número de Reynolds dentro do reator

Pr_R : Número de Prandtl dentro do reator.

Nu_R : Número de Nusselt dentro do reator.

Todas as dimensões estão no Sistema Internacional.

O número de Reynolds da agitação é dado por:

$$Re_R = \frac{D_a^2 \cdot \rho_R \cdot N}{\mu_R}$$

O número de Prandtl é:

$$Pr_R = \frac{(c_p \cdot \mu_R)}{k_R}$$

A relação proposta por Holland (1965) para o cálculo do número do Nusselt em um reator com quebra-ondas e agitador com pás retas inclinadas a 45° é :

$$N_{uR} = k_{Nusselt} \cdot \text{Re}_R^{0,67} \cdot \text{Pr}_R^{0,33} \cdot \left(\frac{\mu_R}{\mu_{RW}} \right)^{0,14} \quad (3.37)$$

E o coeficiente de transferência de calor interno é calculado pela seguinte equação:

$$h_R = \frac{Nu_R \cdot k_R}{D_R}, \quad [h_R] = \frac{W}{m^2 \cdot K} \quad (3.38)$$

Estudos realizados por Rao e Murthy (1973) mostraram que a presença de fluxo gasoso ascendente no reator aumentou o coeficiente de transferência de calor. Joshi, Pandita e Sharma (1982) apresentam discussão sobre até qual rotação do agitador a vazão ascendente de gás causa aumento do coeficiente de transferência de calor no reator.

A correção no número de Reynolds em reatores agitados com fluxo gasoso proposta por Rao e Murthy (1973) é:

$$\text{Re}_R = \frac{D_a^2 \cdot \rho_R \cdot N}{\mu_R} + \frac{4 \cdot V_G \cdot \rho_R}{\mu_R} \quad (3.39)$$

Sendo que V_G (m/s) representa a velocidade de escoamento do gás dentro do reator.

3.6.2) Cálculo do coeficiente de película interna na serpentina

Devido às altas taxas de vazão de água necessárias no processo, o escoamento desenvolvido dentro da serpentina é turbulento, mesmo em condições de menores solicitações de resfriamento. Por esse motivo utiliza-se a expressão de Dittus-Boelter (1930) para a

determinação do coeficiente de película interno em canais circulares nesse trabalho

(INCROPERA; DEWITT, 1998):

$$\left(\frac{h_{serpentina}}{k_a} \cdot D_s \right) = 0.023 * Re_s^{4/5} * Pr^{0.4} \quad (3.40)$$

Onde os parâmetros da equação estão todos no Sistema Internacional:

D_s : diâmetro da serpentina

μ_a : viscosidade na temperatura média da água.

A_s : área da secção transversal da serpentina

c_{pa} : calor específico na temperatura média da água

Re_s : Reynolds na serpentina

Pr_a : Prandtl da água na serpentina

k_a : condutividade térmica da água

$\dot{m}_a$: vazão de água pela serpentina

$h_{serpentina}$: coeficiente de transferência de calor interno na serpentina.

O número de Reynolds do escoamento é dado por:

$$Re_s = \frac{\dot{m}_a \cdot D_s}{A_s \cdot \mu_a}$$

O número de Prandtl da água na temperatura média da serpentina é dado por:

$$Pr_a = \frac{c_{pa} \cdot \mu_a}{k_a}$$

Como o raio da serpentina é longo comparado a seu diâmetro, desconsiderou-se a influência dos fluxos secundários na serpentina na determinação do número de Reynolds e no coeficiente de película interno na serpentina.

3.6.3) Determinação do Ponto de Saturação da água

A determinação do mecanismo de resfriamento na serpentina envolve a verificação da ocorrência de vaporização de água, e em caso afirmativo, a determinação do ponto em que ocorre essa vaporização.

O cálculo do ponto de saturação na serpentina é feito através da determinação do aumento de temperatura na serpentina. Caso a temperatura da água durante o escoamento atinja a temperatura de saturação, haverá vaporização de parte da água na serpentina e será desenvolvido fluxo bifásico.

Os seguintes parâmetros são usados na determinação do ponto de saturação:

T_{sat} : temperatura de saturação da água

T : temperatura do meio reacional

Z_{sat} : ponto de saturação na serpentina

T_e : temperatura de entrada da água na serpentina

$\dot{m}_a$: vazão mássica de água na serpentina

A_{sens} : área de troca térmica na serpentina até o ponto de saturação

ΔT_{ML} : média logarítmica das temperaturas (eq 3.36)

O coeficiente global de transferência de calor durante o aquecimento da água é definido pela equação 3.35, sendo que $h_R (W / m^2 . K)$ é o coeficiente interno no reator, calculado conforme equação 3.38, e $h_a (W / m^2 . K)$ o coeficiente de transferência interno na serpentina durante a fase de aquecimento da água, calculado conforme equação 3.40. O valor do coeficiente global de transferência de calor durante a fase de aquecimento da água é dado por:

$$U_{sens} = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_R}\right) + \left(\frac{1}{h_a}\right)}$$

No caso de saturação da água de resfriamento, o balanço térmico na serpentina fornece:

$$\dot{Q} = \dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot (T_{sat} - T_e) = U_{sens} \cdot A_{sens} \cdot \Delta T_{ML} \quad (3.41)$$

Onde $\dot{Q}$ representa a taxa de calor retirada do reator pelo fluxo de água. O desenvolvimento da equação acima fornece:

$$\dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot (T_{sat,a} - T_e) = U_{sens} \cdot A_{sens} \cdot \frac{(T - T_e) - (T - T_{sat})}{\ln\left(\frac{T - T_e}{T - T_{sat}}\right)}$$

Onde a área da serpentina na qual ocorre o aquecimento da água é dada por:

$$A_{sens} = (\pi \cdot D_s \cdot z_{sat})$$

Sendo que z_{sat} representa o ponto em que a água atinge a temperatura de saturação. Neste projeto foi considerado que a saturação da água ocorre a 100°C, em coerência com as observações realizadas no campo.

Substituindo-se o termo da área de troca térmica durante o aquecimento da água (A_{sens}) no balanço térmico tem-se:

$$\dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot (T_{sat} - T_e) = U_{sens} \cdot (\pi \cdot D_s \cdot Z_{sat}) \cdot \frac{(T_{sat} - T_e)}{\ln\left(\frac{T - T_e}{T - T_{sat}}\right)}$$

$$Z_{sat} = \frac{\dot{m}_a \cdot c_{pa}}{\left(\frac{U_{sens} \cdot (\pi \cdot D_s)}{\ln\left(\frac{T - T_e}{T - T_{sat}}\right)} \right)} \quad (3.42)$$

A partir do cálculo acima determina-se que tipo de escoamento, perda de carga e troca térmica ocorrerá na serpentina. Caso o ponto de saturação esteja num trecho da serpentina que está submerso na massa reacional, o calor da reação continuará sendo transmitido para a água, e a fração molar de vapor no escoamento aumentará, caracterizando escoamento bifásico aquecido. Ao contrário, caso o ponto de vaporização (Z_{sat}) não esteja em um ponto submerso da serpentina, não ocorrerá vaporização da água.

3.6.4) Determinação da troca térmica no caso de aquecimento puro da água

Caso o fluxo térmico fornecido pelo reator à água não for suficientemente alto para causar sua vaporização, o calor será retirado do reator apenas pelo aquecimento da água. Nesse caso é necessário calcular a temperatura com a qual a água deixará a serpentina, conforme apresentado na figura 3.6.

Figura 3.6) Perfil de temperatura para o balanço térmico. T_e e T_s são respectivamente as temperaturas de entrada e de saída da água na serpentina.

Na figura acima está representada a variação da temperatura da água ao longo da serpentina, sendo T a temperatura do reator, T_e e T_s a temperatura de entrada e de saída da água da serpentina respectivamente.

A aplicação da primeira lei da Termodinâmica ao volume de controle da serpentina apresentado abaixo fornece:

$$\dot{Q} + \dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot (T_e - T) = U_{sens} \cdot A_{submersa} \cdot (T_R - T) + \dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot (T_e - T) = \dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot \frac{dT}{dt}$$

Na expressão acima considera-se a influência da variação da energia interna na serpentina, ou seja, considera-se o efeito da inércia térmica no cálculo da temperatura da água na serpentina. O desenvolvimento dessa expressão fornece a seguinte equação diferencial:

$$\dot{T} + \left(\frac{U_{sens} \cdot A_{submersa} + \dot{m}_a \cdot c_{pa}}{\dot{m}_a \cdot c_{pa}} \right) T = \left(\frac{U_{sens} \cdot A_{submersa} \cdot T_R + \dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot T_e}{\dot{m}_a \cdot c_{pa}} \right)$$

A resolução exata dessa equação diferencial fornece a seguinte solução para a temperatura de saída da água da serpentina em cada instante:

$$T = \left(\frac{U_{sens} \cdot A_{sub} \cdot T_R + \dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot T_e}{\dot{m}_a \cdot c_{pa} + U_{sens} \cdot A_{sub}} \right) + \left(\frac{U_{sens} \cdot A_{sub} \cdot T_R + \dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot T_e}{\dot{m}_a \cdot c_{pa}} \right) \cdot C \cdot \exp \left(- \frac{\dot{m}_a \cdot c_{pa} + U_{sens} \cdot A_{sub}}{\dot{m}_a \cdot c_{pa}} \cdot t \right) \quad (3.43)$$

Sendo que a constante de integração é calculada a cada instante usando-se como condição de contorno a temperatura de saída da água da serpentina no instante anterior.

3.6.5) Aquecimento e Vaporização da água na serpentina

Caso o ponto de saturação na serpentina estiver submerso na massa reacional, a água continuará recebendo calor do reator após atingir seu ponto de saturação e parte dessa água evaporará. Nesse caso, haverá aumento contínuo da fração mássica de vapor e o fluxo que inicialmente era de água passará a ser bifásico, caracterizado por valores de perda de carga e por coeficientes de transferência de calor diferentes de escoamentos líquidos.

Em seu trabalho Collier e Thome (1996) sintetizam estudos, modelos e relações matemáticas propostas por diversos pesquisadores. A figura 2.11 retirada de seu livro caracteriza as fases encontradas em escoamentos bifásicos em canais circulares verticais.

Na medida em que a água escoar em sentido ascendente no tubo, a temperatura sobe e inicia-se o processo de ebulição, com aumento da fração molar do vapor (COLLIER; THOME, 1996). As regiões definidas como “Bubbly Flow” e “Slug Flow” são caracterizadas pela **ebulição nucleada** da água, processo de evaporação no qual bolhas de vapor se formam e se desprendem da parede, ficando dispersas no fluxo líquido principal.

À medida que o escoamento continua recebendo calor, a fração molar de vapor aumenta e o regime de troca térmica muda. A região de fluxo anular (*“annular flow”*) é caracterizada pelo mecanismo de **ebulição convectiva**. Nessa fase do escoamento, a turbulência associada ao escoamento do anel líquido na parede do tubo e a espessura desse anel líquido são responsáveis por conduzir o calor da parede para o centro do tubo, de forma que a evaporação de água passa a acontecer na interface entre o fluxo líquido e o fluxo gasoso central. Nessa fase a fração molar de vapor no escoamento é pronunciada.

Os estudos sobre o assunto em geral estão embasados na análise da contribuição dos mecanismos de ebulição nucleada e convectiva ao longo do tubo (CHEN, 1963; SHAH, 1982; GUNGOR; WINTERTON, 1986). No presente trabalho optou-se pelas relações propostas por Shah (1982), devido aos seus estudos serem válidos tanto para tubos verticais como horizontais e pela coerência dos valores encontrados.

Em seu trabalho, Shah (1982) propões relações empíricas para o cálculo do coeficiente de ebulição nucleada e convectiva a partir determinação de dois adimensionais: o número de ebulição (“*boiling number*”) e o número de Froude. Pelo método proposto por Shah (1982), uma vez calculados os dois coeficientes de transferência de calor por ebulição nucleada e convectiva, toma-se o maior entre eles como o coeficiente de transferência de calor interno na serpentina durante a fase evaporativa.

Para as equações abaixo são consideradas as seguintes variáveis e parâmetros, todos no SI:

- D_s : diâmetro da serpentina
- μ_a : viscosidade da água na temperatura de saturação
- x : fração molar de vapor no fluxo
- c_{pa} : calor específico da água a pressão constante
- k_a : condutividade térmica da água
- ϕ : fluxo térmico
- A_s : área da serpentina
- X_{tt} : parâmetro de Martinelli, adimensional
- T_w : temperatura da parede da serpentina
- $h_{ebulição}$: coeficiente de transferência de calor no trecho evaporativo
- h_r : coeficiente de transferência de calor interno no reator
- Bo : número de ebulição (“*boiling number*”), adimensional
- Fr : número de Froude, adimensional
- dx : variação do título em cada espaço discretizado da serpentina

Primeiramente calcula-se o coeficiente de transferência de calor do fluxo líquido, através de relação similar à proposta por Dittus-Boelter (1930), corrigida com a fração molar de vapor no escoamento. Esse coeficiente será usado como base nos cálculos propostos por Shah (1982):

$$h_f = 0,023 \cdot \left(\frac{\dot{m}_a \cdot D_s}{A_s \cdot \mu_a} \cdot (1 - X) \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\mu_a \cdot c_{pa}}{k_a} \right)^{0,4} \cdot \left(\frac{k_a}{D_s} \right) \quad (3.44)$$

Para os cálculos que se seguem é necessário determinar a temperatura da parede do tubo.

