

# CONSIDERAÇÕES DO TRABALHO MECÂNICO NAS EQUAÇÕES DE BALANÇO EM REATORES PFR e CSTR

T. P. Neves<sup>1</sup> e J. Manzi<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

E-mail para contato: [tassilaneves@yahoo.com.br](mailto:tassilaneves@yahoo.com.br) e [manzi@deq.ufcg.edu.br](mailto:manzi@deq.ufcg.edu.br)

**RESUMO** - Considerando as equações de balanços de massa, energia e entropia, e a difusão de massa em um reator PFR e seu equivalente trabalho mecânico realizado pelo sistema de agitação em um CSTR, o objetivo principal desse artigo consiste no desenvolvimento da taxa de produção de entropia para ambos os reatores visando otimizar o rendimento do sistema reativo em análise. A relação entre a contribuição difusiva do PFR e o trabalho de agitação do CSTR tem sido evidenciada, explicitando a energia adicional típica transferida para a massa reativa no reator CSTR. A partir dessas considerações, pode-se determinar a equação que governa a taxa de produção de entropia, os perfis de concentração e temperatura os reatores e um comparativo entre ambos. Os resultados indicam um significativo aumento na taxa de conversão no PFR e CSTR, e a necessidade da inclusão do trabalho de agitação nas equações de balanços no CSTR, fornecendo uma melhor compreensão dos mecanismos para otimização.

Palavras-chaves: reator PFR e CSTR, análise dimensional, minimização entrópica

## 1. INTRODUÇÃO

O desempenho de um sistema reativo que opere da forma mais segura e eficiente tem sido a chave para o sucesso ou fracasso de uma planta química (Fogler, 2002), ou seja uma relação significativa do custo/benefício. Para tais projetos, utiliza-se comumente a abordagem clássica de análise e otimização aplicadas a processos químicos fundamentada nos balanços de massa e energia.

No entanto, o método da minimização de geração de entropia diretamente aplicada a sistemas reativos (Manzi et al, 2009) e não reativos tem sido proposto como uma estratégia mais simplificada e tem gerado melhores resultados se comparados com a metodologia clássica (Gomes et al, 2013). Tal metodologia utiliza a segunda lei da termodinâmica para a determinação das condições ótimas global para um processo químico, especialmente quando considera-se a capacidade de rendimento ou a economia de energia (Manzi et al. 2009).

Inicialmente a metodologia foi empregada em um reator tipo CSTR para uma reação de primeira ordem, irreversível e exotérmica. Os resultados obtidos mostram que, para condições específicas de operação, a taxa de mínima geração de entropia pode ser alcançada,

o que resulta na solução ótima global. Desse modo, o sistema trabalha no estado reversível, considerando-o próximo da taxa mínima de produção de entropia.

Nesse trabalho, uma análise tem sido realizada a partir das equações diferenciais de balanço de massa, energia e entropia visando estabelecer a variação de entropia temporal para reatores tipo PFR, como também analisar as implicações da introdução do trabalho do sistema de agitação nas equações de balanço, notadamente aplicadas aos reatores do tipo CSTR.

## 2. ESTUDO DE CASO

Como ilustração, dois casos têm sido abordados para o emprego da metodologia de minimização entrópica aplicada a um processo industrial descrito significativamente na literatura: processo de produção de propilenoglicol. O propileno glicol é produzido em larga escala sendo responsável por cerca de 25% dos derivados do óxido de propileno.

O primeiro caso trata-se de um reator é do tipo CSTR, contendo uma corrente de entrada, que consiste de uma mistura em volumes iguais de óxido de propileno e metanol e água. A temperatura de entrada do reator é de 297 K. A reação é de primeira ordem, exotérmica e ocorre facilmente à temperatura ambiente e pressão constante na presença de ácido sulfúrico como catalisador.

No segundo caso considera-se o mesmo sistema, empregando-se para tanto um reator do tipo PFR.

