



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DOS REATORES QUÍMICOS BR E PFR NO EMSO E GNU OCTAVE

Guilhermina Schultz¹, Joice Lauer¹, Junara Mendonça Lopes¹, Rainer Sant'anna Rangel¹, George Simonelli²

1. Graduados em Engenharia Química pelas Faculdades Integradas de Aracruz (guilherminaschultz@hotmail.com; joicelauer@hotmail.com; junara.lopes@gmail.com; rainer_rangel@yahoo.com.br), Aracruz – Brasil.
2. Professor do curso de Engenharia Química da Faculdade Integradas de Aracruz (ggsimonelli@gmail.com), Aracruz – Brasil.

Recebido em: 12/04/2014 – Aprovado em: 27/05/2014 – Publicado em: 01/07/2014

RESUMO

A menor disponibilidade de matérias-primas tem gerado uma constante necessidade de otimização dos processos produtivos, visando baixar os custos de produção e manter o preço dos produtos competitivos. A partir dessa necessidade, os engenheiros são motivados a testarem várias condições de funcionamento dos processos. Como na maioria dos casos não é economicamente viável e nem seguro parar o processo produtivo para a realização de experimentos no equipamento desejado, o mesmo pode ser modelado por equações matemáticas e simulado computacionalmente com o máximo de condições possíveis. Devido à importância da modelagem e simulação de processos, essa pesquisa visou modelar e simular os principais reatores da indústria química, o reator batelada (BR) e o reator tubular com escoamento pistonado (PFR) em dois estudos de caso selecionados da literatura. Como na simulação de processos diferentes *softwares* podem ser utilizados, dois programas foram escolhidos para realização desse estudo, o EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) e o GNU Octave, devido ao alto desempenho desses *softwares*, capazes de simular equipamentos e/ou processos que tenham sido modelados através de equações matemáticas, e de serem programas livres. Foi necessária a utilização do GNU Octave devido à inviabilidade do EMSO quanto a simulação de modelos matemáticos que continham variáveis em função do volume como é o caso do reator PFR no estudo de caso selecionado. Assim foi possível a simulação dos reatores dos estudos de caso, obtendo-se o comportamento das variáveis de interesse através de dispersões gráficas fornecidas pelos *softwares* selecionados.

PALAVRAS-CHAVE: Otimização. Reator BR. Reator PFR. Simulação de Processos.

MODELING AND SIMULATION OF CHEMICAL REACTORS BR AND PFR IN EMSO AND GNU OCTAVE

ABSTRACT

The lower availability of raw materials has generated a constant need for optimization of production processes in order to lower production costs and keep the price of competitive products. Based on this need, engineers are motivated to test various

operating conditions of the process. As in most cases it is not economically feasible nor safe to stop the production process for conducting experiments in the desired equipment, it can be modeled by mathematical equations and computationally simulated with maximum possible conditions. Due to the importance of modeling and simulation of processes, this research aimed to model and simulate the main reactor in the chemical industry, the batch reactor (BR) and with slug flow tubular reactor (PFR) in two case studies selected from the literature. How to simulate different software processes can be used, two programs were chosen to conduct this study, DMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) and GNU Octave, due to the high performance of these software capable of simulating equipment and/or processes that have been modeled using mathematical equations, and programs are free. Using GNU Octave due to infeasibility of DMSO as the simulation of mathematical models that contained variables as the volume was required as is the case of the PFR reactor in the case study selected. Thus the simulation of reactors of the case studies it was possible to give the behavior of the variables of interest using graphical dispersions provided by selected software.

KEYWORDS: Optimization. Reactor BR. PFR reactor. Process Simulation.

INTRODUÇÃO

A modelagem e simulação de processos é uma ferramenta bastante utilizada na Engenharia Química, devido à possibilidade que oferece em prever condições operacionais ou simular equipamentos, sem interferir no sistema operante. A partir da década de 80, coincidindo com a evolução dos microcomputadores e a disponibilização de *softwares*, surgiram vários trabalhos científicos com o objetivo de simular computacionalmente o comportamento de diversos processos (SILVA, 2012). Exemplo disso são os trabalhos de LOZANO et al. (1984) citado por WESTPHALEN, (1999) e EVANS (1990) citado por WESTPHALEN, (1999).

A representação dos processos através de equações matemáticas é conhecida como modelagem de processo. Quanto maior a aproximação da realidade, mais complexos serão os modelos matemáticos encontrados.

Segundo MENDELSON & AYRES Jr. (2012), os modelos matemáticos são obtidos através de equações diferenciais, cuja incógnita é uma função que aparece sob a forma das respectivas derivadas, com exceção dos processos que operam em estado estacionário, cujos modelos matemáticos são equações algébricas.

A simulação de processos utiliza modelos matemáticos com o objetivo de testar diversas possibilidades de configuração, buscando a idealidade ou prevendo o comportamento de sistemas em situações adversas (PEGDEN et al., 1990).

Com os modelos simulados, pode-se analisar o comportamento de um processo para diferentes condições operacionais (PEGDEN et al., 1990).

Para a produção de forma economicamente viável de um produto químico, utilizando uma variedade de matérias-primas e uma sucessão de etapas de tratamento, é requerido o projeto de um processo químico industrial. Para que as matérias-primas possam ser convertidas em produtos é necessário submetê-las a uma série de etapas de tratamento físico. Porém, a etapa de tratamento químico é considerada a principal parte do processo, sendo responsável pelo seu sucesso ou fracasso (LEVENSPIEL, 2000).

Os reatores químicos são equipamentos onde acontecem reações em escala industrial para transformação de matérias-primas em produtos comercializáveis. Esses equipamentos existem nas mais variadas formas e tamanhos. Dois dos tipos de reatores ideais mais comuns são: batelada (BR) e tubular (PFR) (FOGLER,

2012). É comum a aproximação das equações de desempenho dos reatores reais pelas equações dos reatores ideais, diminuindo consideravelmente o número de variáveis que influenciam no processo e simplificando as equações (LEVENSPIEL, 2000). Uma forma de analisar um reator para obter resultados rápidos e seguros sem a realização de testes em uma planta real, consiste na utilização da modelagem e simulação (STEPHANOPOULOS, 1984).

Os princípios básicos de conservação de massa (nunca se cria nem se elimina matéria, apenas é possível transformá-la) e energia (a energia se mantém constante dentro do sistema não pode ser criada nem destruída) são os principais fenômenos considerados no equacionamento dos reatores, além das equações constitutivas, condições iniciais e de contorno (STEPHANOPOULOS, 1984).

Para solução dos modelos matemáticos diferenciais utilizam-se métodos numéricos, que são um conjunto de ferramentas compostas por um número “n” de equações, utilizados para se obter a solução de problemas matemáticos de forma aproximada (BURDEN & FAIRES, 2010).

Na simulação de reatores, diferentes *softwares* podem ser utilizados e entre as possibilidades um dos programas escolhidos foi o EMSO, que é a sigla para *Environment for Modeling, Simulation and Optimization* (em tradução livre, Ambiente para Modelagem, Simulação e Otimização), pois oferece facilidade na construção de modelos de processos complexos. Esse programa é resultado de uma dissertação de mestrado, que teve por objetivo desenvolver um simulador para processos estacionários e dinâmicos (SOARES, 2003).

Algumas dificuldades foram encontradas na utilização do EMSO ao resolver equações diferenciais que possuam qualquer variação em função do volume (dX/dV e dT/dV). Assim, foi escolhido como programa de apoio o GNU Octave, devido à possibilidade de serem implementados modelos que possuem esse tipo de equação, além de possuir uma linguagem de programação simples e ser um software livre como o EMSO (EATON, 2013).

Tendo em vista a importância da modelagem e simulação de reatores químicos, este estudo visa modelar e simular dois dos principais reatores da indústria química em condições operacionais descritas em estudos de casos, um para cada reator. Os casos modelados e simulados serão utilizados para fins didáticos na disciplina de Modelagem e Simulação de Processos do Curso de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz.