Para tanto será calculado o fluxo de calor do reator à parede e da parede do tubo à serpentina. A figura 3.8 representa uma modelagem por analogia elétrica das resistências impostas à transferência de calor na secção transversal da serpentina.

Figura 3.8) Fluxo de calor na parede da serpentina e definição da temperatura de parede da serpentina.

Como não ocorre acúmulo energético na serpentina, o fluxo de calor deve ser igual até o centro da serpentina. Assim, desprezando-se a resistência imposta pela condução de calor na parede da serpentina, o balanço energético fornece:

$$\dot{Q} = h_r \cdot A_{troca} \cdot (T - T_w) = h_{ebulição} \cdot A_{troca} \cdot (T_w - T_{sat})$$

Através da equação acima encontra-se a temperatura da parede da serpentina:

$$T_w = \frac{h_r \cdot T + h_{ebulição} \cdot T_{sat}}{(h_r + h_{ebulição})} \quad (3.45)$$

No entanto, como ainda não foi calculado o valor do coeficiente de transferência de calor por ebulição $h_{ebulição}$, é necessário estimar-se um valor inicial e posteriormente refazer os cálculos de forma a encontrar o valor correto de $h_{ebulição}$ e da temperatura de parede. No simulador desenvolvido esse procedimento é iterativo, como será explicado adiante.

Com o valor encontrado para a temperatura de parede da serpentina é possível determinar o fluxo térmico:

$$\phi = h_{ebulição} * (T_w - T_{sat}) \quad (3.46)$$

Usado no cálculo do adimensional número de ebulição:

$$B_0 = \frac{\phi}{\left(\frac{\dot{m}_a}{A_s}\right) \cdot h_{lv}} \quad (3.47)$$

O número de Froude é dado por:

$$F_r = \frac{\left(\frac{\dot{m}_a}{A_s}\right)^2}{(9,8 \cdot D_s \cdot \rho_a^2)} \quad (3.48)$$

Outros dois parâmetros necessários no cálculo são os parâmetros C_0 , que estabelece uma relação entre a fração molar de vapor e as densidades do líquido e do vapor;

$$C_0 = \left(\frac{1-x}{x}\right) \cdot \frac{\rho_g}{\rho_l}$$

Parâmetro de Martinelli:

$$X_{tt} = \left(\frac{1-x}{x}\right) \cdot \frac{\rho_g}{\rho_l} \cdot \frac{\mu_f}{\mu_g}$$

Similar ao parâmetro C_0 mas que também inclui uma relação entre as viscosidades da fase líquida e gasosa. Outro adimensional usado por Shah (1982) em suas correlações é o número N, que será especificado abaixo.

No método proposto por Shah, os parâmetros apresentados acima são usados para definir quais as equações adequadas para calcular os coeficientes de ebulição nucleada e convectiva.

- Tubos horizontais e verticais com número de Froude (Fr) maior que 0,04: $N = Co$
- Para tubos horizontais com $Fr < 0,04$: $N = 0,38 * Fr^{-0,3} * Co$

Após a determinação do adimensional N, calcula-se os coeficientes de ebulição:

- Para $N > 1$ e $Bo > 0,0003$:

$$h_c = h_f \cdot \left(\frac{1,8}{N^{0,8}} \right) \text{ e } h_{NCB} = h_f \cdot 230 \cdot Bo^{0,5} \quad (3.49)$$

- Para $N > 1$ e $Bo < 0,0003$:

$$h_c = h_f \cdot \left(\frac{1,8}{N^{0,8}} \right) \text{ e } h_{NCB} = h_f \cdot (1 + 46 \cdot Bo^{0,5}) \quad (3.50)$$

- Para $0,1 < N < 1$ e Bo qualquer:

$$h_c = h_f \cdot \left(\frac{1,8}{N^{0,8}} \right) \text{ e } h_{NCB} = h_f \cdot (F \cdot Bo^{0,5} \cdot \exp(2,74 \cdot N^{-0,1})) \quad (3.51)$$

- Para $N < 0,1$ e Bo qualquer:

$$h_c = h_f \cdot \left(\frac{1,8}{N^{0,8}} \right) \text{ e } h_{NCB} = h_f \cdot (F \cdot Bo^{0,5} \cdot \exp(2,74 \cdot N^{-0,15})) \quad (3.52)$$

sendo que o termo F usado nas expressões acima é dado por:

- $F = 14,7$ se $Bo > 0,0011$
- $F = 15,4$ se $Bo < 0,0011$

Uma vez encontrado o coeficiente de ebulição nucleada (h_{NCB}) e o coeficiente de ebulição convectiva (h_c), escolhe-se o maior entre os dois como o coeficiente de transferência de calor na fase evaporativa : $h_{ebulição}$.

A metodologia apresentada por Shah(1982) é baseada no conhecimento da fração mássica de vapor em cada ponto do escoamento. Dessa forma é necessário repetir os cálculos apresentados nas equações 3.44 a 3.52 ao longo de todo o trecho da serpentina em que ocorre ebulição da água, utilizando-se a fração mássica de vapor calculada para cada ponto da serpentina.

A fração mássica de vapor é obtida realizando-se o balanço térmico em cada pequeno pedaço da serpentina:

Figura 3.10) Fluxo térmico na área da serpentina sujeita a evaporação e determinação da fração de vapor no escoamento.

$$\dot{Q} = U_{latente} \cdot A \cdot (T - T_{sat}) = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_{ebulição}} + \frac{1}{h_{Reator}} \right)} \cdot A \cdot (T_R - T_{sat}) = \dot{m} \cdot dx \cdot h_{lv}$$

Através da equação acima obtêm-se a variação da fração de vapor em cada trecho dz da serpentina:

$$dx = \frac{U_{latente} \cdot A_{troca\ evaporativa} \cdot (T_R - T_{sat})}{\dot{m}_a \cdot h_{lv}} = \frac{U_{latente} \cdot (\pi \cdot D_s \cdot dz) \cdot (T_R - T_{sat})}{\dot{m}_a \cdot h_{lv}} \quad (3.53)$$

Sendo que dz é o passo na serpentina, $h_{ebulição}$ é o valor do coeficiente de transferência de calor por ebulição obtido nesse trecho da serpentina, h_{Reator} é o coeficiente de transferência de calor fornecido pelo agitador e h_{lv} é a entalpia de vaporização da água.

3.6.6) Determinação do calor retirado pela serpentina.

A partir dos valores calculados para os coeficientes de transferência de calor dentro do reator (h_r), e na serpentina durante o aquecimento (h_a) e durante a evaporação de água ($h_{ebulição}$) é possível obter a equação que fornece o calor retirado.

No trecho em que ocorre apenas o aquecimento da água, ou seja, no trecho de resfriamento através de calor sensível transferido à água:

$$\dot{Q}_{sensível} = \dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot (T_s - T_e) = U_{sens} \cdot (\pi \cdot D_s \cdot z_{sat}) \cdot \frac{(T_s - T_e)}{\ln\left(\frac{T - T_e}{T - T_s}\right)} \quad (3.54)$$

Já no trecho da serpentina em que ocorre vaporização da água, o calor é retirado do reator através da vaporização da água:

$$\dot{Q}_{latente} = \dot{m}_a \cdot h_{lv} \cdot x_{final} = U_{latente} \cdot \underbrace{\pi \cdot D_s \cdot (z - z_{sat})}_{\text{área em que ocorre vaporização}} \cdot (T - T_{sat}) \quad (3.55)$$

Sendo que o coeficiente global $U_{latente}$ é dado por: $U_{latente} = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_r}\right) + \left(\frac{1}{h_{ebulição}}\right)}$.

O calor total retirado do reator pela água de resfriamento é igual à soma dos valores de calor latente e calor sensível.

3.7) Determinação da vazão e da perda de carga na serpentina

O cálculo da transferência de calor no reator depende diretamente da vazão de água na serpentina. Nesse trabalho a determinação da vazão da serpentina é feita a partir do cálculo da perda de carga durante o escoamento, considerando-se os três fenômenos de escoamento que podem ocorrer: escoamento de água, escoamento bifásico e escoamento de vapor puro.

Supondo-se uma vazão de água pelas válvulas de resfriamento, calcula-se a perda de carga em toda a serpentina. Caso a perda de carga estiver bem próxima da diferença entre a pressão de entrada da água na serpentina e a pressão atmosférica, conclui-se que a vazão escolhida é adequada e representa a quantidade de água que entra na serpentina. Caso contrário, deve ser feita nova iteração com outro valor de vazão e recalculada a queda de pressão.

3.7.1) Cálculo da Perda de carga nas válvulas controladoras de entrada de água

A entrada de água é feita por duas válvulas, sendo que uma delas possui diâmetro três vezes maior que a outra. Samson (2005) apresenta a seguinte equação para calcular a perda de carga em válvulas globo controladoras, em função da abertura da válvula e da vazão de água:

$$\sqrt{\Delta P_{\text{válvula}}} = \frac{Q}{C_v}$$

Sendo:

- C_v : coeficiente de vazão da válvula. É função direta da sua abertura.
- ΔP : queda de pressão na válvula (psi-g)
- Q : vazão de água pela válvula (gpm)

Como a equação acima está em unidades inglesas, no Sistema Internacional de Unidades a equação fica:

$$\Delta P_{\text{válvula}} = \left(\frac{1,316 \cdot 10^6 \cdot Q}{C_v} \right)^2 \text{ (Pascal)} \quad (3.56)$$

O valor do coeficiente de vazão depende do diâmetro da válvula, da área da sede de vedação e da sua abertura. Conforme representado na ilustração 3.2, existem três válvulas responsáveis pelo resfriamento do vaso: uma válvula de 80mm de diâmetro na saída da serpentina, e duas válvulas de entrada de água, uma válvula globo com 25 mm de diâmetro e a outra válvula esfera com 80 mm de diâmetro. Para as válvulas de entrada de água de resfriamento, foram elaboradas

funções de aproximação que fornecem o C_v da válvula em função da abertura percentual das mesmas. Tais funções estão apresentadas abaixo:

$$C_{v1} = 0,17.(-1.10^{-5}.P_1^3 + 0,0032.P_1^2 - 0,037.P_1 + 0.2)$$

e

$$C_{v2} = 2 * (6.10^{-8}.P_2^5 - 2.10^{-5}.P_2^4 + 2,3.10^{-3}.P_2^3 - 0,1.P_2^2 + 2,081.P_2 - 3)$$

Onde P_1 e P_2 representam as aberturas percentuais das válvulas 1 e 2 respectivamente.

Como as duas válvulas possuem formas construtivas completamente diferentes, seus valores de coeficiente de vazão são muito diferentes. O aumento progressivo da variável de saída do controlador de temperatura solicita a abertura das válvulas de resfriamento na seguinte ordem: primeiro a válvula menor e depois a maior. Como os diâmetros dessas válvulas são muito diferentes, a transição de abertura de uma para outra válvula gera não-linearidades prejudiciais ao controle de temperatura.

3.7.2) Perda de Carga durante o escoamento da água líquida

A perda de carga na fase líquida será modelada considerando-se os três fenômenos que contribuem para a diminuição da pressão ao longo do escoamento: perda por fricção, perda por aceleração, ou seja, pelo aumento do volume específico da água em função de aumento na temperatura e diferença de pressão em função da diferença gravitacional, conforme apresentado por Collier e Thomé (1996).

Após a determinação do ponto de saturação da água (equação 3.39) é calculada a perda de carga do escoamento líquido do ponto de entrada da serpentina até o ponto de saturação de água.

Para determinar a perda de carga por fricção nesse trecho optou-se pela relação apresentada por Collier(1996):

$$\Delta P_{\text{fricção}} = 2 \cdot f_{\text{Blauius}} \cdot \left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 \cdot \nu \cdot \left(\frac{z_{\text{sat}}}{D_s} \right) \quad (3.57)$$

Onde A_s e D_s são a área e o diâmetro da serpentina respectivamente, e ν representa o volume específico da água. O fator de atrito de Blausius é dado por:

$$f_{\text{Blauius}} = 0,079 \cdot \left(\frac{\dot{m}_a \cdot D_s}{\mu \cdot A_s} \right)^{-1/4}$$

Com algum trabalho aritmético, a expressão 3.54 se reduz à conhecida expressão de perda de carga em função do fator de atrito de Moody:

$$\Delta P_{\text{fricção}} = f_{\text{Moody}} \cdot \rho \cdot \left(\frac{V^2}{2} \right) \cdot \left(\frac{z_{\text{sat}}}{D_s} \right)$$

Percebe-se que o fator de atrito de Moody é 4 vezes maior que o fator de atrito de Blausius.

