



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

PROJETO E OTIMIZAÇÃO DE REATORES TUBULARES VIA MINIMIZAÇÃO DA TAXA DE PRODUÇÃO DE ENTROPIA

ROSA D¹ e MANZI J¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: david.rosa@eq.ufcg.edu.br

RESUMO – *Este trabalho apresenta uma metodologia para otimização de reatores tubulares (Plug Flow Reactor-PFR) utilizando conceitos entrópicos, tanto para estabelecer as melhores condições de operação, quanto para o desenvolvimento do projeto. A estratégia adotada consiste na minimização da taxa de produção de entropia, que conduz o sistema reativo o mais próximo possível da reversibilidade, induzindo tal sistema a um nível de organização significativamente mais estruturado, o que implica em uma reduzida produção de subprodutos. Uma relação conjunta da conversão e produção de entropia é apresentada visando escolher o melhor custo-benefício para determinada temperatura de parede. Uma vez estabelecida as áreas úteis entre as curvas, a melhor configuração e condição operacional poderão ser consequentemente determinadas.*

1. INTRODUÇÃO

Devido à ampla aplicabilidade aos processos químicos, o reator tubular (PFR) é um dos mais usados na escala industrial, principalmente para reações químicas na fase gasosa; por isso, extrair o máximo e explorar toda a potencialidade desse reator tem sido o objetivo de vários trabalhos de pesquisa. Muito embora os balanços de massa e energia para esse tipo de reator já estejam bem estabelecidos na literatura, o uso conjunto de tais balanços, notadamente em seus estados estacionários, pode produzir soluções subótimas, pois deixam de levar em conta as funções termodinâmicas responsáveis pelo equilíbrio ou reversibilidade, ou seja, não consideram a segunda lei da Termodinâmica.

Fixando-se no objetivo clássico de obter as condições para a energia (h) mínima do sistema e dado a tendência natural para o aumento da entropia (s) em que revela o número de micro configurações de um macroestado, isto é, o grau de ordem ou desordem de tal sistema, pode-se concluir que a energia livre de Gibbs (g) diminui, uma vez que $g = h - Ts$, tornando o sistema mais espontâneo, o que em princípio, pode ser favorável ao sistema. Entretanto, isto ocorre às custas de um considerável aumento de entropia, ou seja, um alto grau de desordem, a qual, no caso do sistema reativo, está vinculada a excessiva geração de subprodutos. Evidente que a tal economia de energia pretensamente obtida seria uma solução subótima para o sistema, pois deveria ainda ser considerado os gastos substanciais com a separação dos subprodutos, tratamento e descartes.

Por estar diretamente relacionada à irreversibilidade, a produção de entropia pode afetar



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

o desempenho do reator, influenciando diretamente a conversão dos reagentes, além do custo energético (relação custo-benefício). Visando uma melhor eficiência energética e um maior grau de estruturação molecular em sistemas reativos, vários trabalhos avançados de pesquisas têm procurado minimizar a taxa de produção de entropia. Uma metodologia variante tem sido proposta neste trabalho, aplicada a um caso típico de reator PFR encamisado, o que permite também projetar o tamanho ideal do reator.

2. FORMULAÇÃO TEÓRICA

Um PFR (Plug Flow Reactor) pode ser matematicamente descrito por um conjunto de equações diferenciais que expressam a concentração e temperatura através do comprimento do reator. Adicionalmente, o balanço de entropia introduzido é resolvido simultaneamente. Algumas considerações na modelagem são consideradas: gradientes radiais são negligenciados; fluxo volumétrico constante; e os termos de difusão são negligenciáveis, o que é válido quando a velocidade linear é alta e as quedas de pressão não geram aquecimento interno, nem resfriamento nem mesmo trabalho. A modelagem matemática pode ser dada por:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial C_i}{\partial z} v_z = -r_i \quad (1)$$

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_P \frac{\partial T}{\partial z} v_z = \Delta H_R (-r_i) \pm \dot{Q} \quad (2)$$

$$\frac{\rho C_P}{T} \frac{\partial T}{\partial z} v_z = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \quad (3)$$