OBJETIVO

Demonstrar a utilização da modelagem e simulação no estudo dos reatores batelada e pistonado.

MATERIAL E METODOS

Este título apresenta a metodologia utilizada para a modelagem dos reatores BR e PFR, e a simulação dos mesmos nos *softwares* EMSO e GNU Octave.

MODELAGEM DOS REATORES

A modelagem dos reatores é obtida das leis básicas de conservação de massa e energia, consistindo primeiramente em determinar as variáveis que influenciam o funcionamento dos reatores, sendo o volume inicial, as vazões de entrada e saída, a equação de taxa, a constante cinética e a densidade, algumas delas. Determinadas as variáveis, utilizou-se o balanço molar, de massa e de energia (de acordo com a

variável que se deseja verificar o comportamento), para realização de manipulações algébricas e considerações termodinâmicas e cinéticas de forma a obter uma equação diferencial que demonstra como a variável de interesse se modifica com o tempo ou volume, em forma de derivada (dC_A/dt , dX/dV e dT/dV). Todo o processo acima descrito está exemplificado na figura 1:

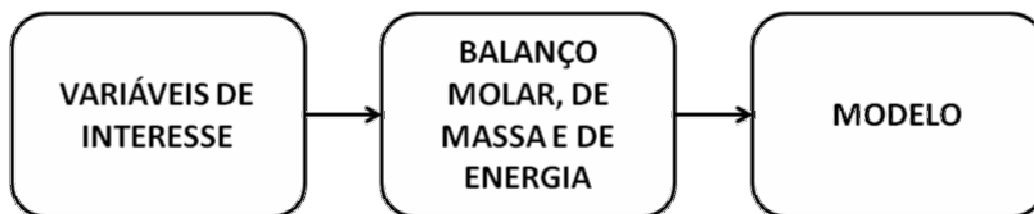


FIGURA 1 - Etapas envolvidas na modelagem dos reatores
 Fonte: Arquivo Pessoal

A figura 2 mostra de forma simplificada as etapas envolvidas na modelagem de cada reator, iniciando-se a partir dos estudos de caso selecionados, realizando os devidos balanços para a obtenção dos modelos matemáticos.

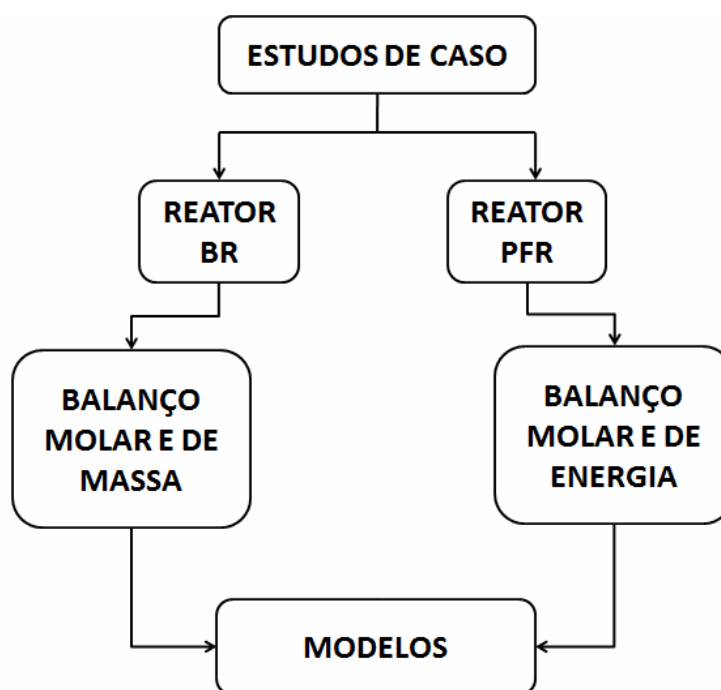


FIGURA 2 - Etapas envolvidas na modelagem dos reatores BR e PFR
 Fonte: Arquivo Pessoal

SIMULAÇÃO DOS MODELOS NO EMSO E GNU OCTAVE

A figura 3 demonstra de forma simplificada as etapas envolvidas na simulação de cada reator, iniciando-se a partir dos modelos antes obtidos. Para a simulação do modelo do reator BR, foi utilizado o *software* EMSO e para a simulação do reator PFR, foi utilizado o *software* GNU Octave.

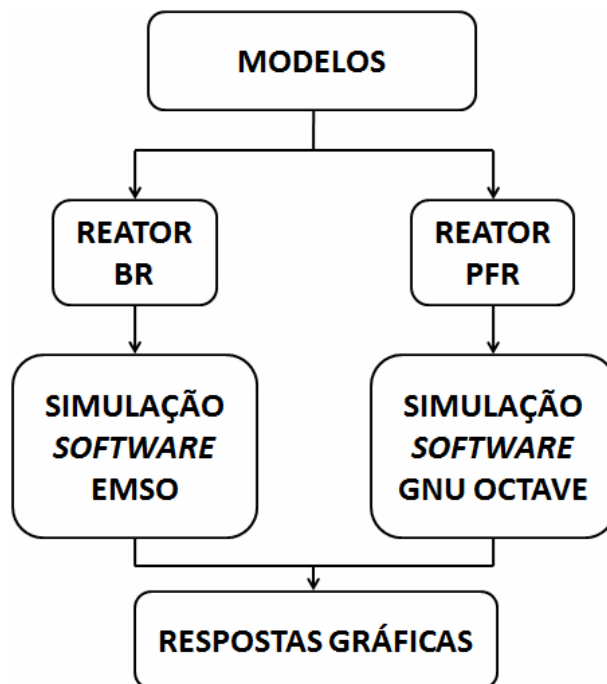


FIGURA 3 - Etapas envolvidas na simulação dos reatores
 Fonte: Arquivo Pessoal

Para o reator BR, iniciou-se a simulação no EMSO, selecionando-se o comando *File/New file* conforme a figura 4.

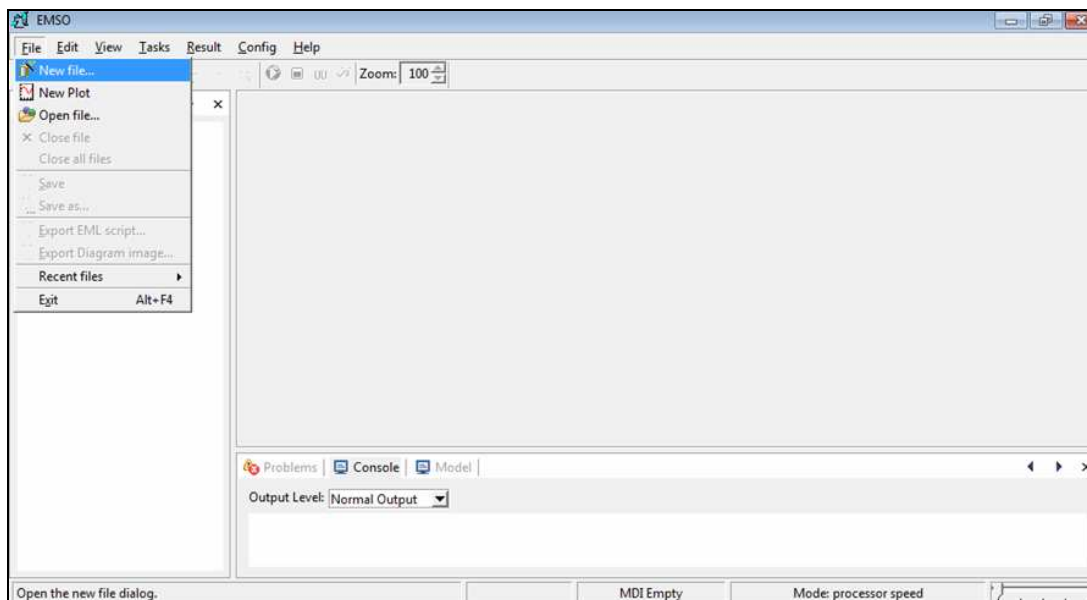


FIGURA 4 - Layout EMSO 1
 Fonte: Arquivo Pessoal

Em *New file*, selecionou-se o comando *FlowSheet* conforme a figura 5.