Durante o percurso, com o contínuo aumento na temperatura da água, o volume específico aumentará e haverá perda de carga associada a esse aumento:

$$\Delta P_{\text{aceleração}} = (\nu_f - \nu_i) \cdot \left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 \quad (3.58)$$

Onde ν_i e ν_f representam o volume específico da água no ponto de entrada da serpentina e no ponto de saturação da água.

Além dessas duas contribuições, existe o termo associado à diferença de pressão gravitacional entre o ponto de entrada da água e de saturação na serpentina:

$$\Delta P_{\text{gravitacional}} = \frac{g \cdot \left(\frac{z_{\text{sat}}}{L_{\text{serpentina}}} \right) \cdot n_{\text{voltas serpentina}} \cdot D_s}{\nu} \quad (3.59)$$

Em que a diferença de cota é calculada em função no número de voltas e do diâmetro da serpentina. No entanto, a contribuição desse termo é muito pequena comparada aos termos de perda de carga por atrito e por aumento do volume específico.

A soma das três parcelas acima fornece a queda de pressão no trecho de escoamento da água líquida, tanto para casos em que a água efetivamente evapora e deseja-se calcular a perda de carga até o ponto de saturação, como nos casos em que água não evapora e utiliza-se as expressões acima para calcular a perda de carga em toda a serpentina.

3.7.3) Perda de Carga no trecho com escoamento bifásico

Após atingir seu ponto de saturação, a água na serpentina começa a evaporar. A figura 3.13 apresenta o escoamento evaporativo em um tubo horizontal, com a classificação do escoamento em cada trecho.

Figura 3.13) Perfil de escoamento bifásico em tubos horizontais sujeito a fluxo térmico constante.

Fonte: Collier e Thomé (1996)

A perda de carga em escoamentos bifásicos em geral é calculada a partir do modelo de escoamento homogêneo (COLLIER; THOME, 1996). Nesse método, supõe-se que o escoamento possui propriedades intermediárias entre a fase líquida e o vapor, como a viscosidade e a densidade. Considera-se a contribuição do atrito, do aumento do volume específico e da gravidade na diminuição da pressão.

A perda de carga por atrito no escoamento bifásico é dada por:

$$\left(\frac{dP}{dz}\right)_{\text{fricção}} = \frac{2 \cdot f_{\text{Blauius}} \cdot \left(\frac{\dot{m}_a}{A_s}\right)^2 \cdot \left(\frac{v_f}{D_s}\right) \cdot \left[1 + x \cdot \left(\frac{v_g - v_f}{v_f}\right)\right]}{1 + \left[\left(\frac{\dot{m}_a}{A_s}\right)^2 \cdot x \cdot \left(\frac{dv_g}{dP}\right)\right]} \quad (3.60)$$

Onde todos os parâmetros estão representas no SI e são caracterizadas por:

- v_g : volume específico do vapor
- v_f : volume específico da água
- x : fração de vapor no escoamento
- $\frac{dv_g}{dP}$: compressibilidade do vapor.
- f_{Blauius} : fator de atrito de Blasius, calculado com a viscosidade intermediária.

O fator de atrito de Blasius para escoamentos bifásicos modelados como escoamentos homogêneos é calculado considerando-se uma viscosidade através de uma interpolação entre a viscosidade do líquido e do vapor. Nesse trabalho optou-se pela expressão proposta por McAdams, Woods e Bryan (1942) para determinar a viscosidade do escoamento:

$$\mu_{\text{bifásico}} = \left(\frac{\mu_{\text{água}} \cdot \mu_{\text{vapor}}}{\mu_{\text{vapor}} + x(\mu_{\text{água}} - \mu_{\text{vapor}})} \right)$$

O termo de compressibilidade foi calculado aproximando-se o vapor de um gás perfeito. Essa consideração é válida em virtude das baixas pressões envolvidas no processo. Dessa forma, tomando-se equação dos gases perfeitos, com algum trabalho algébrico obtém-se a equação para determinar a compressibilidade:

$$\frac{dv_g}{dP} = - \left(\frac{R \cdot T_{\text{sat}}}{M \cdot P^2} \right)$$

Sendo T_{sat} é a temperatura da água durante a evaporação. Collier e Thome (1996), cita que

se o termo referente à compressibilidade do vapor $\left[\left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 . x . \left(\frac{dv_g}{dP} \right) \right]$ for muito menor que 1, seu

efeito pode ser desprezado no cálculo da queda de pressão ao longo do escoamento. Nesse trabalho verificou-se a necessidade de considerar esse termo no cálculo, conforme será apresentado adiante.

Existe ainda a contribuição da aceleração do fluxo ao longo do escoamento, devido à diferença entre o volume específico do vapor e do líquido. A equação relacionada a esse fenômeno é:

$$\left(\frac{dP}{dz} \right)_{acelerativa} = \frac{\left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 . v_f \left(\frac{v_g - v_f}{v_f} \right) . dx}{1 + \left[\left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 . x . \left(\frac{dv_g}{dP} \right) \right]} \quad (3.61)$$

Sendo que a variação da fração mássica de vapor é calculada a partir de adaptação na equação (3.53):

$$dx = \frac{U_{latente} . A_{troca} . (T - T_{sat})}{\dot{m}_a . h_{lv}} = \frac{U_{latente} . (\pi . D_s . dz) . (T - T_{sat})}{\dot{m}_a . h_{lv}} \quad (3.62)$$

Em que o termo do coeficiente global de transferência de calor na fase com ebulição da água

é dado pela expressão: $U_{latente} = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_r} \right) + \left(\frac{1}{h_{ebulição}} \right)}$

Apesar de ser menos relevante que o atrito e a aceleração do escoamento, o termo que relaciona a perda de pressão em função da coluna de líquido no escoamento é dado por:

$$\left(\frac{dP}{dz} \right)_{gravitacional} = \frac{g . \sin \theta}{1 + \left[\left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 . x . \left(\frac{dv_g}{dP} \right) \right]} \quad (3.63)$$

Em que θ representa a inclinação da serpentina, e portanto quando multiplicada pelo passo dz fornece a diferença de altura entre dois pontos consecutivos.

A soma das três contribuições de perda de carga fornece o valor de queda pressão em cada passo dz na serpentina:

$$\left(\frac{dP}{dz}\right) = \frac{2 \cdot f_{\text{Blausius}} \cdot \left(\frac{\dot{m}_a}{A_s}\right)^2 \cdot \left(\frac{v_f}{D_s}\right) \cdot \left[1 + x \cdot \left(\frac{v_g - v_f}{v_f}\right)\right] + \left(\frac{\dot{m}_a}{A_s}\right)^2 \cdot v_f \cdot \left(\frac{v_g - v_f}{v_f}\right) \cdot dx + g \cdot \sin\theta}{1 + \left[\left(\frac{\dot{m}_a}{A_s}\right)^2 \cdot x \cdot \left(\frac{dv_g}{dP}\right)\right]} \quad (3.64)$$

No presente trabalho definiu-se um pequeno passo de integração dz para a análise do escoamento bifásico. Em cada uma dessas integrações novos valores são calculados para o coeficiente de transferência de calor por ebulição $h_{\text{ebulição}}$ (conforme equações 3.44 a 3.52), para a fração mássica de vapor no escoamento (equação 3.62), e para a perda de carga no escoamento (equação 3.64).

Dois fenômenos podem ocorrer nesse caso. A fração mássica de vapor pode subir até atingir 1, ou seja, até que todo o fluxo seja composto por vapor. Nesse caso haverá escoamento de vapor no restante da serpentina e a perda de carga é calculada conforme metodologia apresentada abaixo. A segunda opção é que a fração molar de vapor suba até o final do trecho submerso da serpentina, sem que ocorra vaporização completa da água.

3.7.4) Perda de carga no escoamento de vapor puro

A modelagem da perda de carga no trecho da serpentina sujeito ao escoamento de vapor puro tem como premissa a suposição de que, nesse trecho do escoamento, não há troca térmica entre o vapor e o reator. Ou seja, como foi verificado que na maior parte da simulação a

vaporização completa da água ocorre num trecho da serpentina que não está submerso na massa reacional, e portanto considera-se que calor não será retirado do reator pelo vapor puro.

Nesse caso, como não há troca térmica, o escoamento do vapor pode ser caracterizado como escoamento adiabático, e portanto trata-se de um escoamento unidimensional de fluido compressível adiabático, conforme a linha de Fanno (FOX; MCDONALD, 1998).

No escoamento adiabático unidimensional, as propriedades do gás mudam em função da perda de pressão por atrito com a tubulação. Dessa forma, respeitando a 2ª Lei da Termodinâmica, a entropia deve aumentar ao longo do escoamento, e para o escoamento adiabático sabe-se que a temperatura de estagnação é igual ao longo de todo o escoamento. A figura 3.14 representa a linha de Fanno, caracterizada pela relação entre temperatura (ordenadas) e entropia (abscissas) ao longo do escoamento. Nota-se que a temperatura de estagnação (T_0) permanece constante ao longo de um escoamento adiabático.

Figura 3.14) Representação de escoamento em linha de Fanno. (Fonte: Fox, 1998)

Tomando-se como base a linha de Fanno representada acima, a entalpia de estagnação entre os pontos 1 e 2 deve ser constante. Assim:

$$h_{01} = h_1 + \frac{V_1^2}{2} = h_2 + \frac{V_2^2}{2} = h_{02}$$

Para determinar a pressão em cada ponto do escoamento compressível adiabático é necessário conhecer a densidade e a temperatura do fluido nesse ponto. O dimensionamento é

baseado na determinação no número de Mach, que é a razão entre a velocidade no ponto e a velocidade no som naquela temperatura.

Nos cálculos de perda de carga por atrito em escoamentos adiabáticos **subsônicos** utiliza-se o fator de atrito de Moody, de maneira análoga a escoamentos incompressíveis. Conforme Fox e McDonald (1998), para escoamentos subsônicos o fator de atrito de Moody fornece valores de perda de carga muito próximos dos valores encontrados experimentalmente. O mesmo não pode se dizer para escoamentos supersônicos. No presente trabalho a consideração de escoamento subsônico na serpentina é bem coerente com a realidade.

3.7.4.1) Metodologia de cálculo

O cálculo da pressão em cada ponto da serpentina é um processo iterativo. A velocidade inicial do escoamento é dada em função da vazão de vapor, obtida pela expressão:

$$V_{vapor} = \frac{\dot{m}_a}{\rho_{vapor} * A_s} \quad (3.65)$$

Onde $\dot{m}_a$ representa a vazão de água na serpentina, nesse caso toda na forma de vapor, a densidade do vapor (ρ_{vapor}) é calculada a partir de consideração de gás perfeito e A_s representa a área da secção transversal da serpentina.

Determina-se então o número de Mach inicial no escoamento:

$$M_a = \frac{V_{vapor}}{\sqrt{k \cdot \left(\frac{R}{M_{água}} \right) \cdot T}} \quad (3.66)$$

Em que $k = \frac{c_p}{c_v} = 1,4$ do vapor, $M_{água}$ é a massa molar da água e T é a temperatura no dado ponto do escoamento.

A partir da obtenção desses dois valores, iniciam-se com cálculos iterativos destinados a corrigir o número de Mach, a temperatura, a densidade e a pressão em cada ponto do escoamento.

A correção no número de Mach é feita verificando-se o efeito do atrito sobre o escoamento. Conforme mencionado, no modelo é usado o fator de atrito de Moody, calculado a partir da correlação proposta por Colebrook (1938) :

$$f = 0,25 \cdot \left(\log_{10} \left(\frac{\left(\frac{e_{aço}}{D_s} \right)}{3,7} + \frac{5,74}{Re_v^{0,9}} \right) \right)^{-2} \quad (3.67)$$

Sendo $e_{aço}$ a rugosidade do aço inox e Re_v o número de Reynolds do escoamento.

Com esses valores é possível obter a variação no número de Mach em cada pequeno trecho da serpentina em função do atrito:

$$dM = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{f}{D_s} \right) \cdot \left[\frac{k \cdot M_{a,anterior}^3}{\left(\frac{1 - M_{a,anterior}^2}{1 + \frac{(K-1) \cdot M_{a,anterior}^2}{2}} \right)} \right] \quad (3.68)$$

Em que $M_{a,anterior}$ representa o número de Mach no trecho anterior da serpentina.

O número de Mach no ponto de escoamento deve ser corrigido por:

$$M_a = M_{a,anterior} + dM . \quad (3.69)$$

A partir do número de Mach no ponto da serpentina, a temperatura nesse mesmo ponto pode ser calculada levando em conta que para escoamentos adiabáticos a temperatura de estagnação é constante:

$$T = \frac{T_0}{\left(1 + \frac{(k-1)}{2} \cdot M_a^2 \right)} \Leftrightarrow dT = T - T_{anterior} \quad (3.70)$$

Sendo que $T_{anterior}$ representa a temperatura do ponto anterior da serpentina.