## 3. MINIMIZAÇÃO ENTRÓPICA APLICADA A PRODUÇÃO DE PROPILENO GLICOL EM UM REATOR TIPO CSTR

Analisando a produção de propilenoglicol em um reator tipo CSTR a partir da hidrólise de óxido de propileno e considerando que a mistura entra no reator bem homogênea, na presença de ácido sulfúrico como catalisador, a reação ocorre facilmente à temperatura ambiente.

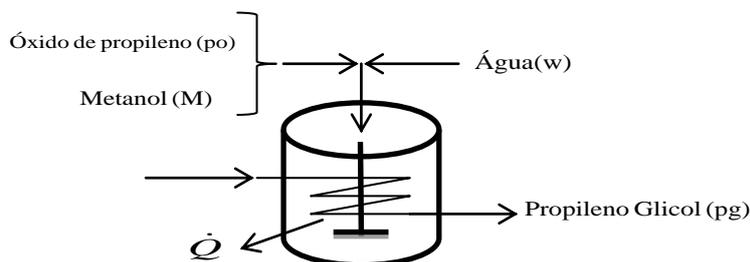


Figura 01- Representação do reator CSTR com serpentina de resfriamento para o processo de produção do propileno glicol.

As equações para os balanços de massa e entalpia do sistema em função da conversão, para o sistema reativo representado pela Figura 01, são dados por:

$$-VC_p \left( \frac{dX}{dt} \right) = FM_{po} X - rV \quad (1)$$

$$\rho V c_p \left( \frac{dT}{dt} \right) = -FM_{po} \left( \sum \Theta_i c_{pi} \right) (T - T^e) - \dot{Q} + (-\Delta H_R) rV \quad (2)$$

onde o termo de  $\dot{Q} = UA(T - T_C)$  descreve a taxa de transferência de calor e  $V$ ,  $\rho$ ,  $C_p$ ,  $r$ ,  $FM_{po}$ ,  $T$  são respectivamente o volume do reator, massa específica, calor específico das espécies, taxa de reação, vazão molar do propileno glicol e a temperatura.

O balanço de entropia do sistema é dado por:

$$\frac{dS}{dT} = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^e \rho^e s^e(T^e) - F \rho s(T) + \dot{\sigma} \quad (3)$$

no qual  $F^e$ ,  $s^e$ ,  $\dot{\sigma}$  são a vazão volumétrica de entrada, a entropia específica de entrada e a taxa de geração de entropia.

Sabendo-se que a entropia é função da temperatura e do número de mols das espécies que constituem o sistema, e com base no conceito de derivada total, pode ser verificado que o modelo que descreve a taxa de produção de entropia em função da energia livre de Gibbs para a produção de propileno glicol em um CSTR ideal é dado pela seguinte equação:

$$\dot{\sigma} = -F^e \left( \sum C_i c_{pi} \right) \left[ \frac{(T^e - T)}{T} + \ln \left( \frac{T^e}{T} \right) \right] + rV \left( \frac{-\Delta G_R}{T} \right) \quad (4)$$

onde o termo  $\left( \frac{-\Delta G_R}{T} \right)$  denota a assim chamada força diretora (driving force).

De acordo com Manziet al (2009), o processo de minimização direta da entropia permite determinar o valor mínimo da taxa de produção de entropia do sistema e estabelecer os pontos ótimos de operação do mesmo, podendo este também ser utilizado para o desenvolvimento de reatores CSTR.

Apesar da metodologia de minimização entrópica ter sido desenvolvida e aplicada de maneira satisfatória para um reator CSTR ideal, Gomes et al (2013) observaram que os dados obtidos a partir dessa metodologia não poderiam ser aplicados diretamente na prática pois, necessitaria de modificações físicas no sistema como, por exemplo, a dimensão do reator, devido a alterações no tempo de residência da mistura e isso comprometeria a relação custo/benefício.