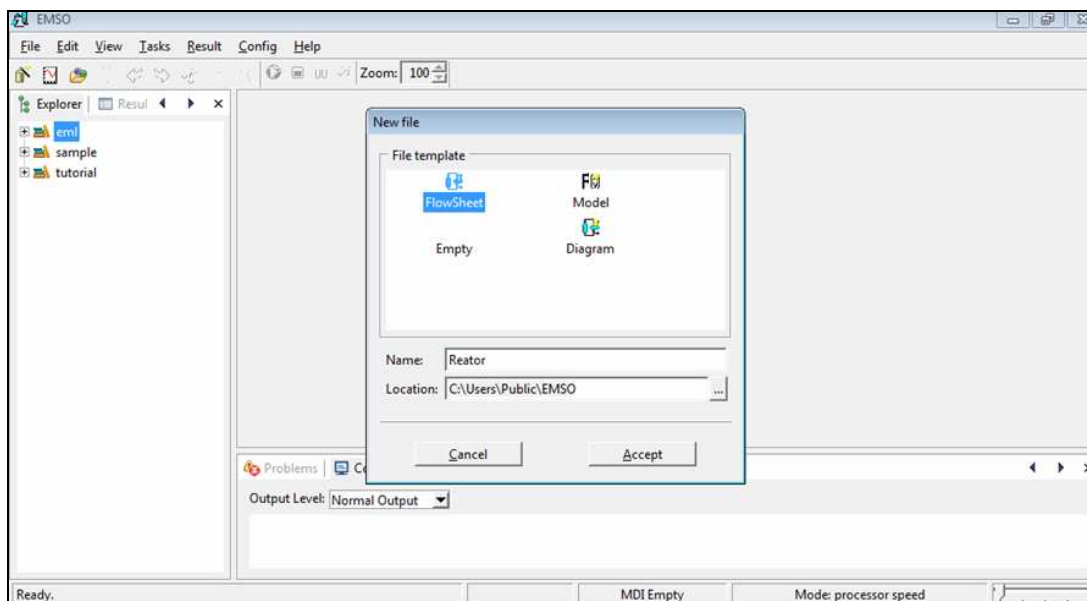


FIGURA 5 - Layout EMSO 2
 Fonte: Arquivo Pessoal

No *FlowSheet* são descritas as constantes do reator (*Parameters*), variáveis (*Variables*), equações (*Equations*), condições iniciais (*Initial*) e tamanho do passo (*Options*). Após implementação no programa, executou-se a simulação clicando no comando *Run*. Havendo algum erro, sua correção será solicitada na janela *Problems*, conforme figura 6.

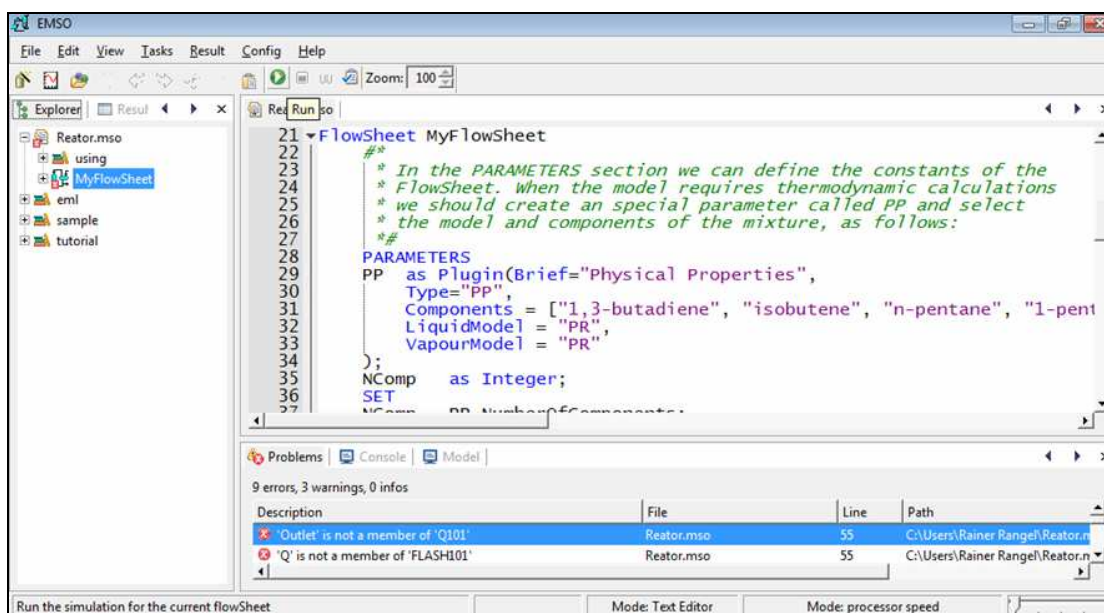


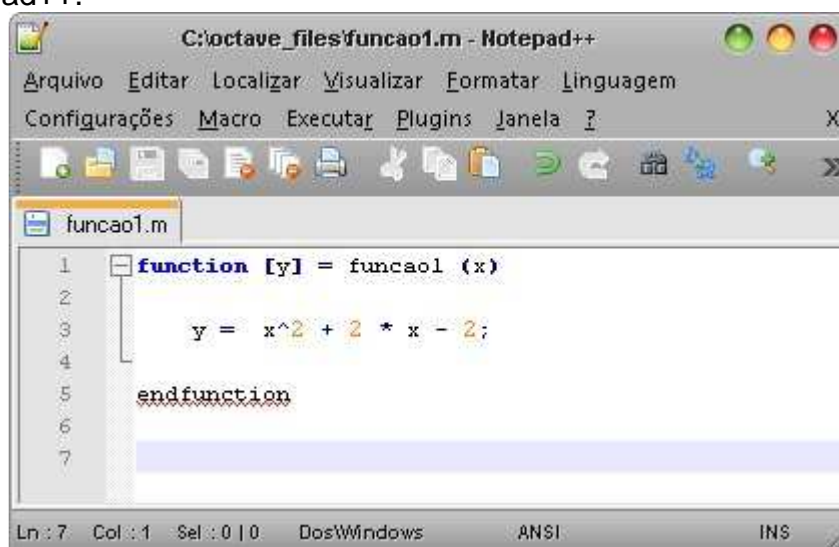
FIGURA 6 - Layout EMSO 3
 Fonte: Arquivo Pessoal

Após o reator ser implementado no *FlowSheet* e os possíveis erros de programação acusados na janela *Problems* serem corrigidos, selecionou-se na barra de menus a aba *Results*, onde obteve-se um gráfico (ou os dados referentes a ele) que descreve o comportamento da variável de interesse ao longo do tempo.

O reator PFR após a sua modelagem foi simulado no GNU Octave.

O GNU Octave é uma linguagem de programação de alto nível, destinada ao tratamento de problemas para computação numérica. A interface com o programador é efetuada através de linhas de comando. Este pode resolver sistemas de equações algébricas e integrar sistemas de equações diferenciais (EATON, 2013).

Ao iniciar uma simulação no GNU Octave é necessária a declaração de uma função que descreve a equação diferencial ordinária (EDO) a ser resolvida, além da implementação da função que resolve a EDO utilizando o método de Runge-Kutta de 4ª Ordem (RK4). Para a implementação dessas funções foi usado o editor de texto Notepad ++ que auxilia a codificação das funções. A figura 7 exhibe a programação de uma função exemplo (funcao1), na linguagem do GNU Octave, no editor Notepad++.



```
1 function [y] = funcao1 (x)
2
3     y = x^2 + 2 * x - 2;
4
5 endfunction
6
7
```

FIGURA 7 – Função exemplo programada em GNU Octave no Notepad ++
Fonte: Arquivo Pessoal

A sintaxe da linguagem para a definição de funções segue com a palavra reservada *function*, seguido das variáveis de retorno entre colchetes (podem ser quantas forem necessárias, além de vetores e matrizes). Segue-se com um sinal de igualdade, o nome da função (nesse caso função 1) e os parâmetros (aqui a variável *x*).