A velocidade muda em função do número de Mach. Para o ponto atual do escoamento, a velocidade corrigida com o número de Mach nesse ponto é dada por:

$$V_{vapor} = M_a \cdot \sqrt{k \cdot \left(\frac{R}{M_{\text{água}}} \right) \cdot T} \quad (3.71)$$

A variação na velocidade entre dois pontos consecutivos na serpentina é dada por:

$$dV = V_{vapor} - V_{vapor,anterior} \quad (3.72)$$

Através da aplicação da equação de continuidade ao escoamento e do valor de variação da velocidade do vapor, determina-se a variação da densidade no escoamento:

$$d\rho = \frac{-\rho_{anterior} \cdot dV}{V_{vapor,anterior}} \quad (3.73)$$

Finalmente, a variação de pressão entre um passo e outro na serpentina é dado pela expressão abaixo, obtida da equação do gás ideal: $P = \rho \cdot R \cdot T$,

$$dP = P_{anterior} \left(\frac{d\rho}{\rho_{anterior}} + \frac{dT}{T_{anterior}} \right) \quad (3.74)$$

E a pressão no passo atual da serpentina é dada pela soma da pressão anterior com a variação de pressão obtida acima:

$$P = P_{anterior} + dP \quad (3.75)$$

Os cálculos apresentados pelas equações 3.67 a 3.75 são repetidos em cada passo do trecho da serpentina sujeito ao escoamento compressível.

3.7.5) Análise de Perda de carga

Para cada vazão de água escolhida é determinada a perda de carga nas válvulas, no trecho com escoamento monofásico, no trecho com escoamento bifásico, e no trecho da serpentina sujeito a fluxo compressível de vapor. Caso a perda de carga obtida com as expressões acima

estiver próxima da diferença entre a pressão de entrada da água e a pressão atmosférica, estará determinada a vazão de água na serpentina e, conseqüentemente a taxa de calor retirada do reator pela água de resfriamento. Caso contrário os procedimentos acima devem ser refeitos considerando-se nova estimativa de vazão de água.

3.8) Controle de temperatura

O controle de temperatura do reator é feito através da abertura de válvulas de resfriamento da serpentina do reator e não é permitido o aquecimento do reator durante a operação de dosagem de óxido. Dessa forma, a única ação permitida ao controlador é o resfriamento.

Utiliza-se um controlador industrial da *Siemens* para realizar a automação do processo, inclusive das malhas de controle contínuo, como a malha de temperatura.

A função de controle de temperatura desse equipamento é definida no domínio do tempo, ou seja, a equação do controlador PID é escrita em função do tempo e não da frequência, conforme representado abaixo:

$$PID_{out} = k_p \cdot \left(1 + \frac{tempo}{T_i} + \frac{T_d}{T_M} \cdot \exp\left(\frac{-tempo}{T_M}\right) \right) (T_{SeTPoint} - T_{reator}) \quad (3.76)$$

O erro a ser minimizado pela ação do controlador é dado pela diferença de temperatura medida (T_{reator}) e de referência ($T_{SeTPoint}$). O parâmetro k_p define a ação proporcional do controlador, o termo $k_p \cdot \frac{tempo}{T_i}$ é responsável pela correção do erro em regime permanente, ou seja, pela ação integradora do controlador. Como o tempo é incrementado continuamente em cada varredura do programa, o termo integrador apresentado acima é análogo à ação

integradora: $u_{integrador}(t) = \int \frac{k_p}{T_i} \cdot erro(t) \cdot dt$, onde $u(t)$ representa a saída do controlador enviada

ao elemento de atuação, ou seja, as válvulas de entrada de água de resfriamento.

O termo $k_p \cdot \frac{T_d}{T_M} \cdot \exp\left(\frac{-tempo}{T_M}\right)$ é responsável pela antecipação de resposta, ou seja, esse termo corrige a ação do controlador quando a temperatura do reator se aproxima do valor desejado para temperatura. Por exemplo, quando a temperatura do reator está abaixo do valor desejado mas está subindo e se aproximando desse valor, esse termo solicita a abertura das válvulas de resfriamento. Devido a essa propriedade antecipativa, o termo possui analogia com a ação derivativa de um controlador PID usual: $u_{derivativa}(t) = \frac{k_p}{T_d} \cdot \frac{d\text{erro}(t)}{dt}$. O parâmetro T_M é uma variável de tempo que define a duração da ação derivativa, de forma que um baixo valor de T_M implicará em rápido caimento exponencial e portanto curta duração para a ação derivativa do controlador. Não foram encontrados maiores detalhes das funções internas desse bloco de controle comercial. Será agora apresentada a aplicação desse controlador na malha de temperatura do reator.

A partir do valor medido e do valor desejado de temperatura, o controlador acima fornece um sinal de controle responsável pela abertura das válvulas de entrada de água, com o qual é determinada a vazão de água de resfriamento e o calor retirado do reator. Com esses dados, e a equação de balanço energético, é possível determinar a variação de temperatura no reator em cada instante. O diagrama de blocos abaixo representa a estrutura de controle de temperatura no reator:

3.9) Síntese das variáveis de estado do modelo

As variáveis de estado do modelo elaborado e as respectivas equações com as quais estão relacionadas serão apresentadas novamente com o intuito de facilitar o entendimento do trabalho desenvolvido. As variáveis usadas nas equações de estado do modelo são representadas abaixo:

- $[EO]_b$: concentração de óxido de etileno no meio reacional
- $[EO]_i$: concentração de óxido de etileno na interface gás-líquido
- $n_{eo,g}$: número de mols de EO na fase gasosa
- n_g : número total de mols na fase gasosa
- P : Pressão no reator
- V : Volume de líquido no reator
- T : Temperatura no reator
- Q : Calor total trocado com a serpentina (sensível e latente)
- $\dot{m}_a$: vazão mássica da água de resfriamento
- $P_{água}$: Pressão da água em cada ponto da serpentina

3.9.1) Balanço molar do óxido de etileno na fase líquida

$$k_L \cdot a \cdot ([EO]_i - [EO]_b) - k \cdot [EO]_b \cdot [cat] = \frac{d[EO]_b}{dt} \quad (3.24)$$

3.9.2) Balanço molar de óxido de etileno na fase gasosa:

$$F_{eo} - k_L \cdot a \cdot ([EO]_i - [EO]_b) \cdot V = \frac{dn_{eo,g}}{dt} \quad (3.25)$$

3.9.3) Variação da pressão no reator

$$\frac{dP}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_g} \cdot \dot{n}_g + \frac{n_g \cdot R}{V_g} \cdot \dot{T} - \frac{n_g \cdot R \cdot T}{V_g^2} \cdot \dot{V}_g \quad (3.26)$$

3.9.4) Variação do número de mols total na fase gasosa

$$F_{eo} - k_L \cdot a \cdot ([EO]_i - [EO]_b) \cdot V + F_{eo} \cdot M_{eo} \cdot \left(\frac{P_{\tan que} - P_{EO,4^\circ C}^{vap}}{H_{N2,EO}^{4^\circ C}} \right) = \frac{dn_g}{dt} \quad (3.28)$$

3.9.5) Variação do volume de líquido dentro do reator

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{\rho_{líquido}} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{1}{\rho_{líquido}} \cdot k \cdot (EO)_b \cdot (cat) \cdot V \cdot M_{EO} \cdot \left(\frac{m^3}{s} \right) \quad (3.29)$$

3.9.6) Determinação da concentração de EO na interface

$$[EO]_i = \frac{x_{eo}}{1 - x_{eo}} \cdot [ROH] \quad (3.16)$$

3.9.7) Balanço térmico no reator

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\dot{Q} + \dot{W} + F_{EO} \cdot (\Delta h_{vap,EO}) + (\Delta H_{etoxilação} \cdot k \cdot [EO]_b \cdot [cat]) \cdot V + \frac{\partial P}{\partial t} \cdot V}{m_r \cdot c_p} \right) \quad (3.34)$$

3.9.8) Determinação do calor sensível trocado com a serpentina

$$\dot{Q}_{Sensível} = \dot{m}_a \cdot c_{pa} \cdot (T_s - T_e) = U_{sens} \cdot (\pi \cdot D_s \cdot z_s) \cdot \Delta T_{ML} \quad (3.54)$$

3.9.10) Determinação do calor latente trocado com a serpentina

$$\dot{Q}_{latente} = \dot{m}_a \cdot h_{lv} \cdot x_{final} = U_{latente} \cdot \underbrace{\pi \cdot D_s \cdot (z - z_{sat})}_{\text{área em que ocorre vaporização}} \cdot (T - T_{sat}) \quad (3.55)$$

3.9.11) Perda de carga no trecho com escoamento monofásico da água

$$\Delta P_{Água} = f_{Moody} \cdot \rho \cdot \left(\frac{V^2}{2} \right) \left(\frac{z_{sat}}{D_s} \right) + \left(v_f - v_i \right) \left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 + \frac{g \cdot \left(\frac{z_{sat}}{L_{serpentina}} \right) \cdot n_{voltas_{serpentina}} \cdot D_s}{v} \quad (3.57 \text{ a } 3.59)$$

3.9.12) Perda de carga no trecho com escoamento bifásico da água

$$\left(\frac{dP_{\text{Água}}}{dz} \right) = \frac{2 \cdot f_{\text{Blausius}} \cdot \left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 \cdot \left(\frac{v_f}{D_s} \right) \cdot \left[1 + x \cdot \left(\frac{v_g - v_f}{v_f} \right) \right] + \left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 \cdot v_f \cdot \left(\frac{v_g - v_f}{v_f} \right) \cdot dx + g \cdot \sin \theta}{1 + \left[\left(\frac{\dot{m}_a}{A_s} \right)^2 \cdot x \cdot \left(\frac{dv_g}{dP} \right) \right]} \quad (3.64)$$

Nos casos em que ocorre vaporização total da água, devem-se utilizar os procedimentos definidos no item 3.7.4 para determinar a perda de carga no trecho com escoamento de vapor puro.

4) Desenvolvimento do Programa de Simulação

O modelo apresentado envolve diversas áreas de conhecimento, como cinética química, troca térmica e transferência de massa. Como essas áreas possuem estrutura própria de resolução, diversas interfaces, variáveis e parâmetros em comum, optou-se por criar uma arquitetura para a resolução do modelo que tem como premissas a criação de aplicativos modulares, com interfaces comuns e que são executados em cada ciclo de varredura. Por facilidade de programação escolheu-se o Matlab, e para evitar erros de integração e facilitar o estudo dos problemas encontrados durante a execução optou-se pelo módulo editor do Matlab, ao invés de usar bibliotecas prontas como o Simulink.

O programa central é composto por todas as equações que envolvem a cinética reacional, como o cálculo das concentrações de óxido de etileno na interface líquido-gás e na massa reacional, consumo de óxido de etileno no meio reacional, determinação do número médio de moléculas de óxido adicionadas por molécula de álcool, variação no número de mols na fase gasosa, e conseqüentemente da pressão dentro do reator. Além disso, nesse programa estão o cálculo do nível de líquido dentro do reator, a variação da temperatura e a determinação da resposta do controlador das válvulas de abertura de água. Para executar essas funções e elaborar todo o gerenciamento de informação proveniente dos outros módulos o programa central ficou com cerca de 450 linhas de comando.

Para a elaboração de todo o procedimento matemático, três programas de apoio foram criados para trocar informações com o programa central e executar atividades específicas:

- Função para cálculo da fração molar de óxido na massa reacional, cuja principal entrada é a pressão parcial de óxido no reator.
- Função para cálculo do coeficiente global de transferência de massa na fase líquida ($k_L.a$), cujas principais entradas são a vazão de óxido de etileno, a viscosidade da massa

reacional e o volume de líquido no reator. Nesse programa foram testadas algumas metodologias para obtenção do coeficiente global de transferência de massa. Optou-se pelas correlações de Van Dierendonck et al (1971) após a avaliação das respostas obtidas durante as simulações.

- Programa para o cálculo da troca térmica com a serpentina, sendo esse o maior programa, com cerca de 1050 linhas. Suas principais entradas são a temperatura do reator, o volume de líquido do reator e as aberturas das válvulas de entrada de água requisitadas pelo controlador.

Esses programas são executados em cada ciclo do programa. Ou seja, a cada ciclo do programa principal as variáveis citadas acima são calculadas, e as interfaces com os programas de apoio são acionadas.

Serão agora indicados os principais fluxos de informação existentes no programa através de um diagrama de blocos. Posteriormente cada um desses programas será detalhado em diagramas similares.

4.1) Arquitetura Geral

A figura 4.1 apresenta a arquitetura geral dos programas e as principais informações trocadas entre o programa principal e cada programa de apoio.

Figura 4.1: Arquitetura geral dos programas elaborados

4.2) Programa Central

No programa central é definido o ciclo de execução do simulador, são feitos os cálculos relacionados à cinética reacional, balanço de massa de EO na fase líquida e gasosa e balanço térmico no reator, conforme sintetizado na figura 4.2. Para as próximas seções deve-se considerar a legenda abaixo:

Figura 4.2: Arquitetura do Simulador e fluxo de informações com o programa principal

4.3) Estrutura de execução

Optou-se por apresentar a estrutura de funcionamento e o intercâmbio de informações através da simulação de um ciclo de execução do simulador elaborado. Espera-se com isso fornecer o entendimento de como as informações são trocadas entre os agentes envolvidos e quais equações são utilizadas em cada etapa.