Usando essas equações, é fácil encontrar uma expressão para a taxa de produção de entropia $\dot{\sigma}$ que é dada pela Equação 4. Tal expressão é dependente de duas variáveis: temperatura e concentração. Deve ser enfatizado que o principal objetivo é a produção de entropia. Isso ocorre apenas durante o curso da irreversibilidade e, portanto, não é necessário considerar a reação inversa.

$$\dot{\sigma} = \frac{\Delta H_R}{T} (-r) \quad (4)$$

Uma vez que o reator pode ser dividido em várias seções, em cada seção um par temperatura/concentração é gerado. Para facilitar o procedimento, uma relação entre temperatura e concentração pode ser encontrada. Visto que a relação está estabelecida, a Equação 4 pode ser reescrita como função apenas de T , ou de C . Ademais, segue-se a implementação do modelo de otimização.

Visto que o propósito é minimizar a taxa de produção de entropia, que leva o sistema para reversibilidade, e dado que o estado reversível corresponde a um estado estacionário particular (BEJAN, 2017), é natural considerar apenas as equações em seus estados estacionários.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma das principais etapas para a produção de anidrido acético é o craqueamento em fase vapor da acetona para ceteno e metano, o qual é descrito por $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2CO + CH_4$. A

reação é considerada de primeira ordem, endotérmica (FOGLER, 2004) e é realizada em um PFR para diversas temperaturas externas, as quais são mantidas constantes ao longo do comprimento do reator. Os parâmetros termodinâmicos e cinéticos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros termodinâmicos e cinéticos

k_0	E/R	C_{A0}	F_{A0}	T_0	ΔH_R^0
$3,58 \text{ s}^{-1}$	34222 K	$18,8 \text{ mol/m}^3$	$0,0376 \text{ mol/s}$	1035 K	80770 J/mol

Os perfis de concentração e temperatura podem ser obtidos usando-se os parâmetros descritos na Tabela 1, aplicados as equações de balanço de massa e energia. Os perfis de produção de entropia foram obtidos para as temperaturas externas de 1120 e 1170 K baseados na equação 4. Além disso, o procedimento de otimização para obtenção da mínima taxa de produção de entropia uma vez aplicado, revelam os seus perfis apresentados na Figura 1 para duas temperaturas.

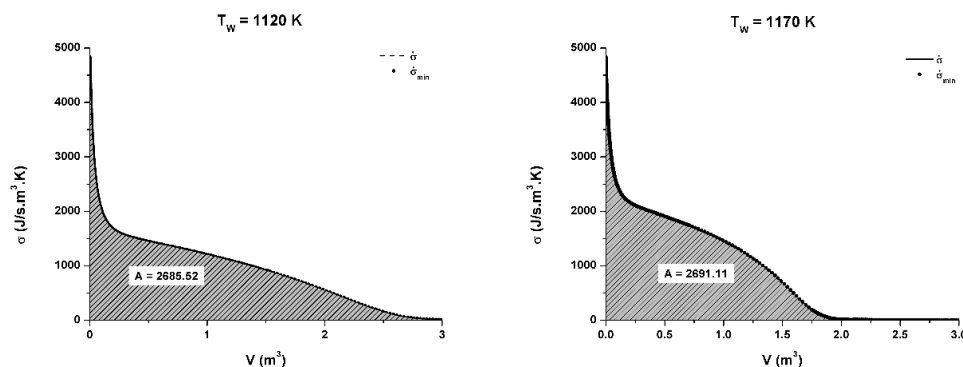


Figura 1– Taxa de produção de entropia e seu mínimo para as temperaturas externas escolhidas.

Analisando-se a Figura 1, observa-se que a taxa da produção de entropia e seu mínimo seguem a mesma trajetória, o que indica que o sistema opera o mais próximo possível da reversibilidade, com o mais alto desempenho possível. A área calculada representa a produção de entropia do sistema reativo.