No corpo da função é possível utilizar comandos de repetição, comandos de decisão, uso de outras funções predefinidas e expressões matemáticas usuais. No exemplo, a variável declarada como retorno recebe o valor da expressão da função $f(x)$. O código então deve ser salvo em um ficheiro/arquivo com o mesmo nome da função e extensão ".m" que será utilizado no ambiente do GNU Octave, mostrado na figura 8.

```
GNU Octave, version 3.6.4
Copyright (C) 2013 John W. Eaton and others.
This is free software; see the source code for copying conditions.
There is ABSOLUTELY NO WARRANTY; not even for MERCHANTABILITY or
FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. For details, type 'warranty'.

Octave was configured for "i686-pc-mingw32".

Additional information about Octave is available at http://www.octave.org.

Please contribute if you find this software useful.
For more information, visit http://www.octave.org/get-involved.html

Read http://www.octave.org/bugs.html to learn how to submit bug reports.

For information about changes from previous versions, type 'news'.

- Use 'pkg list' to see a list of installed packages.
- MSYS shell available (C:\Software\Octave-3.6.4\msys).
- Graphics backend: gnuplot.

octave-3.6.4.exe:1> funcao1(3)
ans = 13
octave-3.6.4.exe:2>
```

FIGURA 8 - Ambiente GNU Octave executando a funcao1
Fonte: Arquivo Pessoal

Ao executar o GNU Octave, a tela inicial (figura 8) é exibida. Nesse ambiente é possível executar comandos diretamente no *prompt*. Também é possível executar as funções definidas pelo usuário (para isso deve-se deslocar até o diretório onde estão definidas as funções nos respectivos ficheiros/arquivos). A figura 8 mostra o resultado da função definida anteriormente.

ESTUDOS DE CASO

Na sequência são apresentados os casos selecionados para a modelagem e simulação dos reatores BR e PFR.

Reator BR

A produção da espécie C é uma reação elementar irreversível em fase líquida. A reação:



é conduzida isotermicamente em um reator semibatelada, conforme a figura 9. Uma solução aquosa B à concentração de $0,025 \text{ mol/dm}^3$ deve ser alimentada a uma vazão de $0,05 \text{ dm}^3/\text{s}$ a uma solução aquosa A contida no reator. O volume inicial do fluido no reator deve ser 5 dm^3 com uma concentração de A de $0,05 \text{ mol/dm}^3$. A constante cinética da reação é:

$$k = 2,2 \text{ dm}^3/\text{mol.s}$$

Deseja-se analisar a dispersão gráfica das concentrações de A, B e C em função do tempo (FOGLER, 2012).

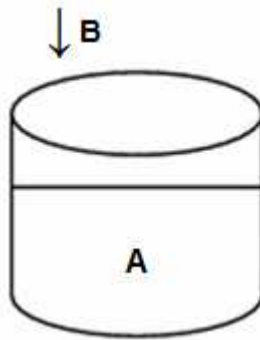


FIGURA 9 - Reator semibatelada isotérmico à pressão constante
 Fonte: Fogler, 2012

Reator PFR

Considerando que em um determinado reator PFR a reação deve ser conduzida adiabaticamente em fase líquida sob alta pressão, usando essencialmente traços de um catalisador líquido. Deseja-se analisar a dispersão gráfica da variação da conversão, temperatura e taxa de reação química em função do volume para processar *100.000 gal/dia* de uma mistura de *90% mol* de A e *10% mol* de inerte. A reação, a equação de taxa e as condições do processo são apresentadas a seguir, no quadro 1 (FOGLER, 2012):



$$-r_A = k \left(C_A - \frac{C_B}{K_c} \right) \quad (01)$$

Dados:

QUADRO 1 - CONDIÇÕES DO PROCESSO PARA REATOR PFR

PARÂMETROS	VALORES	UNIDADES
vazão volumétrica (w)	100.000	gal/dia
vazão molar (F)	163	kmol/h
conversão de A (X_A)	90	mol%
conversão de Inerte (X_i)	10	mol%
velocidade específica de reação (k_0)	31,1	h^{-1}
temperatura de alimentação (T_0)	330	K
temperatura da constante cinética (T_1)	360	K
temperatura da constante de equilíbrio (T_2)	333	K
variação de entalpia (ΔH_R)	-6900	J/mol.K
energia de ativação (E_a)	65,7	kJ/mol
constante de equilíbrio (K_c)	3,03	
concentração molar inicial de A (C_{A0})	9,3	Kmol/m ³
calor específico de A (C_{pA})	141	J/mol.K
calor específico de B (C_{pB})	141	J/mol.K
calor específico de Inerte (C_{pi})	161	J/mol.K

Fonte: FOGLER (2012)

A figura 10 é uma representação do reator PFR, e pode-se observar um elemento diferencial de volume:

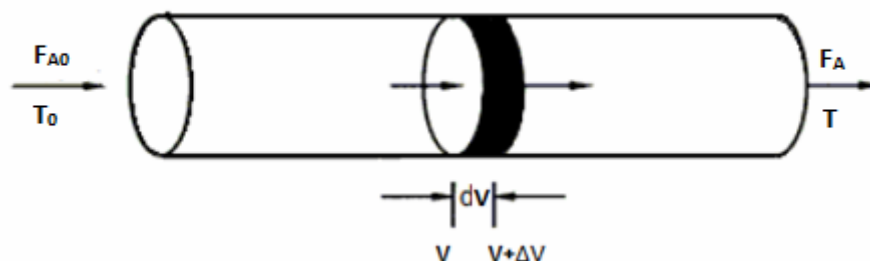


FIGURA 10 - Reator pistonado com escoamento uniforme
Fonte: FOGLER (2012)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

REATOR BR

Modelagem

Por meio da interpretação do estudo de caso do reator BR a reação é elementar e pode-se escrever a seguinte lei de velocidade:

$$r_A = kC_A C_B \quad (02)$$

Aplicando o princípio da conservação de matéria (*Acúmulo = Entra - Sai + Gerado - Consumido*), considerando que os reagentes são apenas consumidos, e que a concentração de A e o volume variam com o tempo, se obtém a seguinte equação diferencial:

$$\frac{d(C_A V)}{dt} = V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt} = -r_A V \quad (03)$$

Porém, como o reator está sendo alimentado e o volume (V) variando com o tempo. Logo é necessário fazer um balanço de massa, para avaliar o volume do reator em um tempo qualquer, sendo a massa igual o produto da massa específica com o volume (*Acúmulo = Entra*):

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho w \quad (04)$$

Onde w é a vazão volumétrica e como o sistema é de massa específica (ρ) constante, a equação (04) torna-se:

$$\frac{dV}{dt} = w \quad (05)$$

Substituindo as equações (02) e (05) na equação (03) e rearranjando, tem-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A C_B - \frac{w}{V} C_A \quad (06)$$

A concentração no tempo $t = 0$ é $C_{A0} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$.