4.3.1) Dados de entrada iniciais – Programa Principal

São informados pelo engenheiro os dados iniciais necessários para execução do programa: volume inicial, massa de catalisador, densidade do reagente, número de mols de nitrogênio e parâmetros do controlador de temperatura. Com esses dados são calculados a massa inicial de reagente e pressão inicial no reator.

4.3.2) Determinação da Pressão no reator

Em cada ciclo, o programa faz a comparação entre a vazão de óxido para o reator e a taxa de dissolução no meio reacional para calcular o aumento de pressão dentro do vaso. Dessa forma, a taxa de variação do número de mols na fase gasosa é dada pela expressão 3-28:

$$F_{eo} - k_L \cdot a \cdot ([EO]_i - [EO]_b) \cdot V + F_{eo} \cdot M_{eo} \cdot \left(\frac{P_{\tan que} - P_{EO, 4^\circ C}^{vap}}{H_{N_2, EO}^{4^\circ C}} \right) = \frac{dn_g}{dt}$$

A variação de pressão dada conforme 3-26:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_g} \cdot \dot{n}_g + \frac{n_g \cdot R}{V_g} \cdot \dot{T} - \frac{n_g \cdot R \cdot T}{V_g^2} \cdot \dot{V}_g$$

Com esses valores é possível determinar a nova pressão no vaso e a correspondente pressão parcial de óxido de etileno, que será usada no programa de determinação de solubilidade do EO.

4.3.3) Determinação da solubilidade do óxido de etileno

Utilizando-se a pressão parcial de EO e o volume de líquido no reator provenientes do programa principal, são calculados os coeficientes de atividade e as frações molares do EO e do substrato reacional na fase líquida.

Nesses cálculos são utilizadas as expressões de 3-11 a 3-15 para determinar a pressão parcial de EO calculada e os coeficientes de atividade conforme as correlações de Wilson. O programa retorna a fração molar de EO na fase líquida ao programa principal. A figura 4.3 representa o fluxo de informações entre esse programa e o programa principal.

Figura 4.3: Fluxo de informações entre o programa usado para determinar a fração molar de EO no substrato reacional e o software principal.

4.3.4) Determinação da concentração de EO na interface Líquido-Gás

Com a fração molar de EO utiliza-se a expressão 3-16 para determinar a concentração molar de EO na interface reacional.

4.3.5) Determinação do coeficiente transferência fase líquida: $K_L a$

O programa principal informa a vazão de oxido na fase gasosa e a massa de líquido no reator para o programa auxiliar, que através das equações 3-17 a 3-23 determinará o valor da área interfacial e do coeficiente global de transferência de massa $k_L a$.

4.3.6) Cálculo da transferência de oxido da interface líquido-gás para o meio reacional.

A partir dos valores encontrados para o coeficiente global de transferência de massa $k_L a$, utiliza-se a expressão 3-24 para encontrar a concentração de oxido no meio reacional.

4.3.7) Cálculos cinéticos principais:

Com a concentração de oxido no meio reacional encontrada, é possível determinar a taxa de reação (3-8), o grau de oligomerização (3-9), o calor liberado na reação (3-31) e o aumento da massa no reator.

4.3.8) Programa de troca térmica

Para determinar a variação na temperatura do reator, é necessário chamar o programa de troca térmica. Esse programa recebe a saída atual do controlador de temperatura e a temperatura do reator, entre outros dados menos relevantes.

O programa de troca térmica mantém armazenado o último valor de vazão de água calculado. Esse é o valor usado inicialmente para determinar a perda de carga na serpentina. Com essa vazão determina-se a perda de carga nas válvulas (3-65), no trecho de escoamento monofásico (equações 3-57 a 3-59), em caso de vaporização de água na serpentina, determina-se a perda de carga no escoamento bifásico (3-64) e no escoamento do vapor (equações 3-65 a 3-75).

Durante todo esse procedimento são calculados os coeficientes globais de troca térmica pertinentes a cada tipo de escoamento:

- Coeficiente transferência do reator: 3-37 a 3-39
- Coeficiente de transferência no escoamento monofásico na serpentina: 3-40
- Determinação do ponto de saturação: 3-41 a 3-43
- Determinação do coeficiente de transferência de calor no escoamento bifásico e troca térmica: 3-44 a 3-54

A figura 4.4 representa as informações trocadas entre esse programa e o programa central. As principais entradas são a viscosidade da massa reacional, a temperatura do reator, abertura das válvulas de resfriamento e volume de líquido no reator. A principal informação enviada por esse software ao programa principal é o calor retirado pela serpentina em cada ciclo do software. O programa de determinação de resfriamento realiza diversos ciclos, repetindo todos os cálculos enumerados acima até que a perda de carga da serpentina seja igual à diferença entre pressão de entrada da água e pressão atmosférica.

Figura 4.4: Diagrama representativo das informações trocadas entre o programa principal e o programa de troca térmica 103

5) Resultados das Simulações Numéricas

Os resultados obtidos com o programa elaborado, a partir do modelo detalhado no terceiro capítulo, foram comparados aos gráficos obtidos diretamente de um reator industrial de etoxilação. O intuito dessa comparação é avaliar a concordância entre o modelo e a planta para as variáveis mensuráveis: temperatura do reator e de saída da água de resfriamento, pressão e nível de líquido no reator, além de apresentar valores estimados para aquelas que não podem ser lidas, como o calor retirado do reator por resfriamento e a vazão de água.

Simulações progressivas evidenciaram pontos de melhoria no modelo e no simulador, e quais parâmetros mais influenciavam as respostas das variáveis mensuráveis: pressão, nível e temperatura. Dessa forma, observou-se que a pressão e o nível no vaso eram influenciados pelo coeficiente de transferência de massa (k_{la}) e pela lei de reação (r_a), e que o calor retirado do reator, e portanto a variação de temperatura no reator, sofre pronunciada influência do multiplicar do número de Nusselt ($k_{Nusselt}$).

Na primeira seção são apresentados os gráficos de três cargas selecionadas e os principais parâmetros usados nas simulações. São feitos comentários a respeito da semelhança entre os resultados obtidos com o modelo e os dados da planta, além de sugestões para melhorar essa semelhança. Na sequência são apresentadas novas simulações após mudanças nas equações de obtenção do nível e da pressão no modelo elaborado.

5.1) Análise Comparativa com dados da Planta

O andamento da reação pode ser acompanhado na planta a partir de um gráfico multifuncional, extraído do sistema de supervisão de processo, no qual constam as principais variáveis mensuráveis – pressão, temperatura e nível - além da vazão de óxido de etileno, quantidade de óxido de etileno dosado e pressão parcial de nitrogênio estimada. Para análise desses gráficos aplica-se a legenda apresentada na tabela 5.1, onde cada cor faz referência a uma propriedade medida.

Tabela 5.1) Legenda para interpretação dos gráficos obtidos na planta

	Pressão no Reator (bar-g)
	Pressão Parcial de Nitrogênio (bar-g)
	Pressão limítrofe da dosagem de EO (flegmatização) (bar-g)
	Nível de líquido (%)
	Temperatura do reator (°C)
	Vazão de Óxido (kg/h)
	Total de Óxido Adicionada (kg)

A figura 5.1 é a reprodução de cerca de 30 minutos de uma reação de etoxilação de álcool esteárico, extraído da planta. Nessa carga a quantidade de catalisador utilizada foi 0,25% da massa inicial de ácido esteárico. Essa porcentagem é comumente utilizada, visto que a adição de excesso de catalisador gera problemas na etapa da neutralização, devido a excesso de sais formados provenientes da neutralização do catalisador.

Figura 5.1) Etoxilação de álcool carboxílico C18 com vazão média de 1300 Kg/h de EO.

A simulação elaborada para essa reação de etoxilação de álcool carboxílico tem os principais parâmetros apresentados na tabela 5.2. O valor de $kla(s^{-1})$ representa um valor médio calculado pelo software após 10 minutos de carga.

Tabela 5.2) Principais parâmetros utilizados na simulação dessa etoxilação de álcool C18

$kla(s^{-1})$	Rotação(rpm)	Lei de Reação (m3/mol.s) Fonte: Santacesaria, 1992a.	$k_{Nusselt}$	Viscosidade da massa reacional
0,25	83	$r_a = 840 * \exp\left(\frac{-6600}{T_R + 273}\right)$	0,63	Varia de 1 a 10 cp do início ao final da carga

A figura 5.2 apresenta a simulação elaborada para essa carga. Para facilitar a visualização e análise dos resultados, as principais variáveis serão colocadas em um mesmo gráfico.

Figura 5.2) Simulação para dosagem de 1300 kg/h de EO, com 0,25% de catalisador.

Na figura 5.3 é apresentada um comparação entre a pressão medida e a pressão estimada nos primeiros 30 minutos de reação. Percebe-se que existe divergência entre os valores medidos e simulados para a pressão. Após os primeiros instantes de dosagem de EO a pressão medida se afasta da curva da pressão estimada dentro do reator, e após 20 minutos de dosagem essa diferença se estabiliza em torno de 0,5 bar-g. No entanto, a pressão parcial de óxido de etileno

simulada, que corresponde à diferença entre a curva de pressão total no reator e pressão parcial de nitrogênio na figura 5.2, é similar à pressão parcial de óxido medida. A pressão parcial de óxido de etileno dentro do reator é a base para o cálculo da fração molar de óxido dissolvido no meio reacional, e consequentemente, para a determinação da taxa de reação.

Acredita-se que uma das causas para a diferença de valores entre a pressão medida no reator e pressão simulada é a ausência do efeito de dissolução do nitrogênio na fase líquida do óxido de etileno. Como o nitrogênio é usado no armazenamento de óxido de etileno, parte desse gás está dissolvida no EO líquido. Quando o óxido é adicionado no reator, o nitrogênio dissolvido retorna à fase gasosa, aumentando a pressão no reator. Essa correção pode acarretar no aumento da pressão total do reator ao longo da carga.

Figura 5.3: Curvas de pressão medida e pressão estimada para etoxilação de álcool C18.

A simulação da variação da temperatura está em escala diferente do gráfico de temperatura no campo, no entanto os valores encontrados no gráfico da planta e na simulação estão próximos. Nota-se que ambas as curvas apresentam um pico no início da adição do óxido, decorrente do atraso na resposta do controlador que primeiro solicita a abertura da válvula de saída da serpentina e somente depois inicia o resfriamento com a entrada de água pelas duas válvulas de resfriamento.

A figura 5.4 apresenta a variação de nível medida e simulada para essa carga. Os resultados lidos e aferidos apresentam boa concordância no início da carga, porém divergem após cerca de 20 minutos de dosagem. Esses resultados podem ser corrigidos aferindo-se as curva teórica de densidade utilizada no trabalho, elaborada a partir de correlação proposta por Santacesaria (1992), com os valores de densidade medidos para o álcool reagente original e para o produto etoxilado final. Sabe-se ainda que o medidor de nível no campo é um instrumento que trabalha por princípio diferencial de pressão, e portanto a densidade do produto formado e características dimensionais de instalação desse medidor – como as posições dos bocais de instalação das tomadas de alta e baixa pressão desse medidor – influem na leitura do instrumento.

Figura 5.4) Nível Medido e Simulado em etoxilação de álcool C18

Na simulação aparecem os gráficos de consumo de água de resfriamento e da resposta percentual do controlador, que está ligado ao valor de abertura das válvulas de resfriamento. Entretanto não há registros dos valores de saída do controlador industrial e também não existe medidor de fluxo de água de resfriamento enviada ao reator.

Mantidos os parâmetros principais do sistema, como a quantidade de catalisador usado, a pressão da água de resfriamento e a vazão de óxido, as cargas apresentarão formato bastante semelhante. Nas simulações seguintes foram selecionadas cargas que apresentaram características diferentes para avaliar a resposta oferecida pelo simulador.

Na carga apresentada na figura 5.5 utilizou-se aproximadamente a mesma massa de catalisador. No entanto, após cerca de 30 minutos do início da carga, ocorre corte de aproximadamente 10 minutos na dosagem de óxido, com retorno da dosagem após esse período.

Figura 5.5) Parte de etoxilação de álcool C18, com vazão de 1500 Kg/h de EO e corte na dosagem após cerca de 30 minutos de carga.

A simulação dessa etoxilação de álcool C18 é apresentada na figura 5.6, na qual ocorre corte de dosagem de óxido similar ao encontrado na planta e utilizou-se os mesmos parâmetros apresentados na tabela 5.2.

Figura 5.6) Simulação de etoxilação de álcool C18, com 1500 kg/h de EO e corte na dosagem após cerca de 35 minutos do início de dosagem.