Em seus estudos, Gomes et al (2013, 2014) propôs que a consideração inicial para o desenvolvimento de projetos de reatores deveria ser reavaliada com a inclusão do trabalho do agitador, visando aumentar o grau de liberdade do sistema. Partindo dessa reflexão questionou-se a transferência do trabalho mecânico do agitador, o qual serve não somente para a transferência de massa, mas, sobretudo à transferência de energia ao sistema.

Foram propostos dois sistemas em vasos tipo CSTR:

1- Sistema não reativo: cristalização do ácido monocloroacético

2- Sistema reativo: produção de propileno glicol por hidrólise de óxido de propileno.

De acordo com os experimentos realizados por Gomes et al (2014) , tornou-se possível verificar a influência do trabalho transferido pelo agitador à mistura e compara-los com os sistemas propostos e descritos na literatura (Fogler, 2002), cujos resultados indicam que uma específica velocidade de rotação do agitador produz efeitos similares àqueles resultante da variação do tempo de residência.

Com isso, a equação de taxa de produção de entropia desenvolvida por Manzi et al (2009), com a contribuição do trabalho do agitador aos sistemas considerados pode ser reescrita para sistemas não reativos como:

$$\dot{\sigma} = F^e \rho^e \left\{ \left[ \frac{X_i^e - X_i}{(1 - X_i)} \right] \left( \frac{\Delta G_c}{T} \right) + c_{pi} \left( \left( \frac{T - T^e}{T} \right) + \ln \left( \frac{T^e}{T} \right) \right) \right\} + \frac{P_{rot}}{T} \quad (5)$$

Para sistemas reativos:

$$\dot{\sigma} = -\tilde{F}^e \left( \sum C_i^e c_{pi} \right) \left[ \left( \frac{T - T^e}{T} \right) + \ln \left( \frac{T^e}{T} \right) \right] + \tilde{F}^e \left( \frac{\tau k_0 e^{\left( \frac{-E}{RT} \right)}}{1 + \tau k_0 e^{\left( \frac{-E}{RT} \right)}} \right) \left( -\frac{\Delta G_{Rref}}{T_{ref}} + \Delta H_{ref} \left( \frac{T - T_{ref}}{TT_{ref}} \right) \right) + \frac{P_{rot}}{T} \quad (6)$$

“ $P_{rot}$ ” refere-se ao trabalho transferido pelo agitador e é avaliado por meio de análise dimensional resultando em:

$$P_{rot} = \rho n^3 . D^5 Ne \quad (7)$$

$D, \rho, n, Ne$  são respectivamente: o diâmetro do agitador, a massa específica, velocidade do impulsor e o número de Newton.

#### 4. CONSTRUÇÃO DE MODELOS PARA MINIMIZAÇÃO ENTRÓPICA DIRETA BASEADA NOS PRIMEIROS PRINCÍPIOS APLICADA A PRODUÇÃO DE PROPILENO GLICOL EM UM REATOR TIPO PFR

Com o intuito de estender a metodologia para o reator tipo PFR, foi realizada os balanços diferenciais para o desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevam o comportamento da taxa de produção de entropia em um reator PFR.

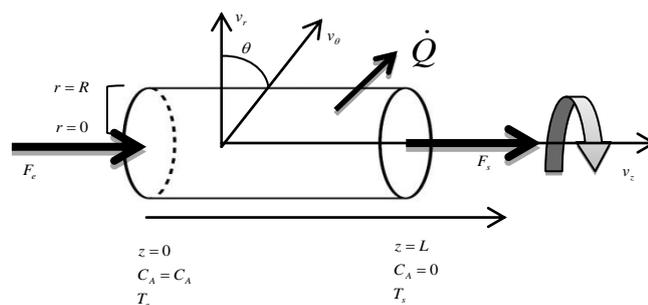


Figura 02 - Representação do reator PFR.

## 4.1- CONSERVAÇÃO DA MASSA

Podem-se observar duas contribuições relativas à transferência de massa:

- Difusiva – transporte da matéria devido às interações moleculares;
- Convectiva - auxílio ao transporte de matéria como consequência do movimento do meio.