Realizando o balanço molar para o reagente B (*Acúmulo = Entra - Consumido*):

$$\frac{d(C_B V)}{dt} = V \frac{dC_B}{dt} + C_B \frac{dV}{dt} = F_{B0} - r_B V \quad (07)$$

Sendo:

$$F_{B0} = w C_{B0} \quad (08)$$

Substituindo a equação (08) da vazão molar de entrada de B (F_{B0}) e a equação (05) da variação de volume (dV/dt), na equação (07) e rearranjando-a, encontrou-se a equação diferencial que descreve a taxa da variação da concentração do reagente B com o tempo apresentada a seguir:

$$\frac{dC_B}{dt} = -kC_A C_B + \frac{w}{V}(C_{B0} - C_B) \quad (09)$$

E realizando o balanço molar para o produto C (*Acúmulo = Gerado*):

$$\frac{d(C_C V)}{dt} = V \frac{dC_C}{dt} + C_C \frac{dV}{dt} = r_C V \quad (10)$$

Sendo a taxa de geração de C (r_C):

$$r_C = kC_A C_B \quad (11)$$

Substituindo as equações (11) e (05) na equação (10), encontrou-se a equação diferencial que descreve a taxa da variação da concentração do produto C com o tempo apresentada a seguir:

$$\frac{dC_C}{dt} = kC_A C_B - \frac{w}{V} C_C \quad (12)$$

As condições iniciais no tempo $t = 0$ das concentrações iniciais de C_{B0} e C_{C0} são iguais à zero.

Simulação

Os modelos obtidos na seção 4.1.1 são sistemas de equações diferenciais ordinárias e suas soluções manuais são trabalhosas. Então se faz necessário o uso de programas de simulação computacional como o EMSO para tornar essas soluções mais rápidas.

Na programação do modelo matemático no EMSO é necessário declarar as equações diferenciais, bem como, seus parâmetros, variáveis e condições iniciais. Na figura 11 tem-se a programação das equações diferenciais no EMSO.

FlowSheet ReatorBr

```
#Reator semibatelada isotérmico com reação A+B->C+D de segunda ordem#  
  
PARAMETERS  
k as Real(Brief="constante de cinética", Unit='1/s/mol', Default=2.2);  
W as Real(Brief="vazão volumétrica", Unit='l/s', Default=0.05);  
Vo as Real(Brief="volume inicial", Unit='l', Default=5);  
Cao as Real(Brief="concentração de A alimentado", Unit='mol/l', Default=0.05);  
Cbo as Real(Brief="concentração de B alimentado", Unit='mol/l', Default=0.025);  
  
VARIABLES  
V as Real(Brief="volume", Unit='l');  
Ca as Real (Brief="concentração de A", Unit = 'mol/l');  
Cb as Real (Brief="concentração de B", Unit = 'mol/l');  
Cc as Real (Brief="concentração de C", Unit = 'mol/l');  
  
EQUATIONS  
"Volume do reator"  
diff(V)=W;  
"Balanço Molar para A"  
diff(Ca)=-((k*Ca*Cb)-((W/V)*Ca));  
"Balanço Molar para B"  
diff(Cb)=-((k*Ca*Cb)+(W/V)*(Cbo-Cb));  
"Balanço Molar para C"  
diff(Cc)=k*Ca*Cb-(W/V)*Cc;  
  
INITIAL  
V=5*'l';  
Ca=0.05*'mol/l';  
Cb=0*'mol/l';  
Cc=0*'mol/l';  
  
OPTIONS  
TimeStart = 0;  
TimeStep = 1;  
TimeEnd = 500;  
TimeUnit = 's';  
  
end
```

FIGURA 11 - Programação do reator batelada no EMSO
Fonte: Arquivo Pessoal

Na figura 12 é apresentada a dispersão gráfica das variações das concentrações das espécies A, B e C.

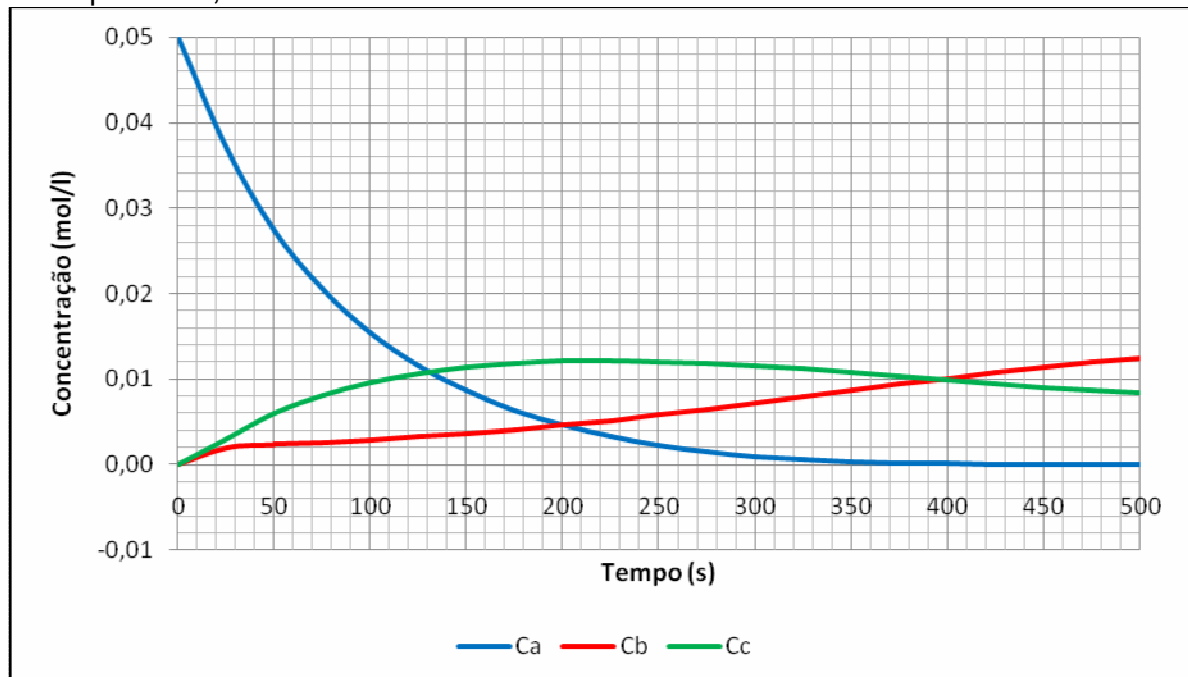


FIGURA 12 - Concentração das espécies A, B e C em função do tempo
Fonte: Arquivo Pessoal

Analisando a figura 12 percebe-se que inicialmente a concentração de B e C no reator são iguais a zero, enquanto que a concentração de A é igual a 0,05 mol/L. Com o passar do tempo a concentração de A diminui por causa de sua reação com B para a produção de C. A concentração de B aumenta devido ao fato de ser adicionado continuamente. Quando A acaba (por volta de $t = 350$ s), atinge-se o estado estacionário. A partir desse ponto a concentração de B continua a crescer enquanto o mesmo ainda é adicionado ao reator (ressaltando que nesse ponto, B não é mais consumido, logo sua concentração cresce mais rapidamente) e C pára de ser produzido, sendo que sua concentração diminui devido à adição de B que dilui a solução.

REATOR PFR

Modelagem

Por meio da interpretação do estudo de caso do reator PFR pode-se fazer um balanço molar para o reagente A, utilizando a lei de conservação da matéria (*Acúmulo = Entra - Saída + Gerado - Consumido*) e considerando que não há acúmulo nem geração.

$$F_A - (F_A + dF_A) - (-r_A)dV = 0 \quad (13)$$

Onde:

$$dF_A = d[F_{A0}(1 - X_A)] = -F_{A0}dX_A \quad (14)$$

Substituindo a equação (14) em (13), obtêm-se:

$$-r_A dV = F_{A0} dX_A \quad (15)$$

Rearranjando a equação (15), têm-se a taxa de variação da conversão do reagente A em função do volume:

$$F_{A0} \frac{dX}{dV} = -r_A \quad (16)$$

Como a reação ocorre em fase líquida a vazão volumétrica constante pode-se expressar a lei da velocidade de reação em função da concentração inicial de A, da constante cinética (k) e de equilíbrio (K_c), visto que a reação é reversível, fazendo:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (17)$$

e

$$C_B = C_{A0}X_A \quad (18)$$

Substituído às equações (17) e (18) na equação (01), obtêm-se:

$$-r_A = kC_{A0} \left(1 - \left(1 + \frac{1}{K_c} \right) X \right) \quad (19)$$