A análise da variação de pressão medida e simulada ao longo da carga fornece as curvas apresentadas na figura 5.7. Pode-se observar que existe concordância nas curvas no logo início da carga, em que a pressão no reator atinge aproximadamente 1,9 bar-g. No entanto, com o decorrer da reação ocorre divergência entre os valores medido e simulado para a pressão, com estabilização dessa diferença em cerca de 0,7 bar-g após 65 minutos de carga.

Figura 5.7) Etoxilação de álcool C18 com 0,25% de catalisador e corte na dosagem de EO.

No entanto novamente encontra-se semelhança entre a pressão parcial de óxido medida e a pressão parcial de óxido simulada, em torno de $P_{parcial}^{EO} \cong 0,6 \text{ barg}$. As curvas de pressão parcial de EO medida e simulada são apresentadas na figura 5.8, na qual estão disponíveis os 20 minutos de carga após o corte de dosagem de EO, período no qual ocorre a estabilização da diferença entre pressão medida e simulada de EO.

Figura 5.8) Pressão parcial de óxido de etileno medida e simulada para etoxilação de álcool C18

Observa-se maior consumo de água nessa simulação devido à maior taxa de calor liberado em função do aumento relativo na vazão de óxido de etileno.

No intervalo de corte de dosagem de óxido observa-se algumas características semelhantes entre a carga e a simulação. Ocorre queda repentina da pressão no reator, devido à dissolução e posterior consumo do óxido residual no reator. Forma-se um vale na curva de temperatura. Devido ao parâmetro integrador do PID, o controlador continua solicitando resfriamento durante um **curto período de tempo**. No entanto, mesmo após o fechamento das válvulas de água o reator é resfriado por mais um intervalo de tempo, devido ao aquecimento da água presente na serpentina do vaso até a temperatura de reação. A temperatura volta a subir com o retorno da dosagem de óxido.

Outro fenômeno característico do corte na dosagem do óxido é a estagnação do nível no reator. Como o nível é função direta da quantidade reagida de óxido e da densidade da massa

reacional ao longo da carga, com a interrupção na dosagem de óxido ocorre estagnação do nível. Esse fenômeno pode ser observado no intervalo de 35 a 45 minutos de corte de dosagem de EO na figura 5.9. Novamente observa-se uma divergência entre o valor medido e simulado para o nível, especialmente no final da carga. Como mencionado anteriormente, correções na densidade ao longo da carga tendem a minimizar tais divergências.

Figura 5.9) Variação de nível medida e simulada para etoxilação de álcool C18.

A próxima carga é caracterizada pelas seguintes diferenciações: aumento na massa de catalisador para 0,8% da massa de reagente inicial e aumento na vazão de óxido de etileno de 1100 kg/h para 2000 kg/h após 8 minutos de início da carga. A tabela 5.3 sintetiza os principais parâmetros utilizados nessa simulação:

Tabela 5.3) Parâmetros principais utilizados na simulação corrente

Concentração de catalisador (% m/m)	Rotação(rpm)	Lei de Reação (m3/mol.s) Fonte: Santacesaria, 1992a.	$k_{Nusselt}$	Viscosidade da massa reacional
0,8	83	$r_a = 840 * \exp\left(\frac{-6600}{T_R + 273}\right)$	0,63	Varia de 1 a 10 cp do início ao final da carga

Conforme citado, a maior diferenciação refere-se à concentração inicial de catalisador, que agora é de 0,8% em massa em relação ao reagente original. A figura 5.10 apresenta a simulação encontrada para a etoxilação de álcool carboxílico nas condições apresentadas.

Figura 5.10) Etoxilação de álcool carboxílico com 0,8% de catalisador e com aumento da vazão de óxido de 1100 kg/h para 2000 kg/h.

Nessa análise comparativa, percebe-se que apesar da alta vazão de óxido, não ocorre aumento expressivo na pressão do reator. Isso ocorre devido à maior concentração de catalisador na fase líquida, que aumenta a velocidade da reação e consequentemente aumenta o consumo do óxido dissolvido. Dessa forma, a concentração de óxido na interface reacional é menor que nas situações anteriores, e com isso a taxa de dissolução de óxido é maior e a pressão de equilíbrio não é tão alta como seria se houvesse menos catalisador no reator. Esse cenário está de acordo com a simulação para essa carga.

Com o aumento da vazão de óxido ao longo da carga, nota-se que o consumo de água de resfriamento praticamente dobra, passando de cerca de 2 kg/s para quase 4 kg/s em média. Outro fato relevante é que, apesar de ser pouco pronunciada, é possível verificar que existe um pequeno aumento na taxa de variação do nível a partir do instante em que a vazão de óxido

aumentada, devido à maior concentração de óxido dentro do reator e conseqüente aumento na taxa de reação. A figura 5.11 apresenta a variação de nível medida e calculada para os primeiros 25 minutos dessa etoxilação. Pode-se observar pequena divergência entre os valores medidos e calculados no nível, de maneira análoga ao encontrado nas outras simulações.

Figura 5.11) Variação de nível medido e calculado em etoxilação de álcool com 0,8% de catalisador

O destaque para essa simulação é a influência da maior concentração de catalisador na massa reacional, que faz a pressão de equilíbrio ser mais baixa do que se estivesse sendo usado 0,25% em massa de catalisador. Caso isso ocorresse, a pressão dentro do reator atingiria a curva limítrofe de pressurização, conforme pode ser visto na figura 5.12. Nessa simulação a vazão de óxido é aumentada de 1100 para 2000 kg/h, porém a quantidade de catalisador é igual a 0,25% da massa inicial de reagente.

Figura 5.12) Reação a 0,25% de catalisador com aumento da dosagem de óxido de etileno de 1100 kg/h para 2000 kg/h. Nessa condição a fração molar de EO na fase gasosa é maior que os 50% permitidos por segurança.

Com as simulações acima observaram-se os efeitos causados pela variação de alguns importantes parâmetros da reação como a vazão de óxido de etileno e a concentração de catalisador no reação. A pressão final de equilíbrio é totalmente dependente da concentração de catalisador e da vazão de óxido. De maneira análoga, a variação de nível no reator depende diretamente do aumento de massa e consequentemente, da taxa de reação. Esperam-se melhores concordâncias entre os valores medidos e simulados da pressão e do nível após a inclusão do aumento da pressão devido à dissolução de nitrogênio dissolvido no óxido líquido e correções na variação da densidade ao longo da carga.

Serão agora apresentadas novas comparações feitas com gráficos da planta após sintonias feitas no modelo. Foi observado que o modelo elaborado poderia ser otimizado a partir da inclusão de alguns fenômenos físicos até então desconsiderados, como o aumento de pressão dentro do reator em função da liberação do nitrogênio dissolvido no óxido de etileno líquido, o uso de interpolação para estimar a densidade e a viscosidade da massa reacional em função da quantidade de óxido dosado, os efeitos dessa densidade corrigida na medição de nível no vaso, a variação do Nusselt no reator com o aumento da viscosidade ao longo da carga, o efeito da rotação sobre o número de Nusselt e consequentemente sobre a troca térmica no reator, e a

influência desse adimensional e da pressão de água de resfriamento na temperatura de saída da água da serpentina, e conseqüentemente, no regime de transferência de calor - com ou sem evaporação da água.

Para avaliar esses diferentes cenários, dois produtos com características distintas foram estudados, e serão apresentados aqui. Além disso, analisam-se as diferenças encontradas para dois reatores de etoxilação disponíveis, ambos com características dimensionais muito similares, porém trabalhando com rotações distintas e pequenas diferenças na forma construtiva dos agitadores. Como os reatores são idênticos, com exceção das referências supracitadas, o modelo elaborado pode ser diretamente estendido ao segundo vaso, alterando-se apenas os parâmetros relacionados à rotação e à pequena diferença nas pás dos agitadores.

5.2) Etoxilação de Polipropileno Glicol

A figura 5.13 representa parte de uma reação de etoxilação de PoliPropileno Glicol, com dados cinéticos – energia de ativação e fator pré-exponencial - obtidos em literatura para esse tipo de reação. O modelo e o programa desenvolvidos puderam ser usados, ainda que o reagente original não fosse álcool carboxílico.

A reação abaixo foi processada no segundo reator, chamado de reator B ao longo do texto. Esse vaso trabalha a 50 rpm, que é cerca de 40% mais baixa que a velocidade de agitação no reator A. Assim como o reator A, esse vaso possui eixo com 3 pás, cada qual formada por duas hélices inclinadas a 45°. No entanto, no caso do reator A existe uma aleta vertical na ponta de cada pá que tem a função de aumentar o fluxo radial dentro do vaso; essas aletas não estão presentes no reator B.

Devido a essas duas limitações, a agitação no reator B é menos intensa que no A, e portanto o número de Reynolds, e conseqüentemente o número de Nusselt, são menores nesse reator. Isso causa limitações na troca térmica no reator B em comparação ao reator A.

As cargas e as respectivas simulações apresentadas abaixo foram usadas para sintonizar o fator multiplicativo do número de Nusselt no reator B ($k_{Nusselt}$). Novamente a legenda apresentada na tabela 5.1 deve ser usada para leitura dos gráficos.

Uma importante diferença da etoxilação de Polipropileno Glicol para as reações apresentadas até então é que, por motivos da rota produtiva utilizada, a massa estimada de catalisador é sensivelmente maior do que os valores apresentados até então, sendo estimada em 35kg.

Como não foram encontradas na literatura as constantes cinéticas de etoxilação do Polipropileno Glicol, utilizaram-se as constantes apresentadas por Santacesaria (2002) para Etoxilação de Polietileno Glicol. Apesar dessa diferença encontrou-se boa concordância entre a pressão e nível medido e simulado, que indica semelhança entre a dissolução de EO no meio reacional e a taxa de reação real e simulada com as constantes cinéticas utilizadas.

A figura 5.13 representa cerca de 50 minutos de uma reação de etoxilação de Polipropileno Glicol com aproximadamente 35 kg de catalisador básico alcalino-terroso.

Figura 5.13) Esquerda: Parte da reação de etoxilação de Polipropileno Glicol. Escala: 5 min/divisão. Direita: Temperatura de saída da água de resfriamento da serpentina durante essa carga. Escala de tempo: 10 min/divisão.

Nessa carga o fluxo de óxido apresentou oscilações consideráveis no início da carga, provavelmente em virtude de atuação manual no controlador de vazão de óxido de etileno. Ao longo dos 50 minutos apresentados da carga, a pressão no vaso atingiu cerca de 1,5 bar-g, a temperatura teve um pico no início da carga e depois se estabilizou no *Set Point* de reação, 160°C, já o medidor de nível indicou aumento de 50 para 62% do volume útil aproximadamente.

No lado direito da figura 5.13 está representada a temperatura de saída da água da serpentina ao longo da carga. Nota-se que nesse caso não ocorreu fenômeno de ebulição de água dentro da serpentina, em função da maior pressão de água de resfriamento disponível e das limitações no Nusselt interno do reator B, devido às diferenças construtivas e à velocidade mais baixa de rotação. Devido a essas limitações é necessária maior vazão de água para controlar a temperatura no vaso, e conseqüentemente, a variação de temperatura da água de resfriamento é menor. Pelo gráfico pode-se observar que a temperatura de saída da água de resfriamento durante a reação acima subiu de 56°C para 60°C, caracterizando um regime de resfriamento por aquecimento da água, sem geração de vapor.

Como não há um medidor de vazão de água de resfriamento disponível no reator, utilizou-se a temperatura de saída da água de resfriamento para sintonizar o fator multiplicativo $k_{Nusselt}$, usado no cálculo do número de Nusselt interno no reator.

A tabela 5.4 apresenta os principais parâmetros utilizados nessa simulação:

Tabela 5.4) Parâmetros utilizados na simulação de etoxilação do Polipropileno Glicol

Pressão da água Resfriamento (bar-g)	$kla(s^{-1})$ após 40 minutos de reação	Rotação (rpm)	Relação mássica de catalisador (kg cat/kg reagente)	Lei de Reação (m3/mol.s) Fonte: Di Serio, 2002.	$k_{Nusselt}$	Parâmetros PID temperatura
4,1	0,12	50	0,875 %	$r_a = 3,4E5 * \exp\left(\frac{-7400}{T_R + 273}\right)$	0,6	$k_p = 15$; $T_i = 120$; $T_M = 240$ $T_d = 900$

O coeficiente global de transferência de massa (kla) depende, entre outros parâmetros, da coluna de líquido no reator (VAN DIERENDONCK; FORTUIN; VANDERBOS, 1971). Como existe variação de nível no reator, sabe-se que ocorrerá alteração no valor desse coeficiente.

A simulação para essa carga é apresentada na figura 5.14:

Figura 5.14) Simulação de carga da Etoxilação de PoliPropileno Glicol apresentada na figura 5.13

Nessa simulação, reproduz-se a vazão de óxido de etileno apresentada na figura 5.13. A partir dessa entrada avalia-se a resposta obtida pelo modelo matemático para as principais variáveis do processo: pressão no reator, variação de nível e temperatura. No início da carga, a vazão de óxido de etileno apresenta alterações repentinas de valor, como pode ser visto na figura 5.13. Devido à dificuldade em se reproduzir exatamente essas oscilações, a vazão de EO foi aproximada por valores médios no início da carga.