Para uma melhor compreensão do porque a taxa de produção de entropia ter o mesmo comportamento de seu valor mínimo, deve-se levar em conta que a velocidade do fluido ou da energia associada a ele foi considerada constante com pouca dispersão, ao longo do comprimento do reator, o que é bastante razoável. Isto significa que o espectro de energia ou a função de densidade de probabilidade para a energia tem reduzida dispersão. Assim, a mudança na energia cinética que corresponde à magnitude do trabalho disponível para romper as ligações químicas desejadas é muito apropriada, o que gera colisões e rupturas adequadas entre as moléculas, o que pode levar o sistema reativo ao resultado desejado (BISPO, 2013).

Além de fornecer uma região factível para a operação de sistemas reativos, a otimização revela-se como uma ferramenta para o projeto e a construção de reatores. A estratégia, que utiliza os conceitos explorados nesse trabalho, coloca em conjunto a conversão e a mínima taxa de produção de entropia, ambas normalizadas, visando estabelecer um compromisso entre lucro representado pela conversão (C) e custo denotado pela produção de entropia (σ), obtendo assim

o lucro líquido dado pelas áreas hachuradas, conforme mostra a Figura 2.

A região hachurada configura o ótimo da função custo, obtendo maior lucro, exatamente onde as curvas se interceptam. O ponto de interseção estabelece a melhor configuração para o reator, fornecendo o seu tamanho ótimo, bem como a temperatura e a conversão.

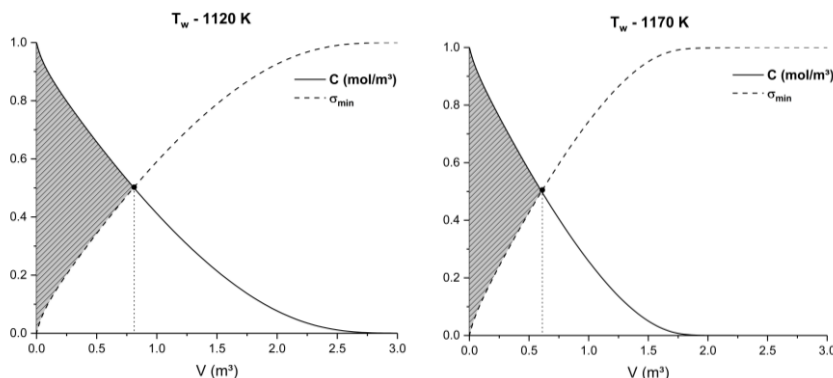


Figura 2 – Diagrama de conversão (concentração) e produção de entropia normalizados.

4. CONCLUSÕES

Foi apresentado um modelo para o PFR que leva em consideração ambas as Leis da Termodinâmica, incluindo o equilíbrio da entropia, além dos conceitos cinéticos. Uma estratégia foi desenvolvida para estabelecer o perfil para a mínima taxa de produção de entropia, nas quais os procedimentos de linearização e otimização foram introduzidos como uma sub-rotina no programa principal de otimização. Os resultados mostraram os perfis para a concentração, produção de entropia e seus valores mínimos, os quais seguem a mesma trajetória, indicando que o PFR trabalha sob condições mínimas de entropia, o que é altamente desejado. Uma avaliação econômica, embora preliminar, permitiu definir qual o tamanho ótimo para o reator através da análise da concentração e da produção de entropia ambas normalizadas, onde o ponto de encontro fornece a melhor configuração. Além disso, a região configurada por essas duas curvas revela o lucro ótimo que se pode obter para o processo em consideração.

5. NOMENCLATURA

C_p	Capacidade calorífica específica	t	Tempo
ΔH_R	Entalpia de reação	v	Velocidade
Q	Calor	z	Comprimento do reator
r	Taxa de reação	ρ	Massa específica

6. REFERÊNCIAS

- BEJAN, A. Evolution in thermodynamics. **Applied Physics Reviews** **4**, 011305, 2017.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. Prentice Hall, 4th edition, 2004.
- BISPO, H., SILVA, N., BRITO, R., MANZI, J. On the Equivalence between the Minimum Entropy Generation Rates and the Maximum Conversion Rate for a Reactive System, **Energy Conversion and Management** **76**, 26-31, 2013.