É feito um balanço de energia no estado estacionário em termos do reagente A, para que se possa obter uma equação que descreva a variação de temperatura em função da conversão:

$$Q - W - F_{A0} \sum (\theta_i \bar{C}_{pi} (T - T_0)) - F_{A0} X [\Delta H(T_R) + \Delta \hat{C}_p (T - T_R)] = 0 \quad (20)$$

Mas no estudo de caso é afirmado que a reação é conduzida adiabaticamente ($Q = 0$), não existe trabalho ($W = 0$) e a variação dos calores específicos é igual à zero, pois $C_{pB} = C_{pA}$, portanto, $\Delta C_p = 0$. Rearranjando e substituindo essas condições na equação (20), tem-se:

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H)X}{\sum \theta_i \bar{C}_{pi}} \quad (21)$$

Sendo:

$$\sum \theta_i \bar{C}_{pi} = \bar{C}_{pA} + \theta_1 \bar{C}_{p1} = \left(141 + \frac{0,1}{0,9} 161 \right) = 159,5 \text{ J/mol.K} \quad (22)$$

Substituindo o somatório dos calores específicos (22) e as condições adicionais na equação (21), obtêm-se uma equação de temperatura em função da conversão:

$$T = 330 + 43,3X \quad (23)$$

Sabe-se que a constante cinética e de equilíbrio são dependentes da temperatura, portanto, é necessário utilizar as equações de Arrhenius (24) e Vant' Hoff (25) respectivamente, para avaliar como essas constantes variam com a temperatura.

$$k = k(T_1) \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (24)$$

$$K_c = K_c(T_2) \exp\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (25)$$

Substituindo as condições adicionais na equação (24) e (25), tem-se as equações das constantes cinética e de equilíbrio, respectivamente:

$$k = 31,1 \exp\left[7906\left(\frac{1}{360} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (26)$$

$$K_c = 3,03 \exp\left[-830,3\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (27)$$

A concentração no tempo $t = 0$ é $C_{A0} = 9,3 \text{ kmol/m}^3$ e C_{B0} é igual à zero.

É necessário a utilização do balanço de energia e da equação de Arrhenius nesse estudo de caso, devido não ter sido fornecido o valor da constante cinética (k), diferente das outros estudos de caso para o reator BR.

Simulação

Para que fosse atingido o objetivo do estudo de caso, a simulação do reator PFR foi realizada no estado estacionário, obtendo-se uma equação diferencial ordinária, que foi resolvida utilizando-se o GNU Octave. A ideia em se adotar outra ferramenta matemática diferente do EMSO, deve-se a dois motivos: a adição de um novo *software* matemático para resolução do modelo, evidenciando a existência de outros *softwares* com o mesmo propósito e o maior domínio da ferramenta em questão.

Mesmo a modelagem sendo feita em estado estacionário, surge a equação diferencial, porque no reator PFR a temperatura, conversão ou vazão molar varia com o volume.

Como mostrado anteriormente, para programar esse estudo de caso no *software* GNU Octave é necessário declarar no programa Notepad ++ a equação diferencial e seus parâmetros (constantes, equações algébricas e as condições iniciais do processo), conforme a figura 13.

```
%REATOR PFR OPERANDO ADIABATICAMENTE, REAÇÃO A<->B DE PRIMEIRA ORDEM
```

```
%PARÂMETROS
```

```
function [T, k, Kc, ra, DxDv] = f ( v , x )
```

```
%CONDIÇÕES INICIAIS;
```

```
Fa0=.9*163;
```

```
Ca0=9.3;
```

```
%EQUAÇÕES;
```

```
%Temperatura em função da conversão:
```

```
T = 330 + 43.3 * x;
```

```
%Constante cinética em função da temperatura:
```

```
k = 31.1 * exp(7906*(T-360) / (T * 360));
```

```
%Constante de equilíbrio em função da temperatura:
```

```
Kc=3.03 * exp(-830.3 * ((T - 333)/(T*333)));
```

```
%Equação da velocidade da reação;
```

```
ra = -k * Ca0 * (1 - (1+1/Kc) * x);
```

```
%Equação do Balanço Molar
```

```
DxDv = -ra/Fa0;
```

```
endfunction
```

FIGURA 13 - Implementação do reator pistonado em GNU Octave

Fonte: Arquivo Pessoal

A implementação da EDO pela função $f(v,x)$ em GNU Octave permite que o programa nos retorne os valores de T , k , Kc , ra , e $DxDv$. Esses valores serão utilizados para a geração dos gráficos posteriormente.

Conforme a figura 14, foi implementado o método numérico utilizado para solução da EDO, que nesse caso foi o Método Runge Kutta de 4º ordem, devido ao maior grau de precisão em relação a outros métodos numéricos (BURDEN & FAIRES, 2010).

```

1  function [T, k, Kc, ra, V, X] = rk (x0, v0, vn, n)
2  i = 1;
3  h = abs(vn - v0) / n;
4  [T0, k0, Kc0, ra0, DxDv] = f(v0, x0);
5  x1 = x0;
6  V(i) = v0;
7  X(i) = x0;
8  T(i) = T0;
9  k(i) = k0;
10 Kc(i) = Kc0;
11 ra(i) = -ra0;
12 while (i <= n)
13     i++;
14     [T0, k0, Kc0, ra0, DxDv] = f(v0, x0);
15     k1 = h * DxDv;
16     [T0, k0, Kc0, ra0, DxDv] = f(v0 + h/2, x0 + k1/2);
17     k2 = h * DxDv;
18     [T0, k0, Kc0, ra0, DxDv] = f(v0 + h/2, x0 + k2/2);
19     k3 = h * DxDv;
20     [T0, k0, Kc0, ra0, DxDv] = f(v0 + h, x0 + k3);
21     k4 = h * DxDv;
22     x1 = x0 + (k1 + 2*k2 + 2*k3 + k4)/6;
23     v0 = v0 + h;
24     V(i) = v0;
25     X(i) = x1;
26     T(i) = T0;
27     k(i) = k0;
28     Kc(i) = Kc0;
29     ra(i) = -ra0;
30     x0 = x1;
31 end while
32 end function

```

FIGURA 14 - Implementação RK4 em GNU Octave

Fonte: Arquivo Pessoal

A função RK (figura 14) recebe os parâmetros x_0 , v_0 , vn e n que são os valores da conversão inicial, volume inicial, volume final e os números de subintervalos de $[v_0, vn]$, respectivamente.

Na linha 2 é iniciado o contador do *loop while* (linha 12 a 31). Na linha 3, calcula-se o tamanho do passo h do método RK4, sendo o valor final da variável vn menos o valor da variável v_0 inicial pelo número de subintervalos n , na linha 4 é calculado o valor da EDO para os valores iniciais x_0 e v_0 . Nas linhas 5 a 11 são armazenados os valores nos seus respectivos vetores. No bloco *while* (linhas 12 a 31) executa-se as etapas no método de RK4 colocando os resultados da EDO nos seus respectivos vetores para posterior tabulação dos resultados.

Para obter uma melhor representação dos dados encontrados, foi declarada uma função para tabelar os resultados das etapas do método de RK4, conforme a figura 15, definindo-se a ordem das colunas da matriz dos resultados para geração dos gráficos no GNU Octave.


```
%TABELA DE DADOS
```

```
%X (Conversão)
```

```
%V (Volume)
```

```
%T (Temperatura)
```

```
%ra (Equação de taxa)
```

```
%k (Constante cinética)
```

```
%Kc (Constante de equilíbrio)
```

```
%n (Quantidade de passos)
```

```
function M = tabelar (x0, v0, vn, n)
```

```
[T, k, Kc, ra, V, X] = rk (x0, v0, vn, n);
```

```
M = [V', X', T' k' Kc' ra'];
```

```
endfunction
```

FIGURA 15 - Implementação da função tabelar em GNU Octave

Fonte: Arquivo Pessoal

A função tabelar (figura 15), organiza os vetores com os resultados vindos da função RK (que programa o método RK4) e os coloca na matriz M que será devolvida pela função tabelar.