Devido à ausência de um medidor de vazão na água de resfriamento, utilizou-se a temperatura de saída dessa água para sintonizar o fator multiplicativo do número de Nusselt ($k_{Nusselt}$). Avaliou-se que, após a sintonia, esse fator multiplicativo ficou próximo dos valores encontrados em literatura para agitadores de pás retas inclinadas (DREAM; 1999).

Uma das variáveis mais importantes é a pressão dentro do vaso. No início da carga percebe-se alguma divergência entre os valores medidos e simulados. Essa diferença está associada às oscilações de vazão de EO no começo da dosagem, as quais foram simuladas considerando-se valores médios interpolados da figura 5.13. Mesmo assim pode-se observar boa concordância entre o valor calculado e medido de pressão dentro do reator, com pressurização de 1,6 bar-g após 50 minutos de carga.

Ressalta-se que nessa simulação e nas subseqüentes a variação de pressão no reator inclui o acréscimo de pressão causado pela liberação do nitrogênio dissolvido no óxido de etileno. Pode-se observar que, com essa alteração, a concordância entre as curvas teóricas e medidas de pressão está melhor que nas simulações anteriores – figuras 5.3 e 5.7.

Figura 5.15) Variação teórica e medida da Pressão durante Etoxilação de PoliPropileno Glicol.

A Pressão Parcial de Óxido de Etileno também apresentou boa concordância. A Pressão Parcial de óxido de etileno influencia diretamente a dissolução de óxido de etileno no meio reacional, e consequentemente, a taxa de reação de etoxilação.

Figura 5.16) Variação teórica e medida da Pressão Parcial de Óxido de Etileno.

Outro importante parâmetro indicativo do andamento da reação é a medição de nível. Na planta o nível é medido através da pressão exercida pela coluna de massa reacional no reator. Ou seja, com a contínua dosagem de óxido no vaso, a massa e o volume de líquido dentro do reator aumentam, e consequentemente, ocorre aumento da pressão da coluna de líquido sobre o medidor diferencial de pressão responsável por indicar o nível percentual no reator. O cálculo do nível no software é feito de maneira análoga.

A variação do volume líquido total dentro do reator é calculada através da expressão 3.29, na qual utiliza-se a densidade interpolada para a massa reacional em função do grau de oligomerização da reação, ou seja, em função do número médio de moléculas de EO dosadas por molécula do reagente. Os valores de densidade da matéria prima e do produto final são conhecidos.

Com a expressão acima e o valor da densidade ao longo da carga obtém-se o volume de líquido dentro do vaso ao longo da carga e a relação percentual entre esse volume e o volume de leitura do reator. Pode-se observar excelente concordância entre o aumento de nível no reator e

a variação projetada do nível na simulação, conforme apresentado na figura 5.17. Após correções na interpolação da densidade ao longo da carga, observou-se melhor concordância na variação do nível do que apresentado nas simulações anteriores – figuras 5.4 e 5.11.

Figura 5.17) Variação teórica e medida do Nível dentro do Reator.

As curvas de temperatura medida e simulada para essa etoxilação estão representadas na figura 5.18. A divergência entre esses valores no início da dosagem está associada às diferenças entre a vazão real e simulada de EO e ao tempo de resposta do controlador de temperatura. No entanto, decorridos os primeiros 20 minutos de carga atinge-se boa concordância entre a curva real e teórica de temperatura, que persiste com o andamento da reação.

Figura 5.18) Perfis de temperatura medido e simulado para etoxilação de PPG.

A viscosidade, calculada no software através de uma interpolação linear entre a viscosidade da matéria prima inicial e do produto final, tem papel fundamental na determinação do tipo de troca térmica o reator – evaporativa ou sensível – e na temperatura de saída da água de resfriamento da serpentina. Por exemplo, caso a viscosidade simulada seja menor que a viscosidade real da massa reacional na temperatura de reação, ocorrerá aumento da temperatura da água e da parede da serpentina, de modo a favorecer o aquecimento ou evaporação da água. Acredita-se que divergências associadas aos valores da temperatura de saída da água possam ser explicadas, entre outros fatores, por diferenças nas viscosidades medida e real. Na simulação apresentada, apesar da divergência na temperatura de saída da água inicialmente, pode-se observar que, com o decorrer da reação, os valores medidos e calculados da temperatura se aproximam.

O gráfico apresentado na figura 5.19 também representa uma reação de etoxilação de Polipropileno Glicol. Trata-se de um período de aproximadamente 1 hora de carga, com oscilações na vazão de óxido de etileno no início da carga. Na simulação buscou-se representar de forma verossímil a vazão de óxido de encontrada na planta.

Figura 5.19) Esquerda: Período de aproximadamente 60 minutos de etoxilação de Polipropileno Glicol. Escala: 5 min/div. **Direita:** Temperatura de saída da água de resfriamento durante a adição de óxido de etileno. Escala: 10 min/div

A simulação encontrada para essa carga é apresentada na figura 5.20, para a qual utilizou-se os mesmos parâmetros apresentados na tabela 5.4. Novamente a quantidade de catalisador presente na reação é sensivelmente maior do que os 0,25% usuais. A viscosidade varia entre 1,3 mPa.s para o reagente original e 11 mPa.s para o produto final etoxilado. A variação da viscosidade ao longo da carga é feita por interpolação linear em função do grau de oligomerização, de maneira análoga ao cálculo da densidade.

Pelo gráfico observa-se que após 40 minutos de reação a pressão no reator atinge cerca de 1,4 bar-g, o nível passa de 48% para quase 60% e a temperatura se estabiliza no *Set Point* de 160°C. Novamente serão analisados separadamente os valores medidos e simulados para essas três importantes variáveis.

Figura 5.20: Etoxilação de Polipropileno Glicol: simulação da carga apresentada na figura 5.19.

As curvas de pressões simuladas e medidas para essa carga estão apresentadas na figura 5.21. Encontra-se boa concordância entre os valores de pressão medido e simulado após os primeiros 10 minutos de reação. Essa concordância perpetua-se até o final da carga. As divergências apresentadas no começo da dosagem são decorrentes de oscilações na vazão de óxido de etileno, que foram aproximadas por valores médios na simulação.

Figura 5.21) Curvas de Pressão para Etoxilação de PPG apresentada na figura 5.19.

As curvas de variação de nível apresentaram boa concordância, como pode ser visto na figura 5.22.

Figura 5.22) Curvas de Nível simulado e real para a Etoxilação de PPG apresentada na figura 5.19.

Na figura 5.23 é apresentada curva comparativa entre a temperatura medida e simulada. Porde-se observar boa concordância entre os valores, apesar das diferenças entre a vazão de óxido simulada e real.

Figura 5.23) Curvas de Temperatura simulada e real para a Etoxilação de PPG apresentada na figura 5.19.

5.3) Etoxilação de Álcool Carboxílico

A seguir será apresentada uma carga padrão de etoxilação de Álcool Carboxílico feita no reator B. Trata-se um processo de etoxilação de álcool carboxílico com 16 a 18 átomos de carbono na molécula, catalisada por soda cáustica. A massa de catalisador nesse caso é igual a 0,42% da massa de reagente original e a vazão de óxido de etileno é constante ao longo da carga.

Para maximizar a quantidade de óxido dosado em cada carga, a quantidade de matéria prima é pequena comparada com o volume do reator: cerca de 1700 kg de álcool C16-C18. Esse pequeno volume inicial de matéria prima leva a uma importante limitação: no início da carga a parte submersa da serpentina é pequena, por isso é necessária maior vazão de água de resfriamento para controlar a temperatura do processo se comparada aos processos com volume inicial maior.

A figura 5.24 apresenta período de uma hora dessa etoxilação:

Figura 5.24) Etoxilação de álcool carboxílico com 0,42% de catalisador em relação ao álcool.

Para essa simulação utilizaram-se os parâmetros apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5) Parâmetros utilizados na simulação da reação apresentada na figura 5.23

$kla(s^{-1})$	Rotação (rpm)	Lei de Reação (m3/mol.s) Fonte: Santacesaria, 1992a.	$k_{Nusselt}$	Viscosidade (mPa.s)	Parâmetros PID temperatura
0,3 após 20 minutos de carga.	50	$r_a = 840 * \exp\left(\frac{-6600}{T_R + 273}\right)$	0,6	Variando de 1 a 7,5 mPa.s do início ao fim da reação	$k_p = 15$; $T_i = 80$; $T_d = 250$ $T_M = 15$

Devido ao menor volume inicial da carga, com conseqüente redução na coluna de líquido sobre o difusor de gases, o fenômeno de Aeração Superficial é mais pronunciado no início da carga e o coeficiente de transferência de massa (kla) calculado é maior nesse período.

A simulação para essa etoxilação é apresentada na figura 5.25:

Figura 5.25) Etoxilação de álcool carboxílico: 0,42% kg/kg de catalisador/reagente.

Na figura 5.26 pode-se observar boa concordância entre a pressão calculada e medida. No início da dosagem existe uma diferença de aproximadamente 0,3 bar-g entre a curva simulada e a real, mas essa diferença tende a diminuir com o andamento da reação, e aos 50 minutos de reação é de apenas 0,1 bar-g. Isso evidencia a proximidade entre valores medidos e simulados de pressão com o andamento da reação.

Figura 5.26) Pressão medida e simulada da etoxilação apresentada na figura 5.24 e 5.25.

A variação de nível apresenta excelente concordância entre os valores lidos e simulados, evidenciando que a taxa de reação modelada correlaciona bem o aumento de volume real.

Figura 5.27) Nível medido e simulado da etoxilação apresentada na figura 5.23.

Também existe boa concordância entre os valores de temperatura simulada e medida. No entanto, a simulação não deixou claro o comportamento de 2ª ordem encontrado no valor medido, com um vale na temperatura até 155°C após o pico inicial. Um detalhamento maior do controlador de temperatura comercial usado no processo pode melhorar esse ponto. No entanto ressalta-se a boa concordância dos valores reais e simulados em regime, após os 25 minutos iniciais de dosagem.

Figura 5.28) Temperatura medida e simulada da etoxilação apresentada na figura 5.23.

Conforme mencionado, a vazão calculada de água no começo da carga é sensivelmente maior na etoxilação do álcool acima do que nas simulações anteriores. O principal motivo para essa diferença de comportamento é a pequena área molhada da serpentina interna no começo da carga, devido ao baixo volume de matéria prima. Na simulação acima foi usado o multiplicar do número de Nusselt definido para o reator nas cargas de sintonia, das quais as duas anteriores são exemplos.

Na figura 5.29 é apresentada parte de outra etoxilação de álcool carboxílico, similar ao estudo feito anteriormente. No entanto, nesse caso observam-se oscilações na vazão de óxido de etileno em torno de 1300 kg/h durante a etapa inicial.

Figura 5.29) Etoxilação de álcool com 0,42% kg/kg de catalisador para substrato e variação vazão EO.

Para essa simulação utilizaram-se os mesmos parâmetros apresentados na tabela 5.5. A vazão de óxido foi representada utilizando-se o valor inicial de dosagem, 1200 kg/h, com posterior aumento para 1300 kg/h após 22 minutos de reação e sucessivo aumento para 1400 kg/h após 50 minutos de carga.

A figura 5.30 apresenta a simulação encontrada para essa carga.

Figura 5.30) Simulação da Etoxilação apresentada em 5.29.

Devido às diferenças na dosagem de EO para a simulação e o valor medido no campo, esperam-se algumas diferenças, especialmente nas curvas de pressão que são apresentadas na figura 5.31. Observa-se um afastamento inicial entre as duas curvas associado à diferença entre o regime de dosagem real e simulado. Com o desenvolver da reação, a vazão simulada e real de EO se aproximam e as curvas tendem a convergir.

O afastamento original entre as curvas de pressão real e teórica também foi observado na figura 5.26, com posterior convergência entre os valores medidos e simulados. Essa divergência inicial pode também estar associada a taxas reais de solubilidade do EO no substrato original diferentes dos valores obtidos via método de Wilson para o álcool carboxílico.

Figura 5.31) Curvas de Pressão para Etoxilação de álcool carboxílico apresentada na figura 5.28.

As curvas de nível medido e simulado ao longo da carga, apresentadas na figura 5-32, novamente demonstram boa concordância entre os valores.

Figura 5.32) Curvas de nível medido e simulado.

As curvas de temperatura – figura 5.33 - apresentaram boa concordância, especialmente após os minutos iniciais, quando as oscilações iniciais na vazão de EO são suprimidas e o sistema entra em regime.

Figura 5.33) Curvas de temperatura para Etoxilação de Álcool

Após as simulações elaboradas verificou-se que alguns parâmetros apresentam maior interferência nas variáveis medidas: pressão, temperatura e nível. Observa-se que o ajuste adequado do fator multiplicativo do número de Nusselt e a variação da viscosidade ao longo da carga interferem sensivelmente no regime de resfriamento do reator. Nesse sentido, o nível inicial de matéria prima, e portanto a área molhada da serpentina, dita a necessidade de maior ou menor vazão de água de resfriamento, e conseqüentemente influi na temperatura de saída da água de resfriamento.