A partir de uma análise diferencial do balanço de massa para um reator tipo PFR, é possível verificar, na Equação 8, a existência dessas duas contribuições.

$$\underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial(C_i v_r r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(C_i v_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial(C_i v_z)}{\partial z} + \frac{\partial(C_i)}{\partial t}}_{\text{Convectiva}} = D_{ij} \underbrace{\left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right]}_{\text{Difusiva}} + \underbrace{R_i}_{\text{Geração}} \quad (8)$$

Onde  $v_r, v_\theta, v_z, r, D_{ij}$  e  $C_i$  corresponde respectivamente aos componentes da velocidade nos eixos, raio do reator, coeficiente de difusividade e concentração da substância “i”.

O termo de geração corresponde à representação da taxa líquida de produção da espécie “i” por meio das reações, sejam elas homogêneas ou heterogêneas, existentes dentro do sistema. E, a partir dessa equação, é possível determinar o perfil de concentração existente ao longo do reator PFR.

## 4.2- CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

Considerações rigorosas exigem a formulação de gradientes térmicos em todas as direções. Ao estabelecermos o gradiente em cada uma das três direções mutuamente perpendiculares, determinamos o fluxo de calor em qualquer direção e a temperatura em qualquer ponto do material. (Sissom,1988)

Aplicando a Primeira Lei da Termodinâmica a um elemento de volume, supondo que não haja variação de energia potencial e nem de energia cinética, encontramos a seguinte expressão (Equação 9) para o balanço de energia:

$$\underbrace{\left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial(rT)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right]}_{\text{Contribuição Difusiva}} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \underbrace{\left[ \left( \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} v_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} v_\theta + \frac{\partial T}{\partial z} v_z \right) + \frac{\partial T}{\partial t} \right]}_{\text{Contribuição Convectiva}} \quad (9)$$

onde  $k$ ,  $\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$  e  $\dot{q}$  representam respectivamente a condutividade térmica, a difusividade térmica e o termo de adição de energia. O termo ( $\dot{q}$ ) considera a fonte de energia ao sistema como um resultado das reações químicas e da transferência de massa.

Pelo balanço energético para um reator tipo PFR, observa-se que a forma de trabalho existente para esse sistema, diferentemente do CSTR, está associada a uma diferença de concentração e do movimento da massa no interior do equipamento, uma vez que tal sistema reativo não possui esquema de agitação. Esse movimento é devido à distribuição de forças de pressão existentes dentro do sistema, o qual pode ser relacionado a partir da Equação 10.

$$\delta w = P \bar{v} dm \quad (10)$$

na qual o trabalho realizado pelo sistema é função das pressões existente no reator, do volume específico e da massa do fluido. Vale salientar esse trabalho não corresponde ao realizado pelo volume de controle, podendo estar incluso no termo “entalpia” (h).

Um outro caminho de se obter o balanço de energia é considerando as coordenadas cilíndricas, nas quais tal balanço pode ser dado por:

$$\Delta H = \int_{v,t} \rho C_p \left[ \left( \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} v_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} v_\theta + \frac{\partial T}{\partial z} v_z \right) + \frac{\partial T}{\partial t} \right] dr d\theta dz dt \quad (11)$$

Ou ainda, podemos escrever como sendo:

$$\sum H_{Entrada(T_E)} = \sum_i (N_i H_{i(T_E)}^o) + \sum_i (N_i C p_i) (T_E - T_{ref}) \quad (12)$$

$$\sum H_{saída(T_S)} = \sum_j (N_j H_{j(T_S)}^o) + \sum_j (N_j C p_j) (T_S - T_{ref}) \quad (13)$$

onde a variação de entalpia do processo pode ser dada por:

$$\Delta H_{processo} = \sum H^o_{reação} + \sum H_S \Big|_{T_{ref}}^{T_S} - \sum H_E \Big|_{T_{ref}}^{T_E} \quad (14)$$

Assim, podemos determinar o balanço entálpico, ou energético, para um sistema reativo em um reator PFR através da Equação 15.