Implementadas as funções EDO, RK e tabelar, inicia-se a simulação das mesmas no ambiente do GNU Octave, conforme a figura 16.

```
octave-3.6.4.exe:1> cd C:\Octave-files
octave-3.6.4.exe:2> M=tabelar(0,0,3,3,15)
M =
 0.00000    0.00000   330.00000    4.22383    3.09947    39.28165
 0.22000    0.06220   332.69539    5.12864    3.03693    43.74960
 0.44000    0.13141   335.69314    6.34108    2.96999    48.60760
 0.66000    0.20798   339.01010    7.98432    2.89898    53.47309
 0.88000    0.29135   342.62207   10.20963    2.82509    57.47426
 1.10000    0.37915   346.42689   13.15451    2.75089    59.05406
 1.32000    0.46626   350.20443   16.82614    2.68068    56.22734
 1.54000    0.54508   353.62650   20.93447    2.61988    47.90974
 1.76000    0.60822   356.37400   24.87244    2.57288    35.65978
 1.98000    0.65255   358.30400   28.02949    2.54079    23.21479
 2.20000    0.68025   359.50172   30.16762    2.52125   13.58769
 2.42000    0.69615   360.17830   31.43995    2.51034    7.42850
 2.64000    0.70478   360.53942   32.13883    2.50455    3.91374
 2.86000    0.70933   360.72689   32.50717    2.50155    2.02458
 3.08000    0.71169   360.82304   32.69759    2.50002    1.03811
 3.30000    0.71290   360.87212   32.79517    2.49923    0.53001

octave-3.6.4.exe:3> x=M(:,1);
octave-3.6.4.exe:4> y=M(:,2);
octave-3.6.4.exe:5> plot(x,y);
octave-3.6.4.exe:6> x=M(:,1);
octave-3.6.4.exe:7> y=M(:,3);
octave-3.6.4.exe:8> plot(x,y);
octave-3.6.4.exe:9> x=M(:,1);
octave-3.6.4.exe:10> y=M(:,6);
octave-3.6.4.exe:11> plot(x,y);
```

FIGURA 16 - Simulação do reator pistonado no GNU Octave

Fonte: Arquivo Pessoal

Seguindo a função tabelar (figura 15) escreveu-se o comando $M=\text{tabelar}(y0,x0,xn,n)$, sendo M o nome da matriz que receberá os resultados, $y0$ o valor da variável y inicial, $x0$ o valor da variável x inicial, xn o valor da variável x final, e n o intervalo desejado. A simulação resulta na matriz com os dados que descrevem o comportamento da variável de interesse. Para plotar um gráfico com esses dados, foram selecionados os eixos x e y declarando as colunas correspondentes da matriz M . A figura 16 mostra, nas linhas destacadas pelos retângulos, como obter as colunas colocando as mesmas nos vetores x e y e plotando os respectivos gráficos no GNU Octave.

Nas figuras 17, 18 e 19 são mostradas as dispersões gráficas das variações da conversão, da temperatura e da taxa de reação química para o reagente A.

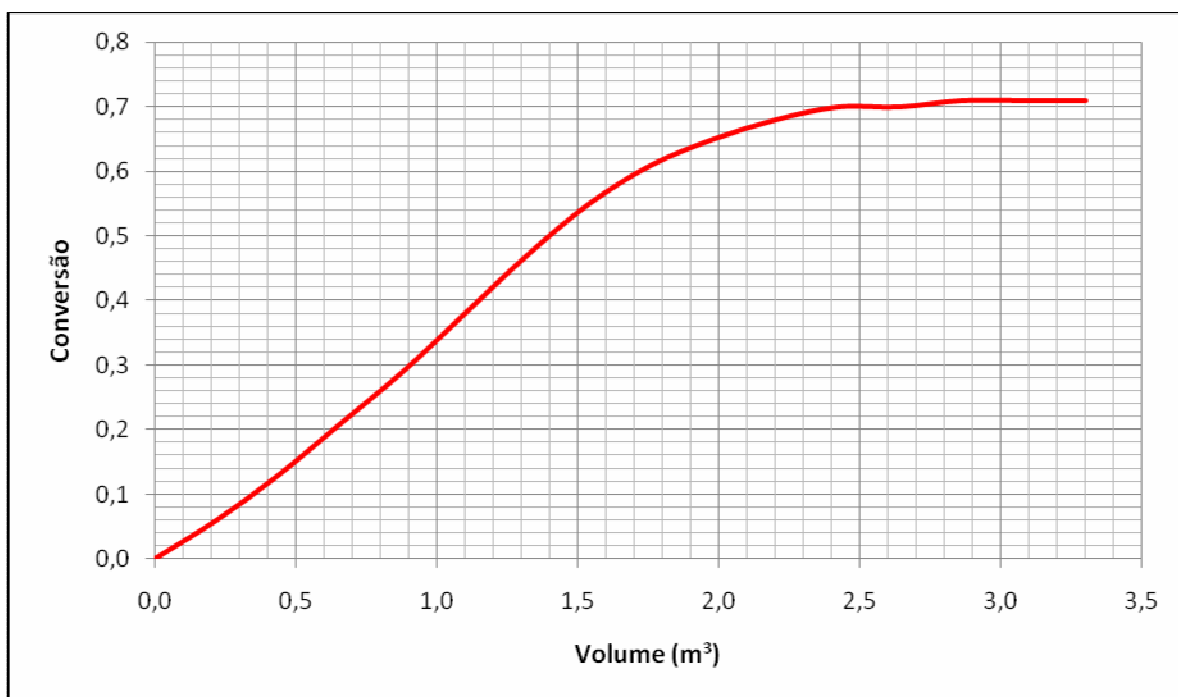


FIGURA 17 - Conversão do reagente A em função do volume
Fonte: Arquivo Pessoal

A figura 17 demonstra como a conversão de A varia conforme o volume do meio reacional aumenta (avanço de uma porção de volume $[dV]$). A partir disso, pode-se analisar que a conversão progride até certo ponto e após isso se estabiliza. Isso ocorre porque o estado de equilíbrio foi alcançado. O valor de equilíbrio para conversão é de 0,718 em um volume de aproximadamente $2,9 \text{ m}^3$, ou seja, próximo a saída do reator.