A respeito da troca térmica no vaso ressalta-se que em geral o coeficiente global de transferência de calor entre o reator e serpentina foi limitado pelo número de Reynolds no lado interno do reator e não na parte interna da serpentina. Isso indica que o reator possui limitações de resfriamento associadas à viscosidade no meio reacional e à velocidade de agitação.

Apesar da pressão dentro do reator ser influenciada pelo coeficiente global de transferência de massa, observou que a taxa de reação e a concentração de catalisador no meio reacional possuem influência mais acentuada na determinação da pressão de equilíbrio dentro do vaso do que esse coeficiente.

A variação de nível no vaso também depende diretamente da taxa de reação e da concentração de catalisador no reator, mas também é muito influenciada pela variação da densidade ao longo do processo.

Por ser proveniente de análise matemática o modelo elaborado apresenta caráter generalista, no entanto as simulações realizadas e sintonias decorrentes foram elaboradas dentro de uma faixa de trabalho.

Pode-se dizer que as principais faixas de simulação e aplicação do modelo são:

- Vazão de óxido de etileno entre 1000 e 2000 kg/h.
- Viscosidade da massa reacional entre 1 e 20 cp.
- Temperatura de trabalho entre 150 e 170°C.

6) Conclusões

O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de um modelo completo de um reator de etoxilação comercial, que fosse capaz de representar o comportamento da reação ao longo do tempo em função das principais variáveis envolvidos: a vazão de óxido de etileno, a massa de catalisador presente, e as interações com o controlador de temperatura e com o dispositivo de resfriamento do vaso.

Dessa forma, foi obtido um modelo de malha fechada, na qual a realimentação da temperatura é analisada pelo controlador industrial, assim como fornece a atuação para a necessidade instantânea do processo. Com isso é possível perceber limitações no resfriamento, na dissolução do óxido e na pressurização do vaso em função dos parâmetros citados, e abre-se caminho para melhorias do re-projeto do reator ou da adição de novas ferramentas de controle.

O modelo elaborado se baseou nos estudos cinéticos feitos para reações de óxido de etileno com substratos lipofílicos diversos de Santacesaria. Foram obtidas as equações que governam o andamento dessas reações, o equilíbrio de fases entre o óxido de etileno e a massa reacional e, conseqüentemente as equações que governam a variação de pressão no reator. Essa análise tornou-se mais completa com a inclusão de estudos diversos sobre a agitação em reatores e sua influência em reações líquido gás.

Para completar toda a dinâmica envolvida nesse processo, faltava analisar as interfaces com o sistema de resfriamento, que continuamente atua e interfere no andamento da reação. Isso foi feito modelando-se a troca térmica na serpentina presente no vaso, levando-se em conta que podem ocorrer três tipos de fluxo nela: monofásico de água, bifásico de água e vapor e fluxo de vapor puro. Além disso foi necessário incluir toda a análise de perda de carga nesses escoamentos, uma vez que não há medidores para analisar a vazão de água na serpentina no reator analisado. Dessa forma elaborou-se um programa para dimensionar e calcular toda troca térmica em função da pressão de entrada da água e da abertura das válvulas do controlador. O

controlador por sua vez avalia continuamente a diferença existente entre a temperatura do reator e a temperatura desejada para o processo (*Set Point*).

Obteve-se portanto um modelo dinâmico do reator, na qual as ações de controle são continuamente direcionadas à planta e que portanto representam qualitativamente o que se passa no processo. A partir desse modelo desenvolveu-se um programa que integra os fenômenos físicos que ocorrem durante a reação e, a partir de cargas e dados obtidos diretamente do reator industrial, pode-se sintonizar parâmetros usados nas equações matemáticas. O modelo pode ser estendido para outros tipos de reações de etoxilação e mesmo propoxilação em reatores agitados.

Esse trabalho permitiu um conhecimento mais amplo dos mecanismos envolvidos em reações de etoxilação, das limitações presentes no processo e de como pode-se aumentar a eficiência em função de modificações de processo na planta.

Um caminho proposto para futuras análises é a aplicação de técnicas de sintonia de parâmetros no modelo encontrado. A partir do conhecimento exato da variação de parâmetros como a viscosidade e a densidade em função da dosagem de óxido de etileno, e aplicando-se tais técnicas de sintonia aos demais parâmetros, pode-se tornar o modelo encontrado plenamente quantitativo. A partir dessa sintonia pode-se definir quais campos matemáticos devem ainda ser explorados no modelo desenvolvido. Sugestões para futuras avaliações são a inclusão do atraso de medição da temperatura e suas conseqüentes influências no controlador e consideração da possibilidade de aquecimento do vapor gerado na serpentina.

A partir desse modelo quantitativo poderão ser desenvolvidas técnicas de controle multivariáveis baseadas em modelos, como controladores preditivos e controladores ótimos, para integrar as diferentes necessidades e restrições de segurança do processo, de forma a otimizar os índices de performance definidos, como tempo mínimo de batelada e redução da variabilidade entre cargas.

Referências Bibliográficas

- BOBLETER, O. Mechanism of Ethylene Oxide Condensation with Phenol. *Monatsch. Chem.*, 87, 483 1956.
- BROOKS G.; SU G. D., *Chemical Engineering Prog.*, October, p.54, 1959.
- CALDERBANK P.H.; EVANS F.; RENNIE J., *Int. Symp. on Distillation*, p5, London 1965.
- CALDERBANK P.H., *In Mixing, Theory and Practice*, Vol II. Academic Press, New York, 1967b.
- CHEN J.C., A proposed mechanism and method of correlation for convective boiling heat transfer with liquid metals. ASME Reprint, 6th National Heat Transfer Conference, Boston, 1963.
- CICCHITTI A.; LOMBARDI C.; SILVESTRI M.; SOLDAINI G.; ZAVATTARELLI R., Two-phase cooling experiments – pressure drop, heat transfer and burnout measurements, *Energia Nucleare*, 7, 407-425, 1960.
- COLLIER J.G.; THOME J. R. *Convective Boiling and Condensation*. New York: Oxford University Press, 596 p, 1996.
- COLEBROOK C.F. Turbulent Flow in Pipes, with Particular Reference to the Transition Region between the Smooth and Rough Pipe Laws, *Journal of the Institution of Civil Engineers*, London, 11, pp 133-136, 1938-39.
- DI SERIO M.; TESSER R.; FELIPPONE F.; SANTACESARIA E. Ethylene Oxide Solubility and Ethoxylation Kinetics in Synthesis of Nonionic Surfactants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 4092-4098, 1995.
- DI SERIO M.; SANTACESARIA E.; DI MARTINO S. Kinetics and Mechanism of Fatty Acid Ethoxylation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 509-514, 1994.
- DI SERIO M.; SANTACESARIA E.; VARIO G.; IENGO P.; FELIPPONE F. Kinetics of Ethoxylation and Propoxylation of 1 and 2-Octanol catalyzed by KOH. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3848-3853, 1996.
- DI SERIO M.; SANTACESARIA E.; TESSER R.; DIMICCOLI A. Kinetics of Ethoxylation and Propoxylation of Ethylene Glycol catalyzed by KOH. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5196-5206, 2002.
- DREAM R.F., *Heat Transfer in Agitated Jacketed Vessels*, *Chemical Engineering*, p. 90 – 96, 1999.
- DITTUS F. W., BOELTER M.K., *Publications on Engineering*, University of California, Berkeley, Vol.2, p443, 1930.
- ELIEL E. L., *Stearic Effects in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.

- ETHYLENE OXIDE USER'S GUIDE, 2nd ed., Disponível em <http://www.ethyleneoxide.com>>. Acesso em 12 de Maio de 2007.
- FOX R.W.; MCDONALD A.T., Introdução à Mecânica dos Fluidos, 5ª edição, John Wiley and Sons, 500p, 1998.
- FROMENT G. F.; BISCHOFF K. B., Chemical Reactor Analysis and Design, 2ª edição, John Wiley and Sons, 1991.
- FOGLER S. H., Elements of Chemical Reaction Engineering, 3ª edição, Prentice Hall, 1999.
- GUNGOR K.E.; WINTERTON R.H.S., A general correlation for flow boiling in tubes and annuli, Int. J. Heat Mass Transfer, 29, 351-358, 1986.
- HOLLAND F.A.; CHAPMAN F.S. Chemical Engineering , Feb. 1965, p.54
- INCROPERA F. P.; DEWITT D. P., Fundamentos da Transferência de Calor e de Massa, 4ª edição, ed. LTC, 1998
- INGOLD, K. C., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- JOSHI J.B.; PANDITA.B.; SHARMA M.M. Mechanically Agitated Gas-Liquid Reactors, Chemical Engineering Sci., Vol.37, Nº 6 pp813-8444, 1982.
- LOCKHART R.W.; MARTINELLI R.C., Proposed correlation of data for isothermal two-phase two-component flow in pipes, Chem. Eng. Prog., 45, 39, 1949.
- KONGTO A. et al, Mathematical Modeling and Simulation for gas-liquid reactors, Computers and Chemical Engineering, 29, 2461-2473, 2005.
- KROSSING K. Surfactants, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, VCH, Vol. 25, pp 747-817, 1994.
- LOWE A.J.; WIEBULL, B., Discussion on the paper presented by Patat, F., Cremer E, Bobleter Q. J. Polym. Sci, 12, 493, 1954.
- LOPES F. M.; CALDERBANK P.H. Chemical Engineering Sci, 34, 1333, 1979.
- MCCABE, Unit Operations of Chemical Engineering, 3ª edição, MG Graw-Hill, 1976.
- McADAMS W.H.; WOODS W.K. BRYAN R.L. Vaporization inside horizontal tubes – II – Benzene oil mixtures, Trans. ASME, 64, 193, 1942.
- PRASHER B. WILLS G.B. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 12, 351, 1973.
- PRAUSNITZ J.; ANDERSON T. Computer calculations for Multi-component vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium. Prentice Hall. New York, 1980.
- PARKER,N.H. Chemical Engineering June, p165, 1964.

- RAO K. B.; MURTHY P.S.; Ind. Eng. Chem. Proc. Dev., 12, p190, 1973.
- SANSON, Treinamento de Engenharia em Válvulas de Controle: Dimensionamento e Seleção, 2005.
- SANTACESARIA E.; DI SERIO M.; GELOSA D.; LISI L. Kinetics of Nonylphenol Polyethoxylation Catalyzed by Potassium Hydroxide. Ind. Eng. Chem. Res., 29, 719-725, 1990.
- SANTACESARIA E.; DI SERIO M.; GARAFFA, R.; ADDINO, G. Kinetics and Mechanism of Fatty Alcohol Polyethoxylation . The Reaction Catalyzed by KOH, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2413-2418, 1992a.
- SANTACESARIA E.; DI SERIO M.; GARAFFA, R.; ADDINO, G. Kinetics and Mechanism of Fatty Alcohol Polyethoxylation . The narrow Range Ethoxylation obtained with Barium Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2419-2421, 1992c.
- SANTACESARIA E.; DI SERIO M.; TESSER R; Comparison of Different Reactor types used in the Manufacture of Ethoxylated, Propoxylated Products, Ind. Eng. Chem., 44, 9482-9489, 2005.
- SANTACESARIA, E.; IENGO, P.; DI SERIO, M.; Catalytic and Kinetic Effects in Ethoxylation Processes., Annual Surfactants Review, p 168-215, 1999.
- SCHICK, M.J.; Nonionic Surfactants, New York, Vol I, 1967.
- SHAH M.M., A new correlation for heat transfer during boiling flow through pipes, ASHRAE Trans., 88, 185-196, 1976.
- SMITH J.M.; VAN NESS H.C.; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Third edition. MC Graw Hill, 1985.
- STEINER D., TABOREK J., Flow boiling heat transfer in vertical tubes correlated by an asymptotic model, Heat Transfer Engng, 1992
- VAN DIERENDONCK L.L., FORTUIN J.M.H., VANDENBOS D.; Proc. 4th Eur. Symp. Chem. React. Eng. Brussels, Pergamon Press, 1968.
- VAN DIERENDONCK L.L., NELEMANS J., Proc. 2nd Int. 5th Eur. Symp. Chem. React. Eng. Elsevier, Amsterdam, 1972.
- WESTERTEP H.R., VAN DIERENDONCK L.L., DE KRAA J.A., Chem. Engng. Sci, 18 157, 1963.
- WIKIPEDIA, Enciclopédia eletrônica, consulta sobre *Ethylene Oxide*. Disponível em: <<http://www.wikipedia.org>>. Acesso em 10 de Maio de 2007.
- WISNTEIN S.; HENDERSON, B.; In Heterocyclic Compounds; Endefield, R.C., Ed Wiley and Sons, New York, Vol I, 1950.
- WHITMAN W.G.; Chem. & Met. Eng, 29, 147, 1923.