$$\begin{aligned} \sum H^o_{reação} + \sum H_S \Big|_{T_{ref}}^{T_S} - \sum H_E \Big|_{T_{ref}}^{T_E} &= \\ &= \int_{v,t} \rho C_p \left[ \left( \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} v_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} v_\theta + \frac{\partial T}{\partial z} v_z \right) + \frac{\partial T}{\partial t} \right] dr d\theta dz dt \end{aligned} \quad (15)$$

#### 4.3- SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: BALANÇO ENTRÓPICO

Da mesma forma que o balanço de energia pode ser escrito para processos nos quais há entrada, saída ou escoamento de fluido através de um elemento de volume de controle, também é possível escrever o balanço de entropia. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a variação de entropia total associada a qualquer processo tem que ser positiva com um valor limite igual à zero para um processo reversível.

Logo, a equação do balanço de entropia equivalente é:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Taxa líquida} \\ \text{de entropia, } \Delta A \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{de entropia, } \Delta V / \Delta t \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de entropia} \\ \text{associada ao } \dot{Q} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de geração} \\ \text{de entropia associada } \Delta V \end{array} \right] \quad (16)$$

Ou ainda,

$$\underbrace{\frac{1}{r} \left[ \frac{\partial(r\rho v_r)}{\partial r} s_r \right] + \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial(\rho v_\theta)}{\partial \theta} s_\theta \right] + \left[ \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} s_z \right]}_{\text{Contribuição Difusiva}} + \underbrace{\frac{1}{r} \left[ (r\rho v_r) \frac{\partial s_r}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \left[ (\rho v_\theta) \frac{\partial s_\theta}{\partial \theta} \right] + \left[ (\rho v_z) \frac{\partial s_z}{\partial z} \right] + \frac{\partial s}{\partial t}}_{\text{Contribuição Convectiva}} = \pm \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \quad (17)$$

onde

$$\dot{\sigma} = \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial(r\rho v_r)}{\partial r} s_r \right] + \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial(\rho v_\theta)}{\partial \theta} s_\theta \right] + \left[ \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} s_z \right] + \frac{1}{r} \left[ (r\rho v_r) \frac{\partial s_r}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \left[ (\rho v_\theta) \frac{\partial s_\theta}{\partial \theta} \right] + \left[ (\rho v_z) \frac{\partial s_z}{\partial z} \right] + \pm \frac{\dot{Q}}{T} \quad (18)$$

A supressão do termo  $(\partial s / \partial t)$  da Equação 17 é justificada desde que o sistema deve operar no estado estacionário, o qual está associado ao estado reversível quando  $(\dot{\sigma})$  tende para zero.

Analisando a equação do balanço de entropia (Equação 17), temos o termo  $(\dot{\sigma})$  que corresponde à taxa de entropia gerada pelo sistema e  $(\dot{Q}/T)$  refere-se à taxa de calor trocado com a vizinhança. Além disso, a equação permite avaliar a existência das contribuições difusivas e convectivas do sistema.

Por outra perspectiva, dado que a entropia é uma função de estado dependente da temperatura, pressão e número de mols,  $S = S(T, P, n_i)$ , e então aplicando o conceito da diferencial total, o termo  $(dS/dT)$  do balanço entrópico pode ser também expresso como sendo:

$$\frac{dS}{dt} = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt}}_A + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial P} \frac{dP}{dt}}_B + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial n_i} \frac{dn_i}{dt}}_C = \dot{m}_e s_e - \dot{m} s \pm \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \quad (19)$$