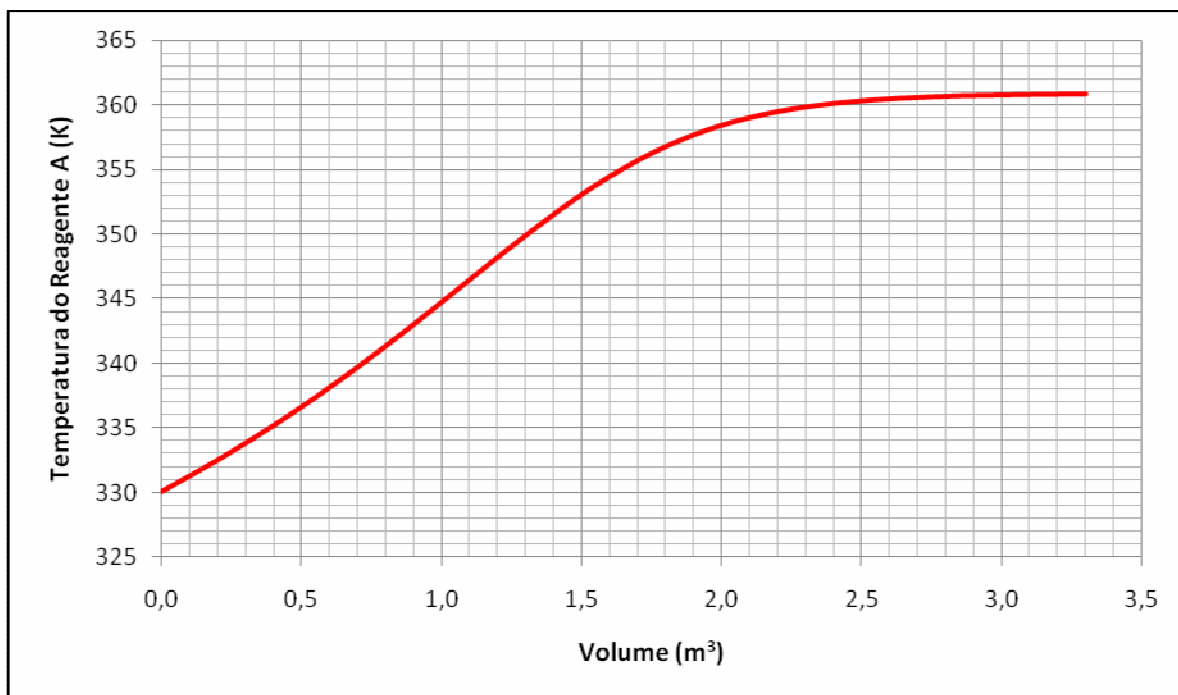


FIGURA 18 - Temperatura em função do volume
 Fonte: Arquivo Pessoal

A figura 18 demonstra como a temperatura da reação varia conforme o volume do meio reacional aumenta (avanço de uma porção de volume $[dV]$). A partir disso, pode-se analisar que a temperatura progride até certo ponto e após isso se estabiliza. Isso ocorre porque o estado de equilíbrio foi alcançado. O valor de equilíbrio para temperatura é de 361 K em um volume de aproximadamente 3 m^3 , ou seja, próximo da saída do reator.

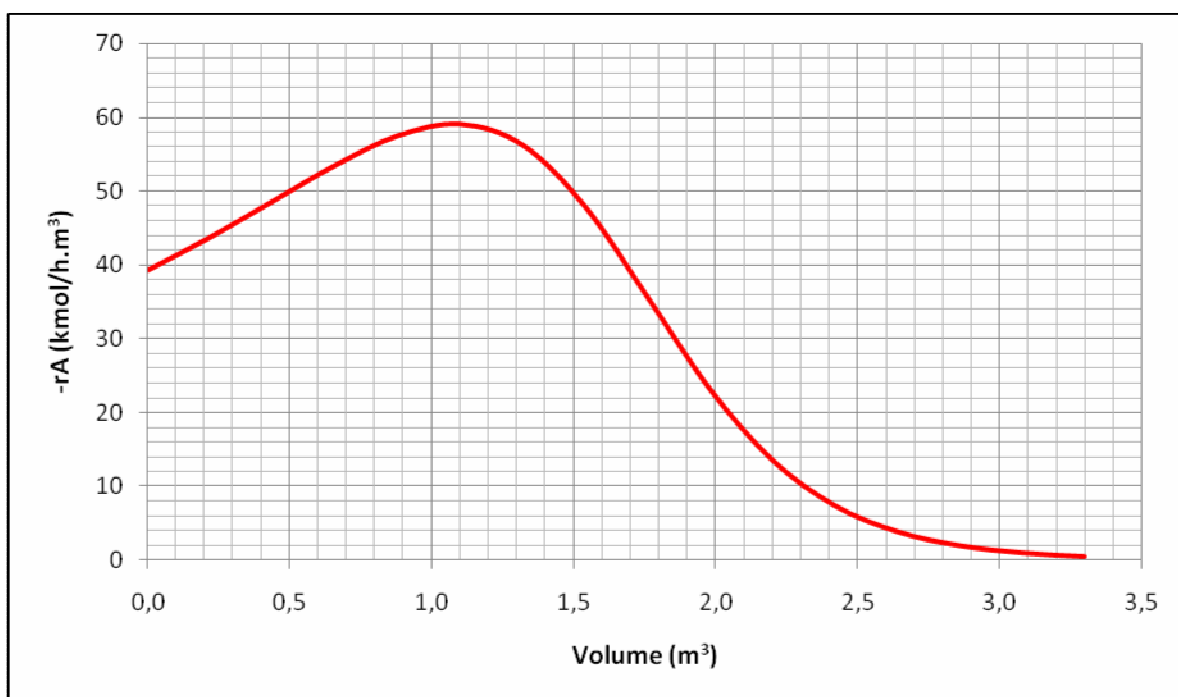


FIGURA 19 - Taxa da reação química do reagente A em função do volume
 Fonte: Arquivo Pessoal

A figura 19 demonstra como a velocidade da reação varia conforme o volume do reator aumenta (avanço de uma porção de volume $[dV]$). A partir disso pode-se analisar que a velocidade da reação passa por um máximo que ocorre quando seu volume atinge aproximadamente $1,1 m^3$. Isso ocorre perto da entrada do reator, pois a diferença entre os termos kC_{A0} e $1+1/kC$ (equação [19]), que dita o comportamento da reação, é crescente para valores de volume menores que $1,1 m^3$ (início do reator), e decrescente para os demais, ocasionando a queda na taxa de reação.

CONCLUSÕES

Realizado o levantamento bibliográfico constatou-se que o comportamento de diversos processos da Engenharia Química vem sendo estudados utilizando as ferramentas de modelagem e simulação, devido às possibilidades em se testar diversas condições operacionais sem alterar a funcionalidade real do equipamento ou processo, além de permitir testes com intuito de se chegar ao ótimo operacional.

Em relação à classificação dos modelos matemáticos, nos estudos de casos selecionados referentes aos reatores BR e PFR, os modelos foram fenomenológicos. Já quando a análise feita em função do tempo, para o reator BR, este foi classificado como dinâmico, enquanto para o PFR, estático. Analisando quanto à natureza das variáveis os modelos foram classificados em determinísticos, e quanto à natureza das equações diferenciais obtidas, parâmetros concentrados.

Por meio desse trabalho também foi demonstrado que é possível prever o comportamento dinâmico do reator BR, além do comportamento estacionário do reator PFR, através da simulação computacional de modelos matemáticos que descrevem o comportamento desses reatores, tendo em vista que esses comportamentos são necessários para a etapa de elaboração do sistema de controle dos processos.

Esse estudo foi realizado com dados presentes na literatura, porém a mesma metodologia apresentada pode ser utilizada para dados reais de operação tanto em reatores químicos quanto em outros sistemas.

Quanto aos programas utilizados (EMSO e GNU Octave), pôde-se perceber que o EMSO possui uma interface de fácil utilização, porém se mostrou inviável na resolução de EDO's com taxas de variação que não sejam em função do tempo. Já o GNU Octave é completo, mas exige conhecimentos mais apurados de programação; todavia, a junção das duas ferramentas possibilitou a conclusão desse estudo.

REFERÊNCIAS

BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. **Numerical Analysis**. 9. ed. Boston, Massachusetts: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2010;

EATON, J. W. **About GNU Octave**. 2013; Disponível em: <<http://www.biblioteca.ufrj.br/07-referencias.html>>. Acesso em: 05 out. 2013;

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharias das reações químicas**. 4. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012;

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2000;

MENDELSON, E.; AYRES Jr., F. **Cálculo**. 5. Ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2012;

PEGDEN, C. D.; SHANNON, R. E.; SADOWSKI, R. P. **Introduction to simulation using SIMAN**. New York: McGraw-Hill, 1990;

SILVA, J. L. **Modelagem e simulação de reatores autoclave para produção de PEBD**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química) (Área de Concentração: Modelagem e Simulação de Processos) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012;

SOARES, R. P; **Desenvolvimento de um simulador genérico de processos dinâmicos**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003;

STEPHANOPOULOS, G. **Chemical process control: an introduction to theory and practice**. New Jersey: Prentice Hall, 1984;

WESTPHALEN, D. L. **Modelagem, simulação e otimização de sistemas de evaporação**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Química) (Área de Concentração: Desenvolvimento de processos químicos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.