Os termos  $dT/dt$ ,  $dP/dt$  e  $dn_i/dt$  introduzidos na Equação 19 resulta em:

$$\dot{\sigma} = \frac{\partial S}{\partial T} \left[ \underbrace{\left( \frac{1}{r} \frac{\partial(rT)}{\partial r} v_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} v_\theta + \frac{\partial T}{\partial z} v_z \right)}_A + \frac{\partial T}{\partial t} \right] + \frac{\partial S}{\partial P} \left[ \underbrace{\left( \frac{1}{r} \frac{\partial(rP)}{\partial r} v_r + \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} v_\theta + \frac{\partial P}{\partial z} v_z \right)}_B + \frac{\partial P}{\partial t} \right] + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial n} \left[ \left( \frac{1}{r} \frac{\partial(n_i r)}{\partial r} v_r + \frac{1}{r} \frac{\partial(n_i)}{\partial \theta} v_\theta + \frac{\partial(n_i)}{\partial z} v_z \right) + \frac{\partial(n_i)}{\partial t} \right]}_C - \dot{m}_e s_e + \dot{m} s \pm \frac{\dot{Q}}{T} \quad (20)$$

onde o termo  $(dS/dt)$  corresponde à variação temporal de entropia em um reator PFR e as entropias específicas podem ser dadas pela equação de Euler,  $s = \sum_i \bar{S}_i x_i$ .

Ao analisarmos a Equação 20, observar-se que o termo A está relacionado ao balanço de energia e dele é possível determinar o perfil de temperatura ao longo do sistema. O termo B é vinculado ao balanço de momento e as forças que atuam dentro do reator e, por fim, o termo C representa o perfil de concentração e a taxa de reação no meio.

## 5. CONCLUSÃO

A metodologia de minimização de geração de entropia tem sido usada para determinar o valor mínimo da taxa de produção de entropia do sistema e estabelecer o ponto ótimo global de operação do mesmo, com resultados satisfatórios para a conversão em um reator CSTR ideal.

Além disso, foi possível obter a equação para a taxa de produção de entropia com a contribuição do trabalho realizado pelo agitador aos sistemas reativos e não reativos em um reator CSTR. A introdução do trabalho tem substituído com vantagens técnicas e econômicas alterações nas variáveis construtivas dos reatores CSTR.

Para o caso do reator tipo PFR, conclui-se que o trabalho que ocorre no sistema está relacionado com a diferença de concentração e ao movimento da massa no interior do equipamento, onde esse movimento pode ser atribuído à distribuição de forças de pressão existentes no sistema.

Verifica-se ainda que utilizando a metodologia usada em reatores do tipo CSTR, foi obtida a equação que corresponde à taxa de variação de entropia dinâmica para um reator do tipo PFR e que ao longo de um PFR existem apenas as contribuições difusivas e convectivas. Mesmo sem contribuir com o trabalho, a introdução de um sistema de agitação estático pode produzir resultados mais efetivos para os termos convectivos e difusivos.

## 6. AGRADECIMENTOS

O Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da pesquisa, e a Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FOGLER, H.Scott – Elementos de Engenharia das Reações Químicas, 3 ed. Rio de Janeiro, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002.
- MANZI, J. and CARRAZZONI, E. – Analysis and Optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization, Journal of Chemical Engineering of Japan 41 (2008) 194- 199.
- MANZI, J., VIANNA, R. and BISPO, H. – Direct Entropy Minimization Applied to the Production of Propylene Glycol, Chemical Engineering and Processing 48 (2009) 470-475.
- GOMES, T., BISPO, H., SILVA, N. and MANZI, J – Analysis of the Monochloroacetic Acid Crystallization Process by Entropic Modeling, Chemical Engineering Transactions, Vol.32, (2013) 2071-2076.
- GOMES, T., BISPO, H. and MANZI, J. – On The Role of Mechanical Work Transfer in Optimization Procedures. Proceedings of the 24<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 24, 2014.
- SISSOM, Leighton E. and PITTS, Donald R. – Fenômenos de Transporte, Rio de Janeiro, Editora Guanabara S.A., 1988.
- VAN NESS, H.C., SMITH, J.M. and ABBOTT, M.M.- Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7 ed. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2012.
- BIRD, R.B., STEWART, W.E. and LIGHTFOOT, E.N. – Fenômenos de Transporte, 2ed. Rio de Janeiro, LTC, 